



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies
Ecole Doctorale RP2E "Ressources, Procédés, Produits, Environnement"

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine
mention "Géosciences"

Par Guillaume BARRÉ

Rôle de la spéciation du soufre dans les fluides géologiques en contexte orogénique : application aux processus d'oxydo- réduction affectant la Nappe des Gypses (Alpes françaises)

Soutenance publique le 20/10/2017

Membres du jury:

Directeurs de thèse:

M. Raymond MICHELS
M. Laurent TRUCHE

Chargé de Recherche, Université de Lorraine
Professeur, Université Grenoble Alpes

Rapporteurs:

M. Pascal PHILIPPOT
M. Damien GUILLAUME

Professeur, IPGP
Professeur, Université Jean Monnet

Examineurs:

Mme. Isabelle KOWALEWSKI
Mme. Anne-Sylvie ANDRE-MAYER
M. Éric GAUCHER

Ingénieure de Recherche, IFP Energies nouvelles
Professeure, Université de Lorraine
Expert en interaction fluide-roche, TOTAL

Invités:

Mme. Marta GASPARRINI
M. Pierre CARTIGNY
M. Pierre STRZERZYNSKI

Ingénieure de Recherche, IFP Energies nouvelles
Directeur de Recherche, IPGP
Maitre de conférences, Université du Maine

Remerciements

Faites une thèse qu'ils disaient, ce sera cool qu'ils disaient ! Et bien c'était en deçà de la vérité, la thèse c'est génialissime (sauf les 2 derniers mois, faut pas se mentir) ! On ne la voit pas passer. Au début on se dit que 3 ans ça va être long, mais quand on arrive vers la fin, on se dit "quoi déjà mais j'ai rien pu faire". Puis on écrit le petit pavé qui suit et là on se dit "3 ans pour ça ?" Mais le pavé ne représente pas toute la thèse, il ne représente pas toutes les compétences, expériences réalisées lors de cette belle aventure qu'est la thèse. Avant tout, la thèse c'est une superbe école de recherche, école de vie, un boulot intense mais extrêmement formateur qui permet de côtoyer, rencontrer et partager avec énormément de personnes toutes plus extraordinaires les unes que les autres, et ce sont ces personnes que je tiens à remercier ici.

En tout premier lieu je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse sans qui je n'aurais rien pu faire : Raymond Michels et Laurent Truche. Tous deux ont toujours été d'un soutien sans faille, même quand je venais (sans doute trop souvent à leur goût) les voir pour leur poser une question ou avoir leur avis. Tout d'abord, je remercie Laurent qui me supporte depuis près de 5 ans maintenant, depuis ma première année de Master jusqu'à cette fin de thèse. Il a toujours été là, dans les bons comme dans les moins bons moments, toujours à l'écoute, me recadrant quand il le fallait. Il a su me motiver tout au long de ces 5 années, en me demandant toujours plus, mais jamais trop. C'est grâce à lui que j'ai pu apprendre le "métier" comme on dit. Laurent je te dois énormément et je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi, merci.

Ensuite Raymond qui a bien voulu de moi comme thésard bien que je ne sois pas organicien mais qui s'est ensuite entièrement investi dans mon travail. A chaque fois que j'allais le voir je savais que j'allais ressortir avec de nombreuses nouvelles idées, de nouvelles expériences à faire et de nombreuses questions en plus, c'est ce qui a permis de toujours aller plus loin dans nos réflexions. C'est grâce à lui que le terrain de ma thèse a vu le jour. Les quelques jours que nous avons passé dans les Alpes ont été mis à profit pour permettre l'étude de cas naturel de cette thèse. Toutes ces conversations que nous ne voyons pas passer m'ont apporté énormément sur la compréhension des rouages du métier et sur tellement d'autres sujets qu'ils soient scientifique ou de culture générale. Merci à vous pour tout.

C'est grâce à leur complémentarité, leur soutien et leur humanité que j'ai pu réaliser dans les meilleures conditions possibles ce travail de thèse. Je ne les remercierai jamais assez pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, merci à tous les deux.

J'en profite pour remercier le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur de m'avoir attribué cette bourse de thèse ainsi que le Laboratoire d'Excellence Ressources 21 pour son soutien financier sans quoi aucune analyse, mission ou déplacement n'aurait pu être possible durant ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement les membres de mon jury qui ont bien voulu juger de mon travail de thèse en tant que rapporteur pour Damien Guillaume et Pascal Philippot, en tant qu'examineur pour Anne-Sylvie André-Mayer, Isabelle Kowalewski et Eric Gaucher et en tant qu'invité pour Pierre Cartigny, Pierre Strzeczynski et Marta Gasparini.

S'en vient ensuite les nombreuses personnes avec qui j'ai travaillé tout au long de ce travail. Je vais commencer par les collègues de la plateforme de chimie organique de GeoRessources. Je remercie tout spécialement Catherine Lorgeoux qui a toujours répondu présente lorsque j'avais des questions et qui m'a formé sur des techniques qui m'étaient totalement inconnues initialement. Si j'ai pu acquérir certaines compétences analytiques en chimie organique c'est bien grâce à elle et je l'en remercie grandement. Toutes nos discussions sur la vie du labo m'ont permis d'appréhender l'envers du métier. Grâce à son organisation sans faille de la plateforme, c'était toujours un plaisir de venir travailler au "labo d'orga". Je remercie ensuite toutes les autres personnes qui m'ont aidé lors de ces manipulations, notamment Coralie qui a supporté tous mes appels et problèmes sur la GCMS. Je remercie particulièrement Aurélien pour l'aide qu'il m'a apporté sur les manips et pour la bonne ambiance dans les salles d'expérimentation. Merci à Delphine et Valéry qui m'ont notamment aidé à me retrouver dans tous les consommables et verreries dont j'avais besoin. Merci à Gilles pour tout ce qu'il a fabriqué pour ma thèse, sans lui beaucoup d'expériences n'auraient pas pu voir le jour. Un grand merci à toute l'équipe de la plateforme en générale pour l'excellente ambiance, c'est toujours un plaisir de descendre vous voir. J'ai toujours préféré descendre les 6 étages que d'appeler pour poser une simple question.

Tant que je suis à GeoRessources, je tiens également à remercier en particulier Marie-Camille de m'avoir formé et fait suffisamment confiance pour me laisser gérer le Raman

lorsqu'elle était absente. Grâce à elle j'ai pu apprendre et réaliser mes analyses Raman dans les meilleures conditions possibles. Je remercie également Odile pour les analyses Infrarouges et de m'avoir laissé installer et tester mes expériences sur capillaire malgré le bazar que je mettais pour cela. Merci à Pascal de m'avoir aidé avec les capillaires et tous les petits problèmes techniques sur la ligne. Je tiens à remercier Jean Dubessy qui a pris le temps de m'expliquer et de m'aider à mieux comprendre la thermodynamique, ce malgré son départ à la retraite. De manière générale je remercie tout le labo pour le soutien, l'ambiance, le professionnalisme toujours présent qui motivait à venir bosser tous les jours. J'en remercie certains en particulier qui m'ont aidé et qui ont toujours été à l'écoute dès que j'en avais besoin : Antonin, Alexandre, Jean, Bernard. Un énorme merci à Patrick qui s'est toujours démené pour nous donner des conditions de travail optimales, sans lui beaucoup de choses n'auraient pas pu être possible.

Une pensée pour GeoRessources du haut notamment Marion, Jonathan et Antoine avec qui je n'ai pas fait suffisamment fait de soirées à mon goût mais avec qui cela a toujours été un plaisir de les retrouver au barbecue de GeoRessources.

Merci à Rachida qui m'a énormément aidé pour gérer mes financements de thèse et notamment sur la gestion de la venue des membres du jury de thèse et toute la logistique associée. Sans elle aucune mission, déplacements, congrès ou encore commandes n'auraient pu aboutir. J'ai toujours préféré descendre lui donner en main propre les documents plutôt que d'envoyer les scans, comme ça je pouvais lui rappeler de manger à midi. Nos discussions et les petit-déj pré-réunion me manqueront.

En restant à Nancy, je tiens également à remercier les collègues du CRPG, en particulier Emilie Thomassot qui m'a suivi depuis mon Master jusqu'à la fin de cette aventure. Elle m'a permis de mieux comprendre l'isotopie stable et de me former sur cette thématique extrêmement intéressante. Je vais également remercier Thomas Rigaudier qui m'a permis de réaliser les analyses complémentaires de cette partie isotopique. Viennent ensuite les doctorants du CRPG qui m'ont supporté dans mes pauses lors des manipulations d'extraction du soufre : Précilia, Léa, Yumi, Christine, Lionel. Je tiens à remercier toutes les autres personnes qui m'ont fait me sentir comme chez moi au CRPG, en particulier Gaston Giuliani qui a toujours été à l'écoute lors des pauses café mais aussi tout au long de mon parcours depuis le Master.

Je remercie également Philippe Marion de l'ENSG qui a très gentiment fourni des échantillons à présenter à mes étudiants ce qui m'a permis de bien leur faire appréhender le rôle de la composition fluide dans la formation de certains gisements.

Partons maintenant à Paris. Bien que je ne sois pas un fan de cette ville, les différentes semaines que j'ai passées là-bas pour mes analyses isotopiques du soufre ont toutes été extrêmement intéressantes et plaisantes. Toutes ces analyses ont été possibles grâce à Pierre Cartigny que je tiens à remercier tout spécialement pour m'avoir ouvert très volontiers son laboratoire pour les analyses de multi-isotopie du soufre. Les nombreuses discussions sur mes résultats que nous avons réalisés, m'ont permis de mieux cerner les nuances de cette technique analytique très complexe mais si puissante ainsi que sur l'interprétation des données obtenues. De manière générale je remercie l'ensemble des personnes de l'IPGP qui m'ont intégré très facilement et m'ont permis de passer de superbes moments lors de mes courts séjours au laboratoire, en particulier Nelly, David et Amaury.

Je tiens à remercier tout spécialement ma cousine Florence et sa moitié Belma de m'avoir logé toutes ces fois sur Paris et de m'avoir fait confiance pour arroser la "jungle". Elles sont aussi la raison pour laquelle mes séjours à Paris ont été vraiment géniaux.

Un très grand merci à Pierre Strzeczynski et Stéphane Guillot qui ont accepté sans hésitation de participer et de s'impliquer dans ma thèse sur son aspect structural. C'est grâce à eux et à la journée de terrain que nous avons fait ensemble que j'ai pu commencer à appréhender la partie structurale de ma thèse. Je remercie particulièrement Pierre d'avoir accepté de traverser toute la France pour une seule journée de terrain et pour s'être autant impliqué dans ma thèse. Sans eux cette thèse n'aurait pas pu être aussi complète.

Retournons un peu en Lorraine maintenant avec les thésards de l'Université de Lorraine. Tout d'abord, les copains de Metz : Matthieu, Jasmine, Typhaine, Clément, Vincent. Le seul intérêt des formations de l'école doctorale a été de vous rencontrer, et quelle rencontre. Même si je n'ai pas pu faire toutes les sorties/soirées que je voulais avec vous, chaque moment a été inoubliable. Merci à Matthieu de m'avoir logé si souvent sur Metz et d'avoir été si compréhensif lors de mes "excuses" en plein milieu de conversation. Votre "lécheur de cailloux" sera toujours prêt pour de nouvelles rigolades avec vous tous les copains.

Retournons à Nancy et commençons avec les collègues des différentes promos avec qui j'ai passé tellement de moments inoubliables avec notamment la fine équipe de défi des corbeaux, de bowling, de randonnée et de toutes les autres rigolades : Cindy (alias Mère Floppy), Clément, Aurélie, Toff, Babette, Romain. Chaque sortie avec vous permettait de décompresser et de profiter des moments de détente, j'ai hâte de tous vous revoir les copains. Je tiens à remercier particulièrement le Lieutenant Humbert (notre juju national) qui m'a permis dès le début du Master de me sentir chez moi à Nancy et sur qui j'ai toujours pu compter si besoin à n'importe quel moment. Merci à Damien de m'avoir fait découvrir le vrai visage du métal ce qui m'a permis de me motiver durant toute cette aventure.

Maintenant toute l'équipe de thésard/post-doc du labo notamment ceux avec qui nous avons commencé l'aventure depuis le Master : Hélène, Pierre, François. Ces 5 années sur Nancy n'auraient pas pu se passer aussi bien sans vous. Ensuite il y a eu les "anciens", Matthieu et Roland, qui nous ont montré la voie sacrée de la thèse. Merci aux collègues post-doc pour les soirées et la super ambiance, Sylvia, Benoit, Julien mais aussi Maxime qui m'a aidé dans les manip d'expé quand j'en avais besoin et Yoram pour les sorties ski et champignon qui ont permis de faire de super festin. Ensuite il y a les collègues italiens avec Nora qui illumine la journée par sa bonne humeur et son sourire, et Andréa qui a été un super collègue et ami lors de son court séjour à Nancy. Même si les sorties en montagne ont été mouvementées elles restent mémorables. Un grand merci à Jérémy qui a permis aux soirées de toujours devenir uniques.

Maintenant des petites dédicaces à des collègues et super potes. D'abord, Valérie et Kathy qui ont toujours été à l'écoute de mes histoires durant ces 3 années et avec qui les soirées deviennent juste mythiques. Malgré mes fautes de parcours elles ont toujours été là et je les remercie infiniment. C'est grâce à elles que j'ai pu tenir dans les moments difficiles de cette thèse. Merci infiniment à toutes les deux.

Un énorme merci à mon zonzon qui a souvent traversé la France pour venir en Lorraine. Depuis le lycée que d'histoires on a vécu mais t'as toujours été là, rendant exceptionnelles les vacances de Noël chaque année. Merci à toi d'être un si bon ami.

Maintenant la dédicace à mon Doudou. Christophe, Toff, Toffounet, mon collègue de bureau et grand ami. Que de souvenirs avec toi, que d'aventures en tous genre. Les moments

de rigolades, de sérieux (y en a eu quand même) sont autant de moments qui ont rendu cette thèse génialissime. Les journées de boulot et toutes les soirées "métalleuses", les soirées "normales", les randos, le ski et j'en passe vont me manquer. Je te remercie pour tout ce que tu as fait pour moi et d'avoir été un si bon ami toujours présent et à l'écoute durant toute cette belle aventure même lorsque j'étais insupportable. Merci et surtout à très vite Doudou. Topette !

Et enfin, bien évidemment, je remercie toute ma famille, ma sœur, mon frère, mes grands-parents et en particulier mes parents et leur soutien indéfectible tout au long de ces 3 années notamment par leur soutien logistique avec le confit de canard ! Bien que je vous perde dès que je parle de cailloux vous vous intéressez toujours à ce que je dis et fais, et même si je ne prends pas assez de vacances à votre goût, je sais que je peux toujours compter sur vous. Merci à vous de tout mon cœur.

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	7
Introduction	11
1. Problématique	13
2. Objectifs, stratégie et organisation de la thèse	18
Chapitre 1: Sulfur behavior during the geological history of the "Nappe des Gypses" (Western Alps) as recorded by TSR	21
Abstract	25
1. Introduction	26
2. Geological setting.....	28
2.1. Geological context of the studied area	28
2.2. The Carnian evaporites deposition.....	28
2.3. Metamorphic evolution of the Briançonnais zone	29
3. Samples and methods	31
3.1. Petrography	31
3.2. Fluid inclusions analysis	31
3.2.1. Microthermometric analysis	31
3.2.2. Raman spectra analysis	32
3.2.3. LA-ICPMS analysis	32
3.3. Stable isotope analysis	33
3.3.1. Multiple sulfur isotope analysis	33
3.3.2. Carbon and oxygen isotopes analysis of dolomite	36
3.3.3. Carbon isotope analysis of organic carbon content.....	36
3.3.4. Calculation of isotopes fractionation and mixing	36
3.4. Organic matter analysis.....	37
3.4.1. Total Organic Carbon and Rock-Eval analysis.....	37
3.4.2. Thermodesorption and pyrolysis coupled to GCMS.....	37
4. Results	38
4.1. Structural evolution of the “Nappe des Gypses”	38
4.2. Petrographic analysis	38
4.3. Pressure evolution	41
4.4. Fluid inclusions characterization.....	44
4.5. Base metal contents of fluid inclusions.....	45
4.6. Graphite geothermometer.....	48
4.7. Stable isotopes geochemistry	48
4.7.1. S isotopes signature in sulfate, sulfide and elemental sulfur	48
4.7.2. C and O isotopes signature in dolomite	49
4.8. Organic matter characterization	51
5. Discussion	52

5.1. Temperature and pressure conditions recorded by the “Nappe des Gypses”	52
5.1.1. The maximum temperatures record	52
5.1.2. The temperature records from metamorphic peak to D2-D3 transition	55
5.1.3. The temperatures records of the late D3 exhumation event.....	58
5.1.4. Pressure record in the “Nappe des Gypses”	59
5.2. TSR occurrence	60
5.2.1. The secondary minerals paragenesis.....	60
5.2.2. Temperatures >100°C	62
5.2.3. The nature and source of the reagents.....	62
5.2.4. The aqueous sulfur speciation.....	63
5.2.5. The composition of the residual hydrocarbons present in the fluid inclusions	63
5.2.6. TSR typical isotopic signature	64
5.3. Evidences for TSR in closed system	65
5.4. Age and S-reservoirs mixing recorded by S isotopes fractionations.....	66
5.4.1. The Carnian age of the “Nappe des Gypses”	66
5.4.2. Sulfides sources determined by multiple S-isotope analyses.....	67
5.5. Relationships between tectonic evolution, metamorphism and TSR of the Carnian evaporites	70
5.6. Geological implications	73
6. Conclusions and perspectives.....	74
Chapitre 1A. Supplementary material	75
Chapitre 2: First evidence of the trisulfur radical ion S₃⁻ and other sulfur polymers in natural fluid inclusions	85
Abstract	89
1. Introduction	89
2. Geological setting.....	91
3. Samples and methods	93
3.1. Choice of the host mineral	93
3.2. Fluid inclusions analysis	93
3.2.1. Microthermometric analysis	94
3.2.2. Raman spectra acquisition	95
3.3. Raman spectra calibration	97
4. Results	100
4.1. Fluid inclusions characterization.....	100
4.2. Sulfur speciation at elevated temperatures.....	102
4.3. Sulfur species concentration in fluid inclusions.....	105
5. Discussion	108
5.1. Representativeness and preservation of the fluid inclusions.....	108
5.2. Thermodynamic calculations	109
5.3. Geochemical implications.....	112
6. Conclusions and perspectives.....	115
Acknowledgements	116
Chapitre 2B. Supplementary material	117

B1. Fluid inclusions composition.....	117
B1.1. Fourier Transform Infrared spectroscopy.....	117
B1.2. Additional Raman spectra acquired at elevated temperature	124
B2. Raman spectra calibration	125
B2.1. Sulfates calibration.....	125
B2.2. Sulfides calibration.....	125
B2.3. Trisulfur calibration.....	127
B3. Thermodynamic calculations.....	131
Chapitre 2C. Perspectives.....	137

Chapitre 3: Etude expérimentale du rôle de la spéciation du soufre (organique et inorganique) lors de la Thermo-Réduction des Sulfates..... 139

1. Contexte de l'étude	141
1.1. Etat de l'art sur les expériences de TSR.....	142
1.2. La sulfuration des hydrocarbures	143
2. Matériels et méthodes.....	144
2.1. TSR en autoclave sous conditions hydrothermales.....	144
2.1.1. Réacteurs hydrothermaux	144
2.1.2. Programmes expérimentaux.....	144
2.1.3. Procédure de prélèvement.....	146
2.1.4. Analyses multi-isotopique du soufre.....	148
2.1.5. Caractérisation semi-quantitative des espèces en solution par spectroscopie Raman <i>in-situ</i>	151
2.1.6. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse	151
2.2. TSR en micro-capillaire de silice.....	151
2.2.1. Choix des systèmes expérimentaux	151
2.2.2. Paramètres d'acquisition spectroscopiques.....	153
3. Résultats	156
3.1. Expériences de TSR en autoclave : spéciation et fractionnement multi-isotopiques du soufre	156
3.1.1. Evolution des espèces dissoutes.....	156
3.1.2. Evolution de la composition isotopique des espèces soufrées en fonction du temps..	161
3.2. Expériences de TSR en capillaire de silice : lien comportement du soufre entre phase aqueuse soufrée et phase hydrocarbonée (octane)	162
3.2.1. Solubilité du soufre élémentaire dans l'octane avec ou sans eau jusqu'à 200°C	162
3.2.2. Spéciation du soufre dans les phases aqueuse et hydrocarbonée en fonction du temps à 200°C	165
4. Discussion	171
4.1. Concentrations des espèces du soufre : analyses <i>ex-situ</i> versus analyses <i>in-situ</i>	171
4.2. Suivi isotopique de la TSR en autoclave.....	174
4.3. La TSR en microcapillaire en présence d'octane.....	177
4.3.1. Effet de la présence d'une phase aqueuse sur le comportement du soufre élémentaire vis à vis de l'octane.....	177
4.3.2. Les produits de réaction de la TSR en présence d'octane.....	178

4.3.3. Suivi cinétique de la TSR	180
5. Conclusions et perspectives	183
Chapitre 3D. Truche et al. (2014).....	185
Conclusions générales et perspectives	199
Conclusions générales	201
Perspectives	204
1. Détermination de la spéciation du soufre en température lors de la formation de gemmes ...	204
2. Extraction des polysulfures à chaud pour analyse isotopique	206
3. Analyse des composés organiques produits lors de la TSR en présence d'hydrocarbures	207
Références bibliographiques	209
Liste des figures	241
Liste des tables	251

Introduction

1. Problématique

Le soufre est un élément ubiquiste dans de nombreux contextes géologiques où il participe à un vaste panel de réactions géochimiques et biogéochimiques dans une large gamme de températures et pressions (Hedenquist and Lowenstern, 1994 ; Barnes, 1997 ; Mandeville, 2010). La forte dépendance de la spéciation du soufre en fonction des conditions physico-chimique du milieu fait du soufre un élément clé dans de nombreux processus géologiques. L'étude de sa spéciation est indispensable à la compréhension des différents processus impliqués dans la lithosphère. Or celle-ci varie en fonction de nombreux paramètres comme la température, la pression, le pH, la $f(\text{O}_2)$ (fugacité en oxygène), la concentration en soufre total ($[\text{S}_{\text{tot}}]$), la composition globale du fluide (salinité, matière organique dissoute, force ionique...) et des propriétés du solvant (densité, constante diélectrique). Cela implique une spéciation du soufre extrêmement complexe en phase aqueuse (e.g., Ohmoto and Lasaga, 1981; Barnes, 1997) eut égard à la grande variété d'espèces de valence intermédiaire du soufre existant entre sulfate (S^{6+}) et sulfure (S^{2-}). Malgré ce constat il est communément admis que les sulfures (H_2S , HS^- et S^{2-}) et les sulfates (SO_4^{2-} et HSO_4^-) contrôlent la chimie du soufre en phase aqueuse, notamment par leur apparente dominance dans les systèmes hydrothermaux et magmatiques (Fig. 1 ; Ohmoto and Lasaga, 1982 ; Mandeville, 2010). Les sulfites (principalement sous la forme SO_2) et le soufre élémentaire (S^0) sont également régulièrement considérés dans l'étude de la spéciation du soufre car ils sont observés dans les gaz et les fluides hydrothermaux associés à du volcanisme (Carroll and Rutherford, 1988 ; Seo et al., 2009 ; Métrich and Mandeville, 2010 ; Simon and Ripley, 2011).

Toutefois, des espèces soufrées de valence intermédiaire entre les sulfates et les sulfures sont également observées dans des contextes de sources hydrothermales de surface, dans des fluides en puits de forage ou dans des lacs de cratères actifs, comme les sulfites (SO_3^-), les thiosulfates ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), les polythionates ($\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$), les polysulfures (S_x^{2-}) ou encore d'autres espèces radicalaires (Fig. 2 ; Boulègue, 1978; Takano, 1987; Webster, 1987; Takano and Watanuki, 1990 ; Veldeman et al., 1991; Takano et al., 1994A, B; Ball et al., 2001; Migdisov and Bychkov, 1998; Xu et al., 1998; Druschel et al., 2003 ; Kamyshny et al., 2008; Nordstrom et al., 2009; Kaasalainen and Stefánsson, 2011). Cependant, ces espèces de valence intermédiaire ont longtemps été uniquement considérées comme des espèces métastables et leur étude n'a pas été développée plus avant. Cet état de fait explique notre méconnaissance

de la spéciation du soufre et des processus physico-chimiques qui lui sont associés à haute température.

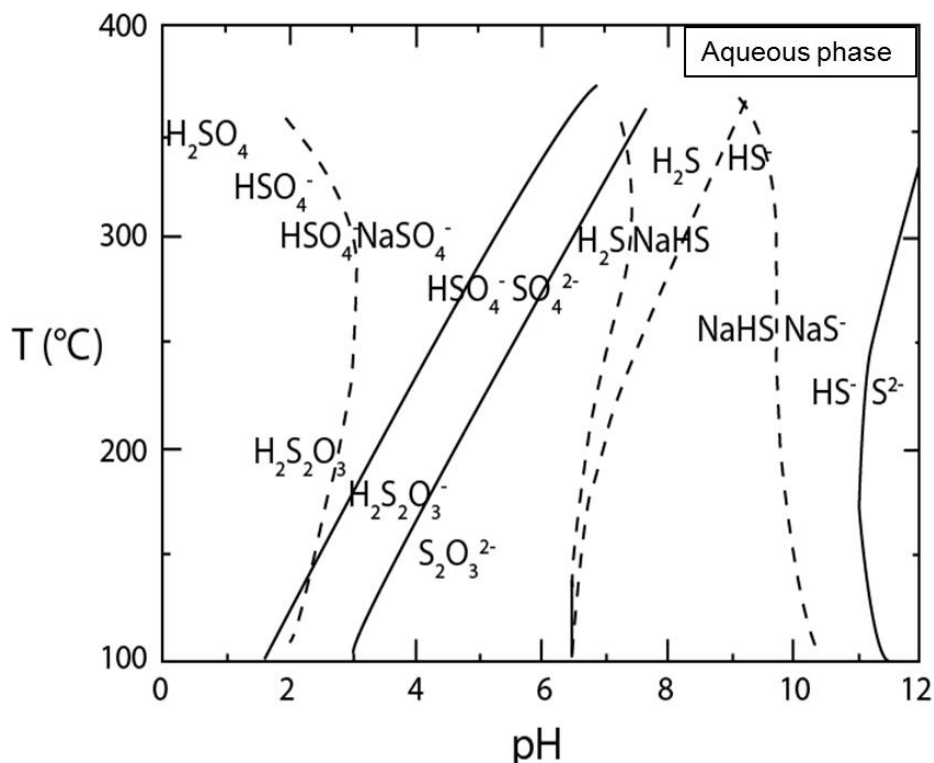


Figure 1 : Spéciation du soufre en fonction de la température et du pH (modifié d'après Ohmoto and Lasaga, 1982).

De récentes découvertes par spectroscopie Raman sur fluides synthétiques ont remis en question la métastabilité des espèces de valence intermédiaire du soufre. En effet, il a été démontré que l'ion radicalaire S_3^- est stable à des températures supérieures à 200°C (Pokrovski and Dubrovinsky, 2011 ; Jacquemet et al., 2014 ; Truche et al., 2014 ; Pokrovski and Dubessy, 2015). Cette espèce est connue depuis les années 1970, notamment en tant que principal constituant du pigment bleu "ultramarine" (Chivers, 1974 ; Reinen and Lindner, 1999 ; Fleet and Liu, 2010), par sa présence dans les solutions ioniques des batteries de type sulfurés alcalines (Holzer et al., 1969 ; Chivers and Drummond, 1972 ; Chivers and Elder, 2013), ou encore par son incorporation dans la structure de la lazurite, de la sodalite ou de l'haüyne - minéraux constitutifs du lapis lazuli lui conférant sa couleur bleue (Gobeltz-Hauteceur et al., 2002 ; Ostroumov et al., 2002 ; Manning, 2011 ; Tauson et al., 2012). Mais ces récentes études sur fluides synthétiques ont démontré pour la première fois l'existence de cette espèce en conditions hydrothermales.

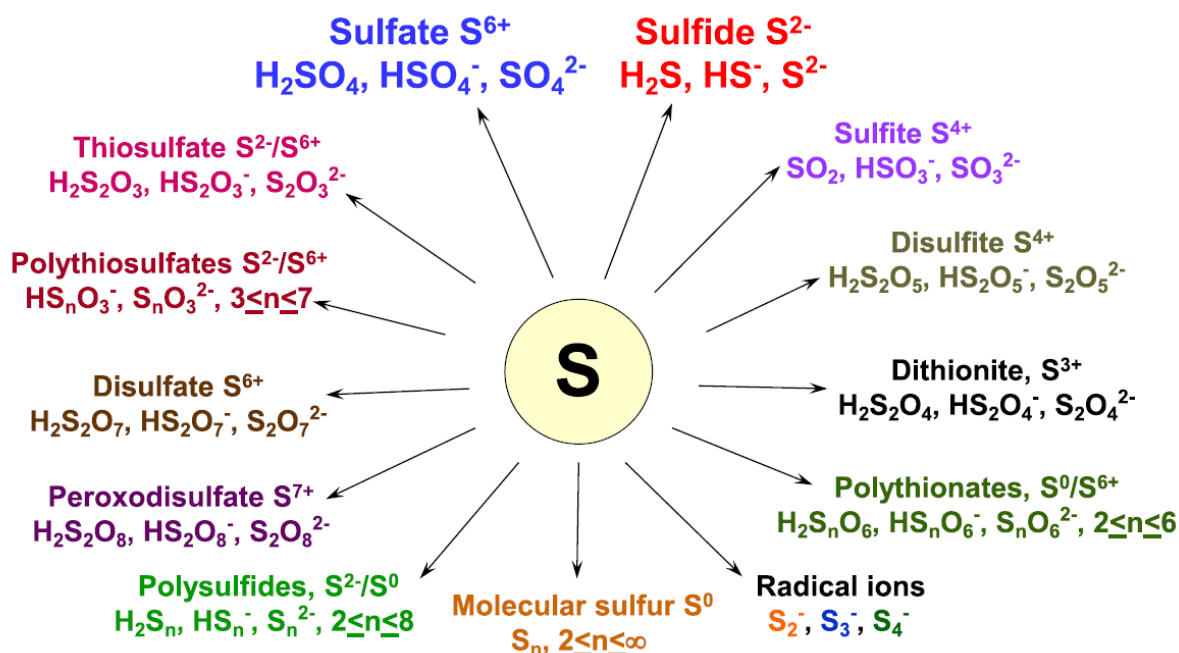


Figure 2 : Représentation des espèces inorganiques du soufre connues en phase aqueuse et en solvants non-aqueux (d'après Pokrovski and Dubessy, 2015).

Ces observations ouvrent de nouvelles perspectives sur la compréhension de la spéciation du soufre à haute température et du rôle des espèces de valence intermédiaire du soufre. Plusieurs équipes ont d'ores et déjà démontrées le rôle clé de l'ion S₃⁻ dans le transport des métaux, principalement dans des contextes de gisements de type porphyre (Tossell, 2012 ; Mei et al., 2013 ; Pokrovski et al., 2015). Toutefois, ces études se font principalement à haute température (>400°C), or il a également été démontré que le trisulfure jouait un rôle primordial dans la réaction de Thermo-Réduction des Sulfates (TSR) dès 100°C (Truche et al., 2014 en Annexe D).

La TSR est une réaction clé dans de nombreux contextes géologiques, qu'ils soient sédimentaires, hydrothermaux ou encore métamorphiques (Fig. 3 ; Shanks et al., 1981 ; Worden et al., 1997 ; Machel, 2001 ; Garnier et al., 2008). La TSR est un processus abiotique de moyenne à haute température (>100°C) réduisant les sulfates en sulfures via l'oxydation d'un agent réducteur (matière organique, Fe²⁺, H₂...). Cette réaction d'oxydo-réduction se déroule hors équilibre thermodynamique sous fort contrôle cinétique (Kiyosu and Krouse, 1993 ; Goldhaber and Orr, 1995 ; Cross et al., 2004 ; Thom and Anderson, 2008 ; Zhang et

al., 2008 ; Truche et al., 2009 ; Yuan et al., 2013). Elle a été étudiée et documentée depuis des dizaines d'années principalement dans des contextes de bassins pétroliers (Worden and Smalley, 1996 ; Cross, 1999 ; Worden et al., 2000 ; Cai et al., 2003 ; Walters et al., 2015) ou de gisements métallifères sédimentaires de type Mississippi Valley Type Deposits (MVT ; Heydari and Moore, 1989 ; Basuki et al., 2008 ; Thom and Anderson, 2008 ; Leach et al., 2010). L'analyse de la composition isotopique du soufre a souvent été utilisée pour étudier ce processus car il est connu qu'il influence les abondances relatives des isotopes du soufre (Shanks et al., 1981 ; Krouse et al., 1988 ; Ohmoto, 1996 ; Worden et al., 1997 ; Ono et al., 2007 ; Farquhar et al., 2010). Toutefois, le chemin réactionnel de la TSR et la signature isotopique des espèces de valence intermédiaire du soufre nécessaires au transfert de 8 électrons entre les sulfates (S^{6+}) et les sulfures (S^{2-}), restent méconnus. Toutes les études précédentes se sont principalement focalisées sur les contextes de bassins sédimentaires pour étudier la TSR, mais peu ou pas d'études ont été réalisées dans des contextes métamorphiques.

Plusieurs questions se posent alors :

- Quel est le comportement du soufre aux températures représentatives de la TSR en contexte métamorphique de bas grade (100 à 500°C) ? Quels sont les marqueurs géochimiques de ce processus dans ce type de contexte ?

- Quel est la spéciation réelle du soufre à ces températures ? Quel est son rôle dans le processus de TSR ?

- Comment peut-on étudier de manière précise le comportement des espèces de valence intermédiaire du soufre lors de la TSR et son lien avec les phases organiques qui y sont couramment associées ?

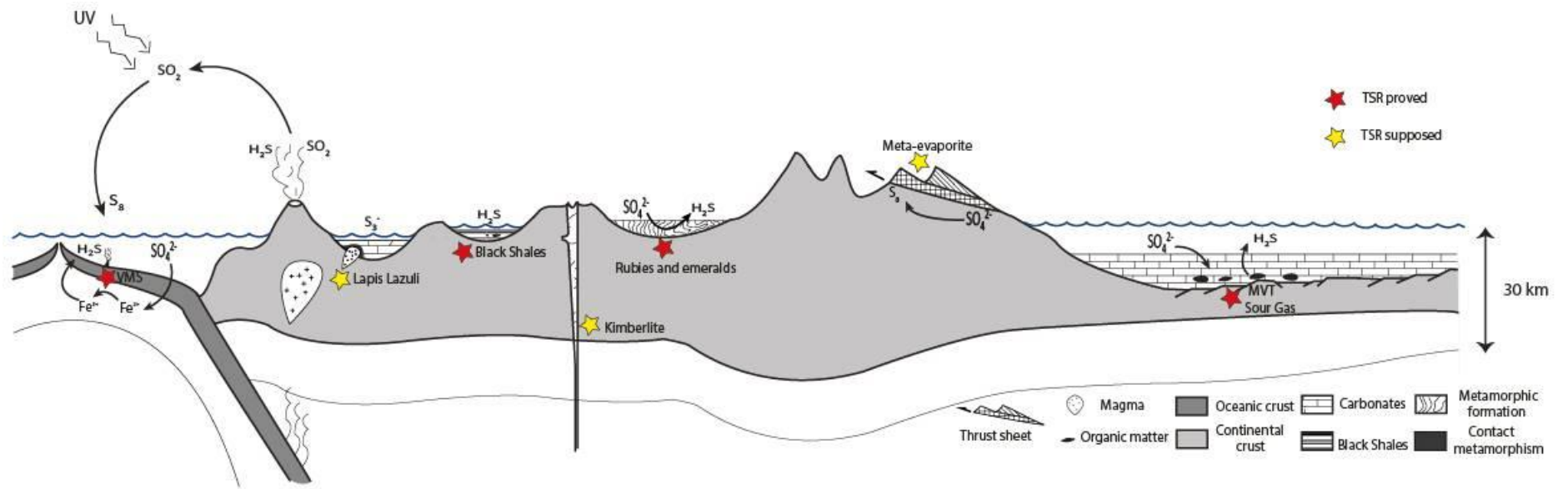


Figure 3 : Schéma représentant les différents contextes géologiques où la TSR est observée ou soupçonnée.

2. Objectifs, stratégie et organisation de la thèse

Cette thèse a donc pour but de mieux définir la nature des espèces du soufre de valence intermédiaire impliquées dans les processus hydrothermaux soumis à des conditions de températures et pressions typiques de systèmes métamorphiques de bas grade (de 100 à 450°C). Leur rôle dans la réaction de TSR sera ensuite étudié via une combinaison d'approches "classiques" sur les phases minérale, aqueuse et organique couplées à des analyses spectroscopiques *in-situ* et des analyses multi-isotopiques du soufre. Pour répondre à la problématique détaillée précédemment, ce travail de thèse se base sur une approche pluridisciplinaire associant des études sur échantillons naturels à des études expérimentales.

Le **Chapitre 1** est donc dédié à l'étude du comportement du soufre durant l'histoire métamorphique des évaporites Carniennes des Alpes occidentales (France). Cette première étude sur échantillons naturels couple des analyses pétrographiques et structurales classiques à des analyses géochimiques plus fines basées sur l'étude d'inclusions fluides, de caractérisation de la matière organique et d'analyses des isotopes stables (C, O et S). La composition isotopique du soufre a été déterminée par multi-isotopie permettant l'analyse de l'ensemble des isotopes du soufre (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S). Ces données permettront de caractériser la nature des fluides dans la "Nappe des Gypses" et le comportement du soufre qui y est intégré durant toutes les étapes de l'histoire métamorphique de la formation, de son enfouissement à son exhumation au cours de l'orogène Alpine.

Le **Chapitre 2** correspond à un article publié en Mars 2017 dans le journal "*Chemical Geology*". Il est basé sur l'étude en température par spectroscopie Raman de la spéciation du soufre dans les inclusions fluides de la "Nappe des Gypses". Cette étude a été couplée à une analyse de solutions synthétiques soufrées afin de pouvoir quantifier les espèces du soufre dans les inclusions fluides naturelles entre 25 et 300°C. Le couplage de ces deux techniques complémentaires permettra de mieux déterminer l'importance et la concentration des espèces de valence intermédiaire du soufre dans les fluides hydrothermaux.

Le **Chapitre 3** est consacré à des études expérimentales en autoclave et en capillaires de silice. Le but de ce chapitre est principalement de mettre en place de nouveaux protocoles d'analyses *in-situ* d'expériences de TSR afin de mieux comprendre le comportement des espèces soufrées dans chacune des phases présentes (aqueuse, gazeuse et hydrocarbonée). Le

couplage d'expériences en autoclave et en capillaires de silice à des analyses spectroscopiques permettra de mettre en évidence l'importance du suivi *in-situ* des expériences et le besoin de développer de nouvelles techniques pour mieux comprendre les processus observés dans la nature.

Dans le but de faciliter la lecture et d'éviter les redondances, chaque chapitre comprend une introduction faisant le point sur l'état de l'art de la thématique abordée dans le chapitre associé.

CHAPITRE 1

Chapitre 1. Sulfur behavior during the geological history of the “Nappes des Gypses” (Western Alps) as recorded by TSR

Guillaume Barré¹, Raymond Michels¹, Emilie Thomassot², Laurent Truche^{1,3}, Pierre Strzeczynski³, Pierre Cartigny⁵, Catherine Lorgeoux¹, Stéphane Guillot³, Nelly Assayag⁵

¹Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, UMR 7359, BP 70239, F-54506 Vandoeuve-lès-Nancy, France

²CNRS, CRPG, UMR 7359, 15 rue Notre Dame des Pauvres, F-54500 Vandoeuve-lès-Nancy, France

³Université Grenoble Alpes, CNRS, ISTERre, UMR 5275, BP 53, 38041 Grenoble, France

⁴Laboratoire de Géologie UFR Sciences et Technique, Université du Mans, Avenue O. Messiaen, 72000 Le Mans, France

⁵Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), 1 Rue Jussieu, 75005 Paris, France

Le **Chapitre 1** est intitulé "Sulfur behavior and geological history of the "Nappes des Gypses" (Western Alps) as recorded by TSR".

L'objectif de cette étude est de retracer le comportement du soufre de la "Nappe des Gypses" au cours de l'orogène alpine. Le couplage entre une étude pétrographique classique et des analyses géochimiques des paléo-fluides (inclusions fluides), des isotopes stables (S, C et O) et de la matière organique a permis d'identifier la TSR comme processus contrôlant le comportement du soufre dans la formation. Une nouvelle approche par analyse multi-isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) a notamment mis en évidence les différentes étapes de la TSR et son lien avec les différents réservoirs soufrés présents dans la formation. Les données géochimiques et pétrographiques montrent qu'un seul et même fluide a circulé dans l'ensemble de la formation, et laissent penser que la "Nappe des Gypses" a réagi en système fermé tout au long de son histoire métamorphique.

Abstract

This study focuses on the sedimentary sulfur behavior during the alpine orogeny. It relies on both the geochemical and the geodynamic history of the "Nappe des Gypses" (western French Alps). To a classical petrographic approach, a detailed study of fluid inclusions chemistry, stable isotopes (S, C, O) compositions and organic matter characterization is associated. These analyzes allow to identify that the Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) process is the reaction controlling the behavior and fate of sulfur in the "Nappe des Gypses" during its geological history. They also demonstrate that only a single fluid has circulated throughout the formation, suggesting that the "Nappe des Gypses" has reacted in a closed system. Here, we performed the first multiple S isotopes analyses ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$) on a Phanerozoic sedimentary formation. Neither sulfide, nor elemental sulfur produced by TSR contain S-MIF signature. However, this study reveals that the sulfide isotopic signature can be explain by a mixing between the sulfate and the elemental sulfur reservoirs. Sulfur behavior in the formation is controlled by three typical metamorphic events of the Alps, namely (D1, D2 and D3. i) During the burial (main part of the D1 event) the hydrocarbons contain in the black shales and the dolomites are released and the TSR process starts to occur. ii) At the metamorphic peak (late D1) clays layers are transformed as micaschists layers which released metals (Fe, Zn, Pb, Cu) in the system. The TSR rate is at its maximum during this stage. iii) During the D2 event, corresponding to the beginning of the exhumation, sulfides and secondary carbonates precipitates. iv) Finally, during the D3 event (top-to-the west tilting) the formation cooled down and dissolved polysulfides are destabilized allowing elemental sulfur precipitation while crossing the 225°C isotherm. This event also marks the end of the TSR occurrence. The Carnian evaporites are an excellent natural laboratory for the study of TSR in fluids subjected to typical low grade metamorphism conditions.

1. Introduction

Sulfur is ubiquitous in every envelope of the Earth, from the core to the atmosphere. It exists under multiple valence states (S^{-2} to S^{+6}) and participates to numerous geochemical and biogeochemical processes (e.g., Mandeville, 2010). Understanding its behavior in the lithosphere is essential to constrain the sulfur cycle all along the Earth history. The key features of sulfur mass transfer between the atmosphere, lithosphere and mantle can be tracked from the Archean to present thanks to sulfur isotopic labeling in the atmosphere by SO_2 photolysis that induce mass-independent sulfur isotopic fractionations (Farquhar et al., 2000-2001; Farquhar and Wing, 2003; Savarino et al., 2003; Baroni et al., 2007; Kitayama et al., 2012; Philippot et al., 2012; Tostevin et al., 2014). Atmospheric sulfur renews the oceanic dissolved sulfates which act as one of the major sulfur reservoir (Bottrell and Newton, 2006; Faloon, 2009). Seawater sulfates control the total sulfur content of evaporites (Garrels and Lerman, 1984; Paytan et al., 1998; Horita et al., 2002). When sulfates are involved in redox reactions sedimentary sulfides may be formed (in presence of metal ions) as well as organic sulfur compounds (Bernier and Raiswell, 1983; Anderson and Pratt, 1995; Werne et al., 2004; Amrani, 2014). These two latter reservoirs are in direct interface with the lithospheric sulfur cycle and may be transferred to the mantle via recycling at mid-oceanic ridges and subduction zones (e.g., Farquhar et al., 2002; Thomassot et al., 2009; Peters et al., 2010; Canil and Fellows, 2017). Subduction zones allow the sulfur enrichment of the mantle which releases sulfur to the surface reservoirs via volcanic outgassing and hydrothermal circulation for the major part (Canfield, 2004; Bottrell and Newton, 2006). Locally magma enrichments by sedimentary derived sulfur may trigger the formation of large magmatic sulfides ore deposits (Hedenquist and Lowenstern, 1994; Seo et al., 2009; Métrich and Mandeville, 2010; Simon and Ripley, 2011). Evaporites and sulfides-bearing shales are also the main sulfur source in sedimentary ore deposits and petroleum basins where biotic and abiotic reactions control its behavior and fate. Sulfur plays a crucial role in some biological processes during early diagenetic stages especially through the Bacterial Sulfate Reduction (BSR; Machel, 2001; Farquhar et al., 2003; Johnston et al., 2005). In hydrothermal and deeply buried sedimentary settings, abiotic reactions impacting the sulfur behavior also occurs through Thermochemical Sulfate Reduction (TSR). TSR is a well-known and studied reaction which commonly occurs in oil-gas reservoirs and sedimentary sulfides ore deposits (e.g., Heydari and Moore, 1989; Worden and Smalley, 1996; Machel, 2001; Cai et al., 2003; Basuki et al., 2008; Thom and

Anderson, 2008). This kinetically controlled reaction (Goldhaber and Orr, 1995; Cross et al., 2004; Thom and Anderson, 2008; Zhang et al., 2008; Truche et al., 2009; Yuan et al., 2013) is strongly constrained by temperature (e.g., Machel, 2001), physico-chemical conditions prevailing in the host environment (e.g., Anderson and Thom, 2008), sulfur speciation (e.g., Orr, 1974) and organic matter availability (e.g., Kiyosu and Krouse, 1993; Zhang et al., 2007; Walters et al., 2015; Cai et al., 2016). TSR reaction by-products present typical features that are clearly recorded by the petrographic paragenesis (e.g., Machel, 2001; Kelemen et al., 2008), the aqueous or hydrocarbon fluids compositions (e.g., Worden et al., 1996; Manzano et al., 1997; Yang et al., 2001; Zhang et al., 2007-2008; Barré et al., 2017) as well as the isotopic signatures of the TSR reagents (e.g., Oduro et al., 2011; King et al., 2014; Meshoulam et al., 2016) which can be used as geochemical markers. They are keys to the understanding of the geological cycle of sulfur.

Surprisingly, sulfur behavior is far less documented in hydrothermal and metamorphic processes linked to orogenic cycles. Therefore, the aim of this study is to constrain the geochemical behavior of sulfur recorded in the Carnian evaporites during the metamorphic history of the Alpine orogeny. The geological history of these Triassic evaporites has been the topic of decades of investigations documenting the rise of the Alpine mountain range related to the subduction-collision history between the African and European tectonic plates (e.g., Berger and Bousquet, 2008; Bousquet et al., 2008; Handy et al., 2010). In this context, the Carnian evaporites played a major role as detachment level allowing the displacement of tectonic nappes. However, the Carnian evaporites have only been the focus of studies concerning tectonics and deformations (Mégard-Galli, 1972; Fabre and Dayre, 1982; Malavieille and Ritz, 1989), paleoenvironment of deposition (Longinelli and Flora, 2007) or sulfur and oxygen isotopes geochemistry (Rick, 1990; Boschetti et al., 2011).

Here, we couple i) structural, ii) petrographical, iii) fluid inclusions, iv) stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$), and v) organic matter analysis to probe the sulfur behavior all along the geological history of the Carnian evaporites formation.

2. Geological setting

2.1. Geological context of the studied area

The studied area encompasses 6 sites from evaporites outcrops in the western French Alps near the villages of Modane, Bramans, and Sollières-l'Envers (Arc Valley), the Mont-Cenis lake, the Roubion stream (near Névache village) and Tignes lake (Fig. 4). All these evaporites outcrops belong to the "Nappe des Gypses" sedimentary formation dated of Carnian age (Debelmas et al., 1989a; Fudral et al., 1994). The "Nappe des Gypse" formation played a remarkable role in alpine tectonics since it acted as a major decollement surface (Mégard-Galli, 1972; Vearncombe, 1982; Malavieille and Ritz, 1989) between the external and the internal Briançonnais zones. Depending to the authors, this formation is studied as an independent unit (Ellenberger, 1958; Jaillard, 1985) or integrated as part of the Briançonnais cover (Gabalda et al., 2009), the Vanoise cover (Lanari et al., 2014) or the Modane-Aussois unit (Strzeczynski et al., 2012). Whatever it be, it is always structurally below the Cretaceous "Schistes Lustrés" unit (Fig. 4). This implies a similar burial history for the evaporites and the base of the "Schistes Lustrés". The "Nappe des Gypses" formation was specifically studied for tectonics and deformation purposes (Mégard-Galli, 1972; Vearncombe, 1982; Malavieille and Ritz, 1989), geotechnical properties (Fabre and Dayre, 1982), composition of fluid inclusions (Grappin et al., 1979) and for saline water springs related to the evaporites (Zuppi et al., 2004).

2.2. The Carnian evaporites deposition

From a lithostratigraphic point of view, the "Nappe des Gypses" is located between the middle Triassic metasediments and the upper Triassic dolomite (Debelmas et al., 1989a). The Evaporites are estimated to belong to the Carnian (237 to 227 Ma in the upper Trias) thanks to the presence of *Equisetum* fossils in schists layers embedded in the evaporites (Debelmas et al., 1989a; Fudral et al., 1994). Outcrops are formed by hundreds meters (from 100 to 400 m) of massive anhydrite interbedded by dolomites and micaschists layers both of centimetric to plurimetric size (Fig. 5A). Carbonates deposits intercalations are often observed in this type of evaporite formations (Warren, 2010). The "Nappe des Gypses" formation corresponds to typical marine basin wide evaporites depositions (Warren, 2010) characterized by large anhydrite accumulation during the aborted rifting of the Ligurian Tethysian Ocean opening. The Carnian evaporites were deposited between the construction of two major carbonate

platforms dated of the Anisien (247 to 242 Ma) and of the Norian (227 to 208 Ma; Lemoine et al., 1986). Some halokinesis occurred during the Jurassic while compressional movements affected the formation during the late Cretaceous and Tertiary (Mascle et al., 1988). These events induced the beginning of the evaporitic sutures which acted as major decollement during subduction and collision in the Western Alps.

2.3. Metamorphic evolution of the Briançonnais zone

The western part of the Alps is structured in several metamorphic zones which consist of a stack of continental and oceanic-margin derived nappes (e.g. Graciansky et al., 2010). Three major metamorphic events are described and have impacted the studied area during its burial and exhumation. 1) *The D1 event*, dated between 50 to 35 Ma, corresponds to the burial phase of the Briançonnais zone during subduction (Gerber, 2008; Lanari et al., 2014; Strzeczynski et al., 2012). The D1 event is a top-to-the north thrusting characterized by a strong deformation oriented sub-parallel to S0 (Lanari et al., 2012). During this event, the peak of metamorphism is attained at 37 Ma (Strzeczynski et al., 2012). It reached 270 - 350°C, and 8 to 10 kbar in the Briançonnais zone (Lanari et al., 2012; Strzeczynski et al., 2012), 500°C, 15 kbar in the Ambin basement (Fig. 4; Ganne et al., 2007) and 450-530°C, 12 to 20 kbar in the "Schistes Lustrés" unit (Rolland et al., 2000; Agard et al., 2001; Yamoto et al., 2007). 2) During the following exhumation the top-to-the east *D2 shearing event* developed large folds in association with a S2 schistosity linked to retrograde deformation and tilting at regional scale during the beginning of decompression (Fig. 5B, C; Ganne et al., 2007; Lanari et al., 2012; Strzeczynski et al., 2012). This event is dated from 35 to 32 Ma (Strzeczynski et al., 2012; Lanari et al., 2012) and presents metamorphic conditions of 1.5 to 6.5 kbars and 220 to 350°C (Ganne et al., 2006 and 2007; Strzeczynski et al., 2012). 3) *The D3 event* corresponds to the late top-to-the west tilting phase of the exhumation (Fabre et al., 1982; Bertrand et al., 1996; Schwartz et al., 2009) probably associated to hydrothermal activity (Lanari et al., 2014). This event sets up tardive sub-horizontal S3 schistosity (Lanari et al., 2012) and takes place until 13 Ma (Malusa et al., 2005).

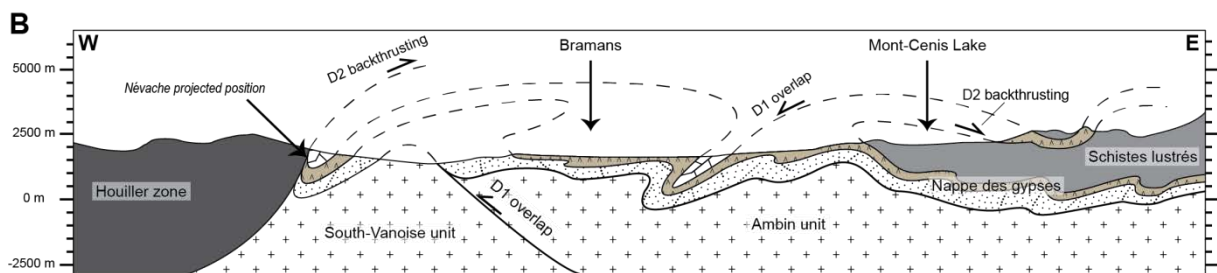
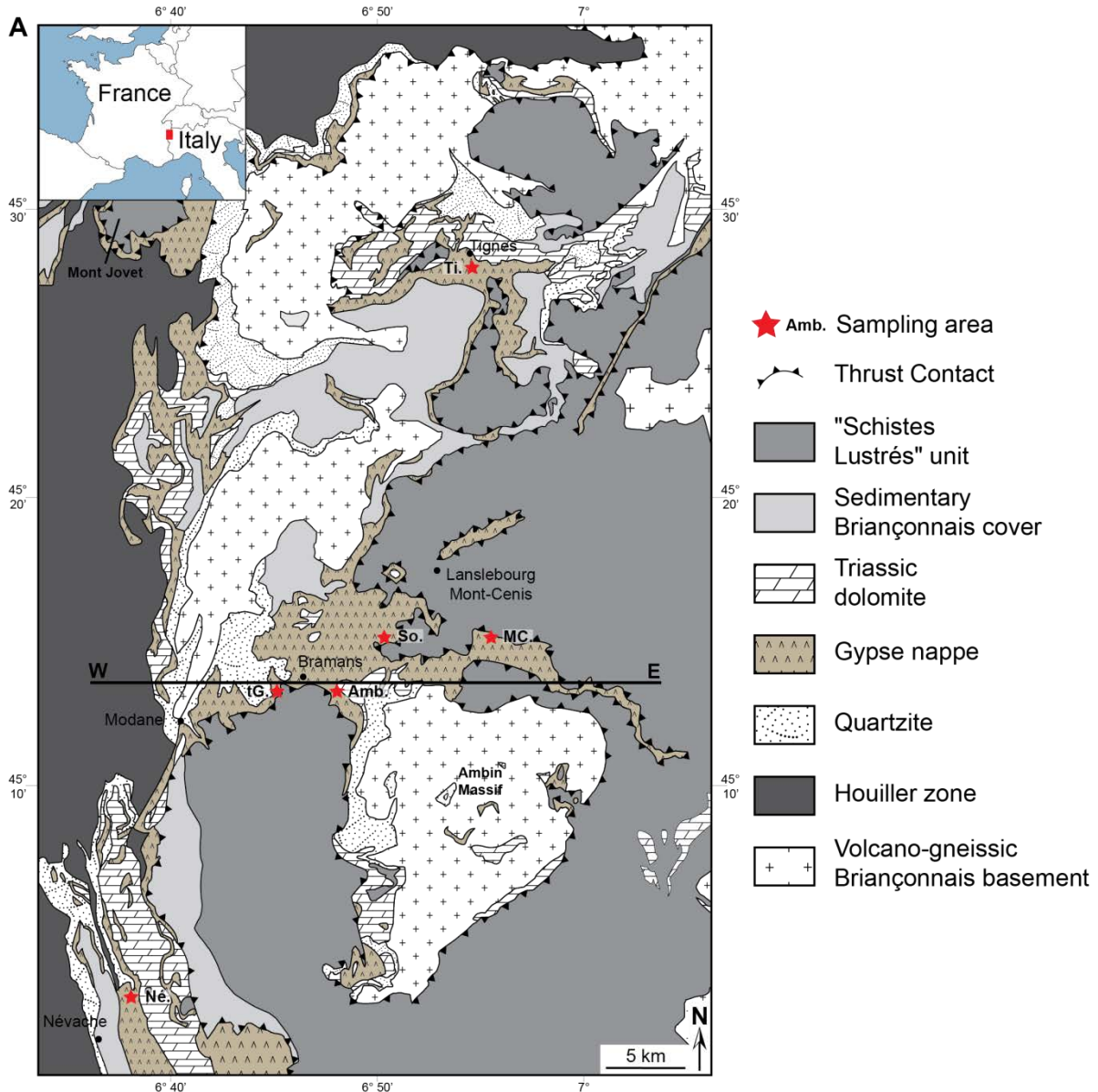


Figure 4: (A) Simplified geological map of the studied area (Western French Alps; modified from Debelmas, 1980) with the corresponding sampling outcrops locations: Né. = Névache – tG. = Bramans – Amb. = Ambin stream – So. = Sollières l’Envers – MC. = Mont-Cenis Lake – Ti. = Tignes. (B) Synthetic cross-section of the studied area in an East-West direction.

3. Samples and methods

3.1. Petrography

Lithologies and mineral assemblages present in the "Nappe des Gypses" formation were systematically collected from 6 outcrops representative of the entire formation. Hand samples as well as thin and thick sections were studied for petrography, mineralogy and fluid inclusions distributions. In addition, qualitative X-ray Diffraction (XRD) analyses using a [®]Bruker D2 Phaser diffractometer, with Cu-K α radiation, were performed on micaschists layers sampled on each studied site to determine their mineralogy. Diffractograms were interpreted using EVA software and spectra comparison to the NIST database. Micas may not be distinguished from their clay alteration products using solely XRD spectra because of similar chemical and crystallographic properties (Meunier, 2005). To ensure the identification of unaltered micas, elemental compositions of micaschists layers were obtained using a Cameca computer-controlled SX-100 Electron Microprobe (EMP) equipped with a wavelength dispersive spectrometer (WDS). The accelerating voltage was set at 15 kV, beam current at 12 nA and peak counting time varied from 10 to 20s for silicates. The EMP analyses were used to determine pressure in the "Nappe des Gypses" formation using the phengite geobarometer described by Dubacq et al. (2010). This technique is based on the K-white micas hydration calculated on the basis of their elemental composition determined by EMP.

3.2. Fluid inclusions analysis

In a previous study (Barré et al., 2017), we have analyzed fluid inclusions (FI) hosted in quartz, fluorite and anhydrite from the same studied outcrops. Here, we performed complementary microthermometric and Raman spectroscopy analyses on fluid inclusions hosted in quartz, albite and fluorite. Fluid inclusions were studied on double polished 200 μm -thick sections from samples of anhydrite \pm quartz \pm fluorite veins present in the dolomitic boudins (e.g., Fig. 6D) and in quartz veins associated to micaschists layers.

3.2.1. Microthermometric analysis

Microthermometric measurements were performed on a Linkam THMSG600 heating-cooling stage connected to an Olympus BX51 microscope. The stage was calibrated using natural fluid inclusion and synthetic capillaries standards with the following phase transitions:

the melting temperature of a water-CO₂ mixture at -56.9°C, the ice melting and the critical homogenization temperatures of pure H₂O at 0.0 and 374.0°C, respectively. The accuracy for ice melting and total homogenization temperatures is about ±0.1°C and ±1°C respectively, according to the calibration curves. Total homogenization temperatures (T_h) were measured in inclusions hosted in quartz, albite and fluorite. Due to high deformation of the crystal and change of the internal volume during heating, T_h measurements from fluid inclusions hosted in anhydrite and fluorite are given for indicative purpose and for comparison with T_h obtained in syngenetic quartz-hosted fluid inclusions. The liquid-vapor ratio for each inclusion was obtained on two-dimensional sections by measurements of the corresponding area of each phase using ImageJ (free software at <http://rsb.info.nih.gov>).

3.2.2. Raman spectra analysis

Raman spectroscopy analysis were performed with a Labram spectrometer (®Jobin-Yvon, Horiba) coupled with a heating-stage dedicated to fluid inclusions (®Linkam, THMS-600). Raman spectra were recorded using a 514 nm (green) Ar⁺ laser excitation with a laser power of 200 mW implying a laser power on the sample around 20 mW. Each acquisition was performed using a grating of 1800 lines/mm, a slit width of 100 µm and a confocal hole of 500 µm providing a spectral resolution of 1 to 1.5 cm⁻¹.

The maximum temperature of metamorphism was deduced using the geothermometer of Beyssac et al. (2002). This geothermometer is based on the variation of the organization of carbonaceous material and the integration of the Raman band area typical of graphite. In this particular case, a filter was used during the Raman analyses to adjust the laser power on the sample at 1 mW to prevent its degradation during acquisition.

3.2.3. LA- ICPMS analysis

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) analyses on fluid inclusions were performed with a 193 nm MicroLas Pro ArF Excimer (Göttingen, Germany; Günther et al., 1997) coupled with an Agilent 7500c quadrupole ICP-MS. The laser beam was focused onto the sample through a 24.5 cm³ cylindrical ablation cell using a Schwarzschild reflective objective (magnification ×25) coupled with an optical microscope (Olympus BX41) equipped with an X-Y motorized stage and a CCD camera. Sodium (independently determined by microthermometry and Raman spectroscopy) was used as an internal standard as it is the dominant cation in our fluid inclusions. NIST610 (values from

Jochum et al., 2011) was chosen as an external standard. Data was processed using Sills software (Guillong et al., 2008) and fluid compositions were reconstructed by charge balance between total cations and total Cl previously determined by microthermometric analysis (Allan et al., 2005).

3.3. Stable isotope analysis

In order to better constrain the geochemical evolution of the fluids and provide additional information about the conditions of the paragenesis crystallization (i.e. temperature), we have undertaken a multiple isotopes study including the measurement of oxygen and carbon isotope composition ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) of the carbonates, carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) of carbonaceous material (organic matter) in black shales and sulfur isotopes ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$) of sulfate, sulfide and elemental sulfur. Each mineral phase was collected as 2 to 1000 mg of powder using a Dremel tool with boreholes of 1 and 2 mm in diameter. This allows to better targeting the desired mineral phases of <1 mm diameter whatever the host environment.

3.3.1. Multiple sulfur isotope analysis

We performed multiple sulfur isotopes analysis including the measurement of $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$. All results are reported in the $\delta^x\text{S}'$ notation (Hulston and Thodes, 1965; Young et al., 2002; Angert et al., 2004; Ono et al., 2006) with respect to Vienna Cañon Diablo Troilite (V-CDT) related to the classical delta notation (e.g., Ono et al., 2006) by:

$$\delta^x\text{S}' = \ln(\delta^x\text{S} / 1000 + 1) \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (1)$$

$$\delta^x\text{S}' = \{[(\delta^x\text{S}_{\text{sample}} / 1000 + 1) \times (\delta^x\text{S}_{\text{reference}} / 1000 + 1)] - 1\} \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (2)$$

with $x = 33, 34$ or 36 . This notation was preferred because of its logarithmic writing which allow a simplified representation of the equilibrium fractionation as a line rather than a curve in a $\Delta^{33}\text{S}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ representation.

The sulfur isotope fractionation factor between a reservoir A and a reservoir B (Hulston and Thode, 1965; Miller, 2002; Young et al., 2002; Ono et al., 2006; Farquhar et al., 2007) is defined as:

$${}^x\alpha_{A-B} = [(\delta^x S_A / 1000) + 1] / [(\delta^x S_B / 1000) + 1] \quad (3)$$

where $x = 33, 34$ or 36 . During equilibrium isotope exchange, mass fractionation exponents are defined as:

$${}^{33/34}\theta_{A-B} = \ln({}^{33}\alpha_{A-B}) / \ln({}^{34}\alpha_{A-B}) \quad (4)$$

and

$${}^{36/34}\theta_{A-B} = \ln({}^{36}\alpha_{A-B}) / \ln({}^{34}\alpha_{A-B}) \quad (5)$$

These exponents were calculated to determine potential sub-percent deviation from the equilibrium values of 0.515 and 1.90 for ${}^{33}\theta$ and ${}^{36}\theta$, respectively (Hulston and Thodes, 1965; Farquhar et al., 2003; Ono et al., 2006; Farquhar et al., 2007; Eldridge et al., 2016). Exponent values tending to 0.515 indicate an equilibrium process, while a kinetic process shows deviations from normal values (Young et al., 2002). These types of deviations can be variable depending of the species in presence (Farquhar and Wing, 2003) and temperature (Otake et al., 2008).

We used the capital delta values defined as:

$$\Delta^{33}S = \delta^{33}S' - {}^{33/34}\theta_{A-B} \times \delta^{34}S' \quad (\text{‰}) \quad (6)$$

and

$$\Delta^{36}S = \delta^{36}S' - {}^{36/34}\theta_{A-B} \times \delta^{34}S' \quad (\text{‰}) \quad (7)$$

to improve the interpretations and the determination of the potential process involved. Indeed, multiple sulfur isotope analysis are used to determine deviations from the mass-dependent lines (also called mass-independent fractionation, MIF) in Paleoproterozoic and Archean sedimentary rocks (e.g., Farquhar et al., 2000a; Ohmoto et al., 2006; Ono et al., 2009; Young et al., 2013; Thomassot et al., 2015), in plume lavas and magmatic arcs (Farquhar et al., 2002; Thomassot et al., 2009; Cabral et al., 2013; Delavault et al., 2016) in meteoritic rocks (Farquhar et al., 2000b; Rai and Thiemens, 2007), in stratospheric sulfate aerosol (e.g., Savarino et al., 2003; Baroni et al., 2007), in magmatic based and rare metals ore deposits

(Fiorentini et al., 2012a, b; Sharman et al., 2013; Bekker et al., 2015; LaFlamme et al., 2016) or in orogenic gold deposits (Agangi et al., 2016; Selvaraja et al., 2017a and b). Multiple sulfur isotope analysis is also used to determine mass-dependent effects by biological or abiotic processes (Farquhar et al., 2007; Johnston et al., 2007), intermediate sulfur valence species disproportionation (Kamysny et al., 2014) or for the identification of the sulfur sources and mixing among several reservoirs (Ono et al., 2007; Peters et al., 2010; McDermott et al., 2015).

Multiple sulfur isotopic analyses were performed separately on anhydrite, sulfides (as pyrite and chalcopyrite) and elemental sulfur samples. High precision isotopic measurement by gas source mass spectrometry requires the sample being analyzed as SF₆ in order to prevent any isobaric interference classically associated to SO₂ analysis (due to multiple O isotopes). SF₆ measurement is very reliable but requires preliminary wet chemistry preparation to extract the sulfur from the sample and a subsequent conversion into silver sulfide. Samples of sulfides were extracted by a Chromium Reduced Sulfides (CRS) solution based on the study of Canfield et al. (1986). Elemental sulfur was extracted by adding ethanol to the CRS solution as described by Gröger et al. (2009) for a better extraction yield. Sulfates samples were extracted by adding a Strongly Reducing Hydriodic Hypophosphorous acid solution (STRIP) as described in Kitayama et al. (2017). In all cases, H₂S is liberated from the rock powder and then converted into Ag₂S in reaction with an AgNO₃ solution. All extractions were performed at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) laboratory (Vandœuvre-Lès-Nancy, France).

The fluorination of the recovered Ag₂S is performed in nickel reaction bombs by reaction with an excess of F₂ overnight at 350°C to produce SF₆. After purification by cryogenic traps and gas chromatography, the recovered SF₆ is introduced into a ThermoFinnigan MAT 253 dual-inlet gas-source mass spectrometer. This entire second step was carried out at Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP, France).

The standard deviation was estimated for the sum of the internal and external errors after the full measurement procedure, extraction and fluorination and after comparison with the Ag₂S International Atomic Energy Agency (IAEA)-S1 and -S2. Thus standard deviation is better than 0.1‰, 0.01‰ and 0.1‰ for δ³⁴S, Δ³³S and Δ³⁶S values, respectively.

3.3.2. Carbon and oxygen isotopes analysis of dolomite

Carbon and oxygen isotopic compositions of dolomite were determined by using an auto sampler Gasbench coupled to a Thermo Scientific MAT253 isotope ratio mass spectrometer (IRMS). Samples powder was then reacted with 2 mL of supersaturated orthophosphoric acid at 70°C during 5h in a He atmosphere. 10 measurements cycles of the isotopic composition of produced CO₂ were performed. All samples measurements were adjusted to the internal reference calibrated on the international standards IAEA CO-1, IAEA CO-8 (Stichler, 1995) and an in-house dolomite standard. C and O isotopic measurements were performed at CRPG laboratory (Vandœuvre-Lès-Nancy, France) and systematically doubled in order to check homogeneity of analyses. Isotopic compositions are reported in δ notation (in ‰) relative to V-PDB for carbon and converted to V-SMOW for oxygen. Standard deviations were 0.1‰ and 0.05‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ respectively.

3.3.3. Carbon isotope analysis of organic carbon content

$\delta^{13}\text{C}$ values of organic matter from two black shales layers incorporated into the massive anhydrite, were determined with a modified Eurovector EuroEA3028-HT elemental analyser coupled to a GV Instruments IsoPrime continuous-flow isotope mass spectrometer (EA-IRMS) at CRPG laboratory. Runs were calibrated using two laboratory reference samples with Corg and $\delta^{13}\text{C}$ bulk comparable to those of the analyzed samples.

3.3.4. Calculation of isotopes fractionation and mixing

In this study, anhydrite is present in large excess compared to other sulfur species and we therefore consider sulfates as an infinite reservoir in all the performed isotopic calculations.

In order to discuss the equilibrium isotope compositions between dolomite and an aqueous fluid, fractionation equations from Golyshev et al. (1981) and Horita (2014) are applied and compared to oxygen isotopic values at specific temperatures. Carbon isotopic values for dolomite samples are interpreted on the basis of dolomite–CO₂ fractionation equations from Golyshev et al. (1981) and Ohmoto and Rye (1979).

Reaction temperature and isotopic compositions at equilibrium of sulfides, elemental sulfur and sulfates are discussed taking into account the fractionation equations from Ohmoto and Lasaga (1982) and Sakai (1968) for aqueous sulfates and H₂S, and from Sakai (1968) for fractionation between aqueous sulfates and elemental sulfur. The two component mixing

model described by Ono et al., 2007, is used to calculate the theoretical evolution of the isotopic signature (in term of $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values) between sulfates and elemental sulfur reservoirs.

3.4. Organic matter analysis

3.4.1. Total Organic Carbon and Rock-Eval analysis

Rock-Eval analyses as well as Leco TOC were performed at Weatherford Laboratories (Texas, USA) and Stratochem Services Company (Cairo, Egypt), respectively. Measurements were made on anhydrite, black shales and gray dolomite "boudins" incorporated into the evaporites formation.

3.4.2. Thermodesorption and pyrolysis coupled to GCMS

The pyrolysis and thermodesorption analyses were performed on a Frontier Lab Multi-shot pyrolyzer EGA/PY-3030D and a MicroJet Cryo-Trap MJT-1332803 installed on an Agilent GC-FID 7890B equipped with a Phenomenex ZB5-MS column (60 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm film thickness) coupled with a 5977A MS detector having an electronic impact of 70 eV. A constant flow at 1.4 mL/min of helium was used as carrier gas. Injections were operated at 300°C with a split ratio of 5:1 and pulsed pressure of 50 psi during 30 seconds. Chromatography was conducted at a heating of 5°C/minute started at 40°C followed by a isothermal stage at 315°C for 20 minutes. Mass spectrometry data were compared to the NIST08 and Wiley database spectra.

For analysis of the organic compounds present in fluid inclusions trapped in anhydrite samples, cups containing 30-215 mg of a mix of grains and anhydrite powder were loaded in the pyrolysis oven and heated at 400°C during 3 minutes followed by 1 minute at 450°C (to ensure full decrepitation of the fluid inclusions). Effluents were cryofocused at the head of the column at -176°C. To control the quality of the fluid inclusions thermal extraction procedure and test for possible catalytic effects of the anhydrite matrix, 10 μl of a standard solution of n-alkanes was added on sample aliquots and submitted to the thermodesorption analysis. Comparison with the standard solution analyzed in the same conditions revealed no difference.

Kerogen in the gray dolomite sedimentary facies was analyzed by flash pyrolysis samples at 620°C during 30 seconds while effluents were cryofocused at -176°C at the column head.

4. Results

4.1. Structural evolution of the “Nappe des Gypses”

Sollières l'Envers, Ambin stream and Bramans outcrops allowed the observation of deformation features following two axes. At Sollières and Ambin, the outcrops are oriented along the East-West axis (Fig. 5B, C, D, E). Local folding is observed when the North-South axis shows a transposed S0 clearly visible in the dolomite “boudins” occurring in still recognizable sedimentary layers (Fig. 5A). In this latter case, the schistosity within the anhydrite is underlined by dolomites “boudins” or the micaschists layers. In these two sampling sites, the typical deformations of the D1 stage marked by folding and tension gashes are observed both in the anhydrite and the micaschists (Fig. 5B, D, E). Sollières l'Envers and Ambin stream outcrops also show typical D2 thrusting and eastward tilting (Fig. 5B, C). These observations are in agreement with the global deformation history of the Vanoise cover during the Alpine subduction along the Briançonnais and Liguro-Piemont suture zone (Lanari et al., 2012).

4.2. Petrographic analysis

The dolomite “boudins” occur as isolated and deformed blocs embedded in the anhydrite (Fig. 5A, D). They are represented by micritic gray dolomites often presenting typical stromatolitic beddings (Fig. 6A, B). Fractures and tension gashes within dolomite “boudins” or in-between juxtaposed neighboring “boudins” (Fig. 5D) often contain well-crystallized white dolomite associated with elemental sulfur, quartz, fluorite or albite (not necessary found all together; Fig. 6E). Quartz and fluorite also appear as isolated rounded crystals within the anhydrite (Fig. 6C, D). Here, we do not make distinction between quartz and fluorite from fractures, tension gashes or embedded in the anhydrite. The white dolomite is also found together with sulfides (pyrite and chalcopyrite) (Fig. 6F, H).

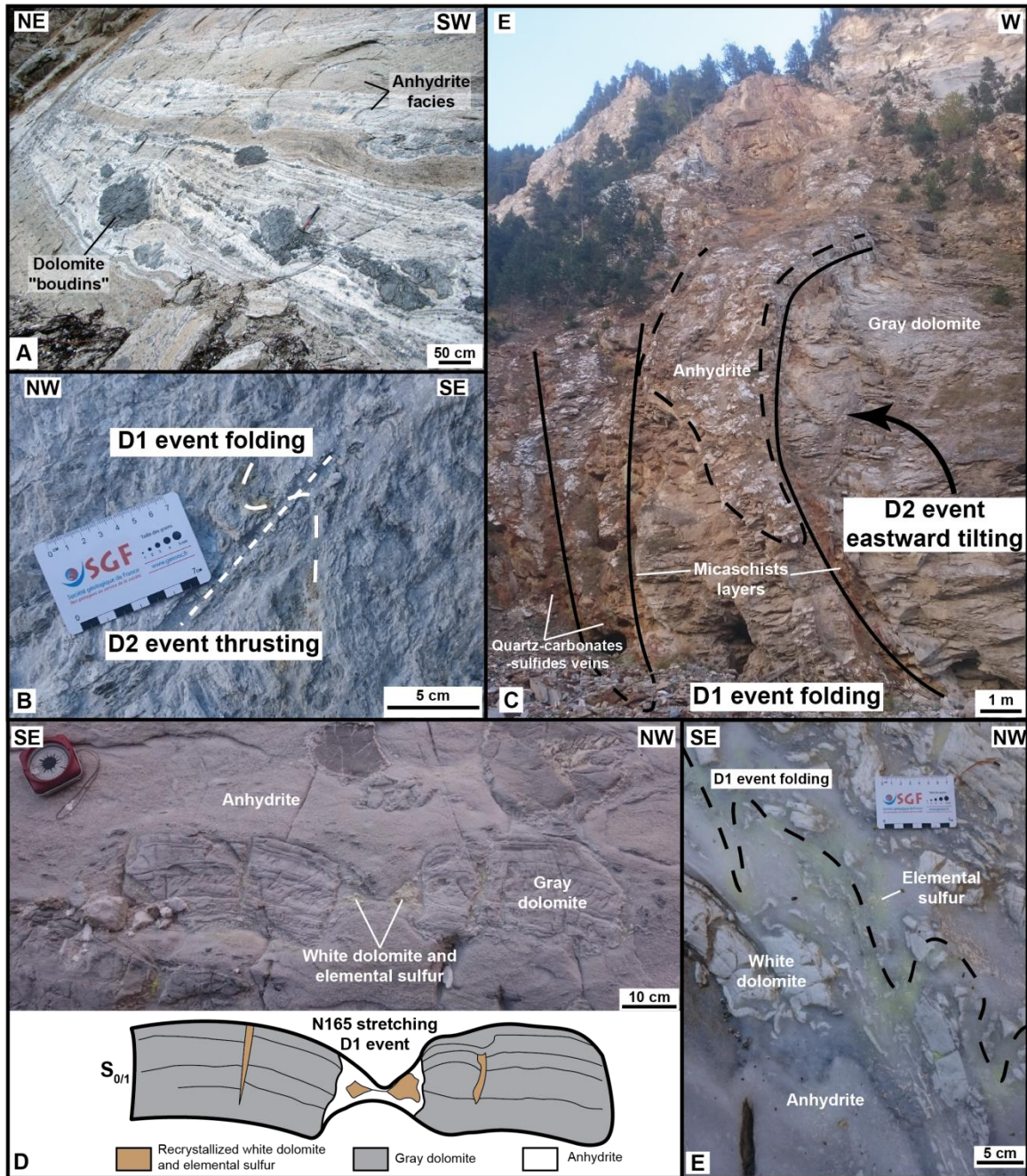
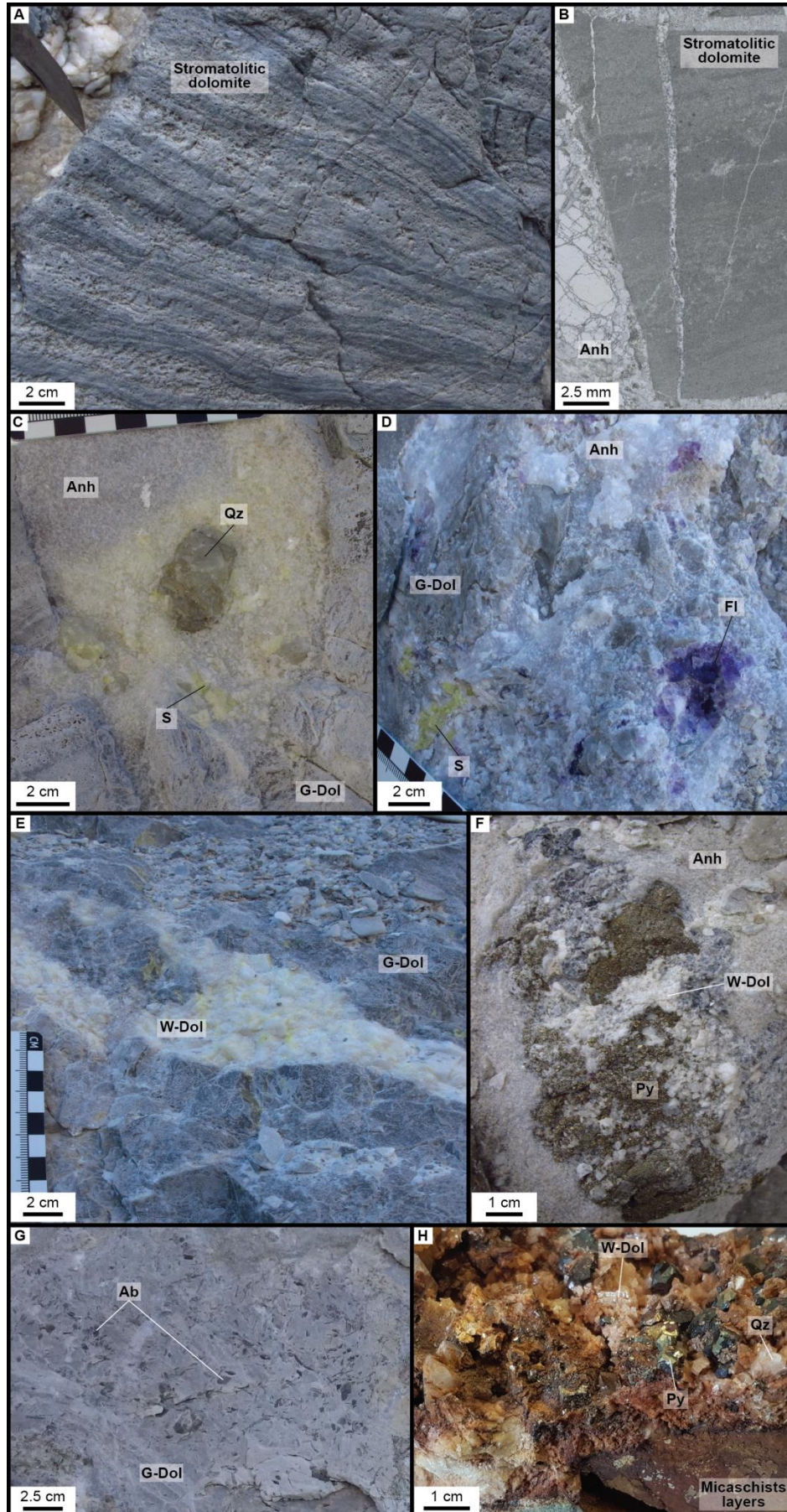


Figure 5: Photographs of typical structures observed in the “Nappe des Gypses” formation at the outcrop scale. (A) Typical anhydrite facies with the gray dolomitic “boudins” observed at Bramans outcrops. (B) Mix of D1 folding and D2 thrusting often observed in Sollières l’Envers sampling area. (C) Anhydrite and micaschists alternation showing typical D1 deformation tilted during D2 event observed in the Ambin stream. The carbonates-quartz-sulfides veins (from centimetric to metric scale) are observed in the micaschists layers and were exploited for pyrite as it revealed by the mining holes visible at the bottom of the outcrops. (D and E) Representatives D1 tension gashes (D) and folding (E) marked by elemental sulfur precipitation as observed in Sollières l’Envers outcrops.



← **Figure 6:** Photographs of typical paragenesis observed in the “Nappe des Gypses” formation. (A and B) Typical stromatolitic dolomite structures as observed in some dolomite “boudins”. (C and D) Classically observed quartz and fluorite minerals incorporated in the anhydrite facies. (E) White dolomite and elemental sulfur vein in gray dolomite “boudins”. (F) Pyrite associated to white dolomite incorporated in anhydrite. (G) Albite crystals in gray dolomite “boudins”. (H) White dolomite, quartz and pyrite classical association observed in carbonates-quartz-sulfides veins in micaschists layers. Anh = anhydrite; Qz = quartz; S = native sulfur; Fl = fluorite; G-Dol = gray dolomite; W-Dol = white dolomite; Py = pyrite; Ab = albite.

Sulfides (mostly pyrite and rarely syngenetic chalcopyrite) are always observed in presence of micaschists layers occurring as isolated grains or as clusters in the anhydrite facies or as carbonates-quartz-sulfides veins located in the micaschists (Fig. 6F, H). Elsewhere, when micaschist is absent, only elemental sulfur is observed in addition to anhydrite. Elemental sulfur is found well crystallized in fractures occurring in the gray dolomite (Fig. 5D, 6D-E) or within the preserved sedimentary stratification and in the deformation structures of the anhydrite (Fig. 5E, 6C). Association of sulfides and elemental sulfur is only observed at centimeter scale in the presence of micaschist at the Sollières l'Envers outcrop.

The micaschists mineral assemblage is dominated by K-white mica whatever the sampling sites as demonstrated by XRD and EMP analysis (Fig. 7A). K-white mica chemical composition is very homogeneous and centered along the muscovite-celadonite trend (Fig. 7B). Table 1 summarized the elemental composition of selected phengites. In rare occasion, black shales occurring as layers relicts are also found in the anhydrite facies.

The albites minerals found within the dolomites in Bramans's outcrop show the typical authigenic albites combination of X-Carlsbad and albite twins called “Roc Tourné” (Rose, 1865; Fütchbauer, 1948; Rais et al., 2008). Micaschists are observed near the albites minerals (Fig. A1 in Chapitre 1A. Supplementary material).

4.3. Pressure evolution

We assumed that the micaschists layers present within the anhydrite have recorded the pressure experienced by the whole formation. Only samples from Bramans, Ambin stream and Mont-Cenis Lake outcrops contained sufficiently well preserved micaschists layers to allow pressure calculations using the geobarometer of Dubacq et al. (2010). The three sites are aligned on an East-West trend corresponding to the burial direction of the paleo-subduction (Gabalda et al., 2009). The maximal temperatures considered to calculate pressure are at 350°C, 420°C and 425°C for Bramans, Ambin and Mont-Cenis outcrops, respectively (see Section 5.1. for details on temperatures calculations). A range of temperatures should be

used to perform these pressures calculations (Dubacq et al., 2010). However no chlorite is associated to the K-white micas, thus only the maximum temperature is used. This implies a maximum overestimation of 2 kbar for the low temperatures K-white micas.

Bramans, Ambin stream and Mont-Cenis show similar peak pressure values at 12 ± 1 kbar, 14 ± 2 kbar and 10 ± 1 kbar, respectively (Fig. 7C). Bramans, the western location, has crystallized K-white micas in a continuous way from 2 to 15 kbar, while Ambin stream (the central site) recorded pressures from 4 to 17 kbar and Mont-Cenis (the Eastern site) from 2 to 12 kbar (Fig. 7C). At Bramans and Mont Cenis the K-white micas also recorded pressures lower than peak values respectively at 8 ± 2 kbar, and 4kbar.

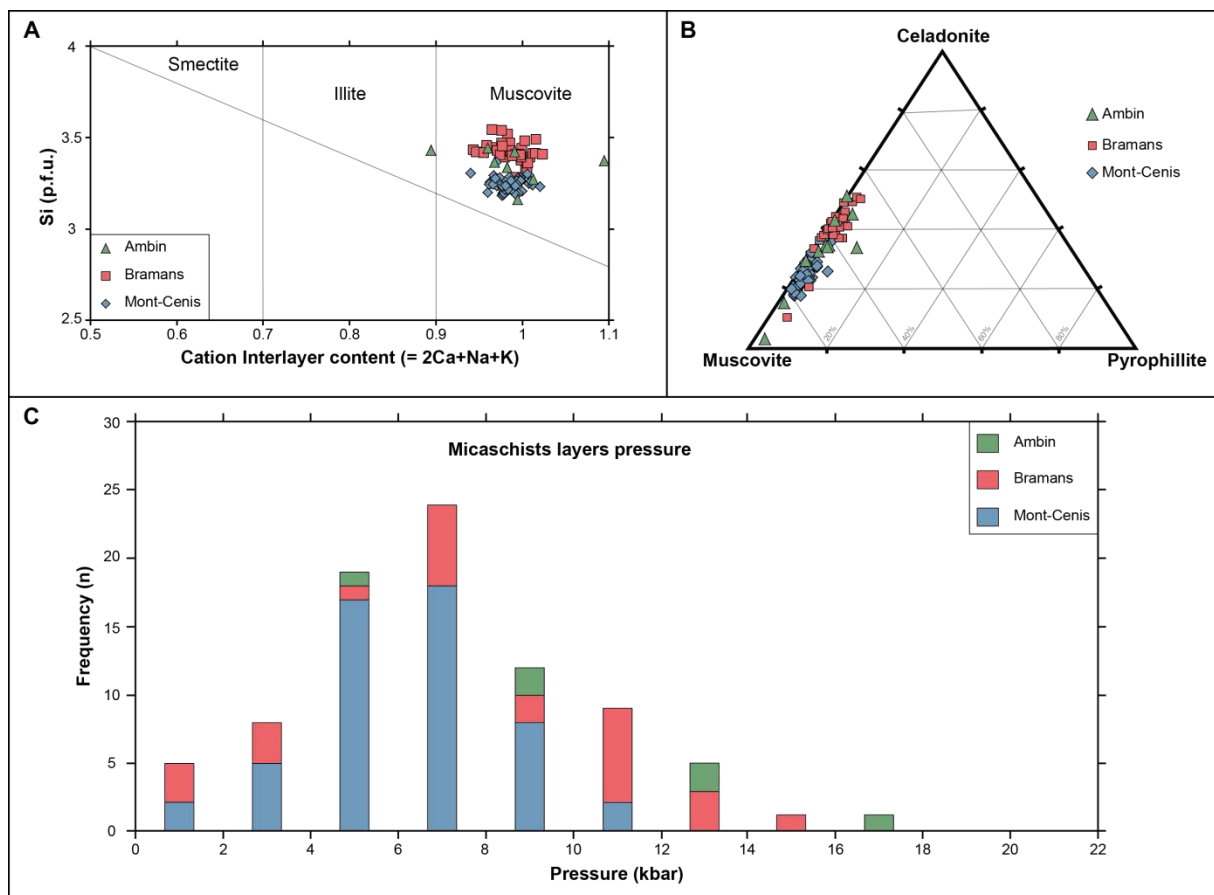


Figure 7: (A) Si vs Interlayer cation diagram for analyzed phengites. (B) K-white mica chemistry reported in muscovite, celadonite, pyrophyllite triplot diagram. (C) Histogram-type compilation of pressures from Ambin stream, Bramans and Mont-Cenis lake outcrops determined by the phengite geobarometer described by Dubacq et al. (2010) based on EMP analysis on K-white mica. All compositional data are in per formula unit (p.f.u.) with structural formula calculated on the basis of 11 oxygens.

Table 1: Typical EMP chemical compositions of phengites from micaschists layers used for pressure calculations.

Sample	tG.12 Phengite				Amb.2 Phengite		MC.3.2 Phengite							
Locality	<i>Bramans</i>				<i>Ambin stream</i>		<i>Mont-Cenis</i>							
SiO ₂	50.24	49.89	49.97	50.29	50.16	51.29	48.87	47.88	47.53	47.99	47.17	48.30	47.42	47.21
TiO ₂	0.05	0.14	0.07	0.06	0.15	0.31	0.05	0.09	0.03	0.03	0.04	0.09	0.20	0.11
Al ₂ O ₃	27.43	27.99	27.28	27.29	28.38	26.92	29.73	29.37	28.40	28.96	28.51	29.09	28.70	28.53
FeO	0.69	0.51	0.82	0.67	1.84	3.88	3.37	4.21	3.51	3.61	4.44	3.38	3.88	3.07
MnO	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.09	0.03	0.00	0.07	0.08	0.01	0.00
MgO	3.66	3.54	3.89	3.87	3.06	2.55	1.95	2.21	2.66	2.27	2.18	2.53	2.32	2.93
CaO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.12	0.06	0.16	0.10	0.06	0.06	0.24	0.23	0.25	0.39	0.58	0.62	0.20	0.21
K ₂ O	11.34	11.48	11.29	11.41	11.22	10.38	10.81	10.74	10.96	10.69	10.34	10.29	11.07	11.14
Total (%)	93.53	93.62	93.51	93.69	94.88	95.42	95.07	94.82	93.37	93.94	93.34	94.38	93.81	93.22
<i>Atom site distribution in apfu (11 anhydrous oxygen basis)</i>														
Si	3.40	3.38	3.39	3.40	3.36	3.43	3.29	3.26	3.28	3.28	3.26	3.28	3.26	3.26
Ti	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Al	2.19	2.23	2.18	2.18	2.24	2.12	2.36	2.35	2.31	2.33	2.32	2.33	2.33	2.32
Fe	0.04	0.03	0.05	0.04	0.10	0.22	0.19	0.24	0.20	0.21	0.26	0.19	0.22	0.18
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.37	0.36	0.39	0.39	0.31	0.25	0.20	0.22	0.27	0.23	0.22	0.26	0.24	0.30
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.05	0.08	0.08	0.03	0.03
K	0.98	0.99	0.98	0.98	0.96	0.89	0.93	0.93	0.96	0.93	0.91	0.89	0.97	0.98

4.4. Fluid inclusions characterization

To generalize the fluid composition and evolution over the entire “Nappe des Gypses” formation, we have merged T_h and composition data from the present data set (Table A1 in Chapitre 1A in the Supplementary material) and those from the study of Barré et al. (2017). In each studied mineral (quartz, albite and fluorite), the fluid inclusions are present isolated or in planes. All the fluid inclusions are at least biphasic (aqueous and gaseous phase) and display a liquid-vapor ratios of $7\% \pm 3\%$, but most of them also contain different combinations of solids with halite, elemental sulfur, calcite, thenardite and anhydrite (and one with hematite; Table A1). Salinities determined by microthermometric analysis remain similar over the entire formation and range from 26 to 59.9 wt% eq. NaCl with a mean at 30.7 ± 7.8 wt% eq. NaCl (Table A1, Figure 8B). Eutectic temperatures (T_e) ranged from -75.7°C to -47.5°C with a mean at $-62 \pm 7.6^\circ\text{C}$. Fluid inclusions with eutectic temperatures around -50.0°C correspond to the NaCl-CaCl₂ system (Steele-McInnis et al., 2011), whereas those having a T_e below -54.5°C may contain additional salts such as LiCl or exhibit metastability (Linke, 1965; Cathelineau et al., 1994; Dubois et al., 2010).

All the fluid inclusions homogenize into the liquid phase and present different range of T_h depending on the nature of the host mineral and the sampling sites (Fig. 8A, Table A1).

T_h of fluid inclusions hosted in quartz increase from the Southwestern to the Northeastern. At Sollières l’Envers T_h range from 98.1 to 301.0°C with a mean value at $153.0^\circ\text{C} \pm 48.8^\circ\text{C}$, from 124.3 to 152.3°C with a mean value at $143.2^\circ\text{C} \pm 12.7^\circ\text{C}$ at Bramans, from 138.2 to 319.1°C with a mean at $224.5^\circ\text{C} \pm 65.5^\circ\text{C}$ at Ambin stream and they range from 230.0 to 286.9°C with a mean at $259.7^\circ\text{C} \pm 18.1^\circ\text{C}$ at the Mont-Cenis Lake. Note that fluid inclusions hosted in fluorite show similar T_h than in quartz in every corresponding site and a similar gradual increase from the Southwestern to the Northeastern.

Raman spectroscopy was used to analyze each phase present in the fluid inclusions: vapor, liquid and solid when present. Two families of fluid inclusions were distinguished: i) the sulfidic fluid inclusions containing reduced sulfur species associated to the anhydrite facies, and ii) the sulfated fluid inclusions devoid of reduced sulfur species associated to the micaschists layers. The sulfidic fluid inclusions are hosted in anhydrite, fluorite and quartz crystals from the anhydrite facies. All of them present the same composition as described in

Barré et al. (2017), with a vapor phase dominated by CO_2 and $\text{H}_2\text{S} \pm \text{N}_2 \pm \text{CH}_4 \pm \text{H}_2$. The aqueous phase is characterized by dissolved sulfates (as SO_4^{2-} and minor HSO_4^-), sulfides (H_2S and minor HS^-), carbonates (CO_2 and minor HCO_3^-) and borate (as $\text{B}(\text{OH})_3$). The solid phases are glassy S_8 spherules and more rarely halite, calcite, anhydrite or celestine. The sulfated fluid inclusions are hosted in quartz and albite directly associated with the micaschists layers. They display the same salinities and the same liquid/vapor ratio than the previous family of fluid inclusions but they do not contain reduced sulfur species. They are also characterized by lower CO_2 content in the vapor phase and different combinations of halite, thenardite, calcite or anhydrite crystals. Table A1 (in Chapitre 1A in the Supplementary material) summarized all the analyses performed on the 73 studied fluid inclusions.

4.5. Base metal contents of fluid inclusions

Fluid inclusions hosted in quartz from the anhydrite facies of Sollières l'Envers outcrops, from the carbonates-quartz-sulfides veins of Ambin stream and from the white quartzite of the Lower Triassic (stratigraphically located beneath the "Nappe des Gypses") were analyzed by LA-ICPMS technique (Table 2). Fluid inclusions from the quartzite were measured for comparison since they are located beneath the Carnian evaporites. In all cases, the cationic composition of the fluid is dominated by Na, Ca, K and Mg. Fluid inclusions from the Carnian anhydrite facies present concentrations of 453, 2690, 3221 and 14443 ppm for B, Mn, Ba and Sr, respectively and variable concentrations of base metal up to 2929, 339, 718 and 346 ppm for Fe, Cu, Zn and Pb, respectively. Sulfated fluid inclusions from the carbonates-quartz-sulfides veins contain lower concentration of B, Sr, Ba and Mn (<500 ppm) but higher concentration of base metals up to 27793, 3634, 955 and 455 ppm of Fe, Cu, Zn and Pb, respectively together with 524 ppm of Al. Fluid inclusions from the quartzite sample (lower Triassic) are enriched in Sr and Ba (4050 and 5041 ppm, respectively) but do not contain base metals except Pb with a concentration of 393 ppm.

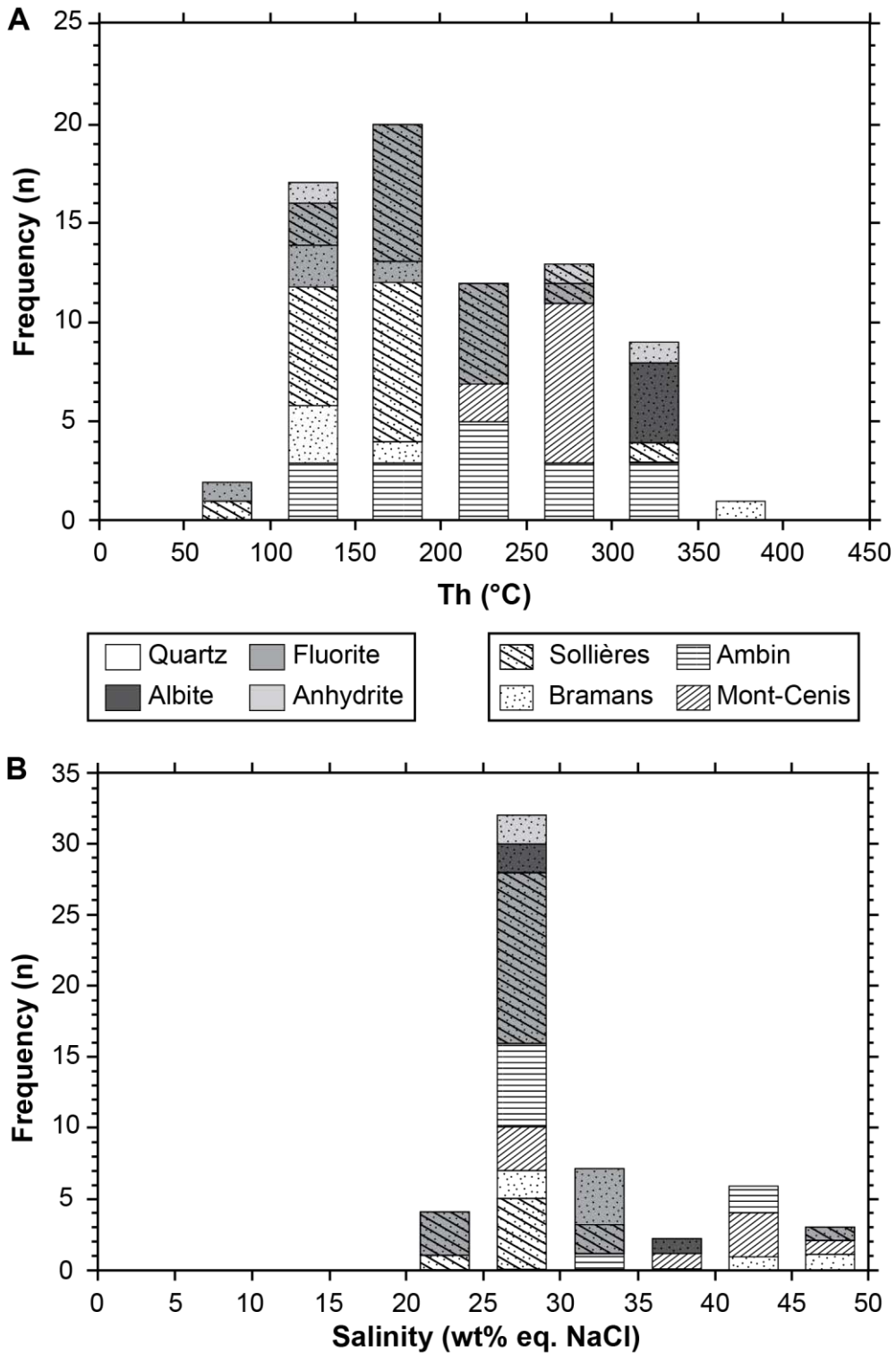


Figure 8: Histograms of (A) homogenization temperatures (T_h) and (B) salinities obtained by microthermometry on quartz-hosted fluid inclusions from the “Nappe des Gypses” formation.

Table 2: Representative results of LA-ICPMS analysis on fluid inclusions hosted in quartz from the “Nappe des Gypses” formation and the Triassic quartzite stratigraphically under the “Nappe des Gypses”. Units are in ppm.

Locality	Sollières		Sollières			Sollières	Ambin stream	Modane
Lithology	Quartz embedded in anhydrite		Quartz embedded in anhydrite			Quartz embedded in anhydrite	Quartz from carbonates-quartz-sulfides veins	Quartz from quartzite
Sample	So.10 t5	So.10 t6	So.3.4 t1	So.3.4 t2	So.3.4 t3	So. 2.4 t1	Am.1.1 q6	Mo. 2 t1
²³ Na	65474	66413	2641	4062	579	89700	22184	56334
⁴⁴ Ca	<4559	<23285	92558	92297	97511	<20184	39247	<34016
²⁴ Mg	311	144	2.5	4.8	1.1	239	1157	426
³⁹ K	23551	34367	1570	584	241	20098	36624	49178
¹¹ B	363	453	21	10	3.4	<191	<64	<823
⁸⁸ Sr	8035	14443	65	241	159	589	168	434
¹³⁷ Ba	3221	3123	7.3	<0.9	0.5	<26	205	4050
⁵⁵ Mn	2690	2402	5.3	<3.8	<0.3	<118	488	5041
²⁷ Al	37	<220	<0.6	70	1.2	<202	524	<702
⁵⁷ Fe	1040	<1645	2929	165	128	<1445	27793	<1942
⁶³ Cu	19	<52	1.1	3	0.2	339	3634	<76
⁶⁶ Zn	718	393	4.3	<2.4	1.8	291	955	<154
²⁰⁸ Pb	346	132	3.1	7.8	1.1	497	455	393

Table 3: Maximum temperatures obtained by the geothermometer described by Beyssac et al. (2002) on carbonaceous material from black shales layers incorporated in the “Nappe des Gypses” formation.

Locality	Sample	Temperature (°C)	±σ
Ambin stream	Amb.SL	470.0	7.9
Ambin stream	Amb.B.S.1	412.5	7.3
Ambin stream	Amb.B.S.2	378.5	7.0
Ambin stream	Amb.B.S.3	402.1	3.1
Ambin stream	Amb.3.1	416.5	7.4
Ambin stream	Amb.3.2	427.8	9.5
Névache	Ne.1	354.9	3.3
Névache	Ne.C.B.	355.7	3.7
Névache	Ne.B.S.2	353.8	6.5
Névache	Ne.B.S.2	368.6	4.8

4.6. Graphite geothermometer

The maximum temperature associated to the peak of metamorphism (Table 3) was determined by Raman microspectroscopy analyses on carbonaceous material using the technique described by Beyssac et al. (2002). Graphite-rich metamorphic shales were collected in Ambin stream and in Roubion stream near Névache village. This facies was observed as layers embedded into the anhydrite at Ambin stream and as deformational clasts within the anhydrite facies at Névache. Temperatures deduced from the samples collected at Ambin stream range from 379 to 470°C with a mean at 418°C \pm 31°C. Maximum temperatures recorded by Névache samples are around 358°C \pm 7°C. These temperatures give the maximum temperatures reached during the regional metamorphic conditions.

4.7. Stable isotopes geochemistry

4.7.1. S isotopes signature in sulfate, sulfide and elemental sulfur

A total of 47 multiple sulfur isotopes analyses were performed on 3 types of mineral collected in the 6 sampling sites: sulfates (as anhydrite or gypsum), sulfides (as pyrite or chalcopyrite) and elemental sulfur. Table A2 (in Chapitre 1A. Supplementary material) summarizes all multiple S-isotopic measurements. Sulfur isotopes values for sulfates and elemental sulfur samples are homogeneous among all the studied sites (Fig. 9). Anhydrite is enriched in ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}_{\text{anhydrite}} = 15.22\text{‰} \pm 1.66$) when compared to elemental sulfur ($\delta^{34}\text{S}_{\text{S8}} = -15.22\text{‰} \pm 2.03$). Small but resolvable mass independent fractionations have been detected in both anhydrite ($\Delta^{33}\text{S}_{\text{anhydrite}} = 0.03\text{‰} \pm 0.03$ and $\Delta^{36}\text{S}_{\text{anhydrite}} = -0.32\text{‰} \pm 0.66$), and elemental sulfur ($\Delta^{33}\text{S}_{\text{S8}} = 0.02\text{‰} \pm 0.01$ and $\Delta^{36}\text{S}_{\text{S8}} = 0.41\text{‰} \pm 0.70$). Sulfides (without distinction between pyrite and chalcopyrite) display more variable $\delta^{34}\text{S}$ values ranging from -5.44 to 6.84 ‰ with a mean $\delta^{34}\text{S} = 2.10\text{‰}$ and a reproducible zero $\Delta^{33}\text{S}$ values ($0.00\text{‰} \pm 0.03$) together with $\Delta^{36}\text{S}$ values at $0.23\text{‰} \pm 0.67$. No difference in sulfur isotope composition was observed in relation to the petrographic situation of the minerals (native sulfur in fractures or within the schistosity of anhydrite; sulfides disseminated in anhydrite or present in the carbonates-quartz-sulfides veins associated to the micaschists layers).

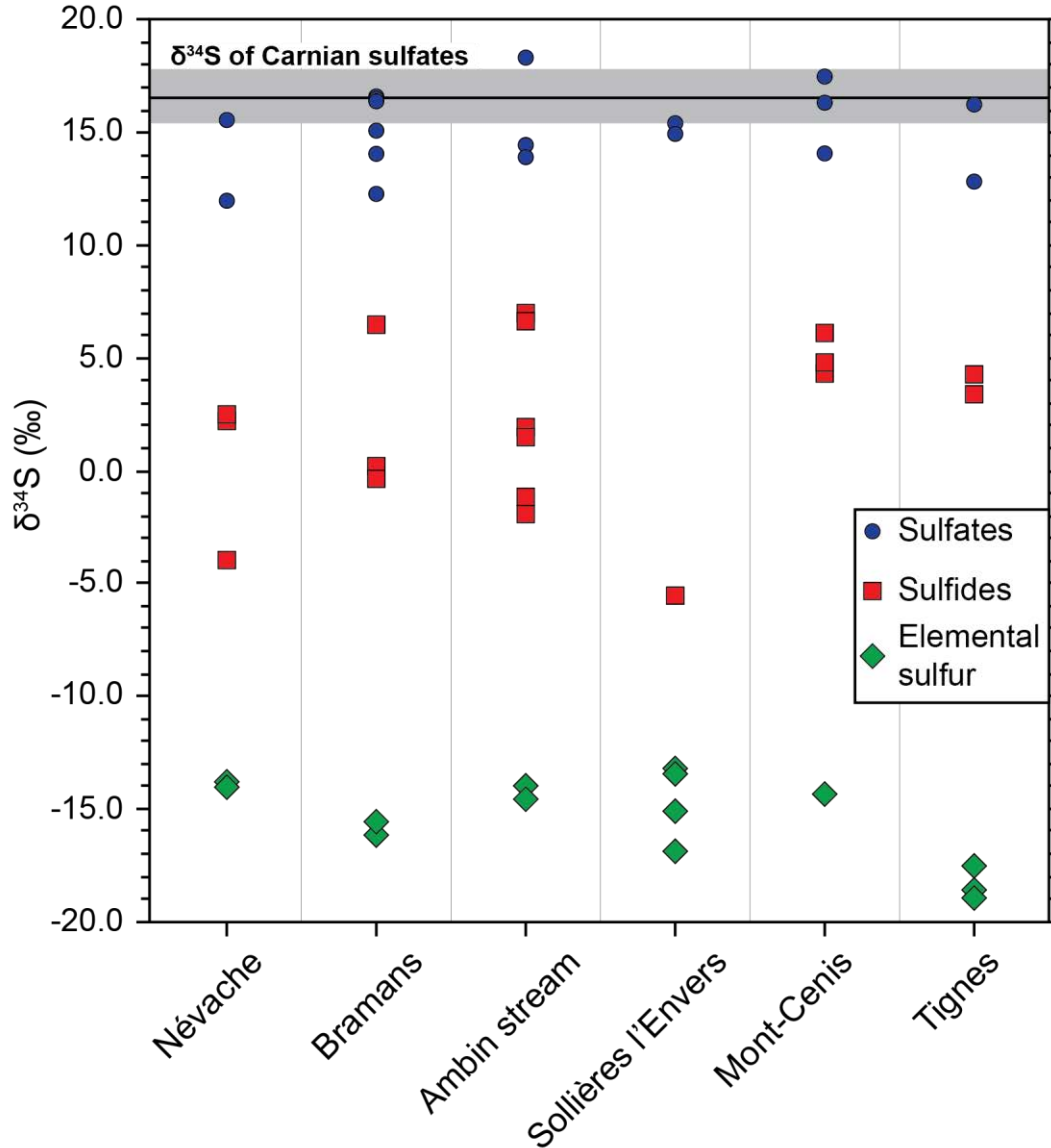


Figure 9: Sulfates, sulfides and elemental sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}\text{S}$) for each studied site. Gray shade shows the typical $\delta^{34}\text{S}$ values of the Carnian (Claypool et al., 1980). Errors are comprised in the size of symbols.

4.7.2. C and O isotopes signatures in dolomite

$\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were analyzed on 55 dolomite samples collected in all of the 6 studied outcrops (Fig. 10). All oxygen and carbon stable isotopes values are summarized in Table A3 (in Chapitre 1A. Supplementary material). The first type of samples corresponds to sedimentary layers of gray dolomite, deformed as "boudins" observed in the massive anhydrite (Fig. 5A). The gray massive dolomites present $\delta^{18}\text{O}$ values around $23.30\text{‰}_{\text{V-SMOW}} \pm 1.25$ and $\delta^{13}\text{C}$ values around $3.36\text{‰}_{\text{PDB}} \pm 0.62$. The stromatolitic gray dolomites present similar $\delta^{18}\text{O}$ values around $25.57\text{‰}_{\text{V-SMOW}} \pm 0.85$ and $\delta^{13}\text{C}$ values around $4.06\text{‰}_{\text{PDB}} \pm 0.10$.

The second type of samples corresponds to well-crystallized white dolomite that is found in two different mineralogical assemblages. The first assemblage corresponds to white dolomite in anhydrite as well as in tension gashes and veins within the gray dolomite “boudins” (Fig. 5C, Fig. 6E). Their isotopic values are the following: $\delta^{18}\text{O} = 18.49\text{‰}_{\text{V-SMOW}} \pm 1.80$ and $\delta^{13}\text{C} = 2.37\text{‰}_{\text{PDB}} \pm 1.00$. The second assemblage corresponds to white dolomite in association with micaschists layers and sulfides (Fig. 6F, H), with $\delta^{18}\text{O} = 19.59\text{‰}_{\text{V-SMOW}} \pm 0.86$ but with negative values of $\delta^{13}\text{C}$ ranging from -5.31 to $-1.90\text{‰}_{\text{PDB}}$ with a mean at $-3.46\text{‰}_{\text{PDB}} \pm 1.34$.

The $\delta^{13}\text{C}$ of the organic content of black shales is around $-26.31\text{‰}_{\text{PDB}}$ with a standard deviation at 0.22.

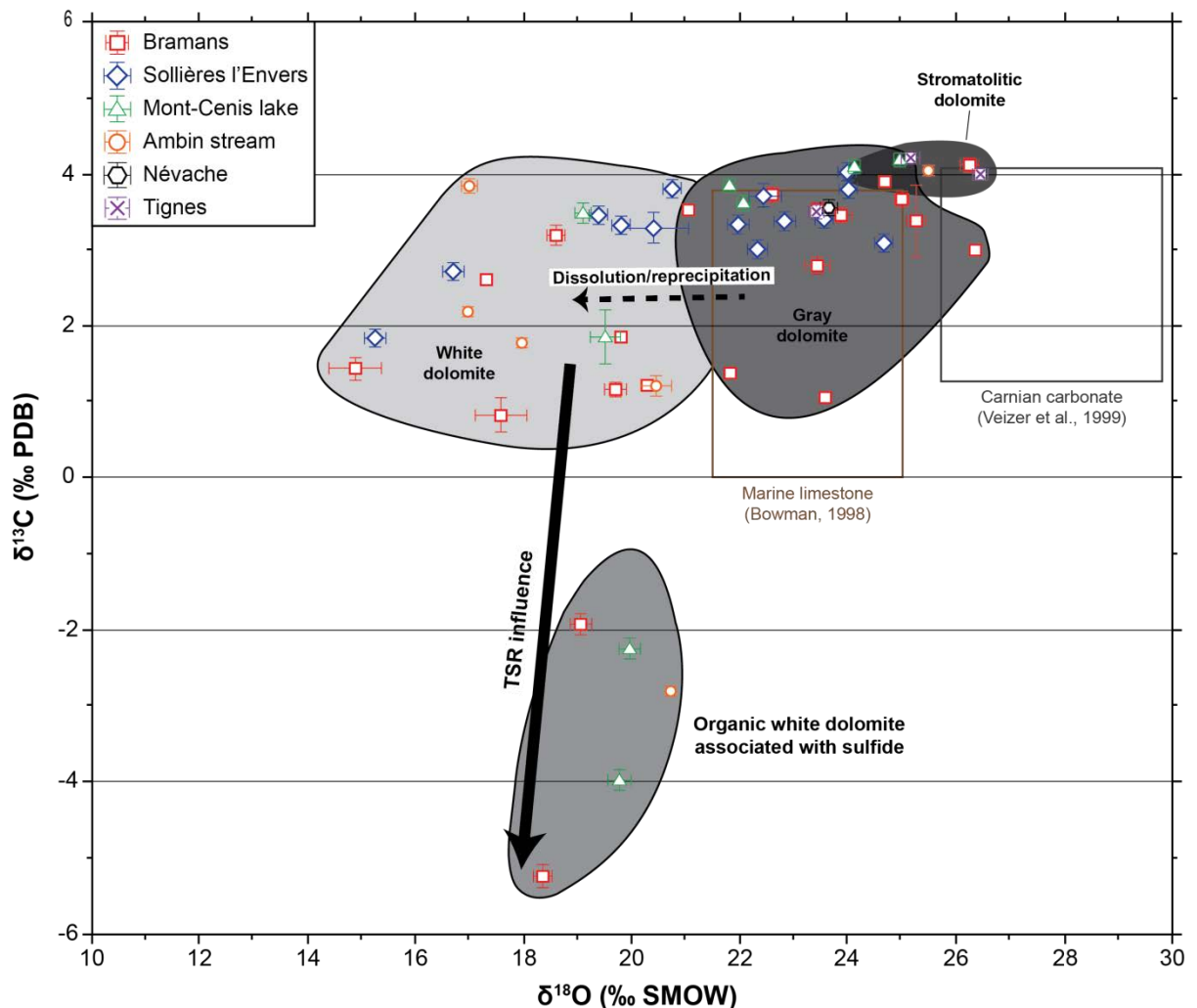


Figure 10: A $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ diagram showing the isotopic compositions of the different types of dolomite found in the Carnian evaporites. The two boxes of the typical marine limestone (Bowman, 1998) and the Carnian carbonate compositions (Veizer et al., 1999) are showed.

4.8. Organic matter characterization

TOC values measured on the gray sedimentary inherited dolomite samples are about 0.059 ± 0.028 wt% (mean of the different analyses). On the contrary, values in the black shales range between 2.1 to 10wt%. Rock-Eval analysis reveals small S1 peaks (the free hydrocarbons in the sample) in all samples, and rarely S2 peaks (corresponding to the remaining hydrocarbons of the sample).

Thermodesorption (see section 3.4.2) applied to dolomitic samples did allow the detection of hydrocarbons. Only pyrolysis GCMS lead to their detection suggesting that organic matter is present as kerogen. Major organic compounds released by the gray stromatolitic dolomites are aromatic and oxygenated hydrocarbons (Fig. 11A). Major aromatic compound in each site are Benzene and C₁-C₃ alkyl -Benzene series, Naphthalene and C₁-C₃ alkyl-Naphthalene series, Phenol and alkyl-Phenols, Benzo-thiophene, Dibenzofuran, Pyrene, Fluoranthene

On the contrary to dolomite, anhydrite thermodesorption analyses lead to detection of hydrocarbons, while subsequent pyrolysis did not. The compounds detected were Benzene and C₁-C₃ alkyl -Benzene series, the Naphthalene and C₁-C₃ alkyl-Naphthalene series, Phenol and alkyl-Phenols, Benzo-thiophene, Dibenzofuran, Pyrene, Fluoranthene (Fig. 11B).

In regards of these results it can be concluded that the compounds detected in gray dolomite upon Py-GCMS and anhydrite upon thermodesorption are very similar. Fluid inclusions containing hydrocarbons are abundant in anhydrite, but have not been observed in the gray dolomite. It may be proposed that all detected hydrocarbons belong to free hydrocarbons trapped in fluid inclusions. They have not been observed in the gray dolomite because of its very fined grained structure. Gray dolomite fluid inclusions may actually need a much higher temperature than those of anhydrite to decrepitate.

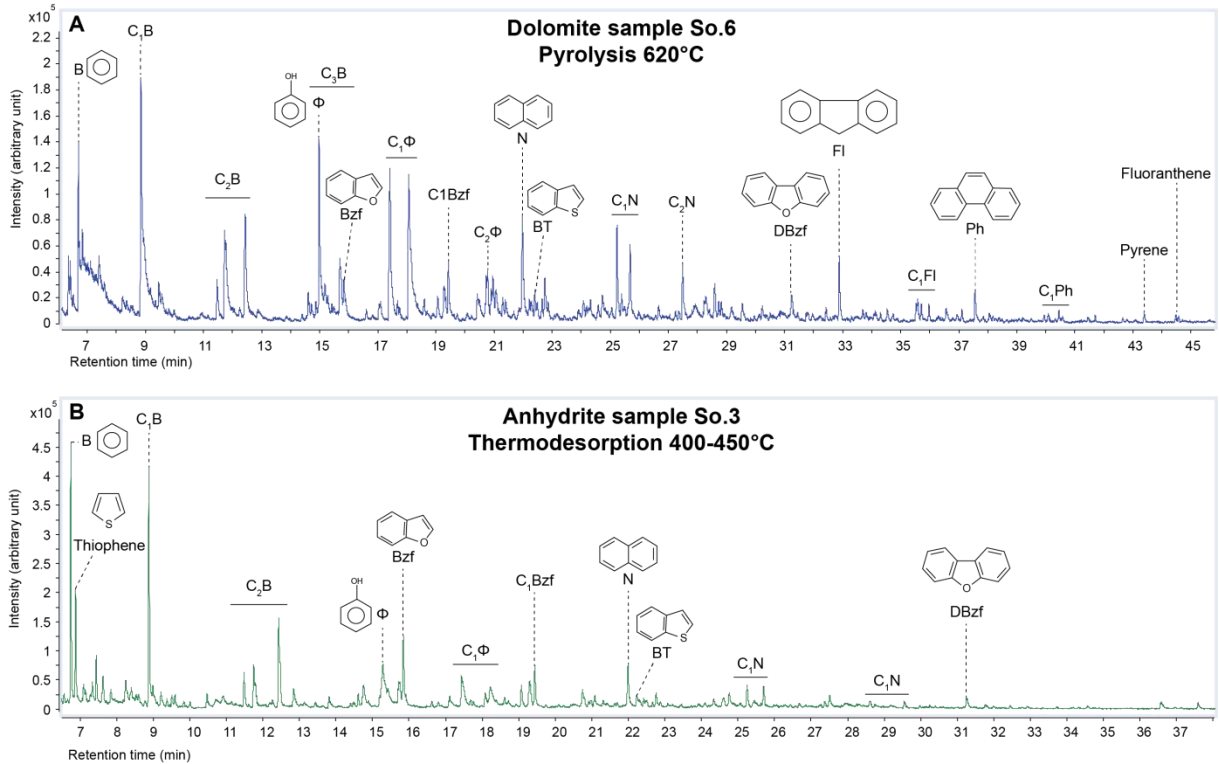


Figure 11: GC FID chromatograms for the products obtained by pyrolysis on dolomite sample (A) and by thermodesorption on anhydrite sample (B).

5. Discussion

5.1. Temperature and pressure conditions recorded by the “Nappe des Gypses”

The graphite geothermometer, the fluid inclusions homogenization temperatures and the stable isotopic fractionations of O and S provide complementary information on the temperature conditions recorded by the “Nappe des Gypses”. Similarly, petrographic analysis on micaschists layers provides the pressure conditions recorded by the formation. Altogether, these measurements allow to constrain the thermal history of this geological formation during the Alps orogeny from the metamorphic peak to the late exhumation stage. The fluid circulation during the prograde stage of burial has probably been erased by the metamorphic peak. Therefore, we have no information on the pressure and temperature conditions related to the burial stage of the “Nappe des Gypses” from 50 Ma (Gerber, 2008; Lanari et al., 2014; Strzeczynski et al., 2012) to the metamorphic peak at 37 Ma (Strzeczynski et al., 2012).

5.1.1. The maximum temperatures record

The Raman geothermometer on graphitic samples allows to determine the maximum temperature of the Névache and Ambin stream sites, and therefore to better constrain the

metamorphic peak of temperature. Temperatures around $358^{\circ}\text{C} \pm 7^{\circ}\text{C}$ have been reached in the southeastern part of the "Nappe des Gypses" formation (Névache), increasing toward the northwest up to $418^{\circ}\text{C} \pm 31^{\circ}\text{C}$ (Ambin stream; Table 4; Fig. 12). This observation is in good agreement with the temperature of 421°C previously determined using Raman geothermometer on carbonaceous material from the "Nappe des Gypses" by Gabalda et al. (2009). It also nicely matches the temperature of 402°C recorded by graphite crystals from the Triassic micaschists and calcschists of the Arc Valley (Gerber, 2008).

Carbon, oxygen and sulfur isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ respectively) in carbonates and sulfur-bearing minerals (sulfides, sulfates and elemental sulfur) are used to determine the fractionation between each mineral ($\Delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{34}\text{S}$) and to calculate their equilibrium temperature (often corresponding to the precipitation of the studied mineral). Under normal conditions, multiphase systems will tend to equilibrate such as each phase will have its own ability to incorporate the heavy isotope instead of the light isotope. This tendency is a direct function of temperature that controls vibrational and rotational energy of the molecules (Bottinga and Javoy, 1973). Knowing the isotope composition of two adjacent mineral phases, one can calculate the equilibrium temperature of the system.

Carbon and oxygen isotope fractionations ($\Delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{18}\text{O}$ respectively) were calculated for the sedimentary gray dolomite and the secondary white dolomite associations on the same samples. For carbonates, thermal fractionation can be measured when the primary gray dolomite is dissolved and when the secondary white dolomite precipitate (Golyshev et al., 1981; Zheng et al., 1999; Horita, 2014). Here, in regards to the low concentration of CO_2 found in the fluid inclusions (see Section 4.4.), we assume that all the dissolved gray dolomite recrystallized as the white. This assumption implies that the white dolomite precipitation temperature corresponds to the temperature of the initial gray dolomite dissolution. Using the equations of oxygen equilibrium fractionations between dolomite and water from Golyshev et al. (1981) and Horita (2014), the highest precipitation temperature of the white dolomite calculated (corresponding to the mean value between both literature sources) at each site is around $432^{\circ}\text{C} \pm 42^{\circ}\text{C}$ (Table 4). No significant carbon fractionation was found in these samples, a result consistent with awaited isotopic fractionation behavior for carbonates at these temperatures (Ohmoto and Rye, 1979; Golyshev et al., 1981).

Table 4: Temperatures determined by i) fluid inclusions homogenization temperatures (T_h), ii) ^{34}S fractionation between sulfates-sulfides ($^{\circ}\text{C } \Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$), iii) ^{34}S fractionation between sulfates-elemental sulfur ($^{\circ}\text{C } \Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$), iv) oxygen isotope fractionation between gray and white dolomite ($^{\circ}\text{C } \Delta^{18}\text{O}$) and v) by graphite geothermometer from Beyssac et al. (2002).

Locality	$^{\circ}\text{C max } T_h$ fluid inclusion	$^{\circ}\text{C } \Delta^{34}\text{S}$ $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$	$^{\circ}\text{C } \Delta^{34}\text{S}$ $\text{SO}_4\text{-S}_8$	$^{\circ}\text{C } \Delta^{18}\text{O}$ gray-white dolomite	$^{\circ}\text{C Graphite}$
<i>Associated event</i>	All retrograde phase	Retrograde D1 and D2	D3	Retrograde D1 and D2	Metamorphic peak
Névache	-	340°C	250°C	-	358°C
Bramans	100 to 340°C	395°C	215°C	235 to 465°C	-
Ambin stream	138 to 319°C	395°C	225°C	270 to 370°C	417°C
Sollières L'Envers	98 to 356°C	-	230°C	280 to 430°C	-
Mont-Cenis Lake	233 to 287°C	-	220°C	390 to 420°C	-
Tignes	-	-	200°C	385 to 475°C	-

In addition, sulfur isotope fractionations ($\Delta^{34}\text{S}$) were determined between sulfates and sulfides from the same locality. To discriminate sulfides precipitated from equilibrium exchange reactions to those precipitated from kinetically controlled reactions, we calculated the mass fractionation exponents between sulfates and sulfides ($^{33}\theta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$; Equation 4; see Ono et al. (2006) for definition). For S isotope equilibrium exchange reactions, the $^{33}\theta$ value is 0.515 (corresponding to the reduced mass of a system of two diatomic molecules; Ono et al., 2006; Farquhar et al., 2007; Dauphas and Schauble, 2016). Here, only three sampling sites (Névache, Bramans and Ambin stream) provided sulfates and sulfides assemblage indicating the occurrence of S isotopes equilibrium exchange reactions. Using the sulfur isotopes fractionations between sulfates and sulfides ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$) from these three latter sampling sites and the equations of sulfur equilibrium fractionations from Ohmoto and Lasaga (1982) and Sakai (1968), their precipitation temperatures were determined to be at $340^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ for Névache, and at $395^{\circ}\text{C} \pm 18^{\circ}\text{C}$ for Bramans and Ambin stream (Fig. 13A, B, C; Table 4). The precipitation process for the others sulfide minerals that display $^{33}\theta$ lower than 0.515 is discussed below (see Section 5.4.2.).

Fluid inclusions homogenization temperatures from Bramans, Ambin stream and Sollières l'Envers, also present maximum temperatures in the similar range (between 319 and 356°C; Table 4). Both, the temperatures deduced from the graphite geothermometer and from the oxygen isotope fractionation between gray and white dolomite correspond to the peak of metamorphism which roughly increases in temperature from the Southwest (Névache) to the Northeast from 358°C to 475°C (Table 4; Fig. 12). The maximum temperatures recorded by

sulfate-sulfides S isotopes fractionation, and fluid inclusions show lower values than those of the metamorphic peak but higher than those of the D2 event (Malusa et al., 2005; Lanari et al., 2012; Strzeczynski et al., 2012). The transition between the D1 and the D2 event corresponds to the shift from the thrusting to the shearing regime. This change of dynamism can trigger the formation of several fractures (and other tectonic fluid traps) in the dolomite “boudins” which induced local variation of pressure and therefore the precipitation of sulfides, carbonates or also quartz and fluorite minerals (Cox et al., 1986). Thus, it is assumed that sulfides and fluid inclusions recorded the D1-D2 transition (transition between a top-to-the north thrusting to a top-to-the east shearing regime).

5.1.2. The temperature records from metamorphic peak to D2-D3 transition

Similarly to what has been observed for peak metamorphism temperatures, the lower temperatures values determined from $\Delta^{18}\text{O}$ between gray and white dolomites and fluid inclusions homogenization temperatures also present a distribution trend in the “Nappe des Gypses” with an increase from Southwest ($\sim 235^\circ\text{C}$) to Northeast ($\sim 385^\circ\text{C}$; Table 4; Fig. 12). These temperatures match well the D2-D3 transition temperatures determined by Ganne et al., 2007, Lanari et al., 2012 and Strzeczynski et al., 2012.

The white dolomites have recorded the evolution of the temperature conditions from the metamorphic peak to the end of the D2 event, meaning that they have continuously precipitated all along this period. However, gray dolomite must first be dissolved before the white dolomite precipitate. This process occurring at the same temperature, only a local variation of pressure (such as a pressure solution creep; Rutter, 1983; Green, 1984) can induce the re-precipitation of the white dolomite. Taking into account this fact together with the $\Delta^{13}\text{C}$ and the $\Delta^{18}\text{O}$ fractionations measurements, we can conclude that white dolomite mainly derives from a pressure controlled dissolution/crystallization process at equilibrium with the sedimentary gray dolomite. The temperatures conditions deduced from $\Delta^{18}\text{O}$ of the gray-white dolomites and $\Delta^{34}\text{S}$ of the sulfates-sulfides minerals, coupled to our petrographic analyses of the carbonates-quartz-sulfides veins demonstrate that all of the constitutive minerals of the veins crystallized syngenetically (Fig. 6H) during the late D1 and D2 event.

Fluid inclusions hosted in authigenic albites from Bramans outcrops present uniform homogenization temperatures at $334 \pm 5^\circ\text{C}$ (Table A1 in Chapitre 1A in the Supplementary material). These values are consistent with the maximum temperatures recorded by stable C

and S isotopes fractionations between the gray and white dolomite and between sulfate and sulfide, respectively. They correspond to the D1-D2 transition (transition between a top-to-the north thrusting to a top-to-the east shearing regime; Malusa et al., 2005; Lanari et al., 2012; Strzeczynski et al., 2012). This very small range of crystallization temperature implies that albites crystallized in a single event. Authigenic albites are described in several worldwide limestone successions (Kastner and Siever, 1979; Spötl et al., 1999; Rais et al., 2008). Two major formation models have been proposed for this mineral: i) the isochemical transformation model that implies that all the components necessary for albite crystallization are supplied by the host rock, or ii) the brine model that involves a hot saline fluid. For instance, Rais et al. (2008) described preferentially authigenic albites formed isochemically with the metals source released by the surrounding clay minerals transformation. On another hand, Spötl et al. (1999) described albite precipitation from a deep saline fluid in carbonates preferentially at high temperature (up to 350°C). Here, authigenic albite observed in gray dolomite is always located in the vicinity of micaschist layers (Fig. A1 in Chapitre 1A in the Supplementary material). The fluid inclusions hosted in albite crystals present similar fluid compositions than the sulfated fluid inclusions from the “Nappe des Gypses” (Table A1; Section 4.4.). Moreover, fluid inclusions in quartz near the micaschists layers (sulfated fluid inclusions) contain significant concentration of Al (up to 524 ppm; Table 2), a chemical element required for albite precipitation. The homogenization temperatures of fluid inclusions hosted in albite are similar to the maximum temperatures values observed throughout the entire formation. For these reasons, it is probable that the boundary between the two aforementioned models is not so clear in the present situation and instead, we propose the authigenic formation of albite in the “Nappe des Gypses” by a mix of the two scenarios. Thus, it is assumed that albite marked the D1-D2 transition.

Fluid inclusions from Mont-Cenis hosted in quartz associated to carbonates-quartz-sulfides veins, present similar homogenization temperatures at $260 \pm 18^\circ\text{C}$. These temperatures are in agreement with the temperature condition of the D2 event (top-to-the east shearing stage; Ganne et al., 2007; Strzeczynski et al., 2012), meaning that these veins are formed during this tectonic stage. Similarly, fluid inclusions from the entire formation show homogenization temperatures ranging from 100°C to 350°C (Table 4). This fairly large range reflects a multistage trapping of fluids from the metamorphic peak down to the 100°C plateau of the D3 event (Malusa et al., 2005).

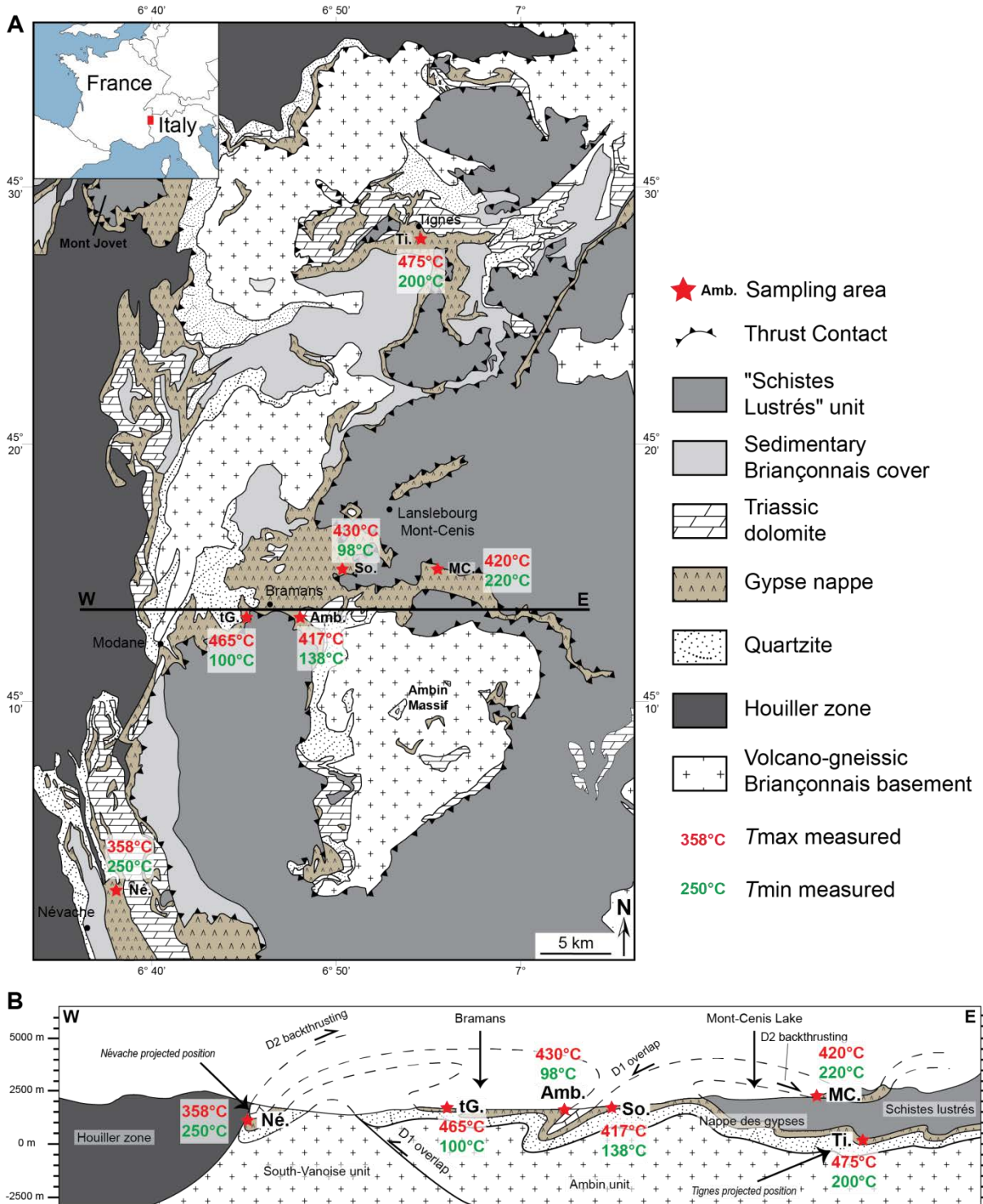


Figure 12: Simplified geological maps (A) and cross-section (B) of the studied area showing the maximum and minimum temperatures determined by the different geothermometer in this study.

5.1.3. The temperature records of the late D3 exhumation event

The mass fractionation exponent between sulfates and elemental sulfur ($^{33/34}\alpha_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$) from each locality was also calculated (similarly to the sulfates-sulfides isotopic system). They lead to values around 0.51494 ± 0.00034 for all studied sites (Fig. 13) that are very close to 0.515 corresponding to the approximation of the deviation from a single step low-temperature equilibrium exchange reactions. For comparison, we calculated the mass fractionation exponents using theoretical fractionation factors between sulfates and elemental sulfur ($^{34}\alpha_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$ and $^{33}\alpha_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$) given by Otake et al. (2008). In the range of temperature of interest (100 to 300°C), this calculation gives exponent equal to 0.51561 ± 0.00005 . The theoretical and the natural values are similar, meaning that the sulfur isotopes composition of sulfates and elemental sulfur is consistent with equilibrium S isotope exchange reaction (Ono et al., 2006; Farquhar et al., 2007) in the entire “Nappe des Gypses” formation. This condition being verified, we can now calculate the elemental sulfur precipitation temperature based on sulfur isotopes equilibrium fractionation between sulfates and elemental sulfur ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$) and the corresponding fractionation equation given by Sakai (1968) at around $223^\circ\text{C} \pm 17^\circ\text{C}$ in each studied site (Fig. 13). Thanks to similar calculations Alonso-Azcarate et al. (2001) obtained the same temperatures for elemental sulfur precipitation in evaporites from Cameros Basin (NE Spain). A temperature around 225°C associated to a pressure of 5 kbar, which corresponds to the lowest pressure conditions recorded by K-mica (see Section 5.1.4. for details), match the phase transition between liquid to solid elemental sulfur (Meyer, 1976). The elemental sulfur, or the observed dissolved polysulfides (S_3^- , S_n^0 , S_n^{2-}) produced by TSR (see below) stayed in the liquid phase during maximum burial and part of the exhumation phase as well. In solution, dissolved elemental sulfur and polysulfides homogenize their isotopic composition in equilibrium with the sulfates. Finally, once the 225°C isotherm was crossed during cooling (i.e. exhumation of the “Nappe des Gypses”) the polysulfides were destabilized and the elemental sulfur recorded its crystallization temperature during the D3 event (westwards tilting; Fabre et al., 1982; Bertrand et al., 1996; Schwartz et al., 2009).

Figure 12 shows that the maximum and minimum temperatures recorded by the nappe des Gypse formation follow a trend with an increase from the Southwestern (Névache) to the Northeastern (Tignes) of the “Nappe des Gypses”. This trend is in agreement with the paleo-subduction setting described by Gabalda et al. (2009). Moreover, the sequential exhumation described by these authors is also observed here. Indeed, geothermometers used here record

the following metamorphic stages: i) first the transition between burial and exhumation phase at the metamorphic peak, ii) second the transition between a top-to-the north thrusting to a top-to-the east shearing regime at the D1-D2 transition, and iii) third an uninterrupted record of temperature evolution from the D1-D2 transition to the elemental sulfur precipitation highlights a continuous exhumation during D2 and D3.

5.1.4. Pressure record in the “Nappe des Gypses”

The peak of pressure is recorded by the core of K-white micas crystals from the micaschists layers. It lies between 10 and 14 kbars in the “Nappe des Gypses” (Fig. 7; Section 4.3.). Maximum pressure determined in each studied site are in agreement with the previous peak of pressure determined in the “Schistes Lustrés” formation (Rolland et al., 2000; Agard et al., 2001; Yamoto et al., 2007) stratigraphically located above the “Nappe des Gypses”. Moreover, these values lie between the estimated pressure of the Briançonnais zone (Lanari et al., 2012; Strzeczynski et al., 2012) and the Ambin basement (Ganne et al., 2007) which corresponds respectively to the top and the base of the Carnian evaporites. Our pressure calculations suggest that the “Nappe des Gypses” belongs to the base of the Briançonnais cover, thus confirming previous assumptions made by Ganne et al. (2007) and Strzeczynski et al. (2012).

In addition, micaschist K-white micas from Bramans and Mont-Cenis outcrops also presented a chemical zoning from core to rim leading to pressure values at 5 ± 2 kbars and 4 ± 1 kbars, respectively (Fig. 7C). These latter pressure values are lower than the maximum pressure recorded by the core of K-white mica and may be related to the end of the D2 tectonic phase as described by Ganne et al. (2006, 2007) and Strzeczynski et al. (2012), and interpreted at Mont-Cenis as a shear zone. This implies that K-white micas continuously recrystallized from the metamorphic peak to the end of the D2 event (top-to-the east shearing). The coupling of these pressures conditions with the homogenization temperatures around 260°C of the fluid inclusions hosted in the carbonates-quartz-sulfides veins from the Mont-Cenis Lake, may thus constrain the P-T conditions of the D2-D3 transition around 4 kbar and 260°C.

5.2. TSR occurrence

The Carnian evaporites present a typical paragenesis of sulfate reduction which can be explained by only two different processes: Bacterial Sulfate Reduction (BSR) or Thermochemical Sulfate Reduction (TSR). In the following sections we present several line of evidences for TSR as the reaction mechanism controlling the sulfur behavior and fate in the “Nappe des Gypses” formation: i) the secondary minerals paragenesis, ii) the temperatures $>100^{\circ}\text{C}$, iii) the nature of the reagents (H_2S initiator and organic matter as reducing agent), iv) the aqueous sulfur speciation, v) the composition of the residual hydrocarbons present in the fluid inclusions, and finally vi) the S, O, C isotopic signature of sulfur-bearing minerals and carbonates.

5.2.1. The secondary minerals paragenesis

Hydrogen sulfide is the main sulfur by-product of TSR, it generally reacts with dissolved base metals (e.g., Fe, Pb, Zn, Cu) to precipitate sulfides minerals (here pyrite and minor chalcopyrite). In addition, elemental sulfur associated to sulfate minerals is also commonly described as by-product of the TSR process (Machel et al., 1995; Yao and Millero, 1996; Machel, 2001). Its accumulation is classically explained either by i) H_2S latte oxidation (Cline and Richards, 1969; Ruckmick et al., 1979; Machel, 2001), ii) sulfate incomplete reduction due to either the limited availability of reducing agent (here hydrocarbons), or the too slow supply of the reactive hydrocarbons (Worden et al., 1997; Alonso-Azcárate et al., 2001; Machel, 2001), or iii) by precipitation during the cooling of a sulfate-sulfur bearing fluid (Worden et al., 1995; Thom and Anderson, 2008).

Here, fluid inclusions of each phase of the “Nappe des Gypses” still contain low concentrations of residual soluble hydrocarbons (see Section 4.8.) and methane (Barré et al., 2017). Therefore, the limited availability of reducing agent cannot be invoked here. In addition, H_2S is stable in the redox conditions of the formation, as demonstrated by its presence together with sulfates and elemental sulfur in fluid inclusions (Table A1 in Chapitre 1A. Supplementary material; see Chapitre 2 for more details). In addition, the oxygen fugacity is equal or lower than the one imposed by $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ equilibrium because of the presence of hydrocarbons and associated sulfate reduction (Barré et al., 2017), therefore H_2S cannot be oxidized.

Elemental sulfur is also generally proposed as an intermediate species in its aqueous form ($S^0_{(aq)}$) during TSR (Worden et al., 1995; Thom and Anderson, 2008). Its solid form tend to disproportionate in aqueous phase at temperature $>150^\circ\text{C}$ (Robinson, 1973). However, $S^0_{(aq)}$ is not observed by *in-situ* Raman spectrometry in fluid inclusions at temperature representative of the entrapment. Instead, it is the trisulfur ion S_3^- and other polymeric sulfur species (S_n^x ; see Chapitre 2 for more details) that form under the representative entrapment temperatures. It has been demonstrated that S_3^- and polymeric sulfur species (S_n^x) play a major role during the TSR process as they drive the electron transfer from S^{6+} to S^{2-} , and that these dissolved S species are stable in a local equilibrium as long as sulfides and sulfates are present in aqueous phase (Truche et al., 2014; Barré et al., 2017). Therefore elemental sulfur may form from the reequilibration and disproportionation between dissolved sulfates, sulfides and polymeric S species (mainly S_3^- and S_n^x) during the exhumation and cooling of the “Nappe des Gypses”.

Here, elemental sulfur is only observed in the anhydrite facies and sulfides are only observed near micaschists layers. Soluble hydrocarbons are found in similar abundance in both, the anhydrite facies and the carbonates-quartz-sulfides veins associated to the micaschists. The only difference between in the fluid chemistry associated to the anhydrite facies or to the micaschists is the significant presence of dissolved metals in fluid inclusions associated to the micaschists. It means that TSR occurs in a similar magnitude over the entire formation and the produced H_2S either reacts and precipitates with soluble metals released by the micaschists layers or remains in the formation. Or no metals are available inducing elemental sulfur formation during cooling by reequilibration between sulfates, sulfides and polymeric sulfur species.

The TSR process also generates CO_2 which generally induce the precipitation of secondary carbonates in association with sulfides as milky white, medium to coarse-crystalline saddle dolomite cement and rarely well crystallized (Machel, 2001). Here, typical white TSR dolomites are always observed in association with sulfides (Fig. 6F, H). Its $\delta^{13}C$ isotopic feature is discussed below.

5.2.2. *Temperatures >100°C*

Almost all micro-organisms cease to metabolize at temperature >80°C implying that the BSR process mainly occurs during the early stages of diagenesis (Machel, 2001). Meanwhile, TSR starts to be kinetically significant at temperature above 100 to 140°C in sedimentary basins (Worden et al., 1995; Machel, 2001). However, this process is also described in geological contexts at higher temperatures (up to 750°C) such as mid-oceanic ridge with contribution to the formation of Volcanic-Massive Sulfides deposits (VMS) and seafloor hydrothermal vent sulfides deposits (Shanks et al., 1981; Ohmoto, 1996; Huston et al., 2001; Shanks, 2001; Tornos, 2006; Ono et al., 2007), in metamorphic ore deposits (Alonso-Azúcarate et al., 2001; Mcgowan et al., 2003; Eglinger et al., 2014) or gemstones formation (Giuliani et al., 2017 and references therein). Here, all the determined temperatures range between 100°C and 475°C (see Section 5.1. for details). Such temperatures prevent any BSR occurrence. Therefore, it is assumed that the observed reduced sulfur species (sulfides and elemental sulfur) result from the TSR process.

5.2.3. *The nature and source of the reagents*

In order to start and sustain the TSR process, two conditions have to be fulfilled: the initial presence of a reduced sulfur species like H₂S and a reducing agent (here hydrocarbons), respectively. Petroleum source-rock may provide these two ingredients and this is why we searched for them in the “Nappe des Gypses” formation.

The black-shale samples show TOC values between 2 and 10%, with obvious high maturity residual kerogen now occurring as graphitic material (see Section 4.6. and 4.8.). This lithology is thus a first candidate for providing hydrocarbons to the system upon burial. Despite the lack of significant results from Rock-Eval, the Py-GCMS analysis of gray dolomite facies allowed detecting hydrocarbons (this was not the case for black-shales). The Py-GCMS profiles are dominated by aromatic hydrocarbons, suggesting the presence of residual high maturity kerogen. The “Nappe des Gypses” formation was deposited in a marine domain submitted to evaporitic conditions during Carnien. This is consistent with the presence of petroleum source-rocks, either as black-shale or as dolomites, which have generated hydrocarbons during burial and metamorphism.

Such source-rock types have been deposited under evaporitic conditions similar to those observed in other sedimentary deposits of Carnian age (Warren, 2006 and references therein).

Upper Triassic (Carnian) age evaporitic depositional conditions are known to potentially host sulfur rich kerogens (Cota and Baric, 1998). Therefore, they may have contained sulfur rich kerogen which has liberated H₂S during burial, a reduced sulfur species allowing the initiation of TSR. This is in agreement with the minor oxygenated and sulfurized aromatics observed in the stromatolitic dolomites. This hypothesis corroborates the existence of a theoretical pool of H₂S from thermal cracking H₂S used in the isotopic two components mixing curve, which served to explained the two sulfides values apart of the mixing zone between sulfates and elemental sulfur from Névache and Bramans sites (Fig. 13A, B; see Section 5.4.2 for details).

5.2.4. The aqueous sulfur speciation

To occur, the TSR process requires the presence of dissolved intermediate sulfur valence species to transfer the eight electrons from sulfate (S⁶⁺) to sulfide (S²⁻) (Cross, 1999; Machel, 2001; Thom and Anderson, 2008; Truche et al., 2009). The nature of these intermediate valence sulfur species remains debated. However, a recent study has evidenced the major role played by the radical ion S₃⁻ in the TSR process (Truche et al., 2014). In the “Nappe des Gypses” formation, the presence of the S₃⁻ ions together with other polymeric sulfur species has been demonstrated by Raman spectrometry performed on quartz-hosted fluid inclusions present in the anhydrite facies at temperature above 100°C (Barré et al., 2017). These intermediate stable sulfur valence species are formed at temperature >100°C when sulfates and sulfides are both present in the aqueous phase. All the fluid inclusions hosted in the anhydrite facies show identical sulfur-rich fluid (SO₄²⁻-H₂S-S₈). Barré et al. (2017) demonstrated that at temperature >100°C, the fluid that circulated in the anhydrite facies contained S₃⁻ and other polymeric sulfur species at significant concentration during the metamorphic history of the “Nappe des Gypses” allowing the TSR occurrence.

5.2.5. The composition of the residual hydrocarbons present in the fluid inclusions

It is well known that sulfate reduction alters the hydrocarbons composition (Goldstein and Aizenshtat, 1994; Manzano et al., 1997; Kelemen et al., 2008; Zhang et al., 2008; Walters et al., 2011). To an increase of the TSR rate corresponds an increase of the concentration of aromatic, organo-sulfur and oxygenated organic compounds (Machel et al., 1995; Manzano et al., 1997; Kelemen et al., 2008; Zhang et al., 2008; Walters et al., 2011). Sulfurized hydrocarbons derived from sulfate reduction contain thiols, aromatic S (e.g., thiophene), and condensed aromatic S (e.g., polynuclear thiophene; Amrani, 2014 and references therein).

Gvirtzman et al. (2015) also described adamantanone, adamantanol, dibenzofuran and methyl phenol as major oxidized intermediate hydrocarbons product during TSR in the Smackover Formation (USA), and Said-Ahmad et al. (2013) observed ketones in their pyrolysis experiments performed under representative conditions of TSR.

The organic sulfurs species observed in the “Nappe des Gypses” are present in lesser proportion than awaited in the black shales and gray dolomite. They were probably thermally destroyed by the metamorphism due to their low stability at high temperature allowing H₂S release (Katritzky et al., 1991-1992-1994; Krein and Aizenshtat, 1995; Amrani, 2014). However, residual oxygenated (phenols, C₁-C₂ phenols and dibenzofuran) and sulfurized (thiophene) components are only found in fluid inclusions, in higher proportions than in the dolomites. In fluid inclusions from the anhydrite facies, the hydrocarbons detected are mainly aromatics, oxygenated aromatic compounds with minor sulfurized compound (as thiophene and benzothiophene). Furthermore Barré et al. (2017) showed by Fourier Transformed Infrared (FTIR) that these soluble hydrocarbons are systematically present in fluid inclusions of all the studied outcrops, thus suggesting that the released hydrocarbons have percolated through the entire “Nappe des Gypses” formation. The only other organic compounds found in the “Nappe des Gypses” are aromatics, probably as kerogen, in the primary stromatolitic dolomite (see Section 4.8.). Thus the more probable explanation is that the oxygenated and sulfurized organic components observed in the fluid inclusions of the Nappe des Gypse anhydrites were produced by TSR.

5.2.6. TSR typical isotopic signature

The white dolomites directly associated to sulfides present the same range of $\Delta^{18}\text{O}$ but show negative $\delta^{13}\text{C}$ values (down to $-5.31\text{‰}_{\text{PDB}}$) whereas the recrystallized white dolomite associated to the gray dolomite present positive $\delta^{13}\text{C}$ values (at $3.36\text{‰}_{\text{PDB}} \pm 0.62$; Fig. 10). The only other carbon source of the Carnian evaporite is hydrocarbons from the stromatolitic gray dolomites and the black shales layers. The hydrocarbons are oxidized into CO₂ during sulfate reduction and CO₂ may be precipitated as carbonates having thus an organic $\delta^{13}\text{C}$ signature (i.e. negative $\delta^{13}\text{C}$ values). Furthermore, the values of the $\delta^{13}\text{C}$ organic matter from the black shales are around $-26.31\text{‰}_{\text{PDB}}$, a much more negative than that of the white dolomites. Therefore, the isotopic composition of the white dolomite associated to sulfides results from mixing between organic carbon and carbon derived from the dissolution of gray dolomites that are present in large excess compared to hydrocarbons. Moreover, petrographic

observations (Fig. 6H) coupled to crystallization temperatures of white dolomite and sulfides determined by isotope fractionations show that sulfides and white dolomite are formed syngenetically (see Section 5.1.1. and 5.1.2.).

The $\delta^{34}\text{S}$ values recorded in sulfates range from 11.97 to 18.39‰ vs CDT. Such a range may be due to the influence of biological processes during early diagenesis of the evaporites as it suggests by Boschetti et al. (2011). However, biological processes also induce an increase of the $\Delta^{33}\text{S}$ values up to 0.2‰ for the reduced sulfur by-product compared to the source (Farquhar et al., 2007; Johnston et al., 2007). Here, all the $\Delta^{33}\text{S}$ values are very homogeneous and lie between 0.09‰ and -0.02‰ (Fig. 13). In addition, all the $\Delta^{33}\text{S}$ values of the reduced sulfur species (sulfides and elemental sulfur) are equal or inferior to the initial sulfates $\Delta^{33}\text{S}$ values (Fig. 13). Therefore, we suggest that the small variation in $\delta^{34}\text{S}$ is not due to biological process. The sulfates isotopic variation simply corresponds to variation of the S isotopic value during gypsum deposit. Such isotopic sulfates deposition variations have been already observed in the Khuff formation of Abu Dhabi (Worden et al., 1997).

5.3. Evidences for TSR in closed system

All the fluid inclusions hosted in the anhydrite facies (noted sulfidic fluid inclusions) show identical salinity and liquid/vapor composition and low concentration of dissolved hydrocarbons. In addition, Grappin et al. (1979) analyzed the Cl/Br, Na/Br and K/Br ratios from fluid inclusions hosted in quartz from the Carnian evaporites of the Arc Valley. They show a mixing between the initial evaporitic brines and the brines from halite dissolved by water derived from the gypsum to anhydrite dehydration reaction.

The sulfated fluid inclusions hosted in the carbonates-quartz-sulfides veins and albite and quartz associated to the micaschists layers display the same salinity, eutectic and homogenization temperatures. However, they are depleted in H_2S and CO_2 , and they contain high amount of dissolved base metals (Fe, Zn, Pb and Cu). They also contain several solids of calcite, thenardite (Na_2SO_4) and/or anhydrite (CaSO_4). The presence of sulfate solids is a marker of the presence of previously high concentration of dissolved sulfates in the fluid inclusions. Yet due to the Raman detection limit of dissolved sulfates (0.002 mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$; Dubessy et al., 1982; Barré et al., 2017) they were not detected. Thenardite precipitates because the major part of the Ca is consumed by calcite and dolomite precipitation. Dissolved metals were probably supplied by the micaschists layers. Such high metals concentrations

are found in geothermal and metamorphic fluids (Yardley, 2005; Smith et al., 2013). This suggest that the fluid associated to micaschist layers has high metal transport capabilities owing to its high salinity, temperature and ideal redox conditions, which correspond to the fluid composition percolating in the anhydrite facies (e.g., neutral to slightly acid conditions, hematite-magnetite oxygen fugacity; see Chapitre 2 for details on the fluid geochemistry).

These observations coupled to the fact that sulfide minerals are only found in the vicinity of the micaschists layers further support the hypothesis of a single fluid circulating within the “Nappe de Gypses” formation. A primary highly saline, sulfate-rich fluid is generated by the mixing of the initial marine brine and water from the gypsum dehydration. This fluid further reacts in closed system with hydrocarbons through TSR and generates reduced sulfur species which either remain in the fluid (sulfidic fluid inclusion) or combine with the released metals from the micaschists layers (sulfated fluid inclusion) and allow the sulfides precipitation (as pyrite and minor chalcopyrite) together with white dolomite and quartz (SiO₂ being released from the micaschists together with metals) as showed by their similar temperature of precipitation (see Section 5.1.). Sulfides precipitation may thus explain the H₂S depletion of the fluid trapped in the vicinity of the micaschist layers. The high metal concentration in the fluid inclusions nearby the micaschists layers is in turn explained by the limited availability of hydrogen sulfide (which abundance is controlled by the limited supply of hydrocarbons for the TSR). The fact that dissolved metals remain near the micaschists is another evidence of the absence of fluid mixing or contamination in the “Nappe des Gypses” formation.

5.4. Age and S-reservoirs mixing recorded by S isotopes fractionations

5.4.1. The Carnian age of the “Nappe des Gypses”

Carbon and oxygen isotopes values of the gray dolomites are in agreement with values of marine carbonates described by Bowman (1998), whereas stromatolitic dolomites present values between marine and Carnian carbonates (Veizer et al., 1999; Fig. 10). In addition, the $\delta^{34}\text{S}$ values obtained on sulfates from all studied sites show values consistent with the seawater sulfates of Carnian age ($\delta^{34}\text{S} = 15.22\text{‰} \pm 1.66$; Fig. 9; Claypool et al., 1981; Rick, 1990; Utrilla et al., 1992). These two stable isotopes analysis are in agreement with the age previously determined from the presence of *Equisetum* fossils (Debelmas et al., 1989a; Fudral et al., 1994).

5.4.2. Sulfides sources determined by multiple S-isotope analyses

Multiple sulfur isotope analyses are generally used to observe Sulfur Mass Independent Fractionations (S-MIF). The main reaction process proposed to produce S-MIF is the SO₂ photolysis (Farquhar et al., 2000a-2001; Farquhar and Wing, 2003; Savarino et al., 2003; Baroni et al., 2007; Philippot et al., 2012; Tostevin et al., 2014). However, few laboratory experimental studies have also proposed that the TSR process can yield significant S-MIF up to +2.1‰ in $\Delta^{33}\text{S}$ (Watanabe et al., 2009), and that ion-radical pair mechanism can generate a magnetic isotope effect to produce S-MIF up to +13.1‰ for $\Delta^{33}\text{S}$ (Oduro et al., 2011). In addition, a natural study on Paleoproterozoic sediments shows anomalous sulfur fractionation up to +1.25‰ for $\Delta^{33}\text{S}$ (Young et al., 2013). These S-MIF were interpreted by the authors as resulting from the TSR process. Recent studies have also proposed that the radical ion S₃⁻ can generate S-MIF (Pokrovski and Dubrovinsky, 2011; Truche et al., 2014; Pokrovski and Dubessy, 2015; Barré et al., 2017) due to its interesting symmetry properties comparable with those of ozone that are known to be at the origin of oxygen-MIF (Gao and Marcus, 2001; Michalski and Bhattacharya, 2009; Thiemens, 2006). However, despite the fact that the “Nappe des Gypses” has been affected by TSR and that S₃⁻ has existed in the fluid during its burial-exhumation history (Barré et al., 2017), no S-MIF are observed in this formation ($\Delta^{33}\text{S}_{\text{anhydrite}} = 0.03\text{‰} \pm 0.03$, $\Delta^{33}\text{S}_{\text{sulfide}} = 0.00\text{‰} \pm 0.03$, $\Delta^{33}\text{S}_{\text{S}_8} = 0.02\text{‰} \pm 0.01$; Table A2). This implies that the TSR process does not systematically produce S-MIF. S-MIF induced by TSR in natural geologic setting remains to be demonstrated.

Nevertheless, multiple S-isotopes analyses also allow to study small mass-dependent fractionations and to determine the associated processes such as BSR, TSR, or mixing of different S sources (Ono et al., 2006, 2007; Farquhar et al., 2007; Peters et al., 2010; Kamyshny et al., 2014; McDermott et al., 2015).

Here, the mass fractionation exponents calculated between sulfates and sulfides ($^{33}\theta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$) reveal that only three samples are controlled by equilibrium exchange reactions. The other samples present $^{33}\theta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$ values with significant deviations compared to 0.515 (up to 0.524). Such values may be due to kinetically controlled S fractionation during the precipitation of sulfide. However, a kinetic mechanism implies deviation of $^{33}\theta$ at the percent level (Ono et al., 2006). In the present study, the deviations are too small to be interpreted by kinetic mechanism and too large to represent equilibrium reaction exchange. Alternatively, a two

component mixing model can be used to interpret the $\Delta^{33}\text{S}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ plots for sulfides which are not in isotopic equilibrium with sulfates (Fig. 13).

Our mixing model considers the sulfate as well as the elemental sulfur reservoirs. A mixing domain for the non-equilibrated sulfides may then be considered in the $\Delta^{33}\text{S}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ diagrams for each site studied (Fig. 13). This mixing occurs between the elemental sulfur (that may also stand for the dissolved polysulfides) and the H_2S , both produced by TSR. In this representation, all the sulfides which are not controlled by equilibrium exchange reactions correspond to a mixing between sulfates and elemental sulfur, except for two sites. Indeed, for Névache and Bramans two sulfides present lower $\Delta^{33}\text{S}$ values than the other localities (Fig. 13A and B). For these two values, an estimated mixing curve suggests another theoretical sulfur reservoir (than elemental sulfur) with low $\delta^{34}\text{S}$ signature around $-30\text{‰}_{\text{vs CDT}}$ (Névache) and $-25\text{‰}_{\text{vs CDT}}$ (Bramans). Such low $\delta^{34}\text{S}$ values are consistent with values found in H_2S organic source from several sour gas field (Werne et al., 2004 and references therein). Therefore, we interpret the low $\delta^{34}\text{S}$ signature as influenced by organic sulfur derived from the thermal maturation of kerogen from stromatolitic dolomites and black-shales as well as secondary cracking of sulfur bearing hydrocarbons. This results in a mixing of organic derived sulfur pool (probably inherited from BSR occurring during sulfurization of kerogen during sedimentation) and H_2S produced by sulfate reduction.

In addition, a recent study predicts theoretical variations of the mass fractionation exponents around 0.00003 for $^{33}\theta$ for equilibrium exchange reactions in aqueous systems (Eldridge et al., 2016). Our study shows that in nature equilibrium slope deviations can reach up to 0.00121 (Fig. 13E) during TSR. The theoretical calculations do not take into account all the intermediate sulfur species involved in the TSR process (in particular S_3^- and the other polymeric sulfur species), and their role on mass-dependent fractionations remains to be investigated.

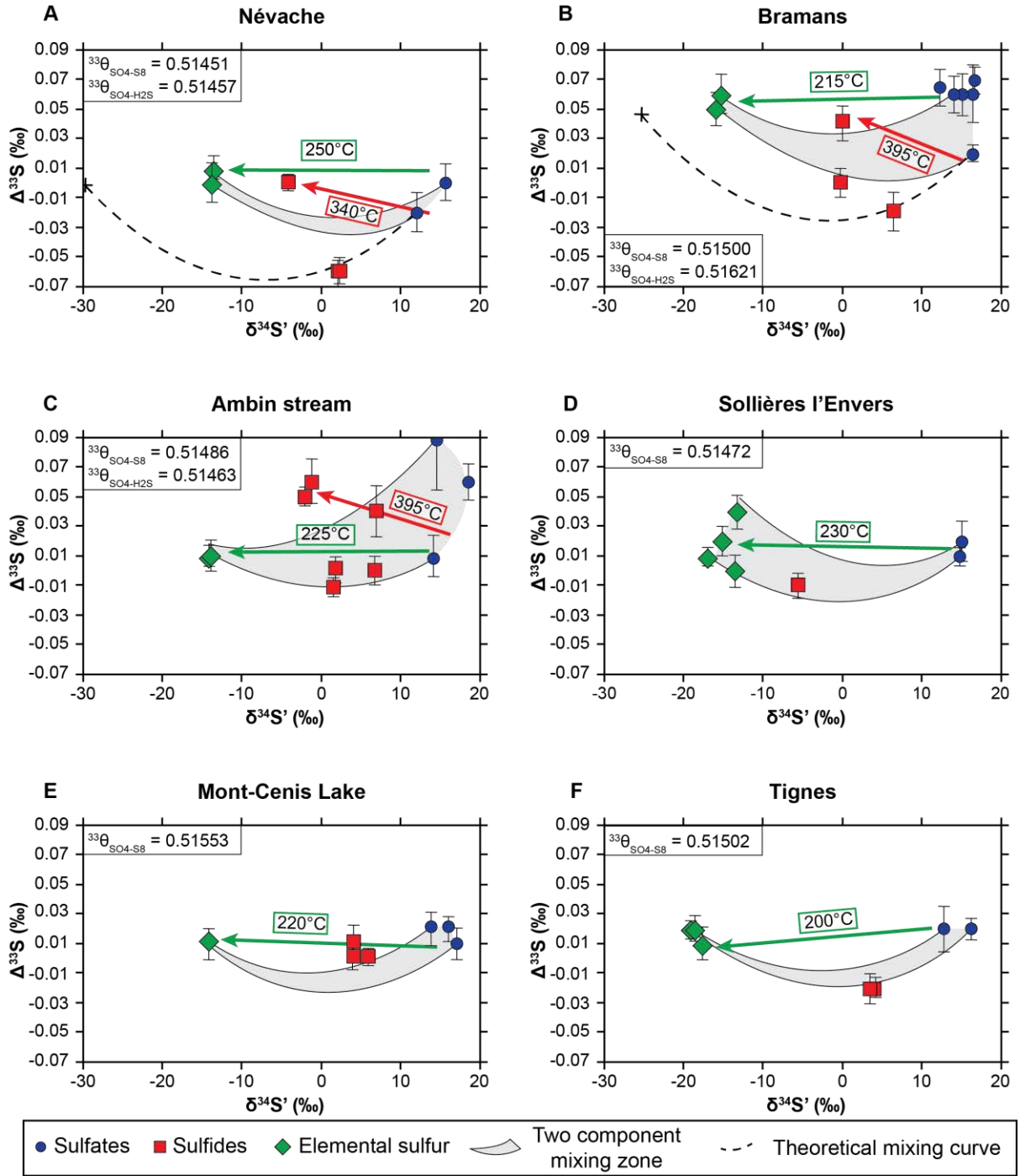


Figure 13: Plots of $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$ for sulfates, sulfides and elemental sulfur from each studied site. Outcrops are plotted from South to North: (A) Névache, (B) Bramans, (C) Ambin stream, (D) Sollières l'Envers, (E) Mont-Cenis Lake and (F) Tignes. In each site the mass fractionation exponent at equilibrium (near 0.515) between sulfates and elemental sulfur ($^{33}\theta_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$) and between sulfates and sulfides ($^{33}\theta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$) are calculated (show in the insert boxes). When $^{33}\theta$ exponent show that the minerals are in equilibrium, temperature based on $\Delta^{33}\text{S}$ and fractionation equations from Ohmoto and Lasaga (1982) and Sakai (1968) is determined for $\text{SO}_4\text{-S}_8$ (green arrow) and $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ (red arrow) equilibriums. Grey shaded area in each site represents the calculated mixing zone between sulfates and elemental sulfur. In (A) and (B) dashed line shows the mixing line between sulfates and a theoretical pool of reduce sulfide (probably organic H_2S produced during thermal cracking). Errors bars represent 1σ for dual-inlet mass-spectrometry measurements. Errors for $\delta^{34}\text{S}$ are comprised within the size of the symbols.

5.5. Relationships between tectonic evolution, metamorphism and TSR of the Carnian evaporites

Though no evidences of the prograde stage (the major part of the D1 event) was recorded in the “Nappe des Gypses”, boudinage and partial dissolution of sedimentary dolomites occurs conjointly with hydrocarbons and organic H₂S generation from source-rocks. Meanwhile, the primary gypsum is progressively dehydrated into anhydrite which produced water (Heard and Rubey, 1966) which is then mixed with the initial marine brine trapped during the evaporite deposition (Grappin et al., 1979). Mixing of the aqueous phase together with hydrocarbons and organic H₂S initiates the TSR process (Fig. 14A).

Since no evidence of these phenomena were found from our samples, we may suggest that all geochemical indices of the prograde phase were erased during peak of metamorphism at ~450°C and 15 kbars. The metamorphic transformations of the sedimentary clay layers lead to micaschist formation and K-white micas crystallization. This process releases silica, fluorine, aluminum and base metals such as Fe and Cu. TSR reaches its maximum rate at this step (Fig. 14B). At the end of peak metamorphism, all the dissolved species liberated from the micaschists or generated by TSR are concentrated in the available porosity of deformation structures (tension gashes, folding and fractures in the dolomite “boudins” and the micaschists layers).

In the late stages of D1 (after the metamorphic peak) temperature and pressure start to decrease. Thus, from the D1-D2 transition (the top-to-the north thrusting regime changes in a top-to-the east shearing regime) to the end of the D2 event (transition between the top-to-the east shearing regime to a westwards tilting), white dolomites and sulfides gradually precipitate (Fig. 14C). Isotopic signatures are acquired by the mixing of different isotope sources, yet the pool present in highest concentration in the brine will act as isotopic buffer. Here the fluid compositions are dominated by the dissolution of the minerals inherited from sedimentation: i) the gray dolomite for the carbonates with $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values around +3‰ and +23‰, respectively, and ii) anhydrite for the sulfur-rich minerals with $\delta^{34}\text{S}$ values around +15‰. It implies the crystallization of white dolomites recording preferentially the isotopic fractionation temperature between the gray and the white dolomite (which isotopic composition is around +2‰ and +18‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$; Fig. 10).

Sulfides record the isotopic signatures of the mixing between the sulfates pool and the elemental sulfur pool generated during the prograde and the metamorphic peak with $\delta^{34}\text{S}$ values between -5‰ and +6‰ (Fig. 13). Meanwhile, the TSR process still goes on and continues to generate CO_2 having a negative $\delta^{13}\text{C}$ signature while sulfides record the temperature dependence of the S isotope fractionation between sulfate and sulfide. When these components are produced in direct association with micaschists layers they immediately precipitate thus limiting the buffering effect of the dominant fluids previously generated. It allows the observation of white dolomite presenting negative $\delta^{13}\text{C}$ values (Fig. 10) together with sulfides in isotopic equilibrium with sulfates (characterized by their θ^{33} near 0.515; Fig. 13).

Finally, at the beginning of the D3 event, all the elemental sulfur crystallizes when temperature crosses its liquid-solid phase transition around 225°C and 8 kbars (Meyer, 1976). With $\delta^{34}\text{S}$ values around -15‰, elemental sulfur thus records the temperature dependence of sulfur isotope fractionation temperature relative to sulfates (Fig. 14D). At this step TSR is stopped or considerably slowed down for two reasons. First no more reducing agent is available: the source-rocks hydrocarbons potential is totally consumed (residual kerogen is at the graphitic stage) and the soluble hydrocarbons found in the fluid inclusions are too stable to be used by TSR (mainly aromatics). Second, the exhumation occurs fast enough to induce a rapid temperature decrease preventing the TSR occurrence in the end of the D3 event.

All of these processes occur in a single aqueous phase in closed system. This may induce a fluid overpressure which can help for the decollement role of the “Nappe des Gypses”. The “lubrication” role of water associated to evaporites was already proposed (Heard and Rubey, 1966; Grappin et al., 1979; Vearncombe, 1982) and this study supports this hypothesis.

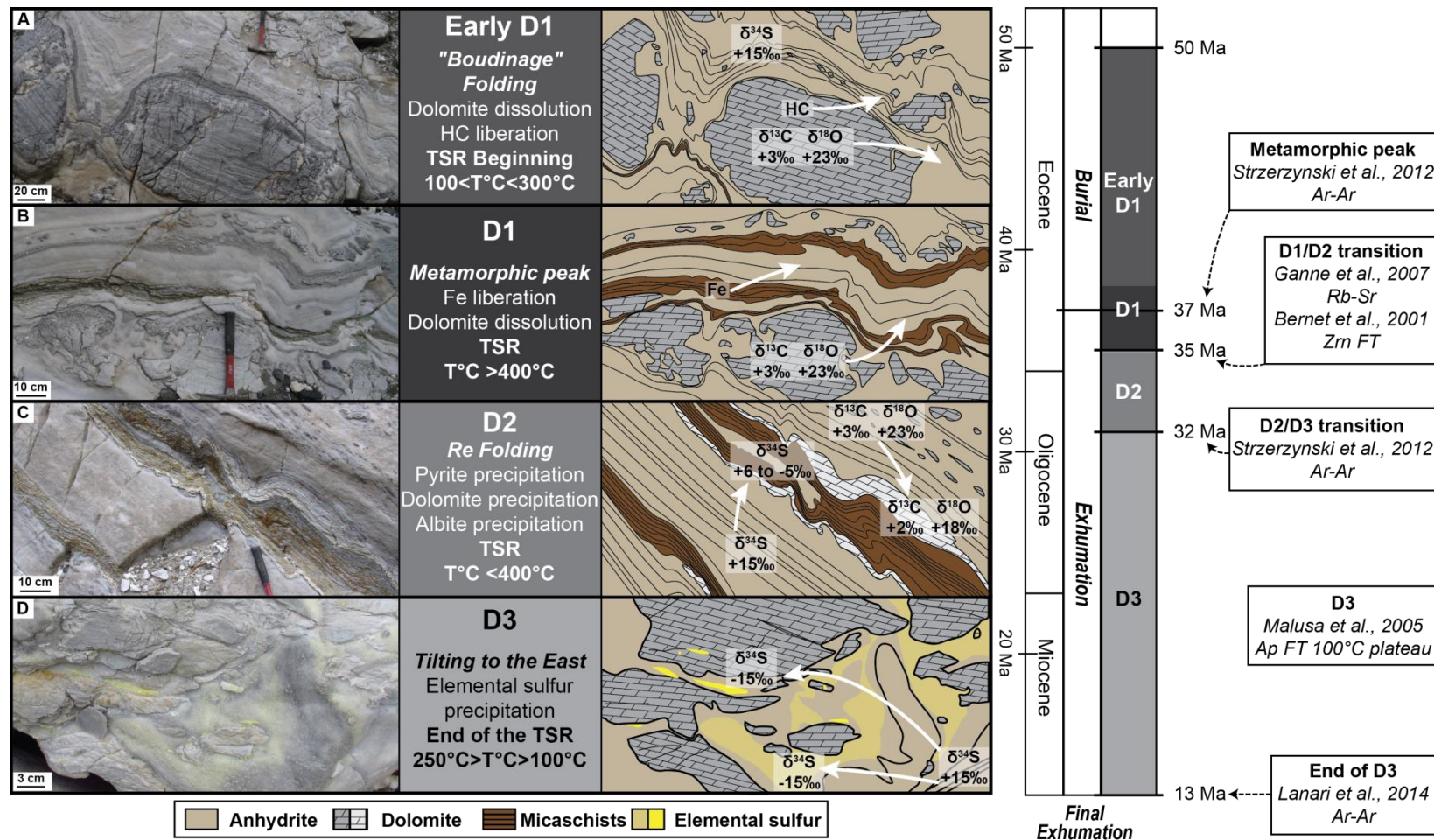


Figure 24: Schematic representation of the metamorphic steps associated to the paragenesis and geochemical evolution during time. (A) Burial history of the early D1 event inducing deformation and beginning of carbonates dissolution, hydrocarbons (HC) liberation and TSR beginning. (B) Metamorphic peak at the end of D1 event. It induces base metals (mostly Fe) liberation from micaschists layers and carbonates dissolution and reprecipitation by pressure solution creep. TSR reaches its maximum rate. (C) The D2 event marks the beginning of the exhumation and induces deformation and thrusting coupled to pressure and temperature decrease. TSR still occurs as well as sulfides and white dolomite continuously precipitate. (D) The D3 event marks the end of the exhumation associated to eastward tilting. With the sudden drop of temperature below 200°C, TSR stops, the last white dolomites precipitate and all the elemental sulfur crystallize.

5.6. Geological implications

Classical petrographic and geochemical techniques are often used on natural contexts to trace the TSR signatures (Worden et al., 1996 – 2000; Manzano et al., 1997; Yang et al., 2001; Jiang et al., 2014). Sulfur stable isotope analysis is used in particular to determine the sulfur source. However, this usual technique cannot show if the TSR by-product is in the isotopic equilibrium with the initial sulfate. This implied that the isotopic equilibrium is attained to calculate the crystallization temperature based on $\Delta^{34}\text{S}$ fractionation. The use of multiple-sulfur isotopes measurements is required for the sake of the exercise. Here, equilibrium sulfur isotopes fractionations between sulfates and each sulfide sample were calculated in every studied site. Only three samples showed consistent temperatures (the three samples in isotopic equilibrium, see Section 5.1.1.). All the other samples present temperatures higher than the metamorphic peak of temperature, and therefore inconsistent values. This exercise confirms that multiple isotopic analyses on natural contexts are essential to understand the real sulfur behavior in a geological formation. To our knowledge it is the first multiple sulfur isotope analysis in none biological derived Phanerozoic sediments.

This study opens up new perspectives on the understanding of the TSR-related metamorphosed ore where the sulfur behavior is less known (McGowan et al., 2003; Mandeville, 2010; Eglinger et al., 2014) and gems deposits genesis (Faryad, 2002; Giuliani et al., 2003; Garnier et al., 2008; Feneyrol et al., 2013; Giuliani et al., 2017). Indeed, numerous metamorphic contexts invoked meta-evaporites as source of sulfur-rich fluid circulation required for metal transport and deposition in ore and gemstones deposits. Moreover, the TSR process is often proposed to explain the reduced sulfur species present in all of these contexts. In the Zambian Copperbelt the coupling of classical $\delta^{34}\text{S}$ (McGowan et al., 2003) and fluid inclusions studies (Eglinger et al., 2014) support the fact that the TSR process has triggered the sulfides precipitation. More recent evaporites formations have undergone TSR under similar metamorphic conditions than the “Nappe des Gypses” with elemental sulfur crystallization (Grishina et al., 1992; Alonso-Azcárate et al., 2006).

Some gemstone formations also involved meta-evaporites and TSR such as Colombian emeralds deposits (Ottaway et al., 1994; Giuliani et al., 1995 – 2000; Cheilletz and Giuliani, 1996; Banks et al., 2000), marble-related rubies (Giuliani et al., 2003 – 2015; Garnier et al., 2008), tsavorite deposits (Feneyrol et al., 2013) or lapis-lazuli (Hogarth and Griffin, 1978; Faryad, 2002). In all of these contexts, fluids react in quasi-closed system and present similar

metamorphic conditions than those observed in the “Nappe des Gypses” (Giuliani et al., 2017).

In addition, lapis-lazuli owes its blue color to the incorporation of the trisulfur S_3^- in the sodalite cage structure with the increase of temperature (Reinen and Lindner, 1999; Gobeltz-Hauteceur et al., 2002; Ostroumov et al., 2002; Tauson et al., 2012). The trisulfur played a crucial role as intermediate sulfur species in the TSR (Truche et al., 2014) and is stable under the metamorphic conditions undergo by lapis-lazuli during its formation (Pokrovski and Dubessy, 2015; Barré et al., 2017). However, the sulfur behavior and its role in the gems formation remain unclear.

6. Conclusions and perspectives

The coupling of both the geochemical and the geodynamic history of the Carnian evaporites allowed a consistent conciliation of tectonic, thermal, petrographic and geochemical datasets to identify that the TSR process is the reaction controlling the behavior and fate of sulfur in the "Nappe des Gypses" during Alpine orogeny. This study thus represents a very complete documentation for the TSR reactions in the geological environment and corroborates the reaction pathway of the TSR involving particular sulfur speciation (Truche et al., 2014; Barré et al., 2017). The classical petrographic approach associated with a detailed study of fluid inclusions, stable isotopes (S, C, O) and organic matter allowed to determine the main reagents in the studied formation. These different approaches demonstrate that only a single fluid has circulated throughout the formation, suggesting that the "Nappe des Gypses" reacted in a closed system.

This study opens up new perspectives on the understanding of the TSR-related metamorphic ore, in particular gems deposits genesis. The coupling of the classical analytic techniques to multiple isotopic analyses in these metamorphic contexts could resolve the sulfur behavior and its role in the formation of gems in meta-evaporites-related geologic settings.

Chapitre 1A. Supplementary material

Table A1: Microthermometric and Raman spectroscopic results on 56 fluid inclusions from the “Nappe des Gypses” formation. Nd = not determined; T_h = Homogenization temperature; T_e = eutectic temperature; $T_{m_{ice}}$ = ice melting temperature.

Samples	GPS localisation	Locality	Host mineral	T_h (°C)	T_e (°C)	$T_{m_{ice}}$ (°C)	Microthermo.			Vapor/liquid volume ratio at 25°C	Fluid inclusion type	Fluid inclusion composition at 25°C
							total salinity (wt% eq. NaCl)	wt% NaCl	wt% CaCl ₂			
MC.5.1 t3	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-68.8	-28.1	28.0	13.1	14.8	3%	Sulfated	nd
MC.5.1 t4	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-73.0	-35.7	-	-	-	8%	Sulfated	nd
MC.5.1 t5	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	256.4	-75.7	-36.6	44.6	32.4	12.2	5%	Sulfated	nd
MC.5.2 t1	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-68.4	-	-	-	-	9%	Sulfated	nd
MC.5.2 t2	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-66.1	-36.1	-	-	-	3%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite
MC.5.2 t3	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-64.4	-	-	-	-	9%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite; Sulfate solid
MC.5.2 t4	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-67.8	-21.9	-	-	-	10%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂
MC.5.2 t5	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-66.4	-38.3	-	-	-	3%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite
MC.5.3 t1	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	>230	-65.4	-34.1	37.3	21.5	15.8	4%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite; Calcite
MC.5.3 t2	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	>250	-70.4	-29.8	-	-	-	4%	Sulfated	N ₂ ; Halite; Hematite
MC.5.3-1 t1	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	263.2	-69.4	-36.9	46.2	34.9	11.2	4%	Sulfated	Halite; Calcite; Thenardite
MC.5.3-1 t2	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	262.3	-69.8	-34.6	44.7	33.5	11.3	9%	Sulfated	N ₂ ; Halite
MC.5.3-1 t3	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-68.5	-35.6	-	-	-	10%	Sulfated	Halite; Calcite

MC.5.3-1 t4	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	233.6	-	-	-	-	-	8%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Thenardite
MC.5.3-2 t1	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	276.4	-67.2	-34.4	29.8	8.9	20.9	8%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite
MC.5.3-2 t2	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	286.9	-67.0	-37.5	40.6	25.1	15.5	5%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite
MC.5.3-2 t3	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-66.9	-31.4	28.9	10.4	18.5	-	Sulfated	nd
MC.5.3-3 t1	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	260.6	-48.6	-24.7	-	-	-	6%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite
MC.5.3-3 t2	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-57.4	-25.0	-	-	-	7%	Sulfated	nd
MC.5.3-4 t1	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-	-	-	-	-	10%	Sulfated	CO ₂ ; Halite
MC.5.3-4 t2	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-	-	-	-	-	8%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite
MC.5.3-4 t3	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	276.4	-	-	-	-	-	10%	Sulfated	nd
MC.5.3-4 t4	45°14'56"N 6°55'02"E	Mont-Cenis	Quartz	-	-	-	-	-	-	-	Sulfated	CO ₂ ; Thenardite
Am. 1 q1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	293.1	-52.0	-29.4	28.2	11.7	16.5	4%	Sulfated	Thenardite; CO ₂ ; halite; N ₂
Am. 1 q2	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	244.3	-58.2	-28.0	33.7	21.5	12.1	6%	Sulfated	Thenardite; CO ₂ ; halite; N ₂
Am. 1 q3	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	293.1	-	-	-	-	-	-	Sulfated	CO ₂ ; halite
Am. 1 t1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	204.5	-	-	-	-	-	7%	Sulfated	nd
Am. 1 A1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	203.4	-	-	-	-	-	-	Sulfated	nd
Am. 2 p1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	-	-	-	-	-	-	-	Sulfated	Dissolved salts
Am. 2 t1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	-	-52.0	-26.4	27.4	15.1	12.3	9%	Sulfated	nd

Am. 2 t2	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	319.1	-56.4	-26.9	27.6	14.5	13.1	4%	Sulfated	nd
Am. 2 t3	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	144.5	-52.6	-22.2	-	-	-	3%	Sulfated	nd
Am. 2 t4	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	221.9	-56.4	-25.8	41.9	35.3	6.5	-	Sulfated	Halite; Calcite
Am. 2 t5	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	-	-57.5	-25.9	27.4	16.	11.4	-	Sulfated	Halite; Calcite
Am. 2 t6	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	221.6	-57.5	-25.5	42.1	36.	6.1	-	Sulfated	Halite; Calcite
Am. 2 t7	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	Quartz	-	-55.1	-27.1	27.7	14.3	13.3	-	Sulfated	Dissolved salts
Am. 3.1 t1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	>300,0	-	-	-	-	-	-	Sulfated	H ₂ O; salts
Am. 3.1 t2	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	>300,0	-	-	-	-	-	-	Sulfated	H ₂ O; salts
Am. 3 t1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	138.2	-	-	-	-	-	4%	Sulfated	CO ₂ ; Halite
Amb. 3 t3	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	-	-	-	-	-	-	-	Sulfated	Thenardite; Anhydrite; CO ₂ ; Halite
Amb. 3 t4	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	-	-	-	-	-	-	-	Sulfated	Thenardite; CO ₂ ; Halite
Am. 3 A1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	153.3	-	-	-	-	-	10%	Sulfated	nd
Am. 3 A2	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	-	-	-	-	-	-	-	Sulfated	CO ₂ ; Halite
Am. 11 t1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	179.4	-65.2	-21.7	26.3	24.8	1.6	4%	Sulfated	CO ₂ ; Halite
Am. 11 t2	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	297.8	-	-	-	-	-	5%	Sulfated	Thenardite; CO ₂ ; Halite
Am. 11 t3	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	156.6	-	-	-	-	-	5%	Sulfated	CO ₂ ; Halite

Am. 11 t4	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	144.2	-	-	-	-	-	9%	Sulfated	CO ₂ ; Halite
Am. 1.1 A1	45°13'21"N 6°48'5"E	Ambin stream	quartz	-	-	-	-	-	-	5%	Sulfated	CO ₂
tG.15.3 t1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Albite	340.3	-	-	-	-	-	6%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂ ; Halite
tG.15.3 A1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Albite	329.6	-	-	-	-	-	-	Sulfated	CO ₂ ; Halite
tG.15.3 A2	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Albite	330.2	-	-	-	-	-	11%	Sulfated	CO ₂ ; Halite
tG.15.1 t1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Albite	336.8	-49.5	-23.7	38.7	34.2	4.5	4%	Sulfated	CO ₂
tG.15.1 t2	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Albite	-	-	-23.7	26.7	19.7	7.	7%	Sulfated	nd
tG.15.1 t3	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Albite	-	-47.5	-23.2	26.6	21.0	5.6	8%	Sulfated	CO ₂
tG.15.1 t4	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Albite	-	-	-23.4	-	-	-	8%	Sulfated	nd
tG.16 t1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Quartz	124.3	-52.3	-22.5	43.0	41.0	2.1	10%	Sulfated	N ₂ ; Halite
tG.16 t2	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Quartz	152.3	-52.5	-22.4	26.0	22.3	3.7	7%	Sulfated	CO ₂ ; N ₂
tG.16 t3	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Quartz	147.7	-51.7	-25.5	27.3	16.6	10.7	7%	Sulfated	Thenardite
tG.16 t4	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	Quartz	148.2	-58.5	-28.4	47.3	40.7	6.5	8%	Sulfated	CO ₂ ; Magnetite ?
So.6 A1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	168.2	-65.9	-25.5	59.9	58.9	1.0	5%	Sulfidic	nd
So.6 A2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-53.4	-26.6	-	-	-	4%	Sulfidic	nd
So.6.1 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-57.5	-25.5	31.3	21.8	9.5	20%	Sulfidic	B(OH) ₃ ; CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S
So.6.1 t2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-	-	-	-	-	-	Sulfidic	B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S

So.6.1 t3	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-	-	-	-	-	-	Sulfidic	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S
So.6.1 A1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	144.0	-74.3	-25.5	26.5	15.7	10.9	-	Sulfidic	nd
So.6.2 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	194.4	-65.7	-25.3	27.2	16.9	10.3	4%	Sulfidic	B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S
So.6.2 t2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	187.9	-66.6	-25.5	27.0	16.3	10.7	4%	Sulfidic	B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S
So.6.2 t3	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-	-	-	-	-	-	Sulfidic	nd
So.6.3 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	207.2	-71.5	-25.6	31.0	21.2	9.8	7%	Sulfidic	B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S
So.6.3 t2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-65.4	-25.7	27.3	16.3	11.0	10%	Sulfidic	B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S
So.6.4 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-64.7	-26.1	27.4	15.7	11.7	6%	Sulfidic	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S
So.6.4 t2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-64.7	-26.1	27.4	15.7	11.7	13%	Sulfidic	B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S
So.6.4 t3	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières	Fluorite	-	-64.7	-26.0	27.4	15.8	11.6	4%	Sulfidic	nd

Table A2: Multiple sulfur isotopes compositions (in ‰) on sulfur-bearing minerals from each studied site.

Sample	Mineral	$\delta^{33}\text{S-CDT}$	$\pm \sigma$ 33	$\delta^{34}\text{S-CDT}$	$\pm \sigma$ 34	$\delta^{36}\text{S-CDT}$	$\pm \sigma$ 36	$\Delta^{33}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}$
Névache									
Né.1.1	Anhydrite	6.13	0.013	11.97	0.006	22.93	0.068	-0.02	0.07
Né.1.2	Anhydrite	8.02	0.012	15.64	0.007	30.26	0.030	0.00	0.34
Né.2	Pyrite	-2.06	0.005	-3.99	0.006	-6.26	0.116	0.00	1.31
Né.3.1	Pyrite	1.15	0.008	2.34	0.006	4.52	0.092	-0.06	0.06
Né.3.2	Pyrite	1.15	0.010	2.36	0.005	4.56	0.083	-0.06	0.08
Né.S8.1	Elemental sulfur	-7.09	0.013	-13.71	0.008	-24.82	0.255	0.00	1.06
Né.S8.2	Elemental sulfur	-6.97	0.008	-13.51	0.006	-25.29	0.070	0.01	0.22
Bramans									
tG.1.1	Anhydrite	8.49	0.019	16.43	0.035	30.5	0.115	0.06	-0.95
tG.1.2	Anhydrite	7.80	0.014	15.08	0.011	27.74	0.091	0.06	-1.11
tG.11	Anhydrite	7.29	0.012	14.07	0.012	25.88	0.075	0.06	-1.04
tG.16.1	Gypsum	8.52	0.006	16.57	0.012	31.6	0.162	0.02	-0.11
tG.12.1	Pyrite	-0.15	0.009	-0.30	0.002	-0.41	0.128	0.00	0.16
tG.12.2	Pyrite	0.08	0.012	0.08	0.004	1.59	0.38	0.04	1.45
tG.16.S2	Chalcopyrite	3.31	0.013	6.47	0.006	12.57	0.132	-0.02	0.23
tG.S0.1	Elemental sulfur	-8.22	0.011	-16.00	0.009	-31.03	0.111	0.05	-0.85
tG.S0.2	Elemental sulfur	-7.83	0.013	-15.26	0.004	-29.74	0.030	0.06	-0.95
Ambin stream									
Amb.4.SO.1	Anhydrite	7.54	0.036	14.52	0.041	26.70	0.178	0.09	-1.07
Amb.4.SO.2	Anhydrite	9.49	0.012	18.39	0.011	34.19	0.064	0.06	-1.04
Amb.1	Gypsum	7.19	0.014	13.99	0.004	26.63	0.084	0.01	-0.11
Amb.2.1	Pyrite	3.56	0.017	6.84	0.017	12.12	0.105	0.04	-0.92
Amb.2.2	Pyrite	3.48	0.009	6.77	0.002	13.17	0.089	0.00	0.28
Amb.4.S2.1	Pyrite	-0.91	0.006	-1.88	0.006	-4.53	0.092	0.05	-0.97
Amb.4.S2.2	Pyrite	-0.55	0.015	-1.18	0.022	-3.10	0.098	0.06	-0.86
Amb.B.S.1	Pyrite	0.91	0.009	1.77	0.006	4.18	0.358	0.00	0.82
Amb.B.S.2	Pyrite	0.82	0.005	1.62	0.003	3.23	0.066	-0.01	0.15
Amb.3.1	Elemental sulfur	-7.40	0.007	-14.34	0.007	-26.03	0.324	0.01	1.03
Amb.3.2	Elemental sulfur	-7.10	0.010	-13.77	0.005	-25.82	0.133	0.01	0.18
Sollières-l'Envers									
So.D.1.SO	Anhydrite	7.95	0.014	15.47	0.006	29.71	0.090	0.02	0.12
α So.3	Anhydrite	7.66	0.006	14.91	0.008	28.70	0.217	0.01	0.18
α So.2.2	Pyrite	-2.82	0.008	-5.44	0.011	-9.49	0.273	-0.01	0.82
So.S0	Elemental sulfur	-6.62	0.011	-12.90	0.014	-25.43	0.124	0.04	-1.06
α So.2.3	Elemental sulfur	-6.80	0.011	-13.17	0.003	-24.24	0.191	0.00	0.63
So.4	Elemental sulfur	-7.68	0.010	-14.90	0.002	-27.42	0.204	0.02	0.71
So.D.1.S8	Elemental sulfur	-8.64	0.006	-16.72	0.005	-30.82	0.217	0.01	0.71
Mont-Cenis Lake									
MC.2	Anhydrite	8.33	0.008	16.20	0.008	30.71	0.122	0.02	-0.30
MC.4.SO.1	Anhydrite	7.21	0.011	14.00	0.004	26.74	0.111	0.02	-0.03
MC.4.SO.2	Anhydrite	8.88	0.011	17.28	0.005	32.76	0.074	0.01	-0.33
MC.3.1.1	Pyrite	3.10	0.005	6.04	0.006	11.68	0.076	0.00	0.17
MC.3.1.2	Chalcopyrite	2.29	0.007	4.45	0.004	8.47	0.111	0.00	0.00
MC.3.1.3	Chalcopyrite	2.24	0.012	4.34	0.005	8.79	0.192	0.01	0.53
MC.4.S8	Elemental sulfur	-7.36	0.010	-14.25	0.004	-25.95	0.220	0.01	0.96
Tignes									
Ti.1.SO	Anhydrite	8.36	0.007	16.27	0.006	32.40	0.093	0.02	1.26
Ti.2.SO	Anhydrite	6.56	0.015	12.74	0.006	24.52	0.052	0.02	0.17
Ti.3.1	Pyrite	2.06	0.007	4.03	0.010	8.31	0.171	-0.02	0.64
Ti.3.2	Pyrite	1.77	0.010	3.48	0.008	6.87	0.081	-0.02	0.25
Ti.1.S8.1	Elemental sulfur	-9.52	0.009	-18.43	0.006	-33.71	0.230	0.02	1.01
Ti.1.S8.2	Elemental sulfur	-9.72	0.005	-18.82	0.004	-34.69	0.175	0.02	0.77
Ti.2.S8	Elemental sulfur	-8.98	0.011	-17.39	0.005	-32.79	0.123	0.01	-0.01

Table A3: Carbon and oxygen isotopic compositions of dolomites samples from each studied site.

Samples	Mineral	Locality	$\delta^{18}\text{O}$		$\delta^{13}\text{C}$	
			(‰ V-SMOW)	$\pm \sigma$	(‰ V-PDB)	$\pm \sigma$
So.1.1	White dolomite	Sollières l'Envers	19.38	0.03	3.43	0.03
			19.38	0.04	3.46	0.02
So.1.2	Gray dolomite	Sollières l'Envers	22.06	0.03	3.32	0.01
			21.90	0.03	3.31	0.02
So.2	Gray dolomite	Sollières l'Envers	23.55	0.01	3.40	0.01
So.3.1	White dolomite	Sollières l'Envers	19.80	0.03	3.30	0.02
			19.81	0.03	3.31	0.02
So.3.2	Gray dolomite	Sollières l'Envers	22.87	0.02	3.36	0.03
			22.77	0.04	3.40	0.02
So.4.1	White dolomite	Sollières l'Envers	19.77	0.04	3.50	0.02
			21.08	0.05	3.07	0.02
So.4.2	Gray dolomite	Sollières l'Envers	22.77	0.04	3.57	0.03
			22.17	0.07	3.86	0.04
So.5	Gray dolomite	Sollières l'Envers	24.00	0.06	3.79	0.04
So.D.1.1	White dolomite	Sollières l'Envers	20.77	0.07	3.79	0.04
So.D.1.2	Gray dolomite	Sollières l'Envers	24.67	0.06	3.06	0.03
So.D.2	Gray dolomite	Sollières l'Envers	24.01	0.07	4.01	0.04
So.D.3	Gray dolomite	Sollières l'Envers	23.95	0.07	4.02	0.04
α So.2.1	White dolomite	Sollières l'Envers	15.31	0.06	1.83	0.03
			15.21	0.08	1.85	0.04
α So.2.2	Gray dolomite	Sollières l'Envers	22.36	0.05	3.01	0.03
			22.27	0.06	2.96	0.04
α So.3	White dolomite	Sollières l'Envers	16.78	0.06	2.71	0.03
			16.63	0.06	2.72	0.04
tG.1	Gray dolomite	Bramans	25.12	0.03	3.83	0.02
tG.2	Gray dolomite	Bramans	25.46	0.02	2.92	0.02
tG.3	White dolomite associated to sulfides	Bramans	18.34	0.02	-5.21	0.03
			18.39	0.04	-5.31	0.02
tG.4	Gray dolomite	Bramans	23.98	0.03	3.46	0.02
			23.83	0.02	3.41	0.02
tG.5.1	White dolomite	Bramans	20.29	0.04	1.19	0.02
tG.5.2	Gray dolomite	Bramans	23.59	0.02	1.04	0.01
tG.6.1	White dolomite	Bramans	18.10	0.05	0.60	0.05
			17.13	0.05	1.04	0.05
tG.6.2	Gray dolomite	Bramans	23.45	0.02	3.52	0.01
tG.6.3	Gray dolomite	Bramans	23.55	0.03	2.79	0.01
			23.34	0.03	2.75	0.03
tG.7.1	White dolomite	Bramans	18.57	0.04	3.20	0.03
			18.68	0.07	3.12	0.04
tG.7.2	Gray dolomite	Bramans	24.99	0.05	3.68	0.03
			25.02	0.09	3.64	0.04
tG.8.1	White dolomite	Bramans	17.31	0.05	2.58	0.03
tG.8.2	Gray dolomite	Bramans	26.35	0.05	2.97	0.03
tG.9	Stromatolitic dolomite	Bramans	24.70	0.06	3.88	0.05
tG.10.1	White dolomite	Bramans	14.42	0.10	1.30	0.08
			15.37	0.13	1.56	0.06
tG.10.2	Gray dolomite	Bramans	22.64	0.02	3.72	0.01
			22.60	0.02	3.70	0.02
tG.10.3	Gray dolomite	Bramans	21.06	0.05	3.52	0.03
			21.06	0.04	3.50	0.03
tG.11.1	White dolomite	Bramans	19.87	0.09	1.14	0.05
			19.58	0.06	1.14	0.05
tG.11.2	Gray dolomite	Bramans	21.84	0.06	1.36	0.04
tG.12	White dolomite	Bramans	19.82	0.07	1.82	0.04
			19.81	0.06	1.84	0.05

tG.13	White dolomite	Bramans	19.03	0.07	-1.90	0.04
	associated to sulfides		19.15	0.07	-1.98	0.05
tG.14	Stromatolitic dolomite	Bramans	26.23	0.02	4.09	0.02
			26.31	0.04	4.10	0.02
MC.1.1	White dolomite	Mont-Cenis lake	19.08	0.07	3.46	0.04
			19.16	0.09	3.55	0.06
MC.1.2	Gray dolomite	Mont-Cenis lake	22.11	0.07	3.63	0.04
			22.02	0.07	3.62	0.04
MC.2	Gray dolomite	Mont-Cenis lake	24.94	0.05	4.19	0.04
MC.3.1	White dolomite associated to sulfides	Mont-Cenis lake	19.56	0.08	-4.03	0.06
			19.98	0.08	-3.89	0.05
MC.3.2	White dolomite associated to sulfides	Mont-Cenis lake	19.98	0.08	-3.89	0.05
MC.3.3	Yellow dolomite	Mont-Cenis lake	19.24	0.01	1.54	0.02
			19.80	0.03	2.24	0.02
MC.3.4	White dolomite associated to sulfides	Mont-Cenis lake	19.79	0.11	-2.17	0.07
			20.16	0.04	-2.29	0.03
MC.4.1	White dolomite	Mont-Cenis lake	21.81	0.06	3.86	0.03
MC.4.2	Stromatolitic dolomite	Mont-Cenis lake	24.12	0.06	4.10	0.04
Ne.1	Gray dolomite	Névache	23.59	0.06	3.52	0.03
			23.67	0.04	3.56	0.03
Amb.1.1	White dolomite	Ambin stream	17.08	0.06	3.79	0.03
			16.96	0.06	3.85	0.03
Amb.1.2	White dolomite	Ambin stream	20.19	0.04	1.12	0.02
			20.76	0.02	1.33	0.02
Amb.2	White dolomite associated to sulfides	Ambin stream	20.68	0.02	-2.80	0.02
			20.77	0.04	-2.83	0.02
Amb.3.1	White dolomite	Ambin stream	17.98	0.05	1.78	0.03
Amb.3.2	Stromatolitic dolomite	Ambin stream	25.50	0.05	4.04	0.02
Amb.4	White dolomite	Ambin stream	16.98	0.03	2.18	0.02
Ti.1	Stromatolitic dolomite	Tignes	25.03	0.07	4.19	0.04
			25.31	0.07	4.20	0.04
Ti.2	Gray dolomite	Tignes	23.55	0.06	3.51	0.04
			23.35	0.08	3.46	0.04
Ti.3	Stromatolitic dolomite	Tignes	26.46	0.04	3.96	0.02
			26.49	0.05	4.00	0.04

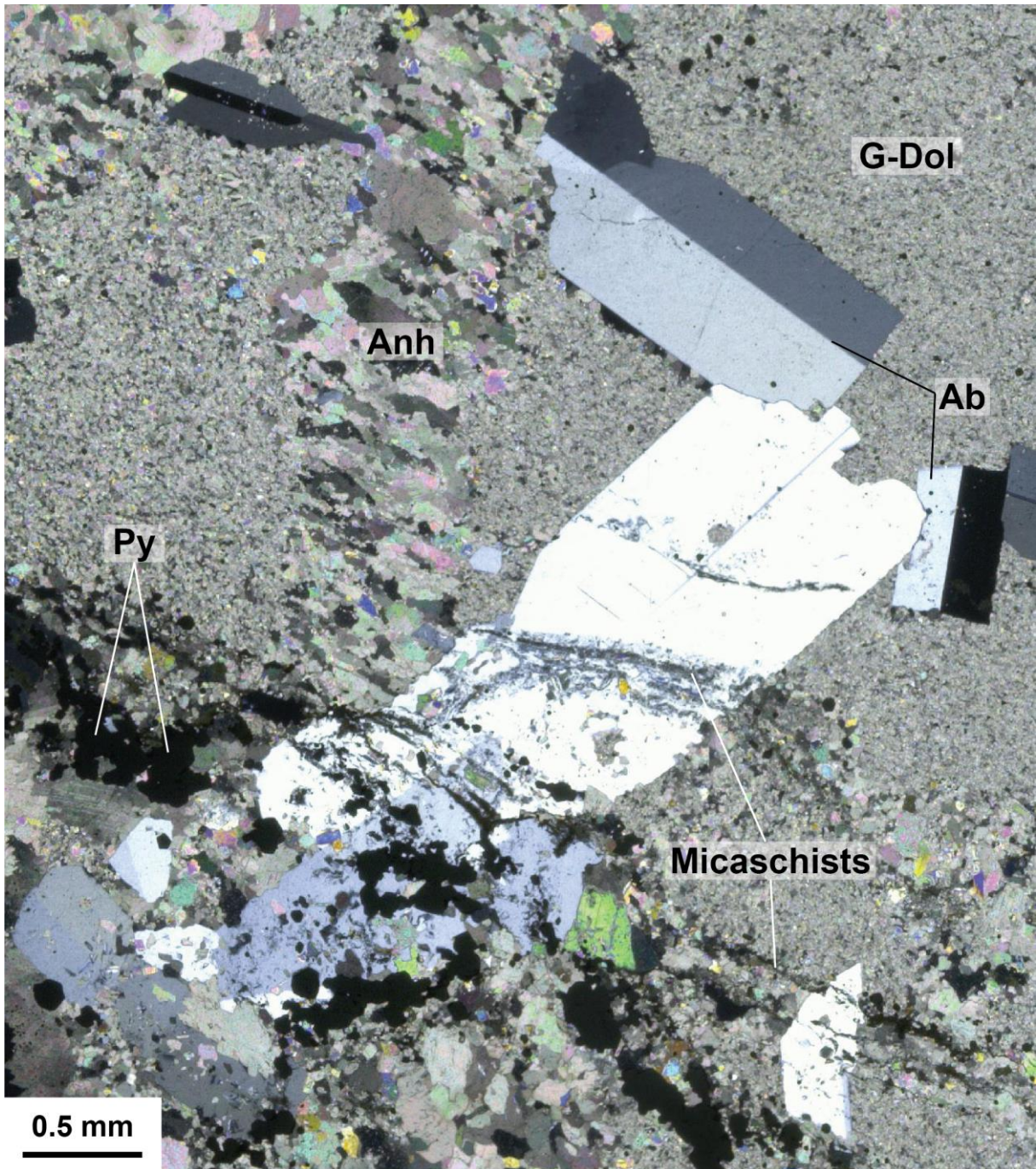


Figure A1: Authigenic albites incorporated in gray dolomite associated to micaschists layers. Pyrite crystals are also observed in association to the micaschists. Anh = anhydrite; Py = pyrite; Ab = albite; G-Dol = gray dolomite.

CHAPITRE 2

Chapitre 2. First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions

Guillaume Barré^{1*}, Laurent Truche^{1,2}, Elena F. Bazarkina^{1,3,4}, Raymond Michels¹, Jean Dubessy¹

¹Université de Lorraine, CNRS, GeoRessources, UMR 7359, BP 70239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

²Université Grenoble Alpes, CNRS, ISTERre, UMR 5275, BP 53, 38041 Grenoble, France

³Institute of Geology of Ore Deposits, Mineralogy, Petrography and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, IGEM RAS, Staromonetny per. 35, 119017 Moscow, Russia

⁴Inst. Néel, UPR 2940 CNRS - Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

Article publié dans *Chemical Geology* (2017), vol. 462, p. 1-14

Le **Chapitre 2** intitulé "First evidence of the trisulfur radical ion S_3^- and other sulfur polymers in natural fluid inclusions", est un article publié dans le journal *Chemical Geology*.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les espèces de valence intermédiaire du soufre dans des fluides naturels et en particulier, l'ion radicalaire S_3^- . L'originalité de cette étude réside dans l'analyse *in-situ* à différentes températures (entre 25°C et 350°C) par spectroscopie Raman couplée à une platine microthermométrique, de chaque phase présente dans les inclusions fluides contenant uniquement des sulfates et des sulfures (avec parfois du soufre élémentaire) à 25°C. Les inclusions fluides étudiées proviennent principalement des évaporites carniennes des Alpes françaises et les analyses présentées ici viennent donc compléter l'étude présentée au Chapitre 1. Des standards de différentes concentrations de solutions soufrées (sulfatées ou sulfurées), ont permis de produire des coefficients de calibration basés sur l'intégration des aires de pics des spectres Raman pour chacune des espèces analysées. Ces coefficients de calibration ont ensuite été appliqués sur les spectres des espèces soufrées provenant des inclusions fluides, permettant ainsi la mesure de la concentration des dites espèces dans des inclusions individuelles et à température donnée. A noter qu'une étude préliminaire d'inclusions fluides provenant d'autres environnements géologiques qui ont aussi révélé la présence de l'ion S_3^- est également jointe à ce chapitre.

Abstract

Sulfur plays a key role in numerous processes occurring in the Earth's crust. However, its speciation in deep and hot geological fluids remains poorly constrained. Here, we used quantitative in-situ Raman spectroscopy on natural fluid inclusions from deep sedimentary environments where thermochemical sulfate reduction (TSR) occurred to determine the sulfur speciation at temperatures representative of their entrapment conditions (100-300°C). Results unambiguously demonstrate the presence of the trisulfur ion S_3^- and other polymeric S species ($S_n^{2-} \pm S_n^0$) at temperature (T) > 100°C, whereas only sulfide and sulfate were detected at 25°C. From 200 to 300°C, sulfate and sulfide, the two dominant S species, contribute to $41 \pm 9\%$ and $59 \pm 9\%$ of the mean total dissolved S concentration ($[Stot] = 0.25 \text{ mol/kg}_{H_2O} = 0.8 \text{ wt\%}$), respectively. The S_3^- concentration accounts for 0.2 to 3% of Stot in this T range, with a maximum recorded concentration of $2.9 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}_{H_2O}$ (2780 ppm) at 300°C. This observation implies that the TSR process occurs under physico-chemical conditions that enhanced the stability of S_3^- and other polymeric S species. This conclusion has important consequences for the genesis of base metal sulfide deposits and sour gas fields where reduced sulfur originates from TSR.

Keywords: S_3^- ; Fluid inclusion; Raman spectroscopy; Sulfur speciation; Thermochemical Sulfate Reduction

1. Introduction

Sulfur speciation and concentration in deep basinal brines play a crucial role in the formation of sour (H_2S -bearing) gas field (Orr, 1974; Worden and Smalley, 1996; Machel, 2001; Walters et al., 2015; Cai et al., 2016) and the genesis of many sedimentary-hosted ore deposits (Heydari and Moore, 1989; Basuki et al., 2008; Thom and Anderson, 2008). One of the most important reactions controlling the sulfur behavior in deep sedimentary environments is the abiogenic reduction of sulfate to sulfide coupled with the oxidation of hydrocarbons, which is termed thermochemical sulfate reduction (TSR). This reaction occurs at temperature above 100-140°C and is under strong kinetic control (Kiyosu and Krouse, 1993; Goldhaber and Orr, 1995; Cross et al., 2004; Thom and Anderson, 2008; Zhang et al., 2008; Truche et al., 2009; Yuan et al., 2013). The sulfur speciation has also a major impact on the rate and extent of TSR, because both the reactivity of dissolved sulfate compounds (e.g.

SO_4^{2-} , HSO_4^- , CaSO_4^0 , MgSO_4^0) and the relative stability of intermediate valence sulfur species (e.g. thiosulfate, polysulfides, labile organic sulfur compounds) drive the electron transfer from S^{+6} to S^{2-} (Goldstein and Aizenshtat, 1994; Cai et al., 2003; Amrani et al., 2008; Ma et al., 2008; Gvirtzman et al., 2015). Most of our knowledge of sulfur speciation in saline brines from deep burial diagenetic environments relies on measurements made on quenched fluids from surface springs, water/oil production wells, and fluid inclusions entrapped in minerals. Sulfate and sulfide are the dominant dissolved sulfur species in these environments, with concentrations up to 0.5 mol/kg_{H₂O} (Boiron et al., 1999; Horita et al., 2002; Worden et al., 2003). Other intermediate valence sulfur species such as sulfite (SO_3^-), thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), polythionates ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$), polysulfides (S_n^{2-}) or dissolved elemental sulfur (S^0) have been found in surface hydrothermal springs, and sulfide rich water well (Boulègue, 1978; Takano, 1987; Webster, 1987; Veldeman et al., 1991; Takano et al., 1994; Xu et al., 1998; Kamyshny et al., 2008; Nordstrom et al., 2009; Kaasalainen and Stefánsson, 2011). However, their speciation and concentration may not reflect the true sulfur chemistry in deep geological fluids that is known to be very sensitive to temperature (T), pressure (P), redox, and pH conditions (Giggenbach, 1974; Ohmoto and Lasaga, 1982; Barnes, 1997).

The recent discovery of the trisulfur ion S_3^- in aqueous S-rich fluids from laboratory experiments using *in-situ* Raman spectroscopy at $T > 200^\circ\text{C}$, acidic-to-neutral pH (2-6), and redox condition enabling coexistence of sulfate and sulfide has challenged our interpretation of sulfur behavior in hydrothermal fluids (Pokrovski and Dubrovinsky, 2011; Chivers and Elder, 2013; Jacquemet et al., 2014; Truche et al., 2014; Pokrovski and Dubessy, 2015). Nevertheless, little attention has been given to the sulfur speciation in natural geological fluids, and the concentration of intermediate sulfur species at relevant T-P is unknown. To our knowledge there is no study on sulfur speciation in natural fluid inclusions at elevated T.

Here, we performed quantitative *in-situ* analysis of sulfur speciation in well-preserved natural fluid inclusions from a geological setting where TSR occurred. We used *in-situ* Raman spectroscopy coupled to a heating stage to analyze samples under temperatures representative of their entrapment conditions.

2. Geological setting

For the purpose of this study, rock samples were selected from the Carnian evaporites (upper Triassic), named “gypse nappe” formation, outcropping in the Arc Valley (French Alps), between Modane and Sollières-l’Envers (Fig. 15). This geological formation exposes to the surface a world-class evidence of TSR occurrence in previously deeply buried evaporites, with coexistence of sulfate (anhydrite), sulfide (pyrite), and native sulfur at both macro (Fig. 16) and microscopic scale (not shown). The Carnian evaporites belong to the Triassic formation marking a major Alpine structural discontinuity between the Permian basement and the allochthonous Piedmont unit of Cretaceous age (Fig. 15, see also Debelmas et al., 1989a; Strzeczynski et al., 2012 and reference therein). They are characterized by massive anhydrite embedding dolomite layers and smaller intercalations of micaschist. Elemental sulfur occurs as vugs within the anhydrite or associated to the white well-crystallized dolomite as fracture infillings within the brownish cryptocrystalline dolomite layers. Fluorite and quartz crystals (mm to cm in size) are also found disseminated within the anhydrite or the brownish cryptocrystalline dolomite (Fig. 16b). The Carnian formation is tectonically deformed. Anhydrite shows schistosity and folding while dolomite shows boudinage levels from still recognizable layers to totally isolated blocs. The formation has been affected by the Modane-Aussois metamorphic event that recorded an isothermal exhumation during the Paleogene. The peak of metamorphism led to maximum temperature and pressure around 350°C and 7.5 kbar (Gabalda et al., 2009; Lanari et al., 2012; Strzeczynski et al., 2012). The fluid inclusions studied here are preferentially located in the anhydrite ± quartz ± fluorite veins that intersect the dolomitic “boudins”, and are distributed in plane, clusters or as isolated inclusions. They do not display any deformation. These textural features strongly suggest that the fluid inclusions were trapped during the retrograde metamorphic pathway under brittle conditions, and not during the prograde pathway.

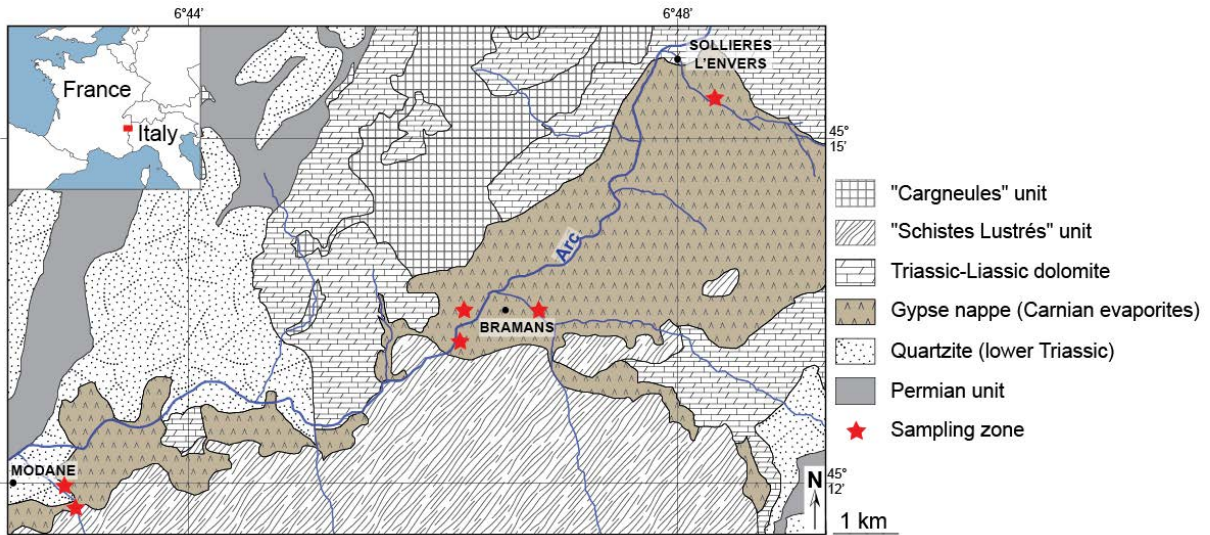


Figure 15: Simplified geological map of the Arc Valley (France) with the sampling locations (modified from Debelmas et al., 1989b).

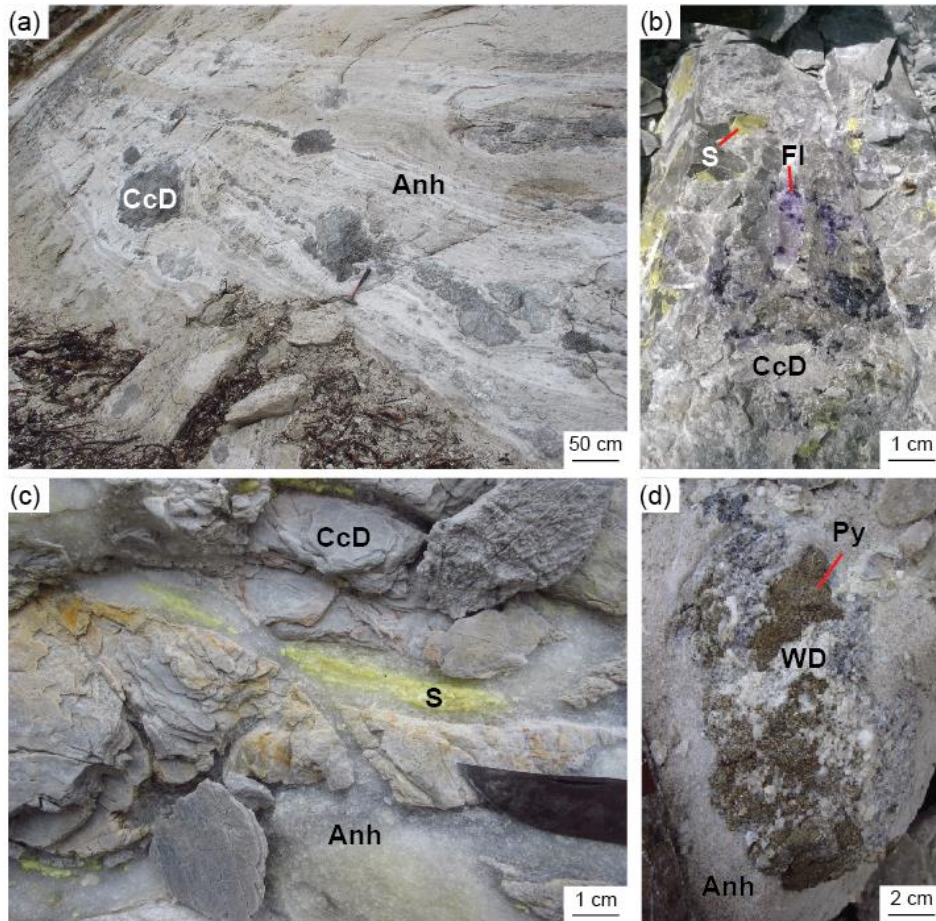


Figure 16: (a) Typical outcrops of the sampled Carnian evaporite from the Arc Valley (France) showing schistosity in the anhydrite and up to 2 m in diameter dolomitic “boudins”. (b) Uncolored to purple fluorite crystals in association with native sulfur disseminated in anhydrite or located in fractures affecting the cryptocrystalline dolomite. (c) Native sulfur occurrence in association with anhydrite and dolomite. (d) Pyrite associated to anhydrite and crystalline white dolomite. Abbreviations: CcD = cryptocrystalline dolomite; Anh = anhydrite; S = elemental sulfur; Fl = fluorite; WD = white dolomite; Py = pyrite.

3. Samples and methods

3.1. Choice of the host mineral

The natural fluid inclusions studied here are hosted in quartz, fluorite or anhydrite. Quartz and fluorite minerals are present as small crystals (100 μm to 1 cm of diameter) embedded in the anhydrite matrix. Fluorite is the best host mineral to study sulfur speciation by Raman spectroscopy, because of the absence of peaks overlap between fluorite and sulfur species. However, thermal dilatation of fluorite may slightly change the liquid-vapor ratio in the fluid inclusion (Bodnar and Bethke, 1984) and therefore change the sulfur speciation at elevated T. Having in mind this limitation, and despite the fact that the evolution of sulfate and sulfide concentration in quartz hosted fluid inclusions are identical within errors to those measured in fluorite, we advise the reader that our quantitative concentration measurements of the various sulfur species concentration in fluorite-hosted fluids inclusions at T above 200°C are given for indicative purpose. Quartz has a lower thermal expansion than fluorite, but it has some Raman peaks in the low wavenumber region that may hide the potential presence of polymeric sulfur species. No fluid inclusions hosted in anhydrite were retained for sulfur speciation investigations, owing to numerous peaks overlap between the host mineral and the dissolved sulfur species.

3.2. Fluid inclusions analysis

A total of 72 fluid inclusions from 3 different outcrops located in the Arc Valley (Fig. 15 and Supplementary Table B1 and B2) were analyzed by microthermometry, Raman spectrometry, and Fourier Transform Infrared spectrometry (FTIR, specific details in the Supplementary material). The salinities and homogenization temperatures (T_h) of the fluid inclusions were obtained by microthermometry and Raman spectroscopy. Raman analyses were performed at 25-300°C using a heating stage in order to study *in-situ* the composition of the trapped paleofluids. External standard solutions of HSO_4^- , SO_4^{2-} , and $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ were performed to establish Raman calibration coefficients allowing quantitative analysis of each of these sulfur forms. Calibration coefficients of S_3^- were derived from Pokrovski and Dubessy (2015). The complete analytical procedure is described below.

3.2.1. Microthermometric analysis

Microthermometric measurements were performed on a Linkam THMSG600 heating-cooling stage connected to an Olympus BX51 microscope allowing the analysis of fluid inclusions above 5 μm in size. Homogenization temperatures and salinities were deduced from these measurements. The stage was calibrated using natural and synthetic fluid inclusion standards with the following phase transitions: the melting temperature of a $\text{CO}_2 \pm \text{Ar}$ mixture at -56.9°C , the ice melting and the critical homogenization temperatures of pure H_2O at 0.0 and 374.0°C , respectively. According to the calibration curves, temperatures of phase changes have an accuracy of about $\pm 0.1^\circ\text{C}$ for ice melting and $\pm 1^\circ\text{C}$ for total homogenization.

The composition of fluid inclusions in the $\text{H}_2\text{O}\text{--NaCl}\text{--CaCl}_2$ system was calculated using the Microsoft Excel-based calculation sheet of Steele-MacInnis et al. (2011). We used the combination of the measured temperatures of the final dissolution of halite and dissociation of hydrates, hydrohalite ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) or antarcticite ($\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), as input parameters.

All studied fluid inclusions homogenize into the liquid phase. Total homogenization temperatures (T_h) were measured in fluid inclusions hosted in quartz. Fluorite and anhydrite-hosted fluid inclusions are not suitable for T_h measurements because of the deformation of the crystal, and change of the internal volume of the inclusion upon heating (Bodnar and Bethke, 1984; Vanko and Bach, 2005). However, their T_h are also given in Fig. 17 and Table B1 for indicative purpose.

The fluid inclusions liquid-vapor ratio was estimated on two-dimensional sections by measurements of the greatest area fraction for liquid and vapor phase for each fluid inclusion using ImageJ (free software at <http://rsb.info.nih.gov>).

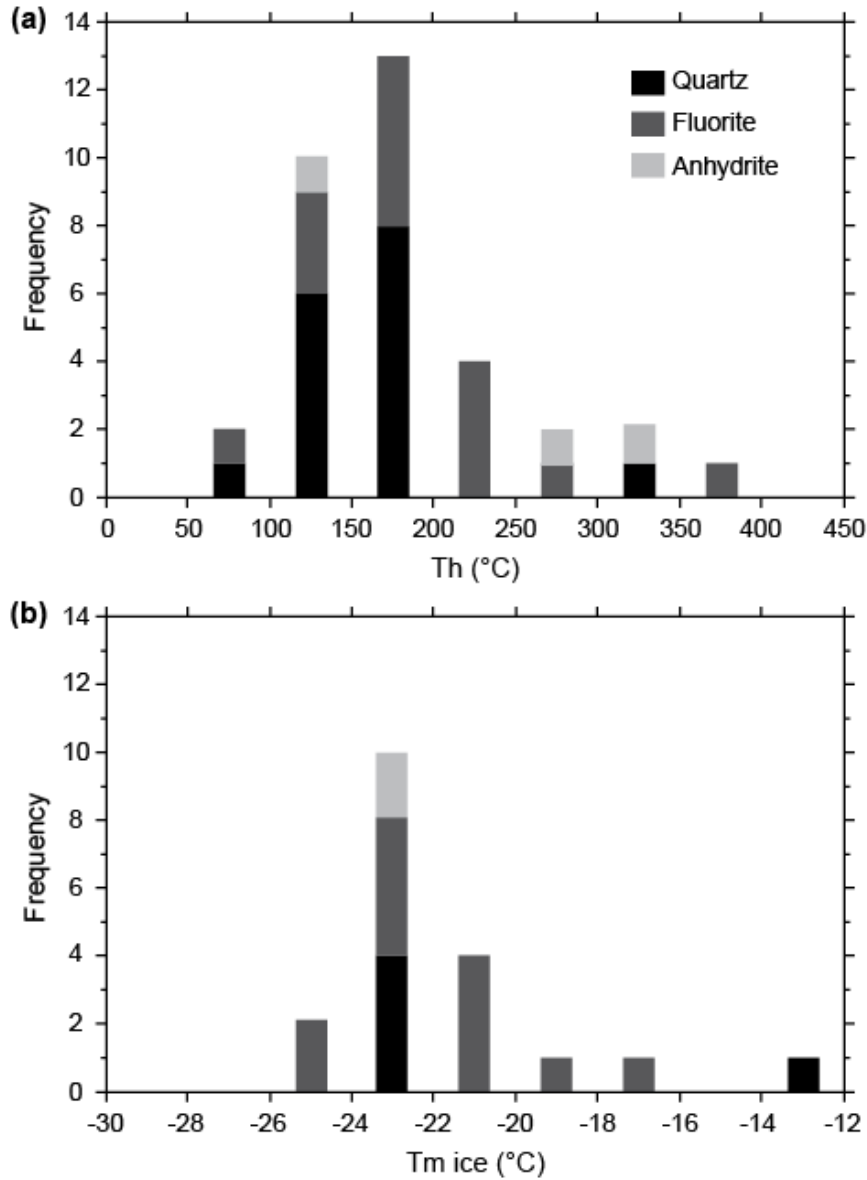


Figure 17: Microthermometry results of fluid inclusions from the Arc Valley (France). (a) Histogram of homogenization temperatures (Th). (b) Histogram of last ice melting temperatures (Tm ice).

3.2.2. Raman spectra acquisition

Raman spectra were recorded at the GeoRessources laboratory (Nancy, France) with a Labram HR spectrometer ([®]Jobin-Yvon, Horiba) coupled with a heating-stage dedicated to fluid inclusion ([®]Linkam, THMS-600) or capillary ([®]Linkam, CAP 500) studies. Raman spectra were mainly obtained using the 514 nm (green) Ar⁺ laser excitation, with a laser power of 200 mW implying a maximal laser power at the sample around 20 mW. Some spectra were also recorded at lower laser power (0.7 to 7 mW at the sample) using filters, and

compared with the full power spectra to ensure the absence of laser-induced phenomena such as sample overheating or photochemical reaction. Some spectra were also obtained with the 488 nm (blue) line of the Ar⁺ laser for a better identification of sulfur species exhibiting Raman resonance phenomena such as S₃⁻, S_n²⁻ or S_n⁰ ions (Steudel, 2003). As demonstrated by Pokrovski and Dubessy (2015), the use of multiple excitation wavelengths allows more robust identification and quantification of sulfur species that exhibit Raman resonance phenomena, such as S₃⁻, because their Raman signal is selectively enhanced at specific laser wavelengths, whereas that of non-resonant species such as sulfate and sulfide is little affected.

The spectrometer was calibrated using the Raman stretching vibrations of a Si wafer (520.7 cm⁻¹ at 20°C), and oxygen (1555 cm⁻¹) and nitrogen (2331 cm⁻¹) gas from the air. The acquisition was performed using a grating of 1800 lines/mm, a slit width of 200 μm and a confocal hole of 500 μm providing a spectral resolution of 0.5 to 1 cm⁻¹. Spectral acquisition was collected with a time of 15 to 60 s per spectral window and 2 to 4 accumulations in the wavenumber interval 100 to 4200 cm⁻¹. The use of an Olympus 100× objective coupled to the Raman spectrometer, allowed the identification of the different phases (solid, liquid and vapor) present in the fluid inclusions and to analyze them with a 1 μm laser spot size on the sample. In addition, the focus was tuned to optimize the intensity of the water O-H stretching band between 2800 and 3700 cm⁻¹. The ratio of the area of a Raman band of an aqueous solute to the OH stretching band of water is proportional to the solute concentration in the molarity scale at each temperature. Raman spectra were processed using the LabSpec 5.64.15 software (©Jobin-Yvon, Horiba). This software allows the baseline-subtraction and peak integration with a combination of Lorentzian and Gaussian functions (pseudo-Voigt function) to determine precisely the frequency position and the integrated peak area.

The samples were further heated step-by-step up to 300°C by steps of 50°C. Each analysis was performed after at least 15 minutes of down time at each step to allow the system to equilibrate. The duration of Raman measurements carried out at 100°C and 300°C was increased to 2 hours to ensure that a steady state was established. Salinities were also determined by Raman spectroscopy according to the technique developed by Dubessy et al. (2002) and Caumon et al. (2013), which is based on the deformation of the water stretching vibration band.

3.3. Raman spectra calibration

Sulfate (SO_4^{2-}), hydrogen sulfate (HSO_4^-), and hydrogen sulfide ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$) concentration in the liquid phase present in the fluid inclusions was derived using calibration equations established from measurements in standard solutions (see Supplementary material for details on the calibration procedure). Each standard solution was loaded in fused silica capillary capsule (FSCC) purchased from Polymicro Technologies, LLC. This cell enables *in-situ* Raman measurements up to $\sim 500^\circ\text{C}$ and ~ 2 kbar (Chou et al., 2008; Truche et al., 2014; Pokrovski and Dubessy, 2015). It consists of round cross section silica-fused capillary tubing of 360 μm external and 100 μm internal diameters. The capillary is sealed at both ends with a micro-torch under vacuum and with frozen solution inside the capillary. The cell was heated step-by-step up to 300°C on a heating-stage ($^{\text{R}}$ CAP-500 Linkam) which ensure a very good thermal stability ($\pm 1^\circ\text{C}$) and negligible temperature gradients ($< 1^\circ\text{C}$ over the cell length of 10-15 mm). To increase the accuracy of concentration determination, the calibration solutions were measured and processed identically to the fluid inclusions to establish calibration relationships allowing quantitative analysis of SO_4^{2-} , HSO_4^- , and $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$. In addition, the effect of salinity on the calibration was evaluated at three different NaCl concentrations: 0, 3 and 5 molar. To allow quantitative comparisons of Raman peak areas in the liquid phase at different temperatures, the spectra were normalized to the O-H stretching band of water between 2800 and 3700 cm^{-1} . We used the linear relationship between the concentration of each species (C_i , mol/L) at given temperature and its H_2O -normalized Raman peak area (A_i) given by Pokrovski and Dubessy (2015) to determine calibration coefficients of the major sulfur species:

$$C_i = k_i(T) \times A_i \quad (1)$$

where k_i is the calibration coefficient for sulfate, hydrogen sulfate and $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ at a given T (Fig. 18a and Supplementary Table B6). Equation 2 was then applied to convert the corresponding species concentration to molality units:

$$m_i = (C_i / \rho_{\text{fluid}}) \times F \quad (2)$$

where m_i is the molality of sulfate, hydrogen sulfate or $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ (in mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$), C_i , their corresponding volumetric concentration (in mol/L), ρ_{fluid} the density (in g/cm 3) of aqueous liquid at given T and P, and F, the molinity to molality conversion factor, $F = 1000/(1000-W)$, where W is the mass in grams of total dissolved solutes per 1 kg of liquid fluid.

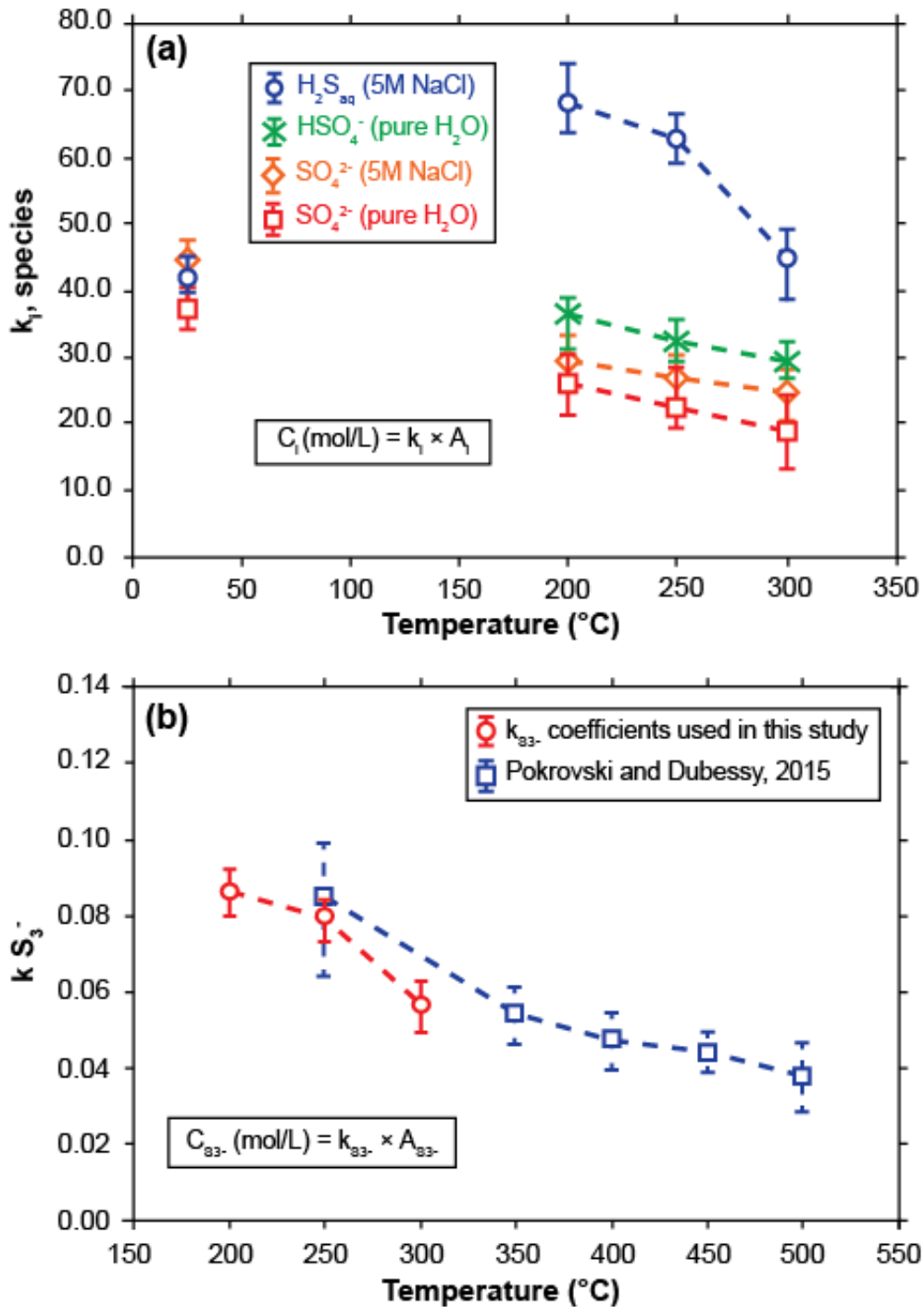


Figure 18: Raman calibration coefficients (k_i) for the 514 nm laser excitation for sulfur species as function of temperature (°C). (a) Calibration coefficients for the major sulfur species as deduced from standard solutions. Note the slight effect of salinity on the calibration coefficients of SO_4^{2-} . (b) Calibration coefficients for S_3^{2-} ($k_{\text{S}_3^{2-}}$) deduced and used in this study and $k_{\text{S}_3^{2-}}$ from Pokrovski and Dubessy (2015). Calculations are done according to equation 3 assuming the same temperature dependence as for H_2S .

As there is no standard for S_3^- , the $k_{S_3^-}$ coefficient was calculated in the 200-300°C temperature range assuming the same temperature dependence as for the corresponding H_2S coefficient (see Supplementary material for details) according to:

$$k_{S_3^-}(T) = k_{S_3^-}(500^\circ C) \times k_{H_2S}(T) / k_{H_2S}(500^\circ C) \quad (3)$$

with $k_{S_3^-}(500^\circ C) = 0.020 \pm 0.002$ mol/L and $k_{H_2S}(500^\circ C) = 15.8 \pm 1$ mol/L calculated from Pokrovski and Dubessy (2015) (Fig. 18b; Supplementary Table B7).

The empirical Raman calibrations established on standards measured in the silica capillary are perfectly applicable to our natural fluid inclusions for the following reasons: i) there is no significant difference in refraction index between quartz ($n = 1.544$) and fused silica glass ($n = 1.458$), ii) the normalization of the Raman peaks area to the water stretching band avoids any effect of sample geometry on the signal transmission, iii) the standards and the fluid inclusions were processed identically (same configuration of the Raman spectrometer for signal acquisition), iv) our standard solutions have salinity similar to that of the fluid inclusions, so the effect of chlorinity on the shape/area of the water stretching band used to normalize the spectra is accounted for.

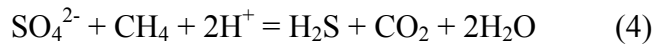
The calibration coefficients reported here for sulfate, sulfide and S_3^- , combined with the quantification limits for the Raman peak integrated area allow quantitative analysis down to 0.02; 0.01 and 0.0001 mol/kg_{H₂O} respectively. The detection limits for these species is about 10 times lower than the quantification limits. The overall uncertainties of the reported concentrations for S-species in the fluid inclusions are between 5 and 30% of the value depending on the calibration coefficient uncertainties and the signal-to-noise ratio, as estimated by fitting multiple spectra acquired at the same T-P at steady state, or using different baseline choices and normalized peak areas.

4. Results

4.1. Fluid inclusions characterization

At 25°C, all studied fluid inclusions contain several phases: aqueous liquid, gas, spherules of native sulfur, and crystals of halite. All fluid inclusions display similar salinities (25 ± 4 wt% eq. NaCl, with three times more NaCl than CaCl₂) and fluid composition (Supplementary Table B1 and B2). T_h values ranged from 98 to 355° C, with a quasi-gaussian distribution centered at 176°C (Fig. 17).

Fluid inclusions composition at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) was analyzed by Raman spectroscopy for each phase present: vapor, liquid and solids (Fig. 19). The vapor phase (Fig. 19a, b) is dominated by CO₂ and H₂S as shown by their intense C-O and S-H stretching vibrations respectively at 1282-1386 cm⁻¹ and 2603 cm⁻¹. These two gases are the by-products of TSR according to the general reaction:



Minor amount of N₂ ($\nu_{\text{N-N}}$ at 2330 cm⁻¹), CH₄ ($\nu_{\text{C-H}}$ at 2916 cm⁻¹) and H₂ ($\nu_{\text{H-H}}$ at 4154 cm⁻¹) are also detected. The presence of H₂ in the vapor phase of the fluid inclusions implies both very limited diffusion of H₂ and no or very poor post-entrapment modifications. The diffusion of H₂, into and out of fluid inclusion has already been described at temperature above 450°C (Mavrogenes and Bodnar, 1994), but such high temperature has never been reached in our geological context. The presence of both CH₄ and H₂ indicates that the reducing conditions were preserved. The N-N stretching vibration of N₂ presents two peaks (at 2330 cm⁻¹ and 2327 cm⁻¹). The first one is due the presence of air along the path of the laser between the sample and the microscope. The second one, more intense and slightly shifted to lower wavenumbers, is a clear indication of the presence of N₂ under pressure inside the fluid inclusion (Wang and Wright, 1973).

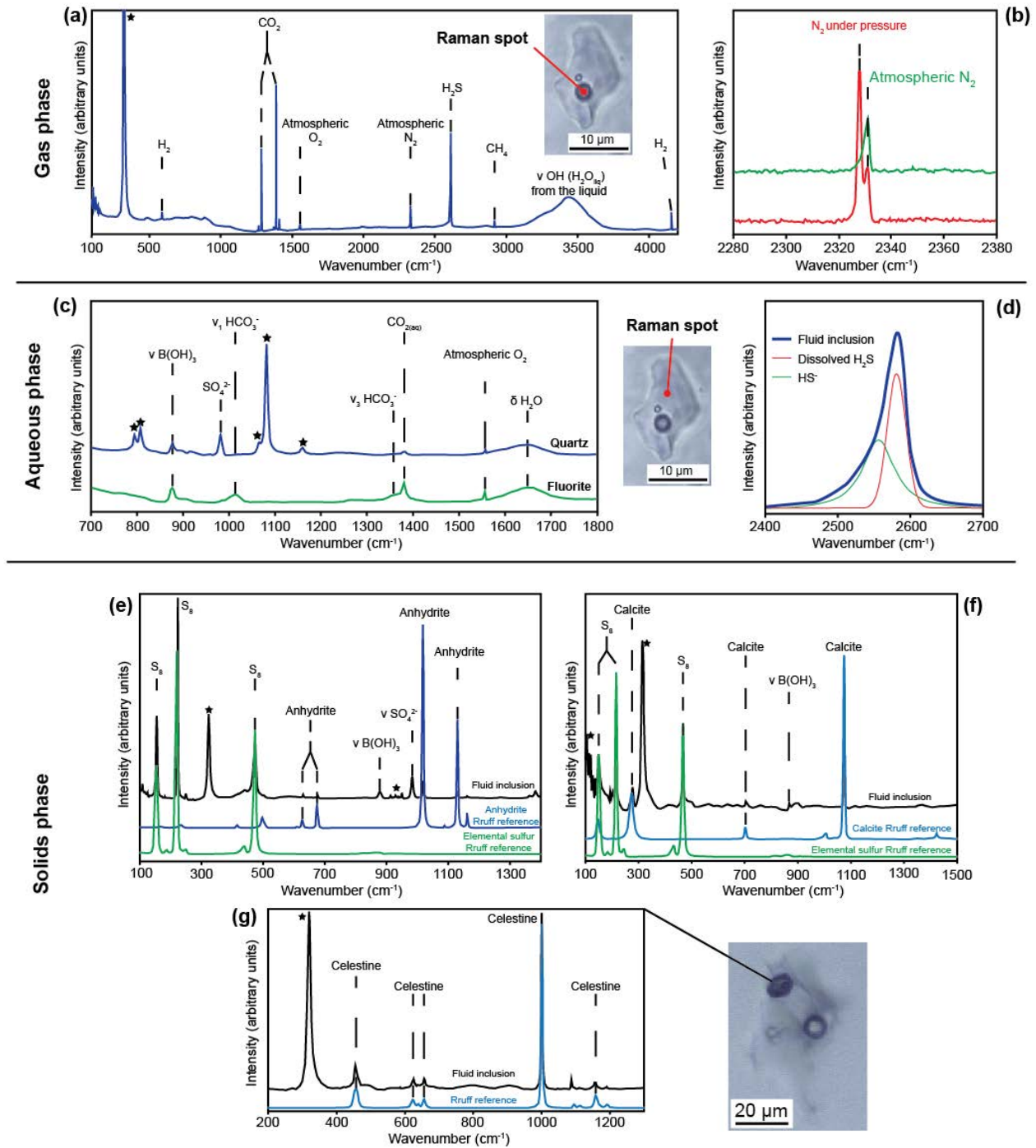


Figure 19: Raman spectra of the several phases in the fluid inclusions at room temperature. (a) Typical Raman spectrum of the vapor phase of fluid inclusions hosted in fluorite. CO₂ and H₂S are the main component of the gas phase. Raman spectra were acquired using the 514 nm (green) Ar⁺ laser excitation. N₂, CH₄ and H₂ are also present. The broad, but weakly intense, O-H stretching band of liquid water between 2800-3700 cm⁻¹ is also visible on this Raman spectrum, because the gas bubble moves slightly during the measurements, and the liquid phase may be impacted by the laser beam. (b) Zoom on the 2280-2380 cm⁻¹ region and comparison with a Raman spectrum of air (green curve). The splitting of the N₂ band (red curve) demonstrates the presence of N₂ under pressure in the gas phase of the fluid inclusion (see above). (c) Typical Raman spectra of the aqueous phase of fluid inclusions hosted in quartz and fluorite. Note that the composition of fluid inclusions is similar whatever the host mineral. (d) Our measurement allows resolving the contribution of HS⁻ and H₂S stretching vibration (2570 and 2582 cm⁻¹, respectively) in the Raman peak located at 2400-2700 cm⁻¹. (e), (f) and (g) Raman spectra of the solids phases observed in the fluid inclusions hosted in fluorite and comparison with their reference in the RRUFF database (<http://rruff.info/>). Native sulfur spherule is always observed. (e) Anhydrite, (f) calcite and (g) celestine are also observed in few fluid inclusions.

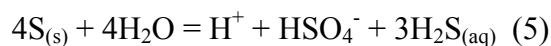
The aqueous liquid phase is characterized by the broad O-H stretching band of water at 2800-3700 cm^{-1} . SO_4^{2-} , H_2S and HS^- are ubiquitous dissolved sulfur species in the aqueous phase of the fluid inclusions (Fig. 19c, d) as indicated by their most intense Raman peaks at $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2590 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 2570 \text{ cm}^{-1}$, respectively. Hydrogen sulfate (HSO_4^-) characterized by the S-O and S-OH stretching modes at $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$, respectively, is not observed in the fluid inclusions at 25°C. Dissolved CO_2 and, to a lesser extent, HCO_3^- are also identified by their C-O stretching vibrations at 1380 and 1015 cm^{-1} , respectively. Another important feature observed in the liquid phase is a small peak at 875 cm^{-1} . This band belongs to the B-O stretching vibrations of boric acid $\text{B}(\text{OH})_3$ (Servoss and Clark, 1957). Salinity values measured by Raman spectroscopy ($25 \pm 2 \text{ wt\% eq. NaCl}$) are similar to those derived by microthermometry.

In addition, the fluid inclusions contain spherule of elemental sulfur clearly identified by the characteristic features of the S_8 ring molecules at ~ 150 (S-S bend), ~ 219 (S-S bend) and ~ 470 (S-S stretch) cm^{-1} (Fig. 19e, f). In some rare occasions, tiny crystals of celestine (SrSO_4), anhydrite (CaSO_4) and calcite (CaCO_3) are also observed in fluid inclusions hosted in fluorite only. A comparison with the RRUFF reference (RRUFF database, <http://rruff.info/>) is shown in Fig. 19e, f, g. The presence of these weakly soluble sulfate minerals together with the high detection limit for dissolved sulfates ($0.002 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$; Dubessy et al., 1982) explain the fact that SO_4^{2-} is not always detected in fluorite-hosted fluid inclusions.

Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) was also performed on some fluid inclusions in order to identify potential organic compounds. The typical vibrations of a CH_2 functional group at 2849 and 2920 cm^{-1} are clearly visible on the spectra displayed in Supplementary Fig. B1. They may indicate the presence of a dissolved organic compound, but the absence of other characteristic vibrations prevents a better identification.

4.2. Sulfur speciation at elevated temperatures

Below 100°C, the Raman spectra show no changes with heating, even after 2 hours of continuous heating. At 100°C, native sulfur spherules begin to dissolve according to its disproportionation reaction under hydrothermal conditions yielding mainly sulfate and sulfide:



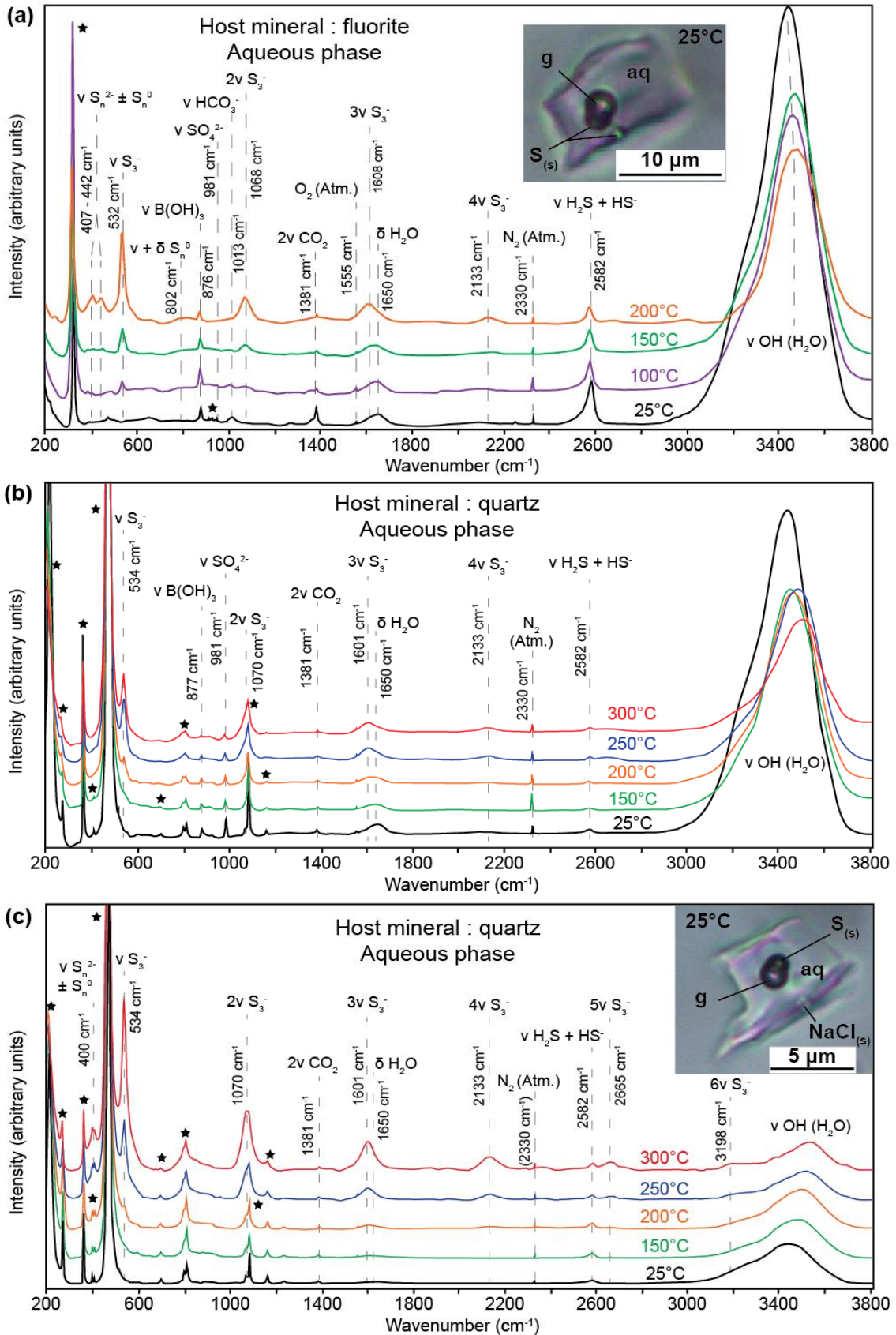


Figure 20: Raman spectra of the aqueous phase of fluid inclusions hosted in fluorite (a) and quartz (b and c) from the Carnian evaporite (French Alps) recorded at 25 to 300°C. Vertical dashed lines indicate the vibration mode (v = stretching, δ = bending) and position of major Raman peaks for the respective species in the inclusion. Stars indicate the host mineral peaks.

Simultaneously, a new Raman band appears at 532 cm^{-1} and increases in intensity upon heating up to 300°C in the liquid phase of fluid inclusions (Fig. 20). This main peak is associated with resonant higher-order overtones 2ν , 3ν and 4ν at 1068 , 1608 , 2133 cm^{-1} . These characteristic features correspond without ambiguity to the resonance spectrum of the trisulfur S_3^- ion induced by the enhanced symmetric S-S stretching vibration (Pokrovski and Dubrovinsky, 2011). The trisulfur ion S_3^- is unambiguously identified by the main S-S symmetric bending (δ) vibration at $\sim 240\text{ cm}^{-1}$ and stretching (ν) vibration at $\sim 532\text{ cm}^{-1}$, in agreement with previous work (Pokrovski and Dubrovinsky, 2011; Chivers and Elder, 2013; Pokrovski and Dubessy, 2015). Because S_3^- absorbs at $\sim 600\text{ nm}$, it exhibits a resonance Raman phenomenon with laser frequencies close to its absorption wavelength (Ar+, 514 nm). The characteristic progression of the overtones $\delta+\nu$, 2ν , 3ν , 4ν , 5ν and even 6ν (~ 780 , 1070 , 1600 , 2130 , 2665 and 3198 cm^{-1} , respectively), is clearly visible in all Raman spectra recorded at $T \geq 100^\circ\text{C}$ (Fig. 20).

Another important Raman feature clearly visible in the liquid phase is a broad peak at 407 cm^{-1} with a shoulder at 440 cm^{-1} , accompanied by another poorly resolved band at $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 20a, c), which increases in intensity from 150 to 300°C . These Raman bands belong to S-S stretching vibrations (Steudel, 2003). All these features are better visible with the blue laser (488 nm) because of the much lower overlapping with the $\nu_1(\text{S}_3^-)$ band compared to green-laser spectra and enhanced Raman signal at this laser wavelength (Supplementary Fig. B2). These Raman features strongly suggest the presence of polysulfide ions (ν_s, cm^{-1} : $\text{S}_2^- \sim 590$, $\text{S}_2^{2-} \sim 451$, $\text{S}_3^{2-} \sim 476$, $\text{S}_4^- \sim 384$ and 439 , $\text{S}_4^{2-} \sim 482$, $\text{S}_5^{2-} \sim 432$, $\text{S}_6^{2-} \sim 373$ and 453 ; Chivers and Lau, 1982). Polysulfide ions (S_n^{2-}) are known to promote S_3^- formation through their dissociation/disproportionation (Chivers and Elder, 2013). Zero-valent sulfur polymeric molecules, S_n^0 , other than $\text{S}_8^0(\text{aq})$ may also display similar Raman characteristics (ν_s, cm^{-1} : $\text{S}_2^0 \sim 717$, $\text{S}_3^0 \sim 583$, $\text{S}_4^0 \sim 352$ and 674 ; Chivers and Lau, 1982). S_n^0 species were also detected by Pokrovski and Dubessy (2015) in $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \pm \text{HCl}$ solutions at T above 200°C . However, we believe that S_4^{2-} or S_6^{2-} ions are the major species accounting for the $400\text{-}440\text{ cm}^{-1}$ Raman bands because these polysulfides absorb light at $440\text{-}450\text{ nm}$ and therefore have a pronounced Raman resonance of their S-S stretching bands with 488 nm laser excitation (Chivers and Lau, 1982). The characteristic H-S Raman vibrations at $2400\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ of HS_n^- or H_2S_n^0 species (Dubessy et al., 2008) are not detected in our fluid inclusions. The existence of HS_n^- ions in our fluid inclusions at elevated temperatures cannot be excluded; however we have neither clear spectroscopic evidence nor any thermodynamic data to support their

presence. Indeed, the stability constants of HS_n^- ions are available only at 25°C (Boulègue and Michard, 1978; Millero, 1986; Williamson and Rimstidt, 1992). At 25°C, the maximum concentration of HS_n^- ions is reached at pH \sim 7, but it remains 3 orders of magnitudes lower than that of S_n^{2-} ions. Polysulfides concentrations decrease under acidic conditions.

Heating-cooling cycles were performed in order to ensure that the formation of S_3^- and polymeric S species was reversible (Supplementary Fig. B3). A fluid inclusion was first heated to 300°C, cooled down to 100°C and heated again to 300°C. The appearance and disappearance of S_3^- and S_n^{2-} ($\pm\text{S}_n^0$) species are clearly visible along this temperature path. On re-heating the fluid inclusion to 300°C (i.e. after cooling), one can observe that the Raman peak area ratio of these species is exactly the same than the one recorded previously at the same temperature (Supplementary Fig. B3). Because the aqueous sulfur speciation is dominated by sulfate and sulfide in our fluid inclusions (see below), the reversible formation of S_3^- and S_n^{2-} ($\pm\text{S}_n^0$) does not affect significantly the concentration of sulfate and sulfide. In addition, the Raman spectra acquired at T up to 300°C show no changes over 2 hours at a constant temperature. The rapid (few tens of minutes) establishment of a steady state concentration of S_3^- and polymeric S species, and their reversible formation indicate that chemical equilibrium is likely to be attained for these intermediate valence sulfur species.

4.3. Sulfur species concentration in fluid inclusions

The calibration coefficients established above enable estimation of SO_4^{2-} , H_2S and S_3^- concentration from normalized integrated area of their Raman bands in the fluid inclusions (Eq. 1). These concentrations are then converted in molality using Equation 2. The fluid density needed to convert molarity to molality is estimated to be about 1.19 g/cm³ at 25°C. This estimation is based on the salinities of the fluid inclusion with the assumption that NaCl is the principal constituent in the system (Haas, 1976; Pitzer et al., 1984). Fluid density evolution with T was further calculated using the model provided by Mao and Duan (2008).

The mean total dissolved sulfur concentration (S_{tot}) is 0.14 ± 0.03 mol/kg_{H₂O} (i.e. 0.45 wt%) at 25°C, with sulfate and sulfide contributing to 67 ± 2 % and 33 ± 2 % of S_{tot} , respectively in all inclusions. Upon heating above 100°C, both sulfate and sulfide concentrations increase due to elemental sulfur disproportionation. From 200 to 300°C, S_{tot} concentration remain constant around 0.25 ± 0.13 mol/kg_{H₂O} (\sim 0.8 wt%), with sulfate and sulfide being the predominant dissolved sulfur species, and contributing to 41 ± 9 % and $59 \pm$

9 % of S_{tot} respectively. This change in the sulfate/sulfide ratio from 25°C to 200°C is in line with elemental sulfur disproportionation, which produces 3 times more sulfide than sulfate (Equation 5). The temperature behavior of sulfate and sulfide is identical within errors in all studied fluid inclusions. The established calibration coefficients for S_3^- allow the calculation of its concentrations from 200 to 300°C and reasonable extrapolation down to 150°C. S_3^- accounts for 0.2 to 3 % of S_{tot} in this T range with corresponding mean concentrations increasing from $(4.7 \pm 2.1) \times 10^{-4}$ to $(7.3 \pm 5.6) \times 10^{-3}$ mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$ (Fig. 21, Table 5). The maximum measured concentration of S_3^- is 2.9×10^{-2} mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$ (2780 ppm) at 300°C.

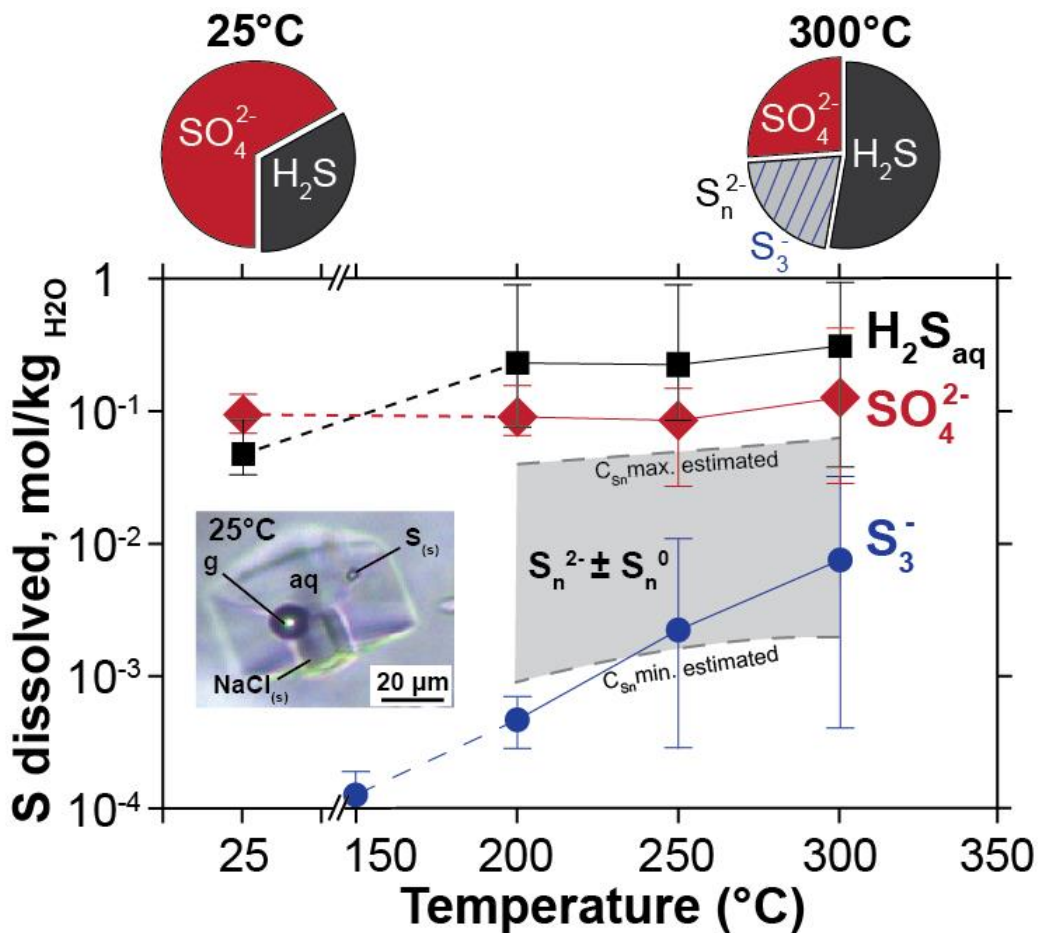


Figure 21: Temperature evolution of sulfur speciation in natural fluid inclusions from the Carnian evaporites formation (French Alps). At high temperature, trisulfur radical ion S_3^- (blue circles) and $S_n^{2-} \pm S_n^0$ (estimated in grey shaded area) attain significant concentrations. During cooling, their concentrations drop and only sulfates and sulfides are detected at 25°C.

Table 5: Sulfur species concentrations (mol/kg_{H₂O}) measured in natural fluid inclusions representative for TSR processes in the Arc Valley (French Alps).

Host mineral	Fluid Inclusion	T (°C)	A S ₃ ⁻ / A H ₂ O	[S ₃ ⁻] (mol/kg H ₂ O)	A SO ₄ ²⁻ / A H ₂ O	[SO ₄ ²⁻] (mol/kg H ₂ O)	A H ₂ S/ A H ₂ O	[H ₂ S] (mol/kg H ₂ O)
Quartz	So. 10 t1	25	-	-	0.0020	1.06×10 ⁻¹	0.0009	4.80×10 ⁻²
		200	0.0057	6.58×10 ⁻⁴	0.0039	1.55×10 ⁻¹	0.0009	7.72×10 ⁻²
		250	0.0097	1.05×10 ⁻³	0.0039	1.51×10 ⁻¹	0.0013	1.14×10 ⁻¹
		300	0.0312	2.51×10 ⁻³	0.0053	1.96×10 ⁻¹	0.0024	1.55×10 ⁻¹
Quartz	So. 10 t3	25	-	-	0.0015	7.64×10 ⁻²	0.0007	3.53×10 ⁻²
		200	0.0027	3.10×10 ⁻⁴	0.0019	7.63×10 ⁻²	0.0012	1.06×10 ⁻¹
		250	0.0125	1.36×10 ⁻³	0.0018	7.04×10 ⁻²	0.0021	1.80×10 ⁻¹
		300	0.0199	1.61×10 ⁻³	0.0008	2.87×10 ⁻²	0.0021	1.32×10 ⁻¹
Quartz	So. 10 t4	25	-	-	0.0020	1.01×10 ⁻¹	0.0008	4.24×10 ⁻²
		200	0.0028	2.91×10 ⁻⁴	0.0031	1.11×10 ⁻¹	0.0015	1.25×10 ⁻¹
		250	0.0112	1.05×10 ⁻³	0.0038	1.26×10 ⁻¹	0.0016	1.18×10 ⁻¹
		300	0.0068	4.49×10 ⁻⁴	0.0021	6.53×10 ⁻²	0.0007	3.75×10 ⁻²
Quartz	So. 10 t5	25	-	-	0.0013	6.81×10 ⁻²	0.0009	4.67×10 ⁻²
		200	-	-	0.0020	8.09×10 ⁻²	0.0027	2.47×10 ⁻¹
		250	0.0142	1.55×10 ⁻³	0.0011	4.43×10 ⁻²	0.0014	1.20×10 ⁻¹
		300	0.0068	5.47×10 ⁻⁴	0.0008	3.01×10 ⁻²	0.0021	1.37×10 ⁻¹
Quartz	So. 10 t6	25	-	-	0.0020	1.06×10 ⁻¹	0.0010	5.11×10 ⁻²
		200	0.0030	3.46×10 ⁻⁴	0.0019	7.79×10 ⁻²	0.0012	1.06×10 ⁻¹
		250	0.0027	2.94×10 ⁻⁴	0.0007	2.75×10 ⁻²	0.0015	1.33×10 ⁻¹
		300	0.0051	4.08×10 ⁻⁴	0.0020	7.60×10 ⁻²	0.0013	8.37×10 ⁻²
Quartz	So. 2.4 t1	200	0.0069	7.12×10 ⁻⁴	-	-	0.0111	8.98×10 ⁻¹
		250	0.1047	1.09×10 ⁻²	-	-	0.0110	9.05×10 ⁻¹
		300	0.3842	2.91×10 ⁻²	-	-	0.0148	9.05×10 ⁻¹
Fluorite	So. 10.1 t2	25	-	-	0.0025	1.32×10 ⁻¹	0.0017	8.40×10 ⁻²
		200	-	-	0.0018	7.37×10 ⁻²	0.0019	1.69×10 ⁻¹
		250	0.0073	7.87×10 ⁻⁴	0.0029	1.14×10 ⁻¹	0.0017	1.48×10 ⁻¹
		300	0.0391	3.32×10 ⁻³	0.0056	2.58×10 ⁻¹	0.0050	3.10×10 ⁻¹
Fluorite	So. 10.1 t1	25	-	-	0.0018	9.26×10 ⁻²	0.0010	5.09×10 ⁻²
		200	0.0043	4.97×10 ⁻⁴	0.0024	9.74×10 ⁻²	0.0014	1.31×10 ⁻¹
		200	0.0040	4.63×10 ⁻⁴	0.0015	6.09×10 ⁻²	0.0026	2.32×10 ⁻¹
Fluorite	So. 10.1 t3	250	0.0091	9.92×10 ⁻⁴	0.0013	4.93×10 ⁻²	0.0010	8.68×10 ⁻²
		300	0.0311	2.51×10 ⁻³	0.0033	1.22×10 ⁻¹	0.0015	9.64×10 ⁻²
Fluorite	So. 10.1 t5	25	-	-	0.0021	1.07×10 ⁻¹	0.0006	3.30×10 ⁻²
Fluorite	So. 10.1 t6	25	-	-	0.0014	7.31×10 ⁻²	0.0007	3.32×10 ⁻²

Polymeric S species, other than S_3^- , are more difficult to quantify because of the absence of standards and important discrepancies associated to mass balance calculations, but a rough estimation can be deduced using some assumptions on the calibration coefficients values. We apply either the calibration coefficient of a resonant species ($k_{S_3^-}$) or the mean value of the non-resonant sulfur species (estimated by extrapolation of the k_{H_2S} and the k_{SO_4}) to the normalized area of the main peaks of S_n^{2-} ($\pm S_n^0$) species at 407 cm^{-1} , according to Equation 1. These two calibration coefficients (Supplementary Fig. B5) provide two extreme boundaries for the S_n^{2-} ($\pm S_n^0$) concentration: the upper one is given by the non-resonant calibration coefficients and the lower one is given by S_3^- calibration coefficients. This approach provides a wide range of S_n^{2-} ($\pm S_n^0$) species concentrations covering two orders of magnitude from 2.2×10^{-3} to 1.2×10^{-1} mol/kg_{H₂O} at 300°C (Fig. 21). Despite important uncertainty, it is noteworthy that the concentration of the polymeric species is far from being negligible.

5. Discussion

5.1. Representativeness and preservation of the fluid inclusions

Here, all the studied fluid inclusions display the same textural and chemical features irrespective of their host minerals: i) same irregular shape, ii) same liquid-vapor ratio ($\approx 8\% \pm 4\%$) and chemistry, iii) same salinities, and iv) same sulfur speciation. The fluid inclusions contain H_2 and CH_4 , demonstrating that the reducing conditions have been preserved. This observation does not contradict with the presence of sulfate in the geological fluid because its reduction is under strong kinetic control, and because it is constantly supplied by sulfate minerals dissolution, most notably anhydrite. These characteristics together with the absence of secondary inclusion halo provide strong evidences for very limited post-entrapment modifications (Bodnar, 2003). The relatively large range of T_h contrasts with the narrow range of measured salinities. It may indicate different entrapment temperature of a single fluid type during the retrograde metamorphism phase with the lowest T as the limit of fluid entrapment and the highest one the peak of metamorphism conditions around 350°C (Strzerynski et al., 2012). We therefore assume that we analyzed the fluid composition trapped during the exhumation of the evaporites in a closed system (no fluid mixing, and degassing). H_2S migration from deeper reservoirs is highly improbable in the present case, because the fluid inclusions located in the white quartzite from the lower Trias, which is stratigraphically below the carnian evaporites (Strzerynski et al., 2012), are free of H_2S (Supplementary Table B2).

Sulfur speciation investigated here at T above 100°C after few hours of equilibration time is probably far from sulfate-sulfide equilibrium for the two following reasons: i) the reducing conditions imposed by the presence of both H_2 and CH_4 in the fluid inclusions imply that H_2S is the thermodynamically predicted stable sulfur redox end member, and that the TSR process was not completed, and ii) more than 10 years are required to attain 90% of equilibrium between sulfate and sulfide in aqueous solution at 200°C , neutral pH condition and $\Sigma\text{S} = 0.1$ mole/ $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Ohmoto and Lasaga, 1982). By contrast, a local equilibrium between $\text{S}-\text{S}_n^0-\text{S}_3^-$ and the dominant sulfate and sulfide forms may be achieved rapidly (within minutes) as demonstrated here by the reversible formation (Supplementary Fig. B3) and the steady state concentration of these sulfur species at $T > 200^\circ\text{C}$ in our fluid inclusion. In addition, it has been experimentally demonstrated that S_3^- is formed upon heating sulfate-sulfide mixtures at $T \geq 100^\circ\text{C}$ within few tens of minutes (Truche et al., 2014), without any elemental sulfur or thiosulfate in the system initially. The same conclusion has been reached by Pokrovski and Dubessy (2015) at $T \geq 300^\circ\text{C}$. In this study, S_3^- has been also observed in some natural fluid inclusions containing only sulfates and sulfides at room temperature and no elemental sulfur (Supplementary Table B1). These independent observations imply that the initial disproportionation of elemental sulfur or thiosulfate is not mandatory for S_3^- and polysulfides to appear and, more importantly, that sulfate cannot be considered as a non-reactive species at the time scale of these experiments, even at temperatures as low as 100°C . Thus, these stable intermediate valence sulfur species will form and remain in solution as long as sulfate and sulfide coexist, and their concentrations can be predicted by thermodynamic modeling (see section 5.2. below).

5.2. Thermodynamic calculations

Equilibrium concentrations of sulfur species in the fluid phase were modeled using the Phreeqc software (Parkhurst and Appelo, 1999) and an updated version of the Ilnl database (Johnson et al., 1992). The stability constants for S_3^- , S_8^0 and S_n^{2-} were updated using the HKF equation of state and HKF parameters estimated for these species (Johnson et al., 1992; Kamyshny et al., 2007; Pokrovski and Dubessy, 2015 and updated databases at <http://geopig.asu.edu/?q=tools>; specific details in the Supplementary materials). In the first round of modeling (Fig. 22a), sulfate-sulfide concentrations correspond to our Raman measurements at room temperature (0.09 mol/ $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ and 0.05 mol/ $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$, respectively), and the initial amount of elemental sulfur in the system (0.11 mole S) is proportional to the one

calculated in the fluid inclusions based on geometrical considerations. The redox potential is imposed by the sulfate-sulfide coexistence. The fluid acidity is buffered by fluid equilibrium with calcite and 10 bars of $P(\text{CO}_2)$ that imposed a pH around 5 at $T > 100^\circ\text{C}$. Such a pH value is in agreement with the speciation of sulfate (only SO_4^{2-}), sulfide (H_2S and minor HS^-) and carbonate (CO_2 and minor HCO_3^-) observed in the fluid inclusions at elevated T (Supplementary Fig. B8). We advise the reader that this pH value is close to neutrality at $T > 100^\circ\text{C}$, because of the strong decrease of the dissociation constant of water (the neutrality decrease from $\text{pH} = 6$ to $\text{pH} = 5.5$ with temperature increasing from 100 to 250°C). This range of pH is compatible with the very low HSO_4^- concentration observed in natural sedimentary formation waters (a typical range of pH is between 6.5 and 8.5 at 25°C ; Collins, 1975). The salinity is fixed at 3.3 mol/kg_{H₂O} NaCl and 1.6 mol/kg_{H₂O} CaCl₂ to mimic the salinity of our fluid inclusions. The extended Debye-Huckel equation for activity coefficients of NaCl- and CaCl₂-dominated electrolytes can be applied to such high ionic strengths with reasonable accuracy in the range of temperature explored in this study (Helgeson et al., 1981). Simulations performed at lower ionic strength (i.e. 1 mol/kg_{H₂O}) provide very similar results. Over the entire T range ($25\text{-}300^\circ\text{C}$) the dominant species are sulfates and sulfides. At $T > 100^\circ\text{C}$, S_3^- is the third most abundant sulfur species predicted in the system with concentrations rising up to 1.37×10^{-3} mol/kg_{H₂O} at $200\text{-}300^\circ\text{C}$. These thermodynamic predictions are in perfect agreement with our quantitative measurements using *in-situ* Raman spectroscopy (Table 5 and B10). Concerning other polymeric sulfur species, our preliminary Raman estimations, based on Raman calibration coefficients assumption, give S_n^{2-} ($\pm \text{S}_n^0$) concentrations ($10^{-3} - 10^{-2}$ m, Fig. 21) far above those predicted thermodynamically ($10^{-5} - 10^{-4}$ m, Fig. 22) and much higher than that of $\text{S}_{8(\text{aq})}$. Such conclusions imply that S_n^{2-} and S_n^0 species must not be ignored in natural fluids and that further studies are needed to determine properly their thermodynamic stability at high T-P.

In a second round of modeling (Fig. 22b, c, d), S_{tot} was fixed at a given value without any specification on the sulfate-sulfide concentrations (elemental sulfur solubility providing the upper limit for S_{tot} concentration in Fig. 22b). The sulfur speciation was then modeled as a function of three different physical-chemical parameters (S_{tot} , $f(\text{O}_2)$ and pH). The choice of $f(\text{O}_2)$ value buffered by Hematite-Magnetite (HM) equilibrium is in line with expectation from typical hydrocarbon reservoirs in nature (Seewald, 2001; Richard et al., 2005). Note that Hematite-Magnetite-Pyrite assemblage, also relevant in the context of deep sedimentary

settings gives the same $f(\text{O}_2)$ as the HM assemblage, but also control the $f(\text{H}_2\text{S})$. In our case, the $f(\text{H}_2\text{S})$ is not buffered, because iron is clearly limiting.

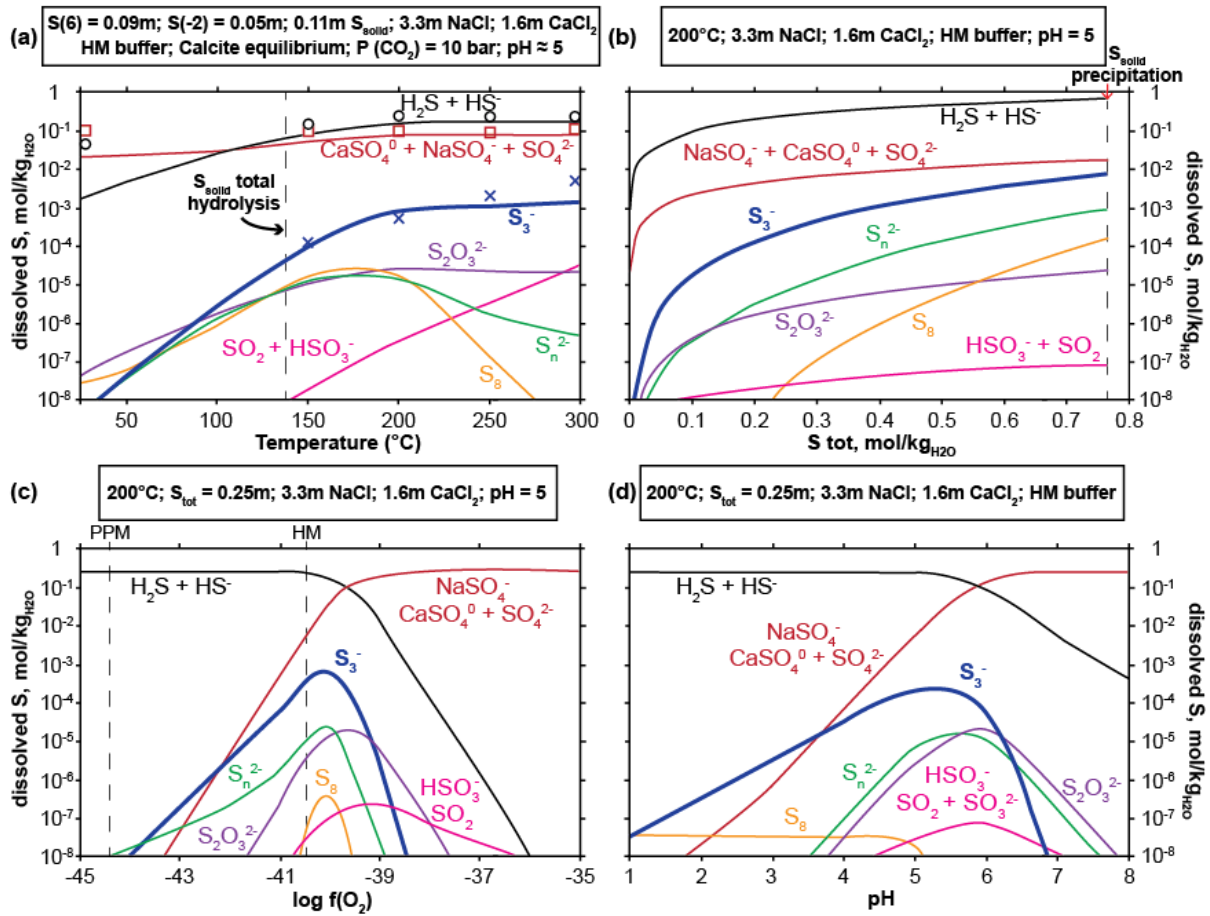


Figure 22: Thermodynamic modeling of sulfur speciation as a function of (a) temperature at pH ~ 5 (buffered by fluid equilibrium with calcite and 10 bar CO₂) and redox controlled by sulfate/sulfide equilibrium; (b) total S content at 200°C, pH = 5 and $f(\text{O}_2)$ buffered by the hematite-magnetite (HM) assemblage; (c) oxygen fugacity at 200°C and pH = 5; (d) pH at 200°C and $f(\text{O}_2)$ of HM. All calculations (lines) are performed for P_{sat} and fluid salinity of 4 m NaCl and 1 m CaCl₂. Symbols represent S species concentrations measured in the natural fluid inclusions. PPM = Pyrite–Pyrrhotite–Magnetite and HM = Hematite–Magnetite.

Whatever the chosen conditions in the sedimentary studied domain, sulfate and sulfide are always the dominant S species. However, S₃⁻ may represent a significant contribution to the sulfur budget if the following conditions are satisfied: 1) total sulfur concentration above 0.1 m, 2) T > 150°C, 3) redox potential or $f(\text{O}_2)$ enabling sulfate-sulfide coexistence, i.e. close to the hematite-magnetite buffer, and 4) slightly acidic to neutral pH. Such a conclusion has also been reached for temperatures higher than 200°C by Pokrovski and Dubessy (2015). Figure 22c and d show that when concentration of sulfates is much higher than that of sulfides, S₃⁻ and other intermediate valence sulfur species have concentrations lower than 10⁻⁶ mol/kg_{H2O}. The same scenario is observed, albeit less pronounced, when sulfides concentration is much

higher than that of sulfates. However, in this latter case, S_3^- concentration is one or two order of magnitude higher than those of the other intermediate valence sulfur species.

Note that S_n^{2-} and S_n^0 species probably contribute to the sulfur budget in a similar, or even more important, proportion as S_3^- in the range 100-300°C, but their thermodynamic properties are currently poorly constrained at elevated T or unknown and require further studies.

5.3. Geochemical implications

The characteristic blue color of the S_3^- chromophore ion and its UV-visible and Raman spectral patterns in aqueous solutions has already been noticed in numerous experimental studies involving sulfate and sulfide mixtures at T above 100°C (Giggenbach, 1968; Uyama et al., 1985; Pokrovski and Dubrovinsky, 2011; Jacquemet et al., 2014). However, the discovery of both S_3^- and other polymeric S species at the millimolar concentration level at T as low as 100°C in natural fluid inclusions associated with a sedimentary formation where TSR occurred is a new finding. These new data from natural samples corroborate the experimental discovery that S_3^- is a major stable intermediate valence S species involved in the reaction path of abiogenic sulfate reduction (Truche et al., 2014), and support the fact that disproportionation reaction of sulfur is a key step for TSR (Yuan et al., 2013). The onset temperature of TSR in nature around 100–140°C corresponds remarkably well to the rise of S_3^- and S_n^0 concentrations (Fig. 21 and Fig. 22a). Therefore, S_3^- is an important reactive species in the TSR process for the following reasons: i) the radical nature makes it very reactive, ii) the high concentration compared to the other potential intermediate valence sulfur species taking part in the TSR process increases the contact probability with the reducing agent, and iii) the TSR process itself results from an interaction between S_3^- and the electron donor that shift the equilibrium between sulfate and sulfide (Truche et al., 2014).

This study opens up new perspectives on TSR isotopic record (Watanabe et al., 2009; Oduro et al., 2011; Gvirtzman et al., 2015; Cai et al., 2016; Meshoulam et al., 2016). Indeed, there are numerous similarities between the reaction mechanisms of sulfate-sulfide isotope exchange and the multistep change in oxidative state of sulfur during the TSR process (Ohmoto and Lasaga, 1982; Goldstein and Aizenshtat, 1994). The kinetics of both reactions are strongly dependent upon temperature, pH and sulfate-sulfide concentrations, because these parameters play a primary role on the speciation and concentration of the intermediate valence sulfur species, which act as a bridge for electron transfer between sulfate and sulfide.

We suggest that the rapid formation of S_3^- , S_n^{2-} and S_n^0 species is a stage allowing TSR and sulfur isotope exchange to occur, and not thiosulfate, or polythionates as believed previously (e.g., Ohmoto and Lasaga, 1982). The rapid decrease of S_3^- and S_n^{2-} concentration at pH above 6 at 200°C (Fig. 22d; Chu et al., 2004) reflect well the decrease of the reaction rate of sulfate-sulfide isotope exchange and TSR under alkaline condition. Under strongly acidic condition, it is probable that S_n^0 together with sulfate speciation (dominated by HSO_4^- a non-symmetric, so more reactive species) and the abundance of proton (TSR imply a net consumption of H^+ , see Equation 4) explain the increase of the TSR reaction rate (Truche et al., 2009; Pokrovski and Dubessy, 2015). These intermediate valence sulfur species may also facilitate electron transfer between carbon species and enhance the rates of reaction between hydrocarbons, methane and CO_2 (Seewald, 2003).

Despite its complexity, TSR is a common reaction in numerous geological settings and represents a key geochemical process in many environments where mass transfer and chemical fractionation are involved. The high concentrations of these intermediate valence S species at $T > 100^\circ C$ place significant constraints on the formation of sour gas fields (Machel, 2001; Cai et al., 2003) and sulfide ore deposits (e.g. Mississippi Valley-type deposits, Volcanogenic-Massive Sulfide deposits) where reduced sulfur originates from TSR (Huston et al., 2001; Thom and Anderson, 2008). In geologic conditions, bacterial sulfate reduction at the earliest stage of diagenesis, or the thermal decomposition of sulfur bearing organic compounds, or fluid mixing with sulfide-rich solution, or elemental sulfur disproportionation may provide the necessary reduced sulfur to initiate TSR at $T > 100^\circ C$ (Fig. 23; Machel, 2001). The TSR process itself may occur under physico-chemical conditions that enhance the stability and concentration of S_3^- and S_n^{-2} ($\pm S_n^0$) species: high sulfate-sulfide concentration, $T > 100^\circ C$, and circum-neutral pH conditions. The direct effect of S_3^- and polymeric S species on base metal solubility (e.g. Pb, Zn, Cu) were only broadly estimated by Pokrovski et al. (2015) but remains to be more evaluated.

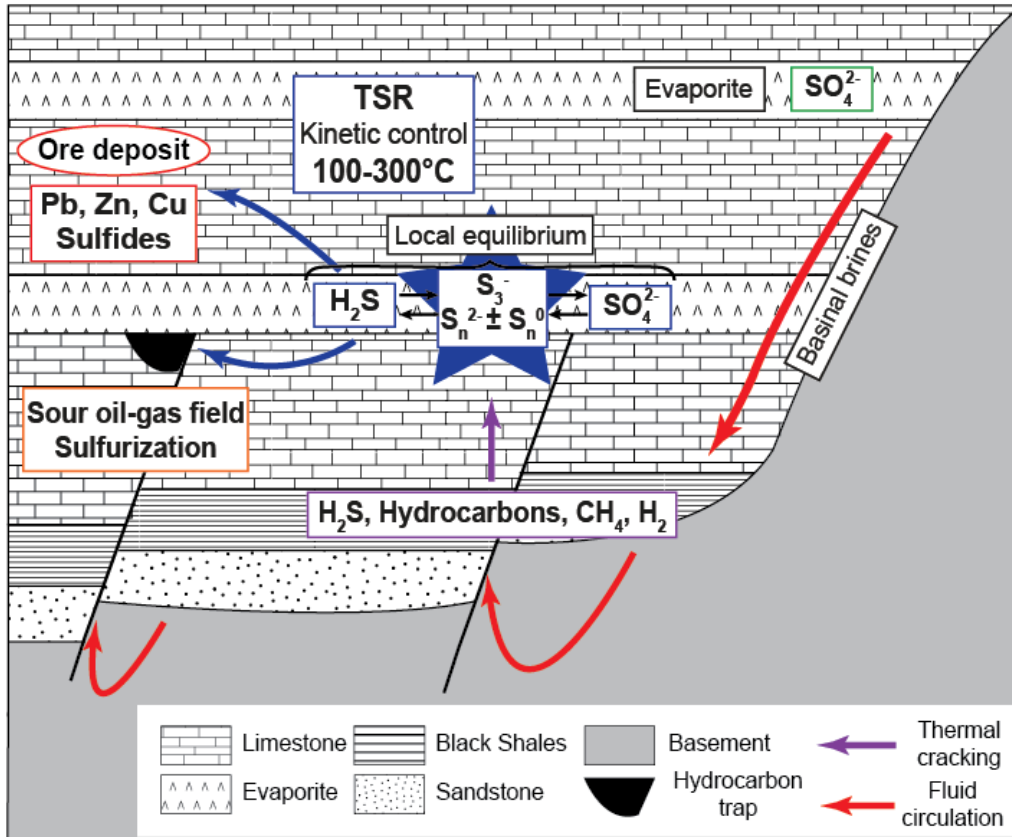


Figure 23: Conceptual model of TSR and associated processes in deep sedimentary settings highlighting the role of intermediate valence sulfur species.

The presence of non-negligible concentrations of S_3^- and polymeric species in deep sedimentary brines may also have important consequence for petroleum alteration and organosulfur compounds (OSCs) formation during the TSR process (Seewald, 2001 and 2003; Amrani, 2014). There is currently a significant research effort to document the effect of TSR on non-volatile high molecular weight aromatic and polar organic species (e.g. Walters et al., 2015; Meshoulam et al., 2016). It has been suggested that H_2S reacts with hydrocarbons to form OSCs (e.g., thiols, sulfides, thiophenes, and condensed thiophenes) that in turn catalyze TSR (Amrani et al., 2008; Zhang et al., 2008). Intermediate oxidation-state S species such as elemental S, polysulfides, sulfites or thiosulfates have been also proposed as possible sources for OSCs formation during TSR (Goldstein and Aizenshtat, 1994; Lewan, 1998). However, elemental S and thiosulfates are poor nucleophiles and break down into sulfate and sulfide at $T > 100^\circ C$, which make them unfavorable candidate for the reaction with organic matter under deep sedimentary conditions. By contrast, the strong nucleophile character of polysulfides and the S_3^- ion (Chivers and Elder, 2013), suggests that these species are more prone to react with hydrocarbons than H_2S or elemental S. Sulfur isotope fractionation associated with the

formation of OSCs is a potential tracer for the occurrence and extent of TSR (Amrani, 2014; Gvirtzman et al., 2015; Cai et al., 2016; Meshoulam et al., 2016). However, important mechanistic details about the overall TSR process are still missing and prevent full explanation of the sulfur isotope records. We suggest that polymeric sulfur species and, in particular, the S_3^- ions should be considered in the sulfur isotopic fractionation model to bring back together laboratory and field observations.

6. Conclusions and perspectives

The main conclusions from this study are:

1. We reveal for the first time the formation of the trisulfur S_3^- ion and other polymeric S species ($S_n^{2-} \pm S_n^0$) at $T > 100^\circ\text{C}$ in natural fluids from typical deeply buried sedimentary environment where TSR occurred.
2. The concentration of S_3^- ion can reach 2800 ppm at 300°C in fluid inclusions containing sulfate-sulfide concentration above 0.1 mol/kg_{H₂O}.
3. This work confirms the previous findings that S_3^- is a major stable intermediate valence S species involved in the reaction path of TSR. The onset temperature of TSR in nature around $100\text{--}140^\circ\text{C}$ corresponds remarkably well to the rise of S_3^- and other polymeric S species concentrations in the fluid inclusions.
4. The TSR process itself occurs under physico-chemical conditions that enhance the stability and concentration of S_3^- and S_n^{2-} ($\pm S_n^0$) species: high sulfate-sulfide concentration, $T \geq 100^\circ\text{C}$, and circum-neutral pH conditions.
5. This study opens up new perspectives on TSR isotopic record and into the S-chain radical reactions involved in organic-inorganic interactions, where sulfur speciation play a key role.

The discovery of the trisulfur S_3^- ion and other polymeric S species, in natural geological fluid at $T \geq 100^\circ\text{C}$, may also encourage new investigations on sulfur speciation in natural geological fluids associated with metamorphism, mid-oceanic ridge hydrothermal fluid circulation and magmatic/porphyry settings where sulfate and sulfide often coexist.

Acknowledgements

This work was funded by LABEX ANR-10-LABX-21-01 Ressources21 (Strategic metal resources of the 21st Century) and the French Ministry of Higher Education and Research. The authors are extremely grateful to M.C. Jodin-Caumon and P. Robert for technical assistance during Raman spectroscopic analysis and O. Barrès during Infrared spectroscopic analysis. The paper benefited greatly from the review provided by G. Pokrovski, H. Ohmoto and one anonymous reviewer. We thank M. Böttcher for editorial support.

Chapitre 2B. Supplementary material

B1. Fluid inclusions composition

B1.1. Fourier Transform Infrared spectroscopy

Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) was performed on some fluid inclusions in order to identify potential organic compounds (Fig. B1). The infrared spectra (IR) were recorded in transmission mode using a Bruker Equinox 55 Fourier transform infrared spectrometer coupled to a Bruker A590 microscope. The microscope was equipped with a MCT (mercury-cadmium-telluride) detector having a 100 μm diameter window cooled at 77 K. The diameter of the beam can be reduced down to 20 μm with a $\times 15$ objective magnification. The IR spectra were obtained in the mid-infrared region with a 2 cm^{-1} spectral resolution. Each sample was scanned during 90 seconds, and the influence of atmospheric water and carbon dioxide was always subtracted.

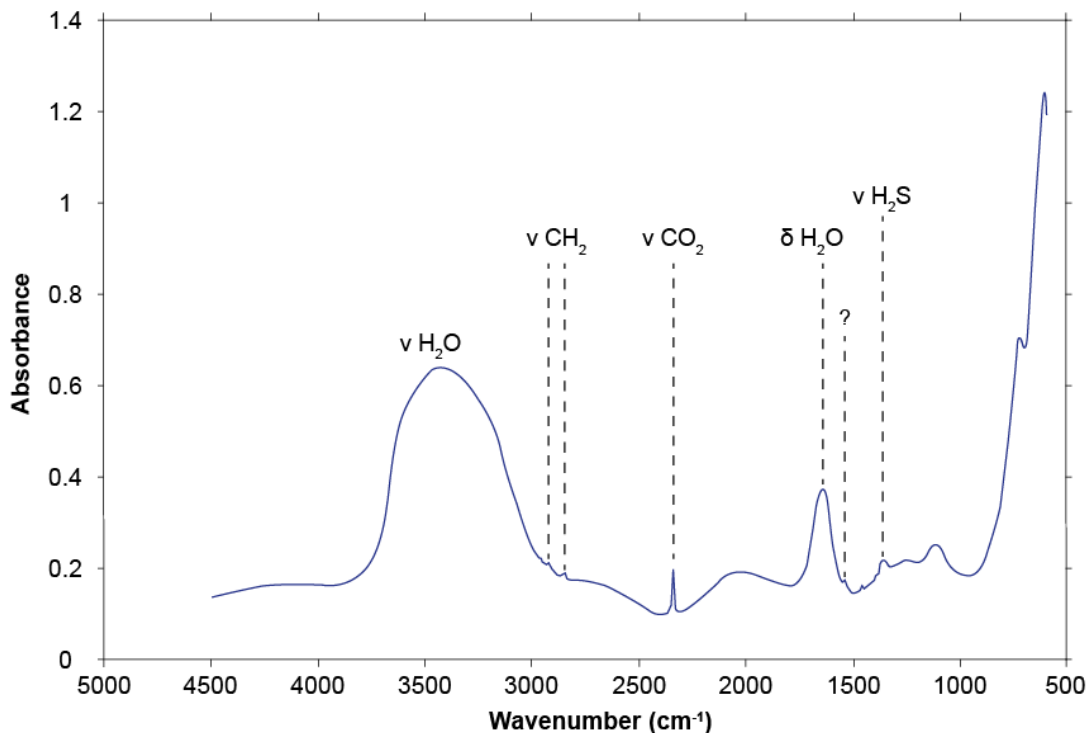


Figure B1: Typical infrared spectra of the aqueous phase observed in a fluorite-hosted fluid inclusion at room temperature. CO_2 and H_2S bands are clearly visible at 2343 and 1356 cm^{-1} respectively. In addition, two small bands belonging to a CH_2 functional group are also visible at 2849 and 2920 cm^{-1} . They probably indicate the presence of a dissolved organic component.

Table B1: Results of microthermometry and Raman spectroscopy analysis of 65 fluid inclusions from the Carnian evaporites formation in the Arc Valley (French Alps). nd = not determined; nh = not heated.

Samples	GPS localisation	Locality	Host mineral	Th (°C)	T _{m,ice} (°C)	Salinity (wt% eq. NaCl)	wt% NaCl	wt% CaCl ₂	Raman salinity (wt% eq. NaCl)	Vapor/liquid ratio at 25°C	Fluid inclusion composition at 25°C	Sulfur species observed in the range 150-300°C
So. 2.2 q1	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	134.6	-21.44	>23.18	-	-	-	6%	nd	
So. 2.2 t2	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	211.3	-21.44	>23.18	-	-	-	9%	nd	
So. 2.2 t1	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	273.1	-	-	-	-	-	7%	nd	
So. 3.1 q1	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-21.84	>23.18	-	-	-	4%	nd	
So. 3.1 t2	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	204.4	-	-	-	-	-	-	nd	
So. 3.1 t3	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	228.3	-	-	-	-	-	-	nd	
So. 3.1 t4	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	208.6	-	-	-	-	-	-	nd	
So. 3.2 q2	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-20.46	22.20	16.36	5.84	22.08	6%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ ; N ₂ H ₂ S; anhydrite; calcite	nh
So. 3.2 t1	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-	-	-	-	23.36	12%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; HCO ₃ ⁻ ; CO ₂ N ₂ ; H ₂ S; CH ₄ ; H ₂	S _n ⁰ ; S ₃ ⁻ ; H ₂ S
So. 3.2 t2	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-	-	-	-	22.79	6%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; HCO ₃ ⁻ CO ₂ ; H ₂ S; CH ₄ ; H ₂	S _n ⁰ ; S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 3.2 t3	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-	-	-	-	21.55	18%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; HCO ₃ ⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; H ₂ S
So. 3.3 q1	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-22.04	>23.18	-	-	-	8%	nd	
So. 3.3 q2	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-23.25	>23.18	-	-	-	6%	nd	

So. 3.3 t1	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	355.6	-18.23	21.04	-	-	-	4%	nd	
So. 3.3 t2	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-17.03	20.22	-	-	-	8%	nd	
So. 3.4 t1	45°15'11" 6°48'57"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-	-	-	-	27.29	6%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; HCO ₃ ⁻ CO ₂ ; H ₂ S	nh
So. 10 p1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-	-	-	-	21.49	18%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂ HCO ₃ ⁻ ; N ₂ ; H ₂ S; CH ₄	S _n ⁰ ; S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10.4 b1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	fluorite	-	-	-	-	-	26.88	-	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ N ₂ ; H ₂ S; CH ₄	S ₃ ⁻ ; H ₂ S
So. 10.1 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	fluorite	155.3	-	-	-	-	25.88	7%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10.1 t2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	fluorite	162.3	-	-	-	-	24.94	6%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10.1 t3	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	fluorite	170.2	-	-	-	-	25.16	14%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10.1 t5	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	fluorite	158.7	-	-	-	-	24.71	9%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 2.1 b1	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	-	-	-	-	-	-	3%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 2.1 b2	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	108.6	-13.78	-	-	-	26.65	3%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 2.1 b3	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	98.1	-22.74	24.88	20.16	4.72	26.80	5%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 2.3 t1	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	115.2	-23.52	26.37	19.88	6.49	28.13	6%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 2.3 t2	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	127.2	-23.72	26.82	19.93	6.89	28.44	4%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S

So. 2.3 t3	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	160.4	-23.82	26.85	19.72	7.12	-	12%	nd	
So. 2.3 b1	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	160.3	-	-	-	-	-	-	nd	
So. 2.3 b2	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	173.4	-	26.56	19.68	6.91	-	-	nd	
So. 2.3 p1	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	-	-	-	-	-	24.50	-	SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S	nh
So. 2.4 b1	45°15'18"N 6°48'39"E	Sollières l'Envers	quartz	108.1	-	-	-	-	-	-	nd	
So. 2.4 t1	45°15'11"N 6°48'57"E	Sollières l'Envers	quartz	-	-	-	-	-	23.85	6%	B(OH) ₃ ; HCO ₃ ⁻ ; CO ₂ N ₂ ; H ₂ S; CH ₄	S ₃ ⁻ ; H ₂ S
So.4 p3	45°15'18"N 6°48'39"E	Sollières l'Envers	quartz	181.4	-	-	-	-	-	-	nd	
So.4 t3	45°15'18"N 6°48'39"E	Sollières l'Envers	quartz	168.2	-	-	-	-	-	4%	nd	
So.4 t4	45°15'18"N 6°48'39"E	Sollières l'Envers	quartz	133.2	-	-	-	-	-	10%	nd	
So. 10 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	-	-	-	-	-	24.99	7%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10 t3	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	173.4	-	-	-	-	24.94	6%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10 t4	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	-	-	-	-	-	27.60	17%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10 t5	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	-	-	-	-	-	26.82	7%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂ H ₂ S; halite	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10 t6	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	-	-	-	-	-	28.70	14%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂ N ₂ ; H ₂ S	S _n ⁰ ; S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10.5 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	162	-	-	-	-	26.23	6%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S

So. 10.5 t2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	169.2	-	-	-	-	-	-	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; N ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 11 b1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	>300.0	-	>23.18	-	-	-	11%	nd	
So. 11 b2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	quartz	107.7	-	-	-	-	-	4%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 1 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	-	-	-	-	-	24.04	4%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; calcite	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻
So. 3 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	-	-	-	-	-	-	6%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ N ₂ ; H ₂ S	nh
So. 3 b1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	>250.0	-	-	-	-	24.18	5%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
So. 9 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	-	-	-	-	-	26.28	16%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ N ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; SO ₄ ²⁻ ; H ₂ S
So. 10 b1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	-	-	-	-	-	-	4%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S	nh
So. 10 b2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	-	-	-	-	-	-	5%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂ H ₂ S; halite	nh
So. 11 t1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	-	-	-	-	-	-	7%	S ₈ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
So. 11 t2	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	anhydrite	-	-	-	-	-	-	5%	S ₈ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
So. 10.1 b1	45°15'6"N 6°49'7"E	Sollières l'Envers	dolomite	-	-	-	-	-	27.67	-	S ₈ ; B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ CO ₂ ; H ₂ S	nh
Bra. 1.2 q1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	184.7	-24.78	31.82	23.81	8.01	-	5%	Halite ; S ₈	nh
Bra. 1.2 t1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	100.8	-	-	-	-	-	8%	nd	
Bra. 1.2 t2	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	99.8	-24.96	32.03	23.75	8.27	-	5%	Halite ; S ₈	nh

Bra. 1.2 q2	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	140.7	-23.78	31.61	25.53	6.12	26.72	4%	Halite ; S ₈	nh
Bra. 1.2 q3	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	-	-23.48	31.42	25.89	5.53	-	-	Halite ; S ₈	nh
Bra. 1.1 q1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	-	-	-	-	-	26.43	10%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ ; H ₂ S	S ₃ ⁻ ; H ₂ S
Bra. 1.1 q2	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	-	-	-	-	-	25.99	5%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ ; N ₂ H ₂ S; H ₂ ; calcite	S _n ⁰ ; S ₃ ⁻ ; H ₂ S
Bra. 1.1 q3	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	-	-	-	-	-	25.52	4%	S ₈ ; B(OH) ₃ ; CO ₂ ; N ₂ H ₂ S; celestine	S ₃ ⁻ ; H ₂ S
Bra. 1.8 t1	45°13'14"N 6°45'44"E	Bramans	fluorite	-	-	-	-	-	26.40	7%	S ₈ ; CO ₂ ; H ₂ S	nh
Bra. 1 q1	45°13'13"N 6°45'43"E	Bramans	anhydrite	>100.0	-23.99	26.53	19.10	7.43	-	3%	nd	
Bra. 1 t3	45°13'13"N 6°45'43"E	Bramans	anhydrite	>300.0	-23.69	26.58	19.63	6.94	-	-	nd	

Table B2: Results of microthermometry and Raman spectroscopy analysis of 7 fluid inclusions from the white quartzite from the lower Trias stratigraphically below the carnian evaporites formation in the Arc Valley (French Alps). nd = not determined; nh = not heated.

Samples	GPS localisation	Locality	Host mineral	Th (°C)	T _{m,ice} (°C)	Salinity (wt% eq. NaCl)	wt% NaCl	wt% CaCl ₂	Raman salinity (wt% eq. NaCl)	Vapor/liquid ratio at 25°C	Fluid inclusion composition at 25°C	Sulfur species observed in the range 150-300°C
Mo. 1 b1	45°12'1"N 6°40'47"E	Modane	quartz	-	-	-	-	-	-	11%	SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
Mo. 1 b2	45°12'1"N 6°40'47"E	Modane	quartz	-	-	-	-	-	-	-	SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
Mo. 2 t1	45°12'1"N 6°40'47"E	Modane	quartz	-	-	-	-	-	22.9	9%	SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
Mo. 2 t2	45°12'1"N 6°40'47"E	Modane	quartz	-	-	-	-	-	22.94	15%	B(OH) ₃ ; SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
Mo. 2 t3	45°12'1"N 6°40'47"E	Modane	quartz	-	-	-	-	-	19.84	7%	SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
Mo. 2 p1	45°12'1"N 6°40'47"E	Modane	quartz	-	-	-	-	-	19.11	-	SO ₄ ²⁻ ; CO ₂	nh
Mo. 3 b2	45°12'3"N 6°40'57"E	Modane	calcite	-	-	-	-	-	-	9%	CO ₂	nh

B1.2. Additional Raman spectra acquired at elevated temperature

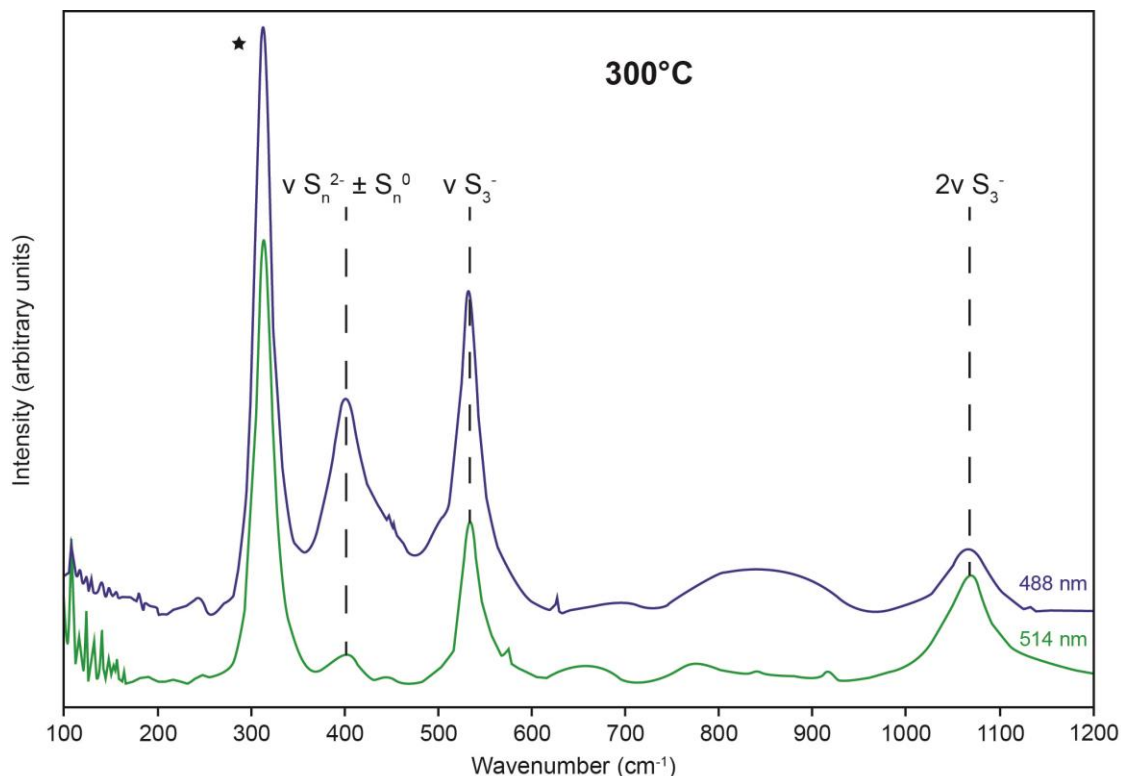


Figure B2: The effect of the laser wavelength on Raman spectra of the aqueous phase of a fluid inclusion hosted in fluorite. Spectra were acquired with the blue (488 nm) and green (514 nm) laser at 300°C with identical focusing and acquisition parameters and were normalized to the water stretching band to facilitate comparison.

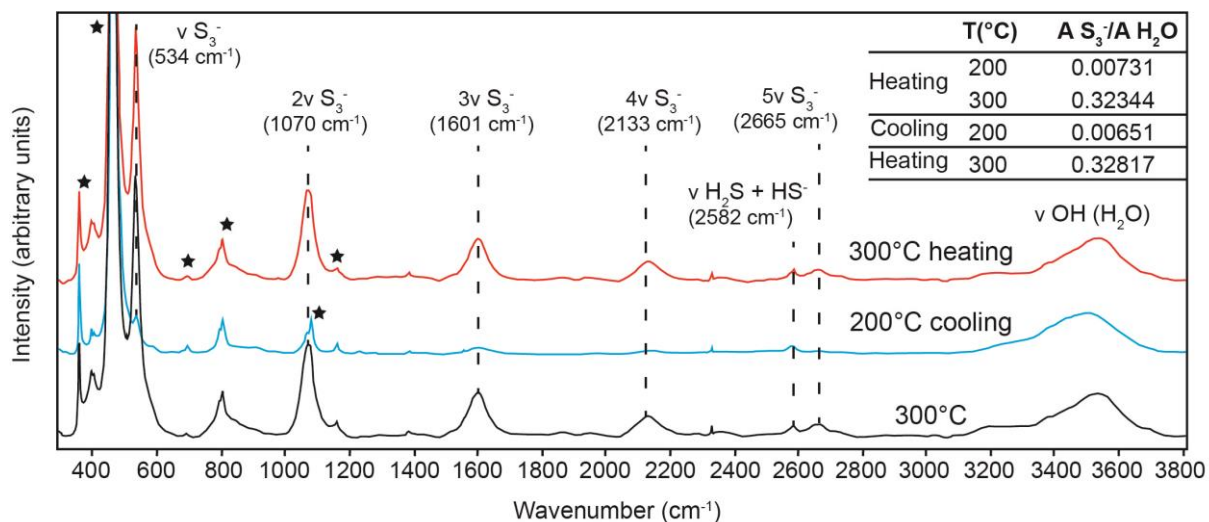


Figure B3: Raman spectra of the aqueous liquid phase of a fluid inclusion hosted in quartz obtained during heating-cooling cycles. The resonant spectrum of S₃⁻ is clearly visible at 300°C, the intensity of the Raman bands decreases at 200°C upon cooling. On heating again, the Raman spectra recorded at 300°C is identical to the first one recorded 20 minutes before cooling. The insert shows the normalized Raman peak areas of S₃⁻ at 200 and 300°C during heating-cooling cycles. The area is similar at the same temperature before and after heating and cooling. Thus, the steady state for S₃⁻ is likely to be obtained after 10 minutes at 300°C.

B2. Raman spectra calibration

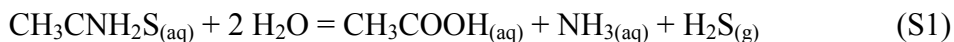
B2.1. Sulfates calibration

We used standard solutions at different concentrations of Na₂SO₄ (0.05, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9 and 1 mol/L) or H₂SO₄ (0.025, 0.05, 0.3, 0.5 and 1 mol/L) to calibrate SO₄²⁻ and HSO₄⁻ respectively. The strongest stretching band of sulfate (981 cm⁻¹) and hydrogen sulfate (~1050 cm⁻¹) were used for calibration of SO₄²⁻ and HSO₄⁻ content in the liquid phase (Fig. 18a in main text, Table B3 and B6). In the Na₂SO₄-NaCl-H₂O system, the stretching vibration of sulfate corresponds to the sum of the free sulfate ion (SO₄²⁻) and the sodium sulfates ion pairs (e.g., NaSO₄⁻, Na₂SO₄⁰). The contribution of the ion pairs to the sulfate stretching band is undistinguishable within the spectral resolution, so our calibration coefficients correspond to the total sulfates species concentrations.

The sulfate calibration coefficients increase slightly with addition of NaCl. Sulfate concentration in the fluid inclusions was thus derived using calibration coefficients obtained in 5 mol/L NaCl solution because this latter salt concentration is representative of the chlorinity of our fluid inclusions. HSO₄⁻ is never observed in our Raman spectra, therefore we have not evaluated the effect of salinity on the calibration coefficient of HSO₄⁻. The detection limit of the dissolved sulfate species by Raman spectroscopy is 0.002 mol/kg_{H2O} (Dubessy et al., 1982). The quantification limit for SO₄²⁻ is 0.02 mol/kg_{H2O} as deduced from the calibration coefficients reported in Table B3 and the quantification limits for the sulfate Raman peak integrated intensity.

B2.2. Sulfides calibration

To calibrate the aqueous H₂S, we used standard solution of thioacetamid (CH₃CNH₂S; 0.1, 0.5, 0.9 mol/L) that rapidly breaks down above 150°C yielding stoichiometric amounts of H₂S and buffering pH between 4.3 to 4.5 at 200-300°C (Pokrovski et al., 2008).



The effect of salinity on the calibration coefficients of H₂S_(aq) was also accounted for with standard thioacetamid solutions at 5 mol/L NaCl (Fig. 18a in main text and Table B5, B6). The strongest S-H stretching vibration of aqueous and gaseous H₂S at ~2585 and ~2605 cm⁻¹ were used for calibration of hydrogen sulfide content in the liquid and vapor phase, respectively. A fraction of H₂S produced by thioacetamid breaks down at T above 150°C is

transferred to the vapor phase. Therefore, H₂S concentration in the aqueous phase must be corrected for H₂S partitioning in the vapor phase using mass balance, and H₂S vapor-phase density directly determined from pure H₂S liquid-gas standards. The H₂S density in the 25-300°C temperature range was determined according to vapor-liquid equilibrium properties of pure H₂S (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>) loaded cryogenically in pure H₂S capillary (see Truche et al., 2014 for detailed procedure). Above the homogenization temperature of the capillaries (ranging from 92.6 to 95.1 °C), the density remains constant. Therefore, H₂S density can be calculated along an isochore at a given temperature, and calibration coefficient for H₂S_{gas} (Fig. B4 and Table B4) can be deduced according to:

$$d_{\text{H}_2\text{S gas}} = k_{\text{H}_2\text{S gas}} \times A_{\text{H}_2\text{S gas}} \quad (\text{S2})$$

where $d_{\text{H}_2\text{S}}$ is the H₂S density (g/mL), $k_{\text{H}_2\text{S gas}}$ is the calibration coefficient and $A_{\text{H}_2\text{S}}$ the absolute H₂S peak area. Because there is no internal standard in the pure H₂S system, the thioacetamid capillaries and the pure H₂S capillaries were analyzed with exactly the same condition during the same Raman session. H₂S density in the thioacetamid capillaries (Table B5) was further converted into moles of H₂S, based on volumetric measurements. Aqueous concentration of H₂S was deduced by mass balance and volumetric measurements. The quantification limit for sulfide is estimated around 0.01 mol/kg_{H₂O} as deduced from our calibration coefficients and the quantification limits for the sulfide Raman peak integrated intensity.

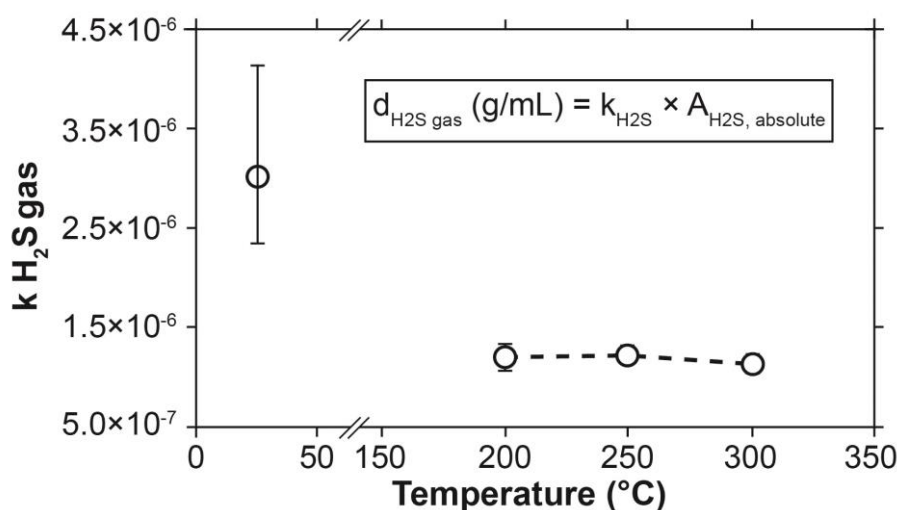


Figure B4: Calibration coefficients for gaseous H₂S from pure H₂S liquid/vapor capillary as a function of temperature (°C). The acquisition parameters are identical to those used for the thioacetamid standard solutions.

B2.3. Trisulfur calibration

S_3^- calibration coefficient can only be deduced by mass balance between sulfate, sulfide and total sulfur assuming that the other potential S-bearing species are negligible according to Pokrovski and Dubessy (2015):

$$m(S_3^-) = 1/3 \{m(S_{tot}) - m\Sigma(SO_4) - m\Sigma(HSO_4) - m(H_2S)\} \quad (S3)$$

where m is the molality of the corresponding species. This situation is never achieved in our fluid inclusions because of the presence of elemental sulfur or polymeric sulfur species over the entire temperature range investigated (25-300°C). Therefore, we rely on the calibration coefficient of S_3^- derived by Pokrovski and Dubessy (2015) in their thiosulfate run at 500°C for the 514 nm laser excitation, where S_3^- , sulfate and hydrogen sulfide were the major species detected in the single phase supercritical fluid.

Our Raman calibration coefficients for S_3^- are in agreement with those of Pokrovski and Dubessy (2015) obtained with the 514 nm laser excitation (Fig. 18b in main text and Table B7). Combined with the quantification limits for the Raman peak integrated intensity of the resonance-enhanced ν_1 vibration at $\sim 532 \text{ cm}^{-1}$ of S_3^- , the derived calibration coefficients allow its quantitative analysis down to 0.0001 mol/kg_{H2O} (i.e. 10 ppm).

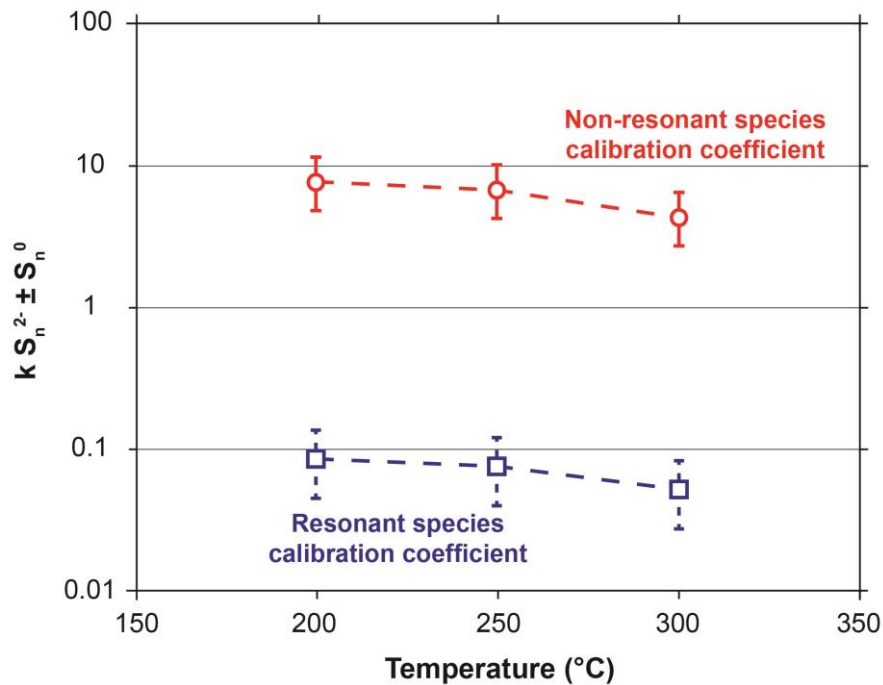


Figure B5: Raman calibration coefficients for $S_n^{2-} \pm S_n^0$ ($k_{S_n^{2-}}$) for the 514 nm laser excitation estimated by application of i) the calibration coefficient of a non-resonant species (by extrapolation of the k_{H_2S} and the k_{SO_4}), and ii) by the calibration coefficient based on a resonant species ($k_{S_3^-}$).

Table B3: Calibration coefficients for SO_4^{2-} as a function of temperature. Sulfates concentrations, fluid density, and integrated intensity of the sulfate Raman peaks, are also provided. A_{SO_4} norm = water-normalized area of sulfates; $k_{\text{SO}_4^{2-}}$ = calibration coefficient for sulfates.

T (°C)	Density (g/mL)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mol/L)	$A_{\text{SO}_4^{2-}}/A_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_{\text{SO}_4^{2-}}$
Aqueous solution of Na_2SO_4				
25	1.00	0.050	0.00135	36.94
25	1.00	0.050	0.00123	40.58
200	0.86	0.043	0.00149	28.79
250	0.80	0.040	0.00139	28.53
300	0.71	0.035	0.00144	24.52
25	1.00	0.100	0.00294	34.07
200	0.86	0.085	0.00288	29.57
250	0.80	0.079	0.00333	23.67
300	0.71	0.070	0.00531	13.24
200	0.86	0.085	0.00281	30.32
250	0.80	0.079	0.00322	24.49
300	0.71	0.070	0.00313	22.45
25	1.00	0.300	0.00860	34.88
200	0.86	0.249	0.01158	21.49
250	0.80	0.230	0.01190	19.31
300	0.71	0.205	0.01256	16.31
200	0.86	0.478	0.01888	25.33
250	0.80	0.442	0.01981	22.29
300	0.71	0.394	0.01949	20.20
200	0.86	0.478	0.01763	27.12
200	0.86	0.478	0.02043	23.40
250	0.80	0.442	0.02155	20.49
300	0.71	0.394	0.02239	17.58
25	1.00	1.000	0.02683	37.27
25	1.00	1.000	0.02500	39.99
200	0.86	0.757	0.02974	25.45
200	0.86	0.757	0.03018	25.09
250	0.80	0.700	0.03110	22.49
300	0.71	0.624	0.03344	18.65
300	0.71	0.624	0.03344	18.65
200	0.86	0.757	0.03308	22.89
250	0.80	0.700	0.03358	20.83
300	0.71	0.624	0.03455	18.05
Aqueous solution of Na_2SO_4 + 3M NaCl				
25	1.11	0.100	0.00208	48.05
25	1.11	0.100	0.00214	46.74
25	1.11	0.100	0.00215	46.57
200	0.98	0.083	0.00268	30.94
250	0.93	0.079	0.00256	30.69
300	0.88	0.074	0.00264	27.95
200	0.98	0.083	0.00248	33.42
250	0.93	0.079	0.00272	28.88
300	0.88	0.074	0.00278	26.52
200	0.98	0.083	0.00254	32.52
250	0.93	0.079	0.00258	30.39
300	0.88	0.074	0.00284	26.01
25	1.11	0.300	0.00757	39.61
200	0.98	0.242	0.00847	28.62
250	0.93	0.230	0.00895	25.70
300	0.88	0.216	0.00932	23.19
200	0.98	0.242	0.00881	27.54
250	0.93	0.230	0.00902	25.52
300	0.88	0.216	0.00973	22.22
Aqueous solution of Na_2SO_4 + 5M NaCl				
200	1.05	0.080	0.00235	34.05
250	1.00	0.077	0.00246	31.16
300	0.95	0.073	0.00253	28.86
200	1.05	0.456	0.01784	25.56
250	1.00	0.436	0.01861	23.44
300	0.95	0.415	0.01955	21.24
200	1.05	0.663	0.02085	31.82
250	1.00	0.635	0.02200	28.86
300	0.95	0.604	0.02279	26.52
200	1.05	0.663	0.02334	28.42
250	1.00	0.635	0.02316	27.41
300	0.95	0.604	0.02435	24.82

Table B4: Calibration coefficients for H₂S(gas) as a function of temperature. The H₂S_{gas} density (g/mL) corresponding to pure H₂S liquid/vapor equilibrium and the absolute H₂S(gas) Raman peak area are given at T. Absolute A_{H₂S} = absolute area of H₂S_{gas}; k H₂S_{gas} = calibration coefficient for H₂S gas.

T (°C)	d H ₂ S _{gas} (g/mL)	Absolute A _{H₂S}	k H ₂ S _{gas}
Pure H₂S (liquid/vapor)			
23	0.032	13502.5	2.39×10⁻⁶
23	0.032	13813.8	2.33×10⁻⁶
200	0.217	195595.0	1.11×10⁻⁶
200	0.217	201290.0	1.08×10⁻⁶
250	0.217	184582.0	1.17×10⁻⁶
250	0.217	175249.0	1.24×10⁻⁶
250	0.217	183073.0	1.18×10⁻⁶
300	0.217	185585.0	1.17×10⁻⁶
300	0.217	203214.0	1.07×10⁻⁶
300	0.217	192577.0	1.13×10⁻⁶
24	0.033	10711.8	3.09×10⁻⁶
24	0.033	13584.3	2.43×10⁻⁶
24	0.033	12473.5	2.65×10⁻⁶
200	0.217	180853.0	1.20×10⁻⁶
200	0.217	186223.0	1.16×10⁻⁶
200	0.217	177215.0	1.22×10⁻⁶
200	0.217	183790.0	1.18×10⁻⁶
200	0.217	179735.0	1.21×10⁻⁶
250	0.217	183415.0	1.18×10⁻⁶
250	0.217	185753.0	1.17×10⁻⁶
300	0.217	181856.0	1.19×10⁻⁶
300	0.217	192528.0	1.13×10⁻⁶
300	0.217	181316.0	1.20×10⁻⁶
24	0.033	8183.4	4.04×10⁻⁶
24	0.033	8013.6	4.12×10⁻⁶
200	0.217	164564.0	1.32×10⁻⁶
200	0.217	169472.0	1.28×10⁻⁶
250	0.217	166450.0	1.30×10⁻⁶
250	0.217	179185.0	1.21×10⁻⁶
250	0.217	168886.0	1.28×10⁻⁶
300	0.217	183651.0	1.18×10⁻⁶
300	0.217	192911.0	1.12×10⁻⁶
300	0.217	190845.0	1.14×10⁻⁶

Table B5: H_2S_{gas} density (g/mL) in the thioacetamid capillaries as determined from: i) the $k H_2S_{gas}$ given in Table B4, and ii) the respective absolute area of H_2S gas Raman peak. Dissolved H_2S is determined by mass balance and volumetric estimation. Absolute A_{H_2S} stands for the absolute integrated area of H_2S gas Raman peak; $A_{H_2S(aq)}$ norm stand for the integrated area of aqueous H_2S normalized to the water stretching band; $k H_2S_{aq}$ stand for calibration coefficient of dissolved H_2S .

T (°C)	Absolute A_{H_2S}	$d H_2S_{gas}$ (g/mL)	$A H_2S_{(aq)}/A H_2O$	$[H_2S_{aq}]$ (mol/L)	$k H_2S_{aq}$
Thioacetamid 0.1M-NaCl 5M n°1					
23	616.2	1.45×10^{-3}		8.10×10^{-2}	
23	577.1	1.36×10^{-3}		8.22×10^{-2}	
24			0.0018		45.29
24			0.0019		43.11
200			0.0012		66.40
200			0.0011		74.33
200	722.9	7.90×10^{-4}		8.28×10^{-2}	
250	738.6	8.85×10^{-4}		7.95×10^{-2}	
250	712.9	8.54×10^{-4}		7.97×10^{-2}	
250	658.2	7.89×10^{-4}		8.02×10^{-2}	
250			0.0012		65.53
250			0.0012		66.56
250	765.3	9.17×10^{-4}		7.93×10^{-2}	
300			0.0020		38.67
300			0.0018		43.23
300	826.6	9.26×10^{-4}		7.67×10^{-2}	
300	914.0	1.02×10^{-3}		7.62×10^{-2}	
300	900.0	1.01×10^{-3}		7.63×10^{-2}	
Thioacetamid 0.5M-NaCl 5M n°2					
24	2104.2	8.59×10^{-3}		3.52×10^{-1}	
24	2009.8	8.20×10^{-3}		4.89×10^{-1}	
24			0.0105		40.00
24			0.0105		40.20
200			0.0079		63.66
200			0.0072		69.26
200	4144.0	5.38×10^{-3}		4.98×10^{-1}	
200	4059.1	5.27×10^{-3}		4.99×10^{-1}	
200	3484.9	4.52×10^{-3}		5.08×10^{-1}	
250	3970.9	5.02×10^{-3}		4.87×10^{-1}	
250	3897.3	4.93×10^{-3}		4.88×10^{-1}	
250			0.0082		59.47
250			0.0082		59.57
300			0.0097		48.24
300			0.0095		49.37
300	4682.0	5.37×10^{-3}		4.67×10^{-1}	
300	4409.8	5.06×10^{-3}		4.70×10^{-1}	
300	4380.1	5.02×10^{-3}		4.70×10^{-1}	

Table B6: Raman calibration coefficients used in this study.

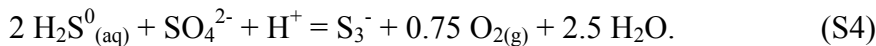
Temperature (°C)	$k SO_4^{2-}$		$k SO_4^{2-}$ 3 M NaCl		$k SO_4^{2-}$ 5 M NaCl		$k HSO_4^-$		$k H_2S_{aq}$ 5 M NaCl	
		±		±		±		±		±
25	37.29	2.62	45.24	3.81	-	-	-	-	42.15	2.53
200	25.94	2.96	30.61	2.50	29.96	3.74	36.30	3.30	68.41	4.56
250	22.76	2.88	28.23	2.49	27.72	3.24	32.07	2.45	62.78	3.79
300	18.85	3.30	25.18	2.39	25.36	3.20	29.61	2.05	44.88	4.92

Table B7: Calibration coefficients for S₃⁻ as a function of temperature calculated from Equation 3 in main text with data from this study and from Pokrovski and Dubessy (2015).

Temperature (°C)	$k_{S_3^-}$		$k_{S_3^-}$	
	This study	uncertainties	Pokrovski and Dubessy (2015)	uncertainties
200	0.0867	± 0.0058	-	-
250	0.0795	± 0.0048	-	-
300	0.0569	± 0.0062	0.0846	± 0.0477
350	-	-	0.0542	± 0.0073
400	-	-	0.0476	± 0.0062
450	-	-	0.0444	± 0.0050
500	-	-	0.0377	± 0.0090

B3. Thermodynamic calculations

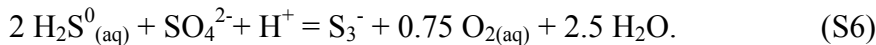
Thermodynamic calculations in this study were performed using Phreeqc code (Parkhurst et al., 1999). In addition, some extrapolations of low-T data to higher T-P were performed with HCh code (Shvarov, 2008) consistent with the revised HKF equation of state (Shock and Helgeson, 1988; Sverjensky et al., 1997). The original llnl database (Johnson et al., 1992) integrated into Phreeqc was modified for the following species: S₃⁻, S_n²⁻ and S₈⁰_(aq). The modifications are described below. Thermodynamic data of S₃⁻ aqueous species were introduced into llnl database according to the recent data of Pokrovski and Dubessy (2015). These authors proposed the set of stability constants at 25-500°C for the following reaction:



Using the stability constants at corresponding temperatures from the initial llnl database for the reaction:



we calculated the values of logK for the reaction:



The values of the log K(S6) at 25-300°C were fitted by the polynomial function according to the Phreeqc code formalism:

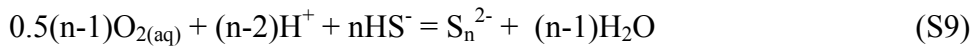
$$\log K = A1 + A2 \times T + A3/T + A4 \times \log T + A5/T^2 \quad (\text{S7})$$

where A1 to A5 are the analytic coefficients, given in Table B8, and T is the temperature in Kelvin.

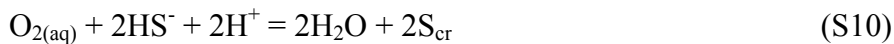
Thermodynamic properties of S_n^{-2} species ($n = 2 - 8$) were taken according to the recent study of Kamyshny et al. (2007). They provided the values of $\log K$ (25 – 53 °C) for the following reactions:



and proposed the values $\Delta_f G_{298}^0$, $\Delta_f H_{298}^0$ and S_{298}^0 for S_n^{-2} species ($n = 2 - 8$). To estimate the role of these species in our solutions at higher temperatures (up to 300°C), we used the revised HKF equation of state (Helgeson et al., 1981; Shock and Helgeson, 1988). The HKF parameters of S_n^{-2} species were retrieved using the OptimB computer code (Shvarov, 2015) and theoretical correlations between S_{298}^0 and $C_{p(298)}^0$, S_{298}^0 and V_{298}^0 . (i.e. simple linear relations $y = ax+b$ proposed for S_n^{-2} species by Shock and Helgeson (1988)). More precisely, we used the correlation equations proposed for by Shock and Helgeson (1988) and S_{298}^0 values from Kamyshny et al. (2007) in order to estimate the values of $C_{p(298)}^0$ and V_{298}^0 (see Fig. B6). These main functions $\Delta_f G_{298}^0$, S_{298}^0 , $C_{p(298)}^0$ and V_{298}^0 allow to obtain the full set of HKF parameters for each S_n^{-2} species ($n = 2 - 8$, Table B9) using OptimB computer code. We calculated the $\log K$ (25-300°C) for the following reactions:



using HCh code (Shvarov, 2008). Then, the values of the $\log K(S9)$ at 25-300°C were fitted by the polynomial function (Eq. S7) and introduced into llnl database. Please note that the reaction S9 is related to the reaction S8 via:



for which the $\log K$ values are available in the original llnl database. Thermodynamic properties of $S_8^0(aq)$ were taken from Pokrovski and Dubessy (2015; Table B9).

The calculated concentrations of S_n^{2-} , S_8^0 and S_3^- are shown in Figure B7 as a function of T in the typical fluid inclusion geological context investigated in this study.

Table B8: Analytic coefficients used in Equation S7 to calculate the log10 K value of S_3^{-} , S_n^{2-} and S_8^0 as a function of temperature (in Kelvin) over the 25-300°C temperature range.

Equation	A1	A2	A3	A4	A5	log K (25°C)
$2 H_2S + SO_4^{2-} + H^+ = S_3^{-} + 0.75 O_{2(aq)} + 2.5 H_2O$	-172.2	0.000	-8078.5	61.2	0.0	-48.0
$4 O_2 + 8 H^+ + 8 HS^- = S_8 + 8 H_2O$	-440.8	0.000	128338.9	147.0	0.0	353.5
$0.5 O_{2(aq)} + 2 HS^- = S_2^{2-} + H_2O$	21.7	-0.001	10098.0	-8.881	157.6	33.3
$O_{2(aq)} + H^+ + 3 HS^- = S_3^{2-} + 2 H_2O$	-51.6	0.007	31797.0	11.927	-642490.0	79.4
$1.5 O_{2(aq)} + 2 H^+ + 4 HS^- = S_4^{2-} + 3 H_2O$	208.8	0.058	33278.0	-85.833	519.2	125.3
$2 O_{2(aq)} + 3 H^+ + 5 HS^- = S_5^{2-} + 4 H_2O$	303.3	0.088	44739.0	-124.710	698.0	171.0
$2.5 O_{2(aq)} + 4 H^+ + 6 HS^- = S_6^{2-} + 5 H_2O$	-245.2	0.000	79424.7	78.679	0.0	215.7
$3 O_{2(aq)} + 5 H^+ + 7 HS^- = S_7^{2-} + 6 H_2O$	-309.3	0.000	96263.3	99.756	0.0	260.2
$3.5 O_{2(aq)} + 6 H^+ + 8 HS^- = S_8^{2-} + 7 H_2O$	-372.2	0.000	112884.2	120.600	0.0	304.6

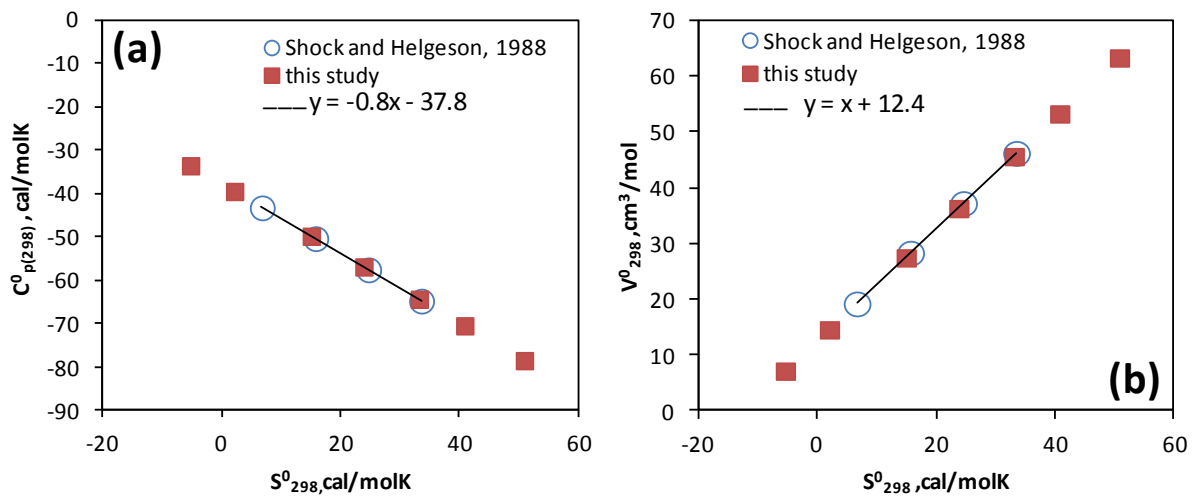


Figure B6: Linear correction used in this study: (a) correlation of the standard heat capacities ($C_{p(298)}^0$) and entropies (S_{298}^0) of aqueous S_n^{2-} species; (b) correlation of the standard partial molal volumes (V_{298}^0) and entropies (S_{298}^0) of aqueous S_n^{2-} species. The values of S_{298}^0 of S_n^{2-} species ($n = 2 - 8$) used in this study are from Kamyshny et al. (2007), the equations are from Shock and Helgeson (1988).

Table B9: Standard thermodynamic properties at 25°C and 1 bar and parameters of the HKF equation of state for S3- and Sn-2 species used in this study.

Thermodynamic function	S _{3⁻} ion ^a	S _{2⁻²} ion	S _{3⁻²} ion	S _{4⁻²} ion	S _{5⁻²} ion	S _{6⁻²} ion	S _{7⁻²} ion	S _{8⁻²} ion	S _{8⁰} ^a
Gibbs energy $\Delta_f G^0_{298}$, cal/mol	13.2×10^3	18.5×10^3	17.0×10^3	16.0×10^3	15.8×10^3	16.1×10^3	16.9×10^3	17.9×10^3	10.3×10^3
Entropy, S ⁰ ₂₉₈ , cal/(mol×K)	28.6	-5.3	2.2	15.1	23.9	33.2	40.9	50.9	64.9
Heat capacity, C ⁰ _{p(298)} , cal/(mol×K)	62.3	-33.6	-39.5	-49.8	-56.9	-64.4	-70.5	-78.5	43.4
Volume, V ⁰ ₂₉₈ , cm ³ /mol	37.7	7.1	14.6	27.5	36.3	45.6	53.3	63.3	124.1
<i>HKF coefficients</i>									
a ₁ × 10, cal/(mol×bar)	2.5	3.9	4.8	6.5	7.7	8.9	9.9	11.3	25.6
a ₂ × 10 ⁻² , cal/mol	19.9	1.7	4.0	8.2	11.0	14.0	16.5	19.7	20.2
a ₃ , cal*K/(mol×bar)	9.2	5.1	4.2	2.5	1.4	0.2	-0.7	-2.0	-11.7
a ₄ × 10 ⁻⁴ , cal×K/mol	-3.6	-2.8	-2.9	-3.1	-3.2	-3.4	-3.5	-3.6	-3.6
c ₁ , cal/(mol×K)	50.2	17.1	12.6	4.8	-0.6	-6.3	-11.1	-17.1	84.8
c ₂ × 10 ⁻⁴ , cal×K/mol	9.6	-9.9	-11.1	-13.2	-14.6	-16.2	-17.4	-19.0	-20.0
ω × 10 ⁻⁵ , cal/mol	0.8	3.3	3.2	3.0	2.9	2.7	2.6	2.5	0.08

^a Pokrovski and Dubessy, 2015

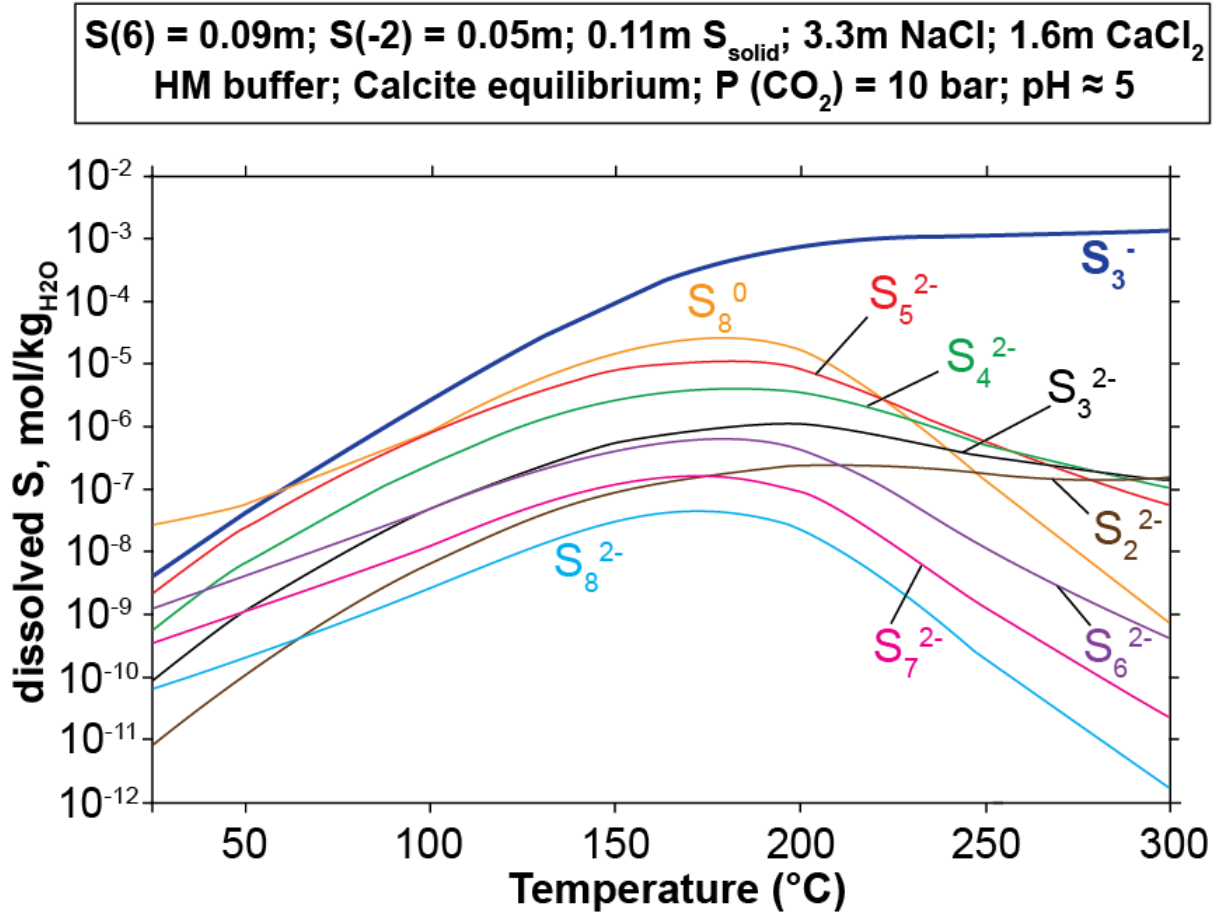


Figure B7: Thermodynamic modeling of the S_n^{2-} , S_8^0 and S_3^- as a function of temperature in the similar conditions than Fig. 22a in the main text. These conditions are representatives to a typical fluid inclusion investigated in this study.

Table B10: Mean concentrations (mol/kg_{H2O}) of each sulfur species measured in the natural fluid inclusions and calculated with Phreeqc software.

T (°C)	Measured C S ₃ ⁻	Calculated C S ₃ ⁻	Measured C ΣSO ₄ ²⁻	Calculated C ΣSO ₄ ²⁻	Measured C ΣH ₂ S	Calculated C ΣH ₂ S
25	-	4.08×10 ⁻⁹	9.59×10 ⁻²	2.07×10 ⁻²	4.60×10 ⁻²	1.60×10 ⁻³
200	4.48×10 ⁻⁴	7.91×10 ⁻⁴	9.58×10 ⁻²	7.72×10 ⁻²	2.39×10 ⁻¹	1.71×10 ⁻¹
250	2.20×10 ⁻³	1.06×10 ⁻³	8.32×10 ⁻²	7.71×10 ⁻²	2.21×10 ⁻¹	1.70×10 ⁻¹
300	4.98×10 ⁻³	1.37×10 ⁻³	1.11×10 ⁻¹	7.69×10 ⁻²	2.29×10 ⁻¹	1.69×10 ⁻¹

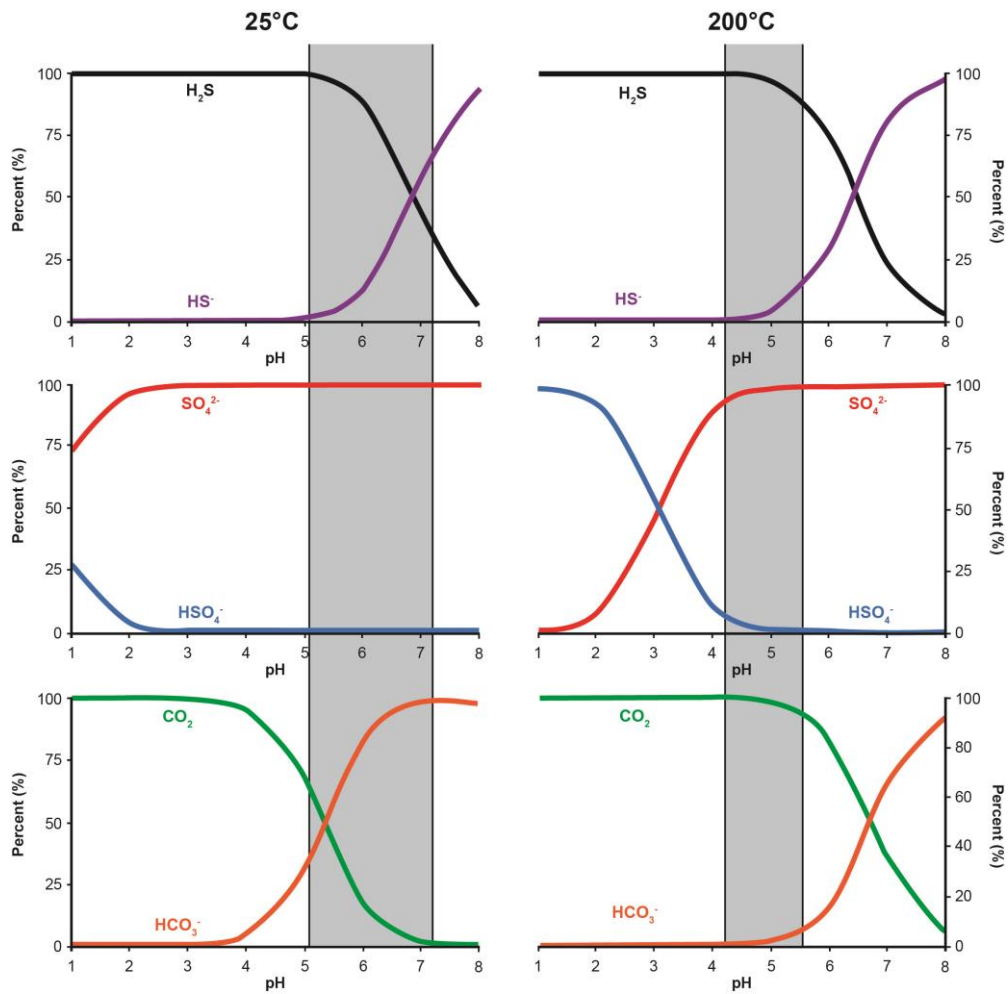


Figure B8: Predominance diagrams of aqueous sulfates, sulfides and carbonates as a function of pH at 25 and 200°C and 5M NaCl. The grey shaded zone underlines the pH range that satisfies to the speciation of carbonate, sulfate and sulfide observed in our fluid inclusions (Table B1).

Chapitre 2C. Perspectives

Cette étude quantitative de la spéciation du soufre dans des inclusions fluides naturelles ouvre de nouvelles possibilités d'analyses pour démontrer l'ubiquité de l'ion S_3^- dans des contextes naturels où la TSR se produit. Dans ce but des inclusions fluides issues du dôme salifère de Nordvik-Taimyr (Russie) et d'un gisement de type Mississippi Valley Type Deposit (MVT) du bassin de Sabinas (Mexique) ont également été étudiées en température. Ces sites ont été choisis car ils ont subi le processus de TSR et parce que des sphérules de soufre élémentaire sont observés dans les inclusions fluides (Pokrofov et al., 2006 ; González-Sánchez et al., 2009).

Les inclusions fluides de ces formations ont été chauffées et analysées par spectroscopie Raman suivant le protocole décrit dans le Chapitre 2. Dans les deux contextes la formation de l'ion radicalaire S_3^- a été observée à des températures comprises entre 200 et 300°C (Fig. C1). Cette observation démontre que l'ion S_3^- est ubiquiste dans les fluides hydrothermaux associés aux contextes géologiques où la réaction de TSR se produit.

Ce type d'études sur inclusions fluides naturelles doit maintenant être étendue à d'autres environnements géologiques comme les gisements de type porphyres où l'existence de l'ion S_3^- est prédite par des calculs thermodynamiques et par des expériences censées être représentatives de ces contextes (Pokrovski et al., 2015). Les gisements de lapis-lazuli sont également des cibles de choix pour de nouvelles études sur ces espèces de valence intermédiaire du soufre grâce à leur couleur bleue liée à la présence du trisulfure dans le système cristallin de la sodalite et de l'haüyne (Reinen and Lindner, 1999 ; Gobeltz-Hauteceur et al., 2002 ; Tauson et al., 2012).

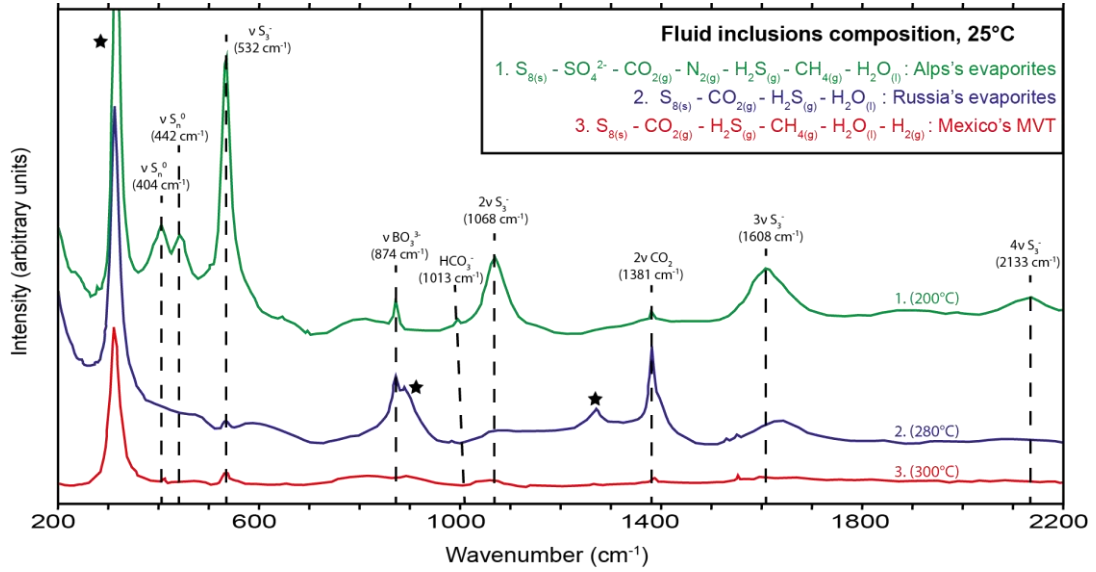


Figure C1: Spectres Raman de la phase aqueuse présente dans les inclusions fluides de trois sites géologiques différents: (1) "Nappe des Gypses" (Alpes occidentales, France), (2) dôme salifère de Nodvik-Taimyr (Russie) et (3) gisement de type MVT du bassin de Sabinas (Mexique). Les spectres sont obtenus entre 200 et 300°C. Dans les trois cas, les inclusions fluides sont encaissées dans de la fluorite, les étoiles représentant les pics de celle-ci.

CHAPITRE 3

Chapitre 3. Etude expérimentale du rôle de la spéciation du soufre (organique et inorganique) lors de la Thermo-Réduction des Sulfates

1. Contexte de l'étude

L'expérimentation a pour but de reproduire les processus observés dans la nature pour en comprendre leur fonctionnement et ainsi, pour ce qui concerne les ressources minérales et énergétiques, améliorer notre connaissance sur la genèse des gisements métallifères ou pétroliers. Toutefois, de très nombreux facteurs rentrent en jeu dans ces processus géologiques (température, pression, réaction avec l'encaissant, nature du fluide, perte ou apport de matériel etc...). Ces facteurs complexifient de manière significative le système et il est donc quasiment impossible de reproduire de manière exacte la nature. L'expérimentateur doit donc simplifier le système géologique pour étudier quelques paramètres à la fois (le plus souvent la pression, la température, le pH ou la nature des réactifs) et petit à petit mieux comprendre le système dans son ensemble. Grâce aux avancées technologiques sur les outils analytiques, de nouveaux paramètres peuvent être pris en compte lors d'expériences en conditions hydrothermales. C'est pourquoi, dans cette étude nous nous basons sur de précédentes expériences décrites dans la littérature pour en compléter les données préalablement obtenues et ainsi mieux contraindre le système d'étude. Un nouveau protocole expérimental couplant i) des techniques analytiques classiques (réacteurs hydrothermaux et analyses des solutions prélevées), ii) des techniques d'analyses *in-situ* (spectroscopie Raman et Infrarouge couplée à des autoclaves ou des capillaires de silice) et iii) des mesures multi-isotopiques du soufre, est ainsi mis en place.

Cette étude repose sur deux séries d'expériences distinctes. Dans un premier temps des expériences de Thermo-Réduction des Sulfates (TSR) classiques ont été reproduites portant une attention particulière à la spéciation et au fractionnement multi-isotopique du soufre au cours de l'avancement de la réaction. Dans un second temps, des expériences originales de TSR ont été réalisées en capillaires de silice couplées à la spectroscopie Raman et Infrarouge *in-situ* afin d'étudier la spéciation et le fractionnement des différentes espèces soufrées entre

phase aqueuse et phase hydrocarbonée (octane). Une attention particulière est portée à l'incorporation du soufre dans les hydrocarbures dans des conditions où l'ion radicalaire S_3^- et d'autres espèces polymériques du soufre (formées lors de la TSR) sont présents.

1.1. Etat de l'art sur les expériences de TSR

Notre connaissance du processus de TSR s'est considérablement améliorée depuis une dizaine d'années grâce à de nombreuses études expérimentales. La plupart de ces études se concentrent sur la TSR en contexte pétrolier (Krouse et al., 1988; Goldstein and Aizenshtat, 1994; Worden and Smalley, 1996; Ma et al., 2008; Zhang et al., 2007-2008; Amrani et al., 2008), en portant attention soit à la phase aqueuse, soit à la phase hydrocarbonée, mais aucune ne considère le système multiphasique dans son entier. Il en résulte une vision parcellaire des mécanismes réactionnels et donc une impossibilité d'extrapoler les résultats expérimentaux aux cas naturels. De plus, la plupart de ces expériences ne sont interprétées qu'au travers d'analyses réalisées à posteriori après refroidissement et dépressurisation du système. Ainsi seuls les produits de réactions stables dans les conditions ambiantes de pression et de température sont analysés, mais pas les intermédiaires réactionnels, notamment les espèces transitoires ou instables lors du refroidissement des réacteurs.

Ces dernières années des études spectroscopiques *in-situ* à chaud ont été développées sur inclusions fluides synthétiques (Jacquemet et al., 2014) ou naturelles (Barré et al., 2017) afin d'analyser les différentes phases présentes dans un système à haute température. D'autres études se sont basées sur la technique des micro-capillaires de silice comme inclusions fluides synthétiques pour étudier des réactions inorganiques et organiques (Chou et al., 2008 ; Caumon et al., 2013 ; Yuan et al., 2013). Notre équipe avait utilisé cette technique des capillaires couplée à la micro-spectroscopie Raman pour révéler le rôle de l'ion trisulfure S_3^- dans le processus réactionnel de la TSR (Truche et al., 2014 ; Chapitre 3D). De plus, les dernières avancées sur les analyses multi-isotopique du soufre (e.g., Farquhar and Wing, 2003 ; Ono et al., 2006 ; Farquhar et al., 2010 ; Johnston, 2011) ouvrent de nouvelles possibilités d'interprétations des signatures isotopiques laissées par la TSR et notamment du rôle des espèces de valence intermédiaire du soufre dans le processus réactionnel. C'est pourquoi, la première partie de cette étude s'est focalisée sur le lien entre spéciation et fractionnement multi-isotopique des espèces soufrées en solution.

1.2. La sulfuration des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont les agents réducteurs les plus couramment admis dans la réaction de TSR. La réaction est donc très étudiée dans des contextes de bassin pétrolier car elle induit la génération d'H₂S, dont la présence est pénalisante pour l'exploitant à double titre, d'abord elle induit une dégradation quantitative et qualitative des hydrocarbures, ensuite elle engendre des difficultés opérationnelles liées à la corrosion des installations de forage et à la sécurité des personnels (haute toxicité de l'H₂S). L'occurrence de la TSR dans les bassins pétroliers peut donc affecter la viabilité économique de l'exploitation. Le lien entre cette génération d'hydrogène sulfuré et la quantité de soufre incorporé dans les hydrocarbures qui y sont associés est bien connue (Orr, 1974 ; Krouse et al., 1988 ; Heydari and Moore, 1989 ; Machel et al., 1995 ; Worden et al., 1996 ; Manzano et al., 1997 ; Cai et al., 2003-2016 ; Amrani and Aizenshtat, 2004 ; Amrani et al., 2008-2012 ; Wei et al., 2012 ; King et al., 2014). Cependant, malgré de nombreuses études sur l'incorporation du soufre dans les phases hydrocarbonées (Orr, 1985 ; Hanin et al., 2002 ; Werne et al., 2004), le mécanisme et le chemin réactionnel de cette réaction reste très spéculatif. Les expériences précédentes correspondent majoritairement à des études de pyrolyses mettant en présence une phase hydrocarbonée, une phase soufrée (principalement H₂S ou du soufre élémentaire) et parfois de l'eau (Nguyen et al., 2013-2015 ; Amrani et al., 2008 ; Kowalewski et al., 2010 ; Said-Ahmad et al., 2013). Dans chaque étude les produits de réactions organiques et inorganiques (principalement H₂S et le soufre élémentaire) ont été analysés à froid. H₂S et le soufre élémentaire sont les deux espèces communément admises pour induire la sulfuration des hydrocarbures (e.g., Powell and Macqueen, 1984; Amrani and Aizenshtat, 2004; Zhang et al., 2008; Kowalewski et al., 2010; Walters et al., 2011; Amrani et al., 2012; Amrani, 2014; Meshoulam and Amrani, 2017). Toutefois, la source et le chemin réactionnel d'incorporation de ces espèces dans les hydrocarbures restent à démontrer.

C'est la raison pour laquelle la seconde partie de cette étude concerne des expériences de TSR en présence d'octane. Grâce à la technique des micro-capillaires de silice couplée à la spectrométrie Raman et infrarouge *in-situ*, la composition de la phase aqueuse et de la phase hydrocarbonée est analysée simultanément afin de déterminer la nature des espèces soufrées dans chacune des phases et leur rôle dans la sulfuration des hydrocarbures.

2. Matériels et méthodes

2.1 TSR en autoclave sous conditions hydrothermales

2.1.1. Réacteurs hydrothermaux

Un réacteur hydrothermal de marque Parr[®] a été utilisé pour la réalisation des expériences de TSR. Ce réacteur de 450 mL en titane pur de grade 4 est utilisé pour sa résistance à la corrosion en présence d'H₂S. Ce réacteur permet d'atteindre des températures jusqu'à 300°C et des pressions de 900 bars. L'autoclave intègre un dispositif de prélèvement et d'injection de gaz et de liquide ainsi qu'une sonde optique (la lentille en saphir est sertie sur un tube en titane) reliée par une fibre optique à un spectromètre Raman Kaiser RXN4 de marque Kaiser Optical Systems Inc. (Ann Arbor, MI ; Fig. 24 et 25). Le saphir est préféré au verre pour son absence d'interaction avec la solution utilisée comme décrit par Bondarenko and Gorbaty (1997). Ce système Raman est équipé d'une source diode émettant un laser d'une longueur d'onde de 532 nm et une puissance d'environ 400 mW. Les spectres ont été acquis sous une couverture spectrale de 150 à 4350 cm⁻¹ avec une résolution de ± 5 cm⁻¹. Chaque spectre a été acquis avec un temps d'exposition de 15 s accumulé 10 fois. La température de l'expérience est ajustée à ± 1°C grâce à la mesure *in-situ* par un thermocouple couplée à une régulation électronique.

2.1.2. Programmes expérimentaux

Deux expériences typiques de TSR ont été réalisées sur la base des travaux de Kiyosu and Krouse (1993 ; expérience nommée TSR 1) et de Goldhaber and Orr (1995 ; expérience nommée TSR 2). Dans la première expérience (TSR 1), 270 mL d'une solution de Na₂SO₄ à 0.1 M (mol/L) ont été introduits dans la cuve de l'autoclave ainsi que 0.5 g de soufre élémentaire. Le réacteur est ensuite barboté (condition anoxique) et pressurisé à l'argon puis chauffé à 250°C pour atteindre une pression autour de 45 bars. Après 4.5 jours de chauffe, 52 mL d'acide acétique (CH₃COOH ; agent réducteur) à 3 M sont également introduit à chaud dans l'autoclave à l'aide d'une presse cabestan. La concentration d'acide acétique dans la cuve est alors de 0,5 M. La chauffe a été maintenue à 250°C sur toute la durée de l'expérience (15 jours).

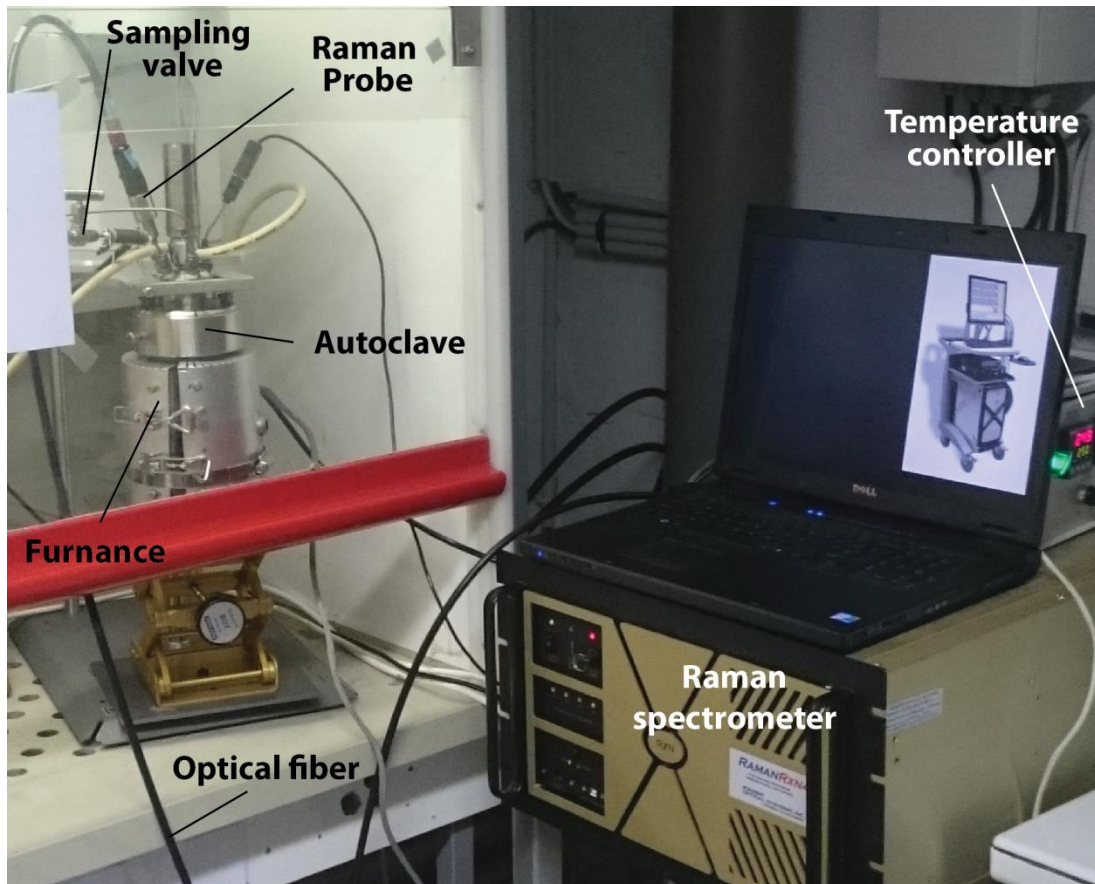


Figure 24 : Photo du réacteur Parr en titane et des systèmes de prélèvements et injections de fluide couplé à un spectromètre Raman. La barre rouge correspond au bord de la hotte sous laquelle se trouve l'autoclave.

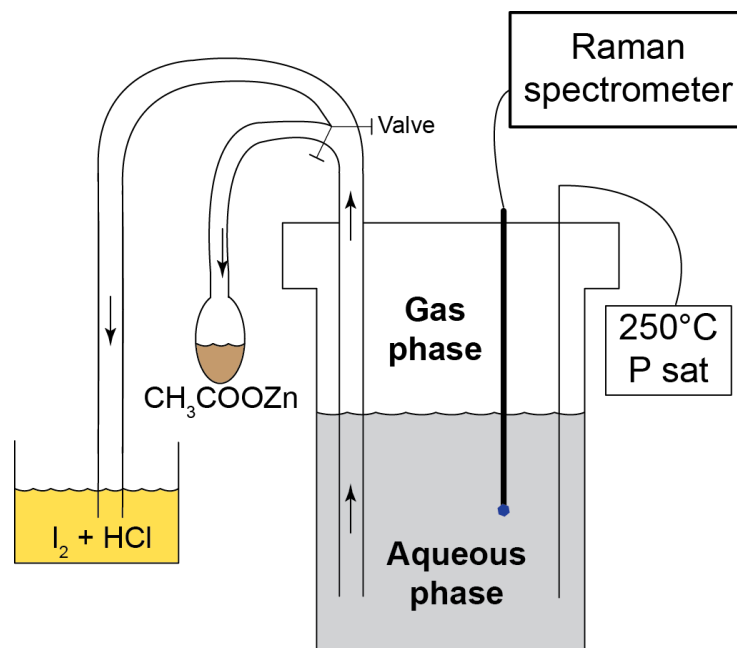


Figure 25 : Schéma représentant les méthodes de prélèvements des expériences en autoclave couplé à un spectromètre Raman via sonde optique (en saphir) à immersion et une fibre optique. Le gaz est prélevé et analysé par titration à l'iode tandis que la phase aqueuse est récupérée dans de l'acétate de zinc permettant de précipiter les sulfures dissous et de récupérer, en une seconde étape, les sulfates.

La seconde expérience (TSR 2) débute avec une solution de 300 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 0.1 M et un ajout de 3 bars d' H_2S pur après barbotage et dégazage du réacteur à l'argon. Elle est ensuite portée à une température de 250°C et une pression de 38 bars pendant 2 jours puis montée à 51 bars par un ajout supplémentaire d'argon (surpression nécessaire pour s'assurer de l'absence de fuite au cours de l'expérience). Après 6 jours de chauffe, 10 bars de CH_4 (agent réducteur) sont introduits dans le système, portant la pression totale à 62 bars. Il est à noter que le méthane est préféré ici au toluène initialement utilisé par Goldhaber and Orr (1995) car ce dernier entraîne un effet de fluorescence en spectroscopie Raman qui empêcherait l'analyse *in-situ* des espèces dissoutes. La température est augmentée jusqu'à 270°C après environ 20 jours de manipulation. La durée totale de l'expérience est de 25 jours.

Dans chaque expérience, des prélèvements de gaz et de liquide sont régulièrement réalisés à chaud. Lorsque ceux-ci induisent une baisse trop importante de pression, de l'argon est introduit dans le réacteur pour maintenir la pression autour de 45 et 60 bars pour TSR 1 et TSR 2 respectivement.

2.1.3. Procédure de prélèvement

Durant chaque expérience plusieurs prélèvements de liquide ont été régulièrement réalisés (tous les 3 à 6 jours). Chaque prélèvement de liquide est précédé par une purge de 2 mL pour se soustraire à d'éventuelles impuretés présentes dans le tube de prélèvement. Dans un premier temps, 2 mL de liquide sont prélevés puis sont immédiatement dilués par deux avec une solution d'acétate de zinc à 0.5 M pour faire précipiter les espèces sulfurées dissoutes (H_2S , HS^- , S^{2-} suivant le pH). Après filtration, une partie de cette solution maintenant dépourvue de sulfures est mise à réagir avec une solution de chlorure de baryum à 0.6 M pour précipiter les sulfates en solution sous forme de sulfate de baryum qui seront ensuite utilisés pour des analyses isotopiques. L'autre partie est diluée par de l'eau milliQ pour ensuite être analysée par chromatographie ionique (Dionex, AS-DV Autosampler) pour un dosage des sulfates en solution.

Dans un second temps deux nouveaux aliquotes distincts de solution expérimentale sont prélevés. Le premier sert à déterminer la concentration des espèces sulfurées présentes dans le réacteur par titrage volumétrique à l'iode et au thiosulfate. Pour ce faire, le prélèvement (de 2 mL environ) est réalisé dans une solution d'iode (I_2) à 0.05 M dans laquelle les espèces sulfurées (sous forme de H_2S grâce à l'acidification par ajout d' HCl dans la solution iodée) vont être oxydées sous forme de soufre élémentaire suivant la réaction suivante :



Aucun dégazage de H_2S n'est possible lors de ce prélèvement car la solution expérimentale est directement transférée dans l'iode préalablement acidifié. Ensuite la solution résultante est immédiatement dosée en retour à l'aide d'une solution de thiosulfates de sodium. Lorsque la solution passe d'une couleur jaune-brune à une couleur blanchâtre l'équivalence est atteinte. Ensuite grâce à l'équation 2 la concentration d' H_2S en mol/L est recalculée.

$$C_{H_2S} = [(C_{I_2} \times V_{I_2}) - (0.5 \times C_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3})] / V_{Echantillon} \quad (2)$$

avec $C_{I_2} = 0.05$ M, $C_{Na_2S_2O_3} = 0.05$ M, $V_{I_2} = 2.5$ mL, $V_{Echantillon}$ = volume de l'échantillon dosé (en mL) et $V_{Na_2S_2O_3}$ qui est déterminé lors du dosage (en mL).

Le second prélèvement se fait dans une cellule de 50 mL contenant environ 15 mL d'une solution d'acétate de zinc à 1 M. Ce prélèvement de 35 mL permet de n'avoir aucune perte de matière et H_2S dissous va ainsi directement précipiter sous forme de sulfure de zinc. Le tout est ensuite filtré pour récupérer les sulfures qui vont être analysés par multi-isotopie du soufre. Le résidu de fluide est lui mélangé à de l'hexane pour tenter de séparer les polysulfures et le soufre élémentaire (extraction solvant/solvant) qui pourrait rester en solution (voir Dadze and Sorokin, 1993 pour la méthode) en vue d'une analyse multi-isotopique du soufre.

En fin d'expérience la phase gazeuse est mise à barboter dans une solution d' $AgNO_3$ afin de faire précipiter l' H_2S restant sous forme de sulfure d'argent (Ag_2S) pour être ensuite analysé par multi-isotopie du soufre.

2.1.4. Analyses multi-isotopique du soufre

Les solides de sulfates de baryum et de sulfures de zinc précipités lors de chaque prélèvement ont été analysés par multi-isotopie du soufre. La méthode d'analyse est exactement la même que celle utilisée sur les échantillons naturels décrite dans le Chapitre 1. Une première étape d'extraction du soufre présent dans les solides par attaque acide en chimie humide est nécessaire pour transformer le soufre des échantillons en Ag_2S qui permettra ensuite leur analyse isotopique par fluorination (Fig. 26). Les sulfates sont extraits grâce à une solution d'un mélange d'acide iodhydrique et hypophosphoreux fortement réductrice (dite "Strongly Reducing Hydriodic Hypophosphorous acid solution", STRIP ; Kitayama et al., 2017). Tandis que les sulfures sont extraits par la méthode du "Chromium Reduced Sulfides" (CRS) basée sur l'étude de Canfield et al. (1986). Ces attaques acides permettent la libération du soufre des échantillons sous forme d' H_2S et son acheminement via un piège à acide jusqu'à une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) dans laquelle il précipite sous forme de sulfure d'argent (Ag_2S). Il faut attendre plus d'une heure pour que tout l' H_2S soit libéré et réagisse avec la solution d' AgNO_3 pour avoir des rendements d'extraction acceptables (supérieurs à 80% ; Fig. 27).

L'analyse multi-isotopique du soufre de l' Ag_2S préalablement récupéré, se fait par analyse du gaz SF_6 (ionisé sous forme SF_6^{5+} dans le spectromètre). Le fluor présente l'avantage de n'avoir qu'un seul isotope et élimine donc les interférences isobariques, c'est-à-dire que les rapports d'abondances des isotopologues du SF_6 (ex : $\text{S}^{34}\text{F}_6 / \text{S}^{32}\text{F}_6$) sont égaux aux rapports d'abondance isotopique n'ayant qu'un seul isotope. En injectant du SF_6 dans le spectromètre cela permet d'analyser les différents isotopes du soufre présent en soustrayant la masse du fluor de la masse analysée permettant une très haute précision de mesure.

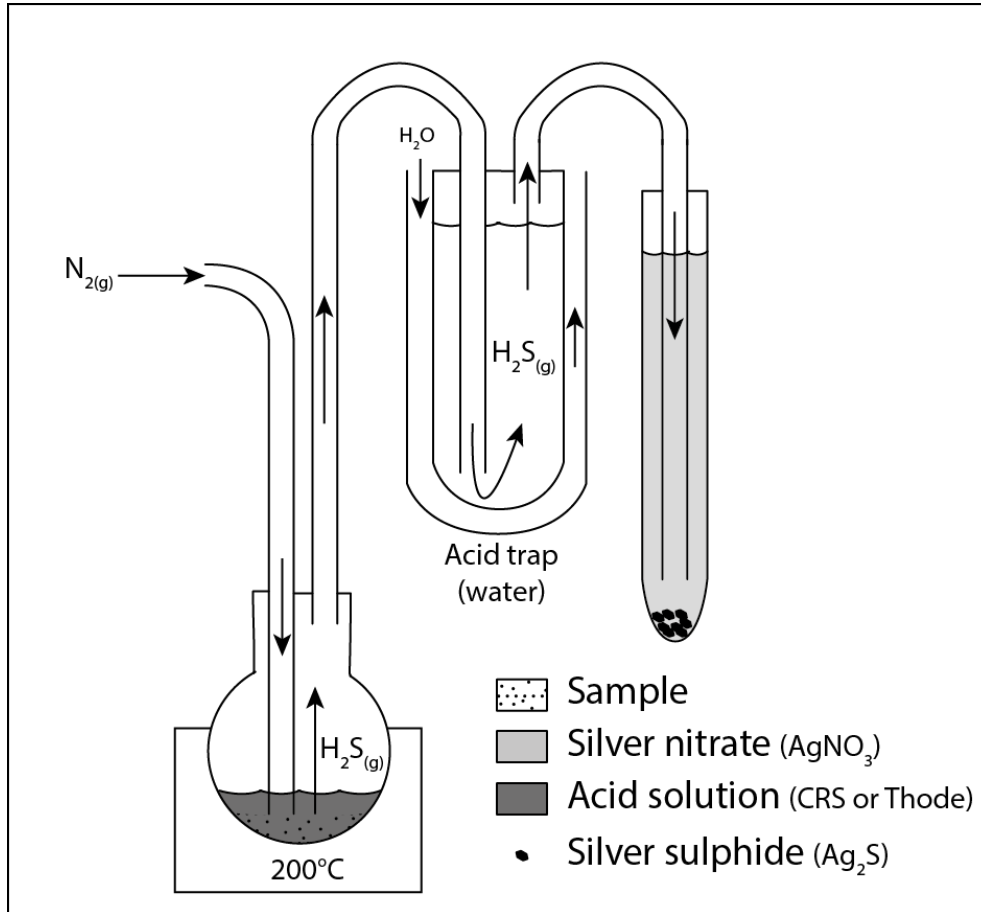


Figure 26 : Schéma récapitulatif de la ligne d'extraction du soufre.

L'analyse se déroule en plusieurs étapes sur une ligne de fluorination (Fig. 28) : (1) fluoriner l' Ag_2S au fluor ($\text{F}_{2(\text{g})}$) toute une nuit à 350°C pour former le SF_6 , (2) éliminer et passer le F_2 en excès sous forme de $\text{KF}_{(\text{s})}$ en réaction avec du $\text{KBr}_{(\text{l})}$, (3) extraire uniquement le SF_6 en piégeant les impuretés du système à l'aide de pièges cryogéniques (le SF_6 se condensant à des températures inférieures à -127°C) et d'une colonne chromatographique, (4) injecter le SF_6 pur dans le spectromètre de masse. Le spectromètre a une précision interne de $\pm 0.008\text{‰}$ pour les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$. Toutes les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ données sont rapportées au CDT. L'erreur pour chaque valeur est estimée par rapport à la somme des erreurs internes (liées à la machine d'analyse) et externes (liées aux erreurs de manipulations notamment) après l'ensemble des procédures d'extraction, de purification, d'analyse et après comparaison au standard International Atomic Energy Agency (IAEA)-S1 and -S2. Cela induit une erreur autour de 0.1‰ , 0.01‰ et 0.1‰ pour les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$, respectivement.

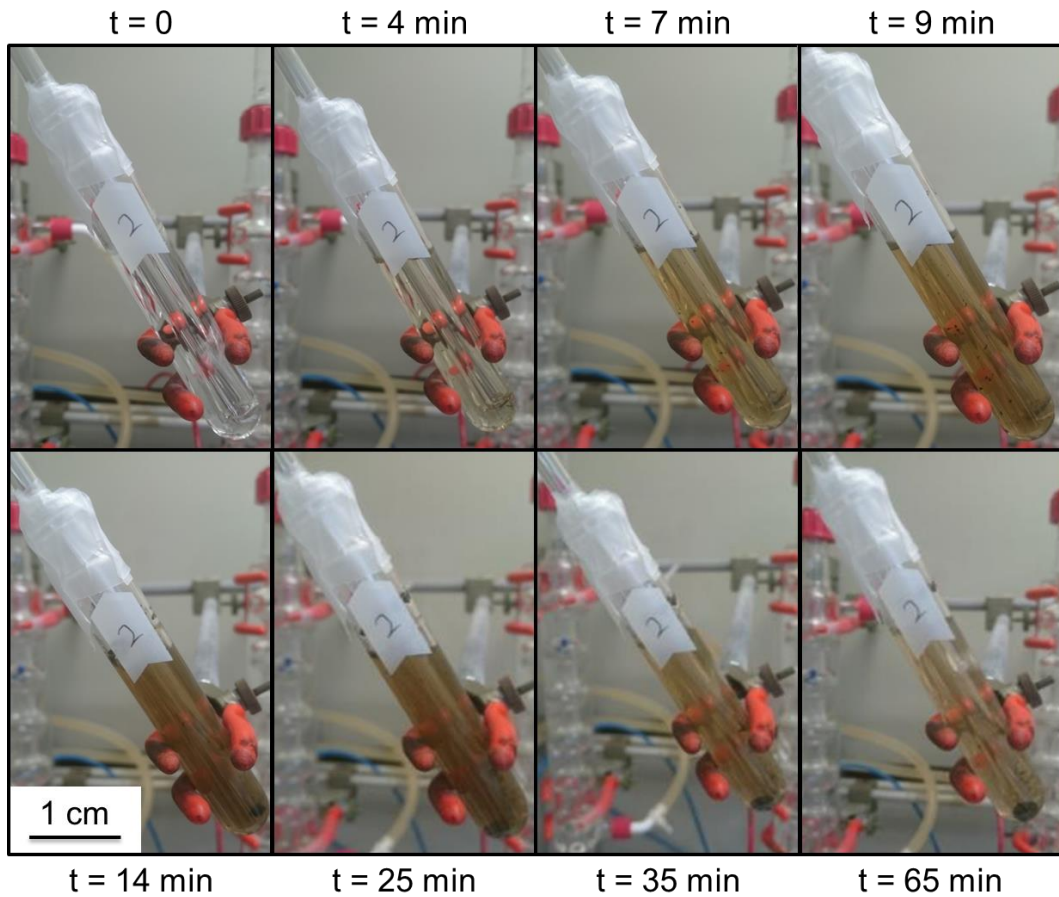


Figure 27 : Evolution au cours du temps de la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) permettant la précipitation de l' H_2S produit par extraction par attaque acide sous forme de sulfure d'argent (Ag_2S). La solution devient de plus en plus marron au fur et à mesure de l'apport d' H_2S couplé à la précipitation de l' Ag_2S au fond du tube. L'ensemble de l' H_2S a réagi lorsque la solution s'éclaircit de nouveau, indiquant la fin de réaction, le plus souvent après plus d'une heure.

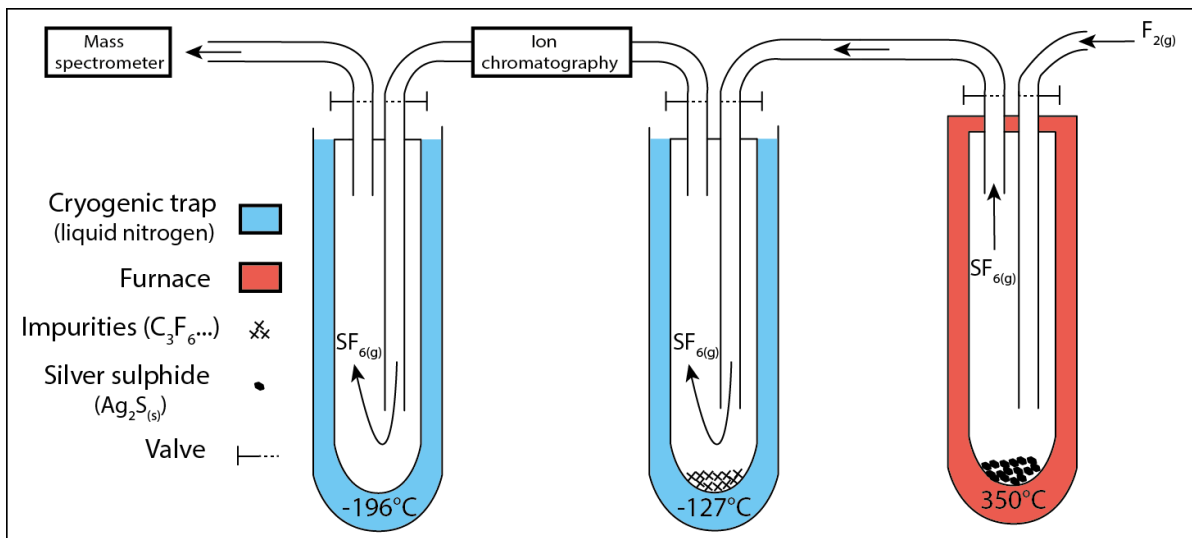


Figure 28 : Schéma récapitulatif de la ligne de fluorination du soufre permettant la séparation du SF_6 d'un échantillon suivi par son analyse multi-isotopique.

2.1.5. Caractérisation semi-quantitative des espèces en solution par spectroscopie Raman *in-situ*

Pour chaque spectre Raman acquis lors des expériences, les aires des pics des sulfates, des sulfures, de l'ion S_3^- , du méthane et de l'acide acétique (lorsque présent) ont été intégrées en utilisant le logiciel LabSpec 5.64.15 ([®]Jobin-Yvon, Horiba) par une combinaison de fonctions Lorentzienne et Gaussienne (fonction pseudo-Voigt). Chaque intégration est rapportée à l'aire de la bande de l'eau autour de 3500 cm^{-1} qui sert de standard interne et permet ainsi la comparaison des proportions relatives de chaque espèce au cours de l'expérience. Avant chaque intégration, la ligne de base est soustraite pour permettre une détermination précise des positions et des aires de pics intégrées.

2.1.6. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

Durant l'expérience TSR 2, 4 prélèvements de la phase gazeuse ont été réalisés entre 194 et 608 h de chauffe. Le gaz a ensuite été analysé par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplé à un détecteur de conductivité thermique (TCD), préalablement calibré en utilisant différents mélanges d'Ar + H₂ + CO₂ à différentes concentrations et pressions injectées via une boucle d'injection de 20 μL . La colonne utilisée de marque Carbobond (Agilent, 50 m de longueur avec un diamètre interne de 0.53 mm et une épaisseur de film de 10 μm) est soumise à une pression d'hélium de 1.03 bar servant de gaz vecteur et permettant une identification précise des gaz analysés. Le programme de chauffe après injection comprend une chauffe à 30°C pendant 2 min suivi par une chauffe à 50°C/min jusqu'à 180°C suivi par la tenue de cette température durant 5 min.

2.2. TSR en micro-capillaire de silice

2.2.1. Choix des systèmes expérimentaux

Le but de cette étude est d'observer *in-situ* le comportement du soufre entre une phase aqueuse et d'une phase hydrocarbonée. Pour cela il est nécessaire d'avoir un matériau transparent à la fois à l'œil et à la spectrométrie Raman et Infrarouge, et ce à la fois pour le contenant et pour le contenu. En tant que contenant, les micro-capillaires de silice (Fused Silica Capillaries Capsules, FSCC) de la marque Polymicro Technologies, LCC, d'un diamètre interne de 100 et 200 μm et d'un diamètre externe de 360 μm (Fig. 29), satisfont les trois critères. Pour le contenu, la phase aqueuse ne pose pas de problème pour chacun des

trois critères. Tandis que la phase hydrocarbonée entraîne souvent un phénomène de fluorescence lors d'analyses par spectrométrie Raman (Dubessy et al., 2012 ; Panczer et al., 2012 et références incluses). L'octane a donc été préférentiellement choisi car il est l'un des rares hydrocarbures qui n'induit pas de phénomène de fluorescence lors d'analyses par spectrométrie Raman.

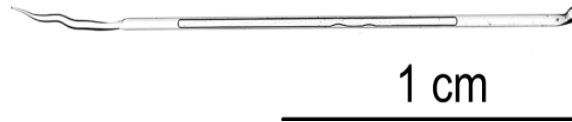
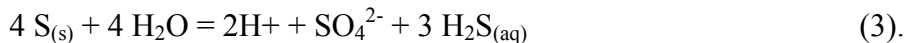
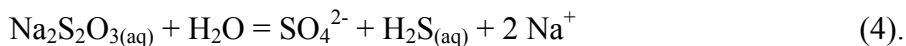


Figure 29: Capillaire de silice présentant une phase gazeuse (au centre) et une phase aqueuse à chaque extrémité (d'après Caumon et al., 2013).

Chaque solution aqueuse utilisée a été choisie pour permettre la formation de l'ion radicalaire S_3^- et l'initiation de la TSR. Ce choix s'est basé sur les résultats obtenus par Truche et al. (2014) qui ont montré qu'un mélange sulfate-sulfure induit systématiquement la formation du trisulfure à température $>150^\circ\text{C}$. C'est pourquoi deux systèmes permettant de générer simplement ces deux valences du soufre ont été utilisés. Le premier consiste au couplage entre une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) à du soufre natif solide qui se dissocie en phase aqueuse en une molécule de sulfate et trois molécules de sulfure d'hydrogène à température $>150^\circ\text{C}$ (Robinson, 1973) d'après la réaction suivante :



Le second système consiste en une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) qui se décompose autour de 150°C en proportion égale de sulfate et sulfure à un pH neutre suivant la réaction suivante :



Dans les deux cas les solutions ont été introduites à 0.2 et 1 M pour observer le rôle de la concentration en soufre totale sur la réaction.

A chaque solution aqueuse est associée à une phase octane. Chaque phase est introduite individuellement dans le capillaire puis l'ensemble est ensuite cryogénisé et relié à une ligne à vide afin d'évacuer l'air résiduel. Le capillaire cryogénisé est ensuite scellé piégeant ainsi les différentes phases et permettant leur observation dans le capillaire (Fig. 30). Après une période de chauffe à 200°C s'étalant de 24h à plus d'un mois, les capillaires ont été analysés *in-situ* par spectrométrie Raman et Infrarouge (voir détails ci-après).

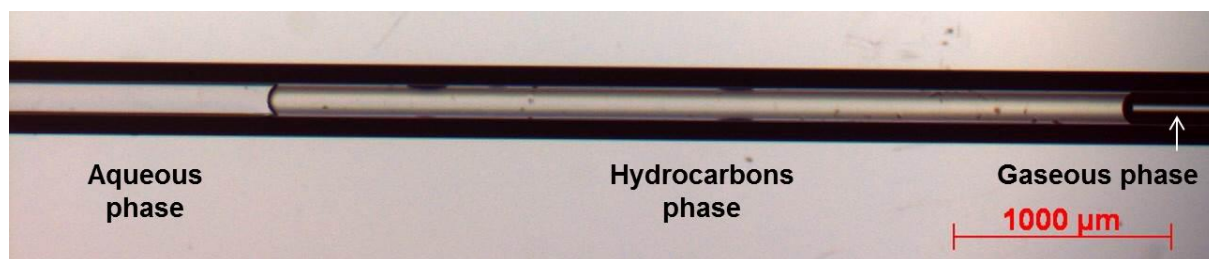


Figure 30 : Capillaire présentant les trois phases présentent dans le capillaire une fois scellé : aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse.

Des capillaires contenant du soufre élémentaire et de l'octane avec ou sans présence d'eau ont également été réalisés pour observer le comportement du soufre élémentaire vis-à-vis de l'octane en présence et en absence d'eau dans les mêmes conditions que les solutions précédentes. Ce type de manipulation est similaire à de nombreuses études mélangeant du soufre élémentaire et une phase hydrocarbonée en présence ou absence d'eau (Amrani et al., 2008 ; Kowalewski et al., 2010 ; Said-Ahmad et al., 2013). La Table 6 résume l'ensemble des systèmes introduits dans les capillaires.

Table 6 : Liste des expériences octane \pm H₂O \pm soufre élémentaire \pm thiosulfate \pm sulfate réalisées en capillaire de silice.

Sample	Total heating time (h)	Maximum temperature (°C)
Water + octane	1 h	300°C
S ₈ + octane	168 h	300°C
Water + S ₈ + octane	888 h	200°C
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.2 M + octane	672 h	200°C
Na ₂ S ₂ O ₃ 1 M + octane	672 h	200°C
Na ₂ SO ₄ 0.2 M + S ₈ + octane	672 h	200°C
Na ₂ SO ₄ 1 M + S ₈ + octane	672 h	200°C

2.2.2. Paramètres d'acquisition spectroscopique

Pour permettre l'analyse *in-situ* en température, les capillaires ont été placés sur une platine microthermométrie couplée soit à un spectromètre Raman soit à un spectromètre Infrarouge. Ces deux techniques spectroscopiques ont été combinées pour leur complémentarité. En effet, la spectroscopie infrarouge est plus sensible aux phases organiques

que le Raman, mais est bien moins efficace pour les solutions aqueuses car elle souffre de gros effets d'absorption par l'eau. Les spectres IR peuvent être collectés de 400 à 5000 cm^{-1} , mais ici, la silice provenant des capsules FSCC utilisées dans cette étude induit un effet d'absorption élevé, limitant l'observation du signal entre 2000 et 5000 cm^{-1} . Le Raman quant à lui ne souffre pas de ces effets d'absorption. Il présente également l'avantage de générer des spectres moins affectés par les changements de température et de concentration. De plus, la concentration d'une espèce donnée est directement proportionnelle à l'intensité de son pic Raman. Malheureusement, les spectres Raman peuvent facilement être perturbés par des phénomènes de fluorescence induits par les doubles liaisons conjuguées de molécules aromatiques par exemple. L'utilisation conjuguée de la micro-spectroscopie Raman et Infrarouge permet d'identifier à la fois les espèces aqueuses et les espèces hydrocarbonées.

Le spectromètre Raman (Labram HR, ®Jobin-Yvon, Horiba) utilisé lors de ces analyses est couplé à un microscope optique (® Olympus) avec un objectif 20× permettant l'observation et la focalisation précise du laser sur la phase à analyser. Le réseau (1800 traits par mm), la distance focale (800 mm), le trou confocale (500 μm) et la largeur de fente (100 μm) du spectromètre donnent une résolution spectrale de 0,5 cm^{-1} . Les spectres Raman sont obtenus grâce à un laser à excitation d'Ar⁺ d'une longueur d'onde de 514 nm (vert) et un laser à diode de fréquence unique à 785 nm (rouge). La puissance laser sur échantillon est d'environ 20 mW pour le laser à 514 nm et de 70 mW pour le laser à 785 nm. Les spectres sont recueillis entre 100 cm^{-1} et 4200 cm^{-1} pour le laser vert et entre 100 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} pour le laser rouge. Différentes durées d'exposition du faisceau laser et de puissance laser ont été utilisées afin de s'assurer qu'aucune réaction photochimique induite par le laser n'a influencé la solution lors de l'acquisition. Des premières séries de mesures *in-situ* sont effectuées directement sur la platine entre 22°C et 300°C. Les séries suivantes sont réalisées sur les capillaires mis en chauffe dans un four à 200°C pour observer l'évolution de la réaction au cours du temps. Malheureusement, dans de nombreux cas des phénomènes de fluorescence ont été observés avec le laser à 514 nm (Fig. 31). Toutefois, suivant la nature de la longueur d'onde du laser utilisée, l'effet de fluorescence peut être diminué (Dubessy et al., 2012). C'est pourquoi, le laser à diode à 785 nm (proche infrarouge) a ensuite été utilisé pour limiter l'effet de la fluorescence par les composés organiques produits lors de l'expérience.

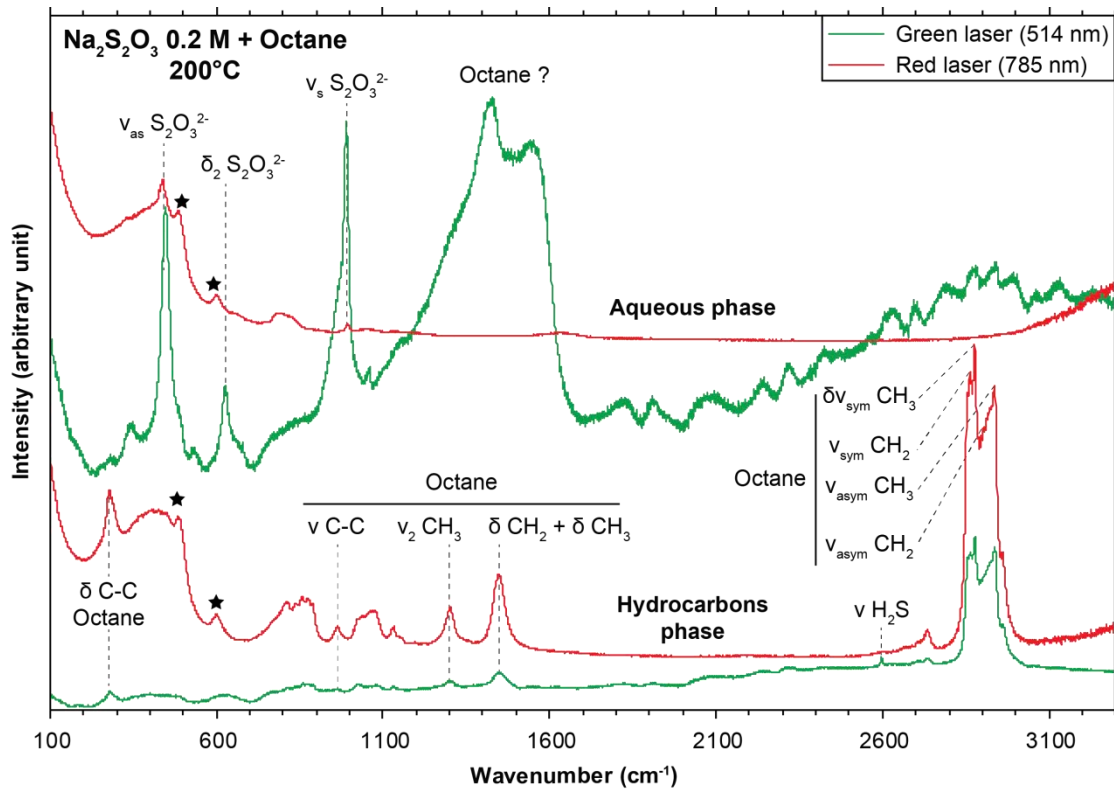


Figure 31 : Comparaison des spectres Raman de la phase aqueuse et hydrocarbonée à 200°C (chauffé sur la platine) obtenus avec l'utilisation du laser vert (514 nm) et du laser rouge (785 nm). La phase aqueuse présente une forte fluorescence à 514 nm comparé au 785 nm. L'intensité du signal des espèces aqueuses est toutefois bien moins importante avec le laser rouge que le vert. Inversement, l'intensité est plus importante pour les espèces hydrocarbonées avec le laser rouge qu'avec le laser vert. Les étoiles représentent les pics de la silice du capillaire.

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés en mode transmission à l'aide d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier Bruker Equinox 55 couplé à un microscope Bruker A590. Le microscope a été équipé d'un détecteur MCT (mercure-cadmium-tellurure) ayant une fenêtre de 100 μm de diamètre refroidie à 77 K. Le diamètre du faisceau peut être réduit jusqu'à 20 μm avec un grossissement $\times 15$. Les spectres IR ont été obtenus dans le moyen infrarouge avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . Chaque échantillon a été balayé pendant 90 secondes, et l'influence de l'eau atmosphérique et du dioxyde de carbone a toujours été soustraite. Les spectres IR ont été traités à l'aide du logiciel *Opus*.

3. Résultats

3.1 Expériences de TSR en autoclave : spéciation et fractionnement multi-isotopiques du soufre

3.1.1. Evolution des espèces dissoutes

Dans chacune des expériences en autoclave (TSR 1 et TSR 2), des spectres Raman ont été régulièrement collectés en phase aqueuse pour observer l'évolution de la spéciation des espèces dissoutes au cours de la réaction (Fig. 32 et 34). Chaque expérience contient initialement à la fois des sulfates et des sulfures permettant la formation de l'ion S_3^- (caractérisé par son pic à 532 cm^{-1}) qui est observable dans les deux expériences directement après l'atteinte des 200°C (après 15 minutes de chauffe environ).

TSR 1 (Na_2SO_4 0.1 M + 0.5 g S^0 à 250°C). Les spectres Raman indiquent que les sulfates se trouvent uniquement sous la forme SO_4^{2-} au début de l'expérience puis sous la forme HSO_4^- après 10 h de chauffe (Fig. 32, 33B). La spéciation des sulfates ne varie plus jusqu'à l'injection dans le réacteur de l'acide acétique après 101 h de chauffe à 250°C (Fig. 33B). Immédiatement après l'injection de l'acide, la concentration en SO_4^{2-} chute tandis que celle d' HSO_4^- augmente de manière similaire entraînant une proportion quasiment égale des deux espèces en solution (en considérant une section efficace similaire pour les deux espèces ; Barré et al., 2017 ; Schmidt and Seward, 2017). De manière générale la concentration en sulfate totale ($\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^-$) diminue progressivement après l'injection de l'acide acétique. Toutefois, cette diminution globale est entrecoupée par des pics de concentration à 130 h et 185 h de chauffe. Ces pics sont visibles à la fois grâce aux spectres Raman (Fig. 33B) et aux analyses par chromatographie ionique (Fig. 33D).

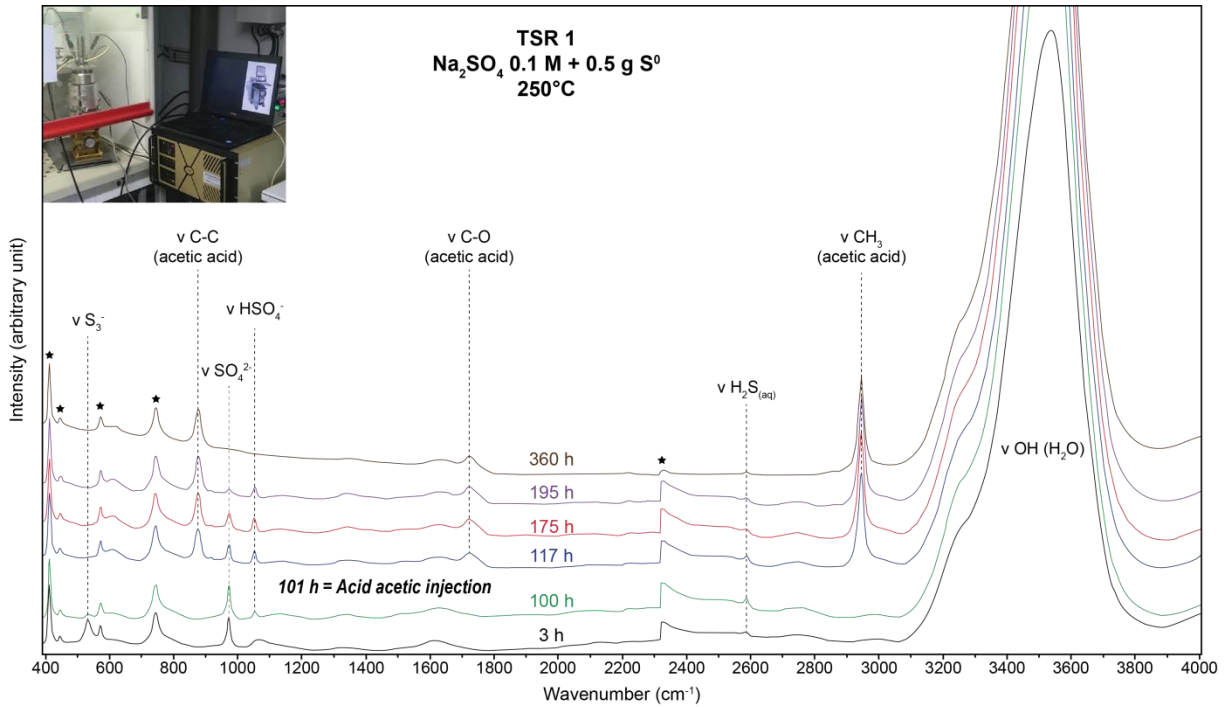


Figure 32 : Evolution au cours du temps (jusqu'à 366 h) de réaction des spectres Raman de la phase aqueuse collectés dans l'expérience TSR 1 (0.1 M Na_2SO_4 + 0.5 g S^0) à 250°C. Les étoiles indiquent les pics du saphir de la sonde optique.

Les spectres Raman présentent également une concentration constante en sulfure dissous (sous la forme $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$) tout au long de l'expérience. Tandis que la mesure de l' H_2S par titrage iodométrique montre une diminution de la concentration en sulfure dissous quasiment d'un facteur 3, passant de 2.8×10^{-2} M jusqu'à 1.0×10^{-2} M (Fig. 33C). Les spectres Raman montrent une chute rapide de la concentration en S_3^- durant les 20 premières heures de chauffe puis une stabilisation. Après 130 h de manipulation le trisulfure n'est plus observé dans l'expérience (Fig. 33B).

Il est à noter que des solides de sulfates ont été récupérés sur les parois de l'autoclave après l'arrêt de l'expérience.

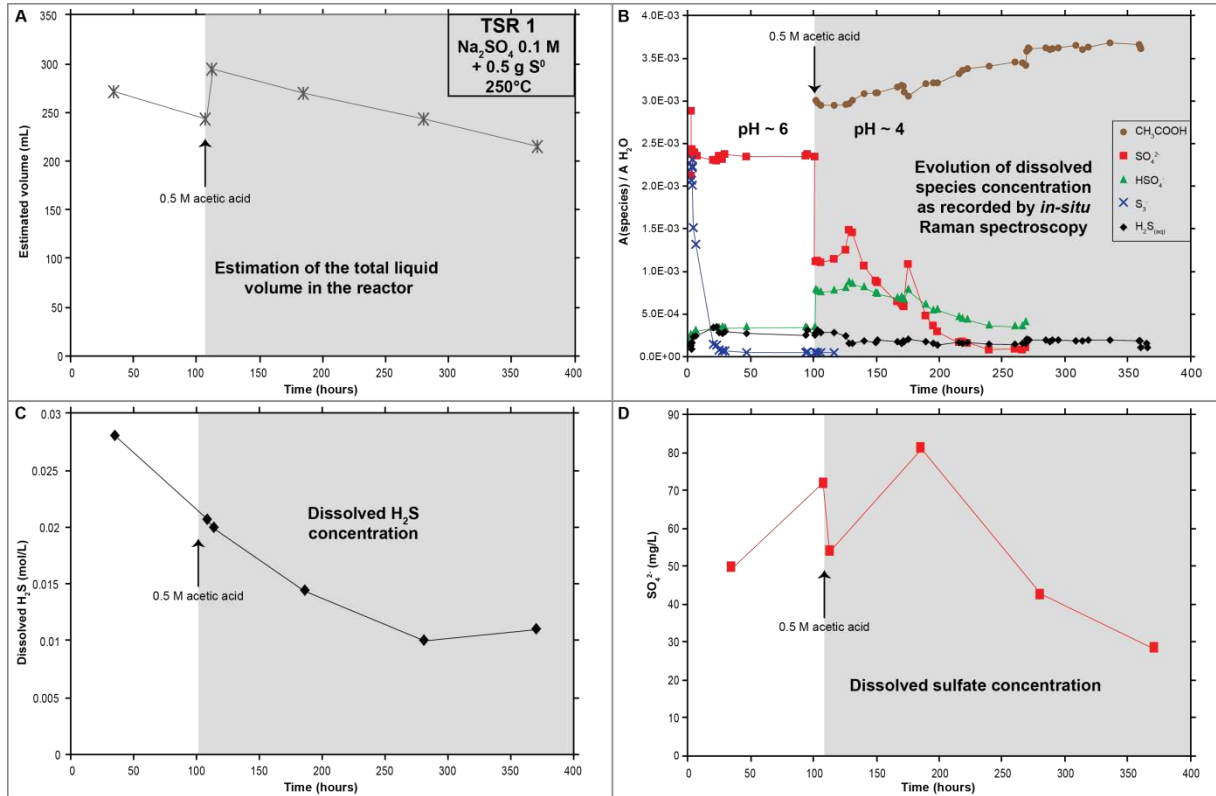


Figure 33 : Evolution des espèces en solution de l'expérience TSR 1 : 0.1 M Na_2SO_4 + 0.5 g S^0 à 250°C avec un ajout de 52 mL d'acide acétique à 3 M après 108 h de chauffe. (A) Estimation du volume de liquide présent dans le réacteur au cours du temps. (B) Evolution de la concentration relative des espèces présentes dans l'autoclave basée sur le rapport des aires de chaque espèce par rapport à l'aire l'eau de leur spectre Raman respectif. (C) Concentration de H_2S dissous en fonction du temps analysé par titrage iodométrique. (D) Concentration des sulfates dissous en fonction du temps analysés par chromatographie ionique.

TSR 2 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.1 M + 3 bars H_2S à 250°C puis 270°C). Les spectres Raman n'ont pas pu être enregistrés tout au long de l'expérience suite à l'indisponibilité du spectromètre entre 66 et 339 h et entre 537 et 607 h de chauffe. Toutefois, l'enregistrement des spectres durant le reste de l'expérience permet d'avoir un bon suivi de l'évolution des espèces dissoutes. Les spectres Raman montrent que SO_4^{2-} et HSO_4^- présentent des concentrations constantes entre l'initiation de l'expérience et 66 h de chauffe (début de la période sans spectromètre ; Fig. 35B). Au début de la deuxième session d'analyse Raman après 339 h de réaction, les concentrations en méthane et bisulfate (HSO_4^-) sont quasiment inchangées. Par contre la concentration en sulfate a nettement diminuée tandis que la concentration en H_2S dissous a augmenté. En effet, les spectres Raman indiquent une concentration en $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ constante du début de l'expérience jusqu'à 45 h de chauffe avant l'ajout de 10 bars de méthane. Après l'ajout de CH_4 , la concentration en H_2S dissous augmente progressivement au fur et à mesure de l'avancement de l'expérience.

L'augmentation de température de 250 à 270°C après 385 h de réaction, entraîne une forte diminution de la concentration en SO_4^{2-} corrélée à une augmentation proportionnelle de la concentration d' HSO_4^- . L'analyse des sulfates par chromatographie ionique (Fig. 35D) montre une faible diminution progressive de la concentration en sulfate entre l'injection en méthane à 45 h et l'avant dernier prélèvement à 475 h de chauffe. La fin de l'expérience est marquée par une forte augmentation de la concentration en sulfate suite à une fuite de l'autoclave induisant une évaporation de la solution.

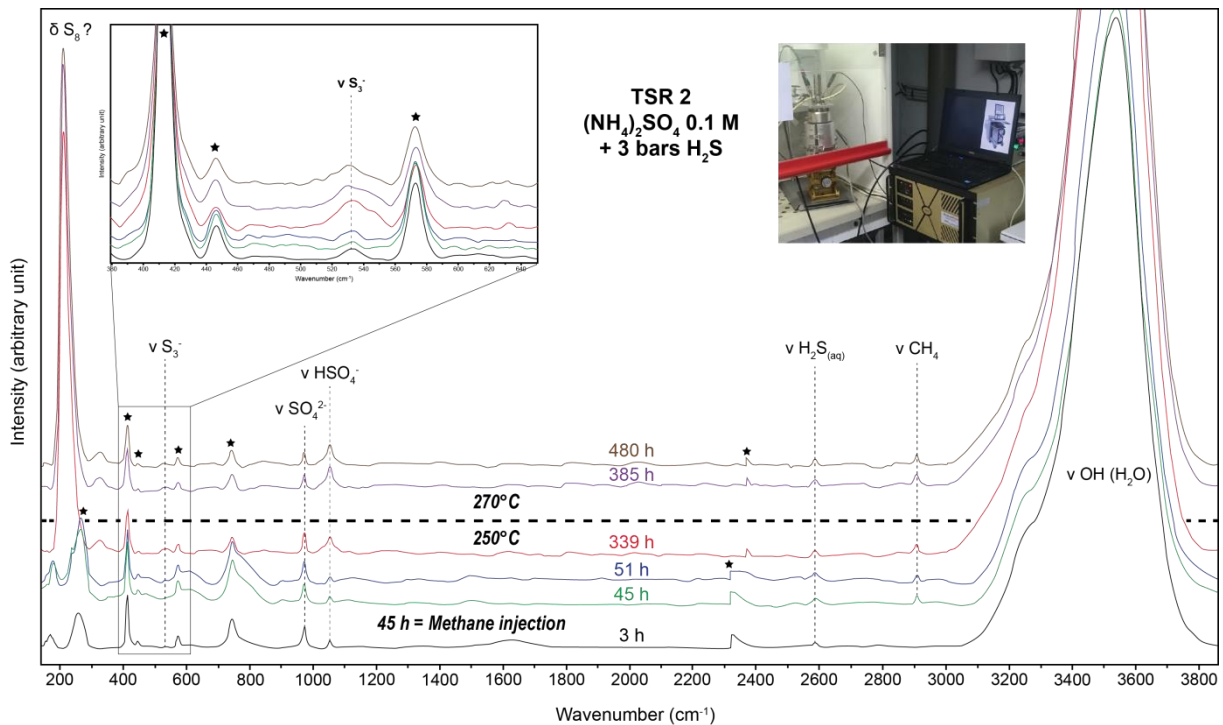


Figure 34 : Evolution au cours du temps (jusqu'à 537 h) de réaction des spectres Raman de la phase aqueuse collectés dans l'expérience TSR 2 (0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 3 bars H_2S) à 250°C puis 270°C. Les étoiles indiquent les pics du saphir de la sonde optique.

L'augmentation de température à 385 h ne semble pas influencer la concentration en $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$. Les mesures par spectroscopie Raman *in-situ* (Fig. 35B) et par iodométrie (Fig. 35C) sont en accord sur ce point. Après l'injection du méthane dans le système, le dosage par titrage iodométrique montre une augmentation de l' H_2S dissous de 1.9×10^{-2} à près de 2.4×10^{-2} mol/L entre 45 et 194 h de chauffe (Fig. 35C). Entre 194 et 476 h de chauffe la concentration en H_2S diminue ensuite progressivement jusqu'à 1.8×10^{-2} mol/L. La fin de l'expérience est marquée par une diminution plus importante de la concentration jusqu'à 6.9×10^{-3} mol/L suite à la fuite de l'autoclave.

La concentration en S_3^- , suivie grâce aux spectres Raman, reste constante du début de l'expérience jusqu'à l'ajout de CH_4 à 45 h de chauffe. Le trisulfure se stabilise ensuite à une concentration légèrement plus élevée que sa concentration initiale jusqu'à l'augmentation de température à $270^\circ C$ à 385 h qui entraîne une légère diminution de sa concentration. Sur la Figure 34, il est à noter l'apparition d'un pic autour de 211 cm^{-1} à partir de 17 h de chauffe dont l'intensité augmente significativement à partir de 339 h de chauffe. Ce pic correspond probablement à du soufre élémentaire aqueux ($S_{8(aq)}$) et reste présent tout au long de l'expérience sans qu'il y ait eu d'ajout initial de soufre élémentaire. Il est à noter que les analyses de la phase gazeuse (entre 194 et 608 h de chauffe) par chromatographie en phase gazeuse ont mis en évidence la formation de CO_2 lors de l'expérience.

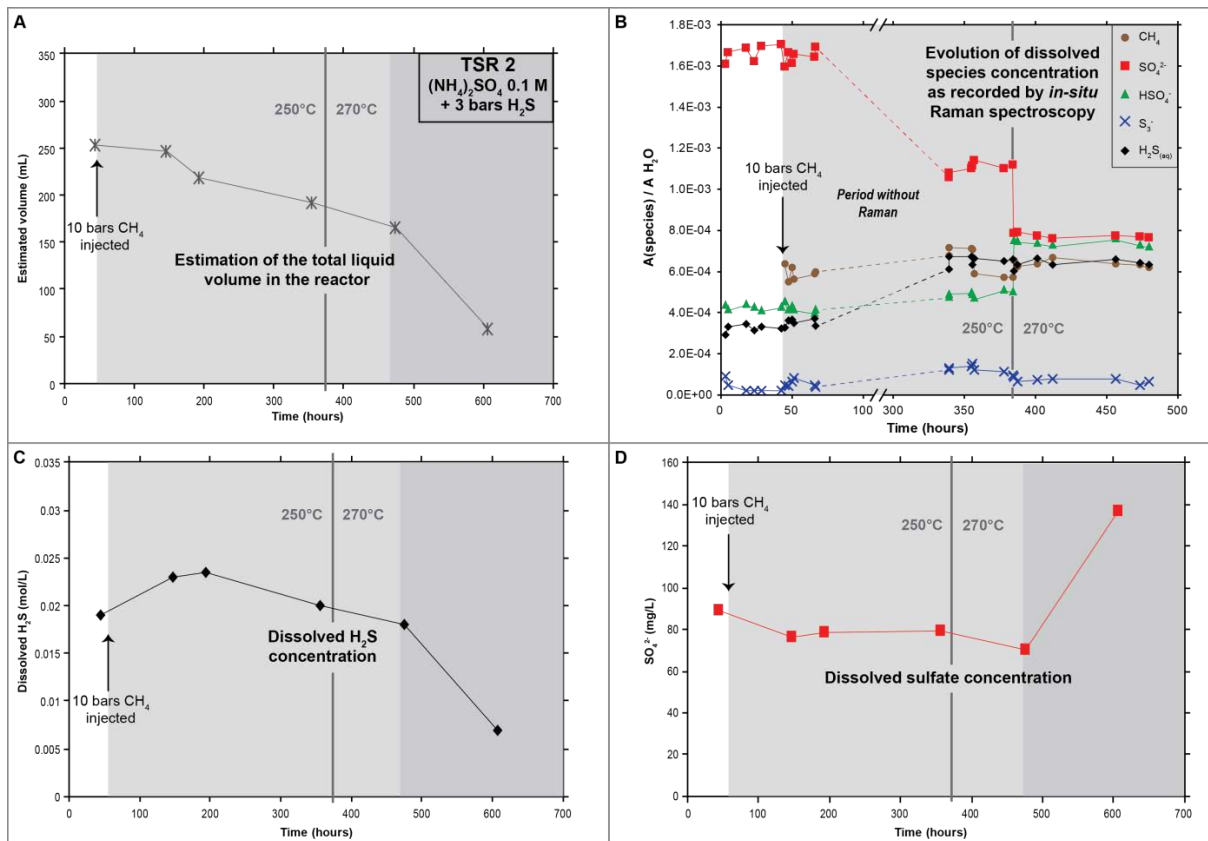


Figure 35 : Evolution de la concentration des espèces en solution en fonction du temps lors de l'expérience TSR 2 (0.1 M $(NH_4)_2SO_4$ + 3 bars d' H_2S) à $250^\circ C$ pendant 385 h puis à $270^\circ C$ pendant 152 h avec un ajout de 10 bars de CH_4 après 45 h de chauffe. (A) Estimation de la baisse du volume de solution présente dans le réacteur au cours du temps, suite aux différents prélèvements. (B) Evolution de la concentration relative des espèces présentes dans l'autoclave basée sur le rapport des aires des pics Raman de chaque espèce sur l'aire de la bande de l'eau à 3500 cm^{-1} (attention aux ruptures d'échelle de temps entre 66 et 339 h et entre 537 et 607 h de chauffe). (C) Concentration d' H_2S dissous en fonction du temps analysé par titrage iodométrique. (D) Concentration des sulfates dissous en fonction du temps analysés par chromatographie ionique.

3.1.2. Evolution de la composition isotopique des espèces soufrées en fonction du temps

Pour l'expérience TSR 1, la composition en $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates augmente linéairement en fonction du temps ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = 0.02 \times (\text{temps de chauffe}) + 8.4$; $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = -0.06 \times (\text{temps de chauffe}) + 17.5$) de 9.71 à 14.92‰_{vs CDT}. Tandis que celle des sulfures diminue de 14.25 à -5.38‰_{vs CDT} (Fig. 36A). La composition en $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates et des sulfures reste constante autour de 0.069‰ \pm 0.013‰ et de 0.054‰ \pm 0.029‰, respectivement (Fig. 36C). Pour l'expérience TSR 2, la composition en $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates augmente linéairement au cours du temps ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = 0.01 \times (\text{temps de chauffe}) + 3.5$; $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = -0.01 \times (\text{temps de chauffe}) - 1.6$) de 3.04 à 12.29‰_{vs CDT} et celle des sulfures diminue proportionnellement aux sulfates de -0.04 à -10.89‰_{vs CDT} en fonction de l'avancement de la réaction (Fig. 36B). La composition en $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates et des sulfures reste constante autour de 0.060‰ \pm 0.014‰ et de 0.046 \pm 0.009‰, respectivement (Fig. 36D). La Table 7 résume l'ensemble des analyses multi-isotopiques réalisées sur les sulfates et les sulfures en solution lors de ces deux expériences.

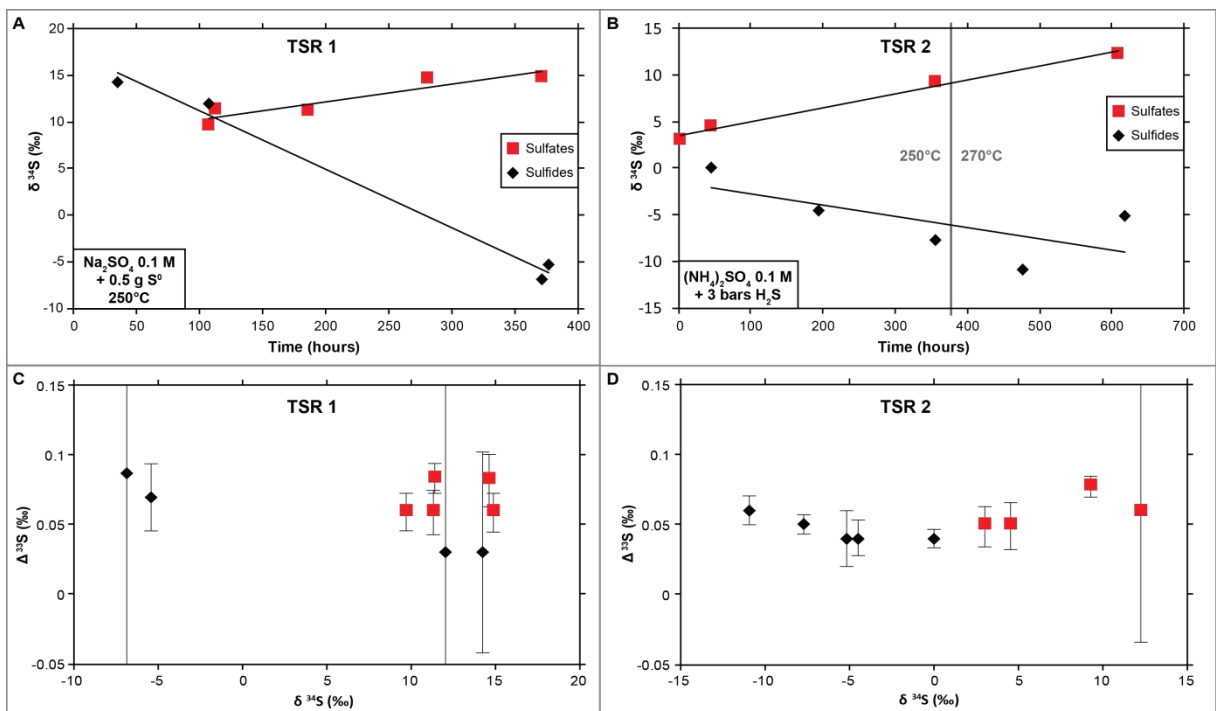


Figure 36 : Evolution de la composition isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) en fonction du temps de réaction des sulfates et des sulfures en solution récupérés par précipitation (BaSO_4 et ZnS respectivement) lors des différents prélèvements réalisés au cours de l'expérience TSR 1 (A) TSR 2 (B). Représentation de la composition en $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates et sulfures en solution prélevés au cours des expériences TSR 1 (C) et TSR 2 (D). L'erreur sur les valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ est comprise dans la taille des symboles.

L'extraction à l'hexane des différents prélèvements pour tenter de récupérer le soufre élémentaire et les polysulfures présents en solution a laissé différentes proportions d'une poudre blanche après évaporation. Malheureusement, aucune espèce soufrée n'a été extraite de cette poudre par la méthode d'extraction CRS + éthanol utilisée habituellement pour extraire le soufre élémentaire (Gröger et al., 2009). Après analyse par spectrométrie Raman il s'est avéré que la poudre était principalement constituée de sulfates.

Table 7: Résultats des analyses multi-isotopiques du soufre (en %) obtenues sur les sulfates (précipités en BaSO₄) et les sulfures (précipités en ZnS) récupérés lors des différents prélèvements réalisés au cours des expériences TSR 1 et TSR 2.

Sample name	Times (h)	$\delta^{33}\text{S}$ CDT	$\pm \sigma_{33}$	$\delta^{34}\text{S}$ CDT	$\pm \sigma_{34}$	$\delta^{36}\text{S}$ CDT	$\pm \sigma_{36}$	$\Delta^{33}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}$
TSR 1 270 mL 0,1 M Na₂SO₄ + 0,5 g S⁰									
P2 TSR1 SO4	108.0	5.05	0.014	9.71	0.016	17.44	0.162	0.06	-1.09
P3 TSR1 SO4	113.3	5.95	0.012	11.43	0.010	20.52	0.146	0.08	-1.30
P4 TSR1 SO4	185.8	5.88	0.017	11.32	0.014	20.51	0.121	0.06	-1.11
P5 TSR1 SO4	281.1	7.60	0.020	14.64	0.007	27.27	0.175	0.08	-0.74
P6 TSR1 SO4	371.0	7.72	0.015	14.92	0.012	27.46	0.081	0.06	-1.09
P1 TSR1 ZnS	35.3	7.34	0.072	14.25	0.114	26.38	0.415	0.03	-0.87
P2 TSR1 ZnS	108.0	6.19	0.195	11.99	0.324	21.79	1.030	0.03	-1.11
P6 TSR1 ZnS	371.0	-3.46	1.015	-6.87	0.007	-13.34	0.112	0.09	-0.32
FIN TSR1 ZnS	376.5	-2.71	0.024	-5.38	0.034	-11.19	0.064	0.07	-0.99
TSR 2 300 mL 0,1 M (NH₄)₂SO₄ + 3 bars H₂S									
P1 TSR2 SO4	3.0	1.62	0.016	3.04	0.023	5.02	0.047	0.05	-0.75
P2 TSR2 SO4	44.5	2.39	0.018	4.55	0.027	7.63	0.117	0.05	-1.03
P5 TSR2 SO4	355.8	4.88	0.009	9.35	0.004	16.74	0.039	0.08	-1.09
P7 TSR2 SO4	607.6	6.37	0.094	12.29	0.180	22.31	0.221	0.06	-1.17
P2 TSR2 ZnS	44.5	0.06	0.007	0.04	0.021	-0.55	0.042	0.04	-0.62
P4 TSR2 ZnS	193.6	-2.28	0.013	-4.51	0.013	-9.26	0.066	0.04	-0.71
P5 TSR2 ZnS	355.8	-3.94	0.007	-7.74	0.015	-15.36	0.053	0.05	-0.71
P6 TSR2 ZnS	475.6	-5.56	0.011	-10.89	0.011	-21.28	0.059	0.06	-0.70
FIN TSR2 ZnS	617.6	-2.62	0.020	-5.14	0.035	-10.55	0.051	0.04	-0.80

3.2. Expériences de TSR en capillaire de silice : comportement du soufre entre phase aqueuse et phase hydrocarbonée (octane)

3.2.1. Solubilité du soufre élémentaire dans l'octane avec ou sans eau jusqu'à 200°C

Système S₈ + octane. La technique des capillaires de silice a permis d'observer l'état physique du soufre élémentaire préalablement introduit à l'état solide en fonction de la température. Lors de l'augmentation de la température de 25°C à 200°C (avec des paliers de température tous les 50°C), le soufre élémentaire passe progressivement de l'état solide à

l'état liquide en formant une sphérule de soufre liquide dans l'octane (Fig. 37A). Des spectres Raman ont été réalisés sur la phase hydrocarbonée au fur et à mesure de la chauffe du capillaire. A toute température, du soufre élémentaire dissous dans l'octane est également observé (Fig. 37B). Lors de la chauffe l'intensité des pics du S₈ dissous dans l'octane augmente puis revient à son état d'origine après refroidissement à 25°C, indiquant une solubilisation réversible du soufre élémentaire dans l'octane. Le soufre élémentaire non dissous se trouve à l'état liquide dans la phase octane à température ambiante après sa chauffe à 200°C (Fig. 37A).

Dans chaque cas, le pic le plus intense de S₈ a été intégré puis normalisé à l'air du pic de l'octane à 966 cm⁻¹ (ν C-C) pour suivre l'évolution relative de la concentration dissoute dans la phase hydrocarbonée. L'octane reste présent en large excès dans le système même après son altération partielle par différents processus d'oxydo-réduction. Ceci fait donc de l'octane le meilleur standard interne pour une normalisation des aires de pics Raman dans nos expériences. Différents tests de normalisation avec d'autres pics de l'octane ont été réalisés mais il s'est avéré que ce pic était le plus stable en fonction de la température.

Système S₈ + octane + eau. Des capillaires contenant du soufre élémentaire et de l'octane ont été comparés à des capillaires similaires contenant aussi de l'eau. Dans le système S₈ + octane, l'évolution de l'aire des pics de S₈ en fonction de la température montre une forte augmentation de sa solubilisation dans la phase hydrocarbonée entre la température ambiante et 100°C (Fig. 37C). Entre 100 et 200°C la concentration du soufre dissous dans la phase hydrocarbonée reste stable. Lors du refroidissement à température ambiante l'aire du soufre dans l'octane revient à la même intensité qu'à 25°C avant le début de la chauffe.

Dans le système S₈ + octane + eau, le soufre élémentaire est également initialement introduit à l'état solide dans le capillaire et passe à l'état liquide lors de la chauffe à 200°C. Toutefois, la concentration en soufre élémentaire dissous dans la phase hydrocarbonée augmente très légèrement entre 25°C et 200°C comparativement au même système sans eau. De plus, lors du refroidissement à température ambiante, la concentration en S₈ dissous dans l'octane est moins importante que la concentration initiale avant la chauffe (Fig. 37C).

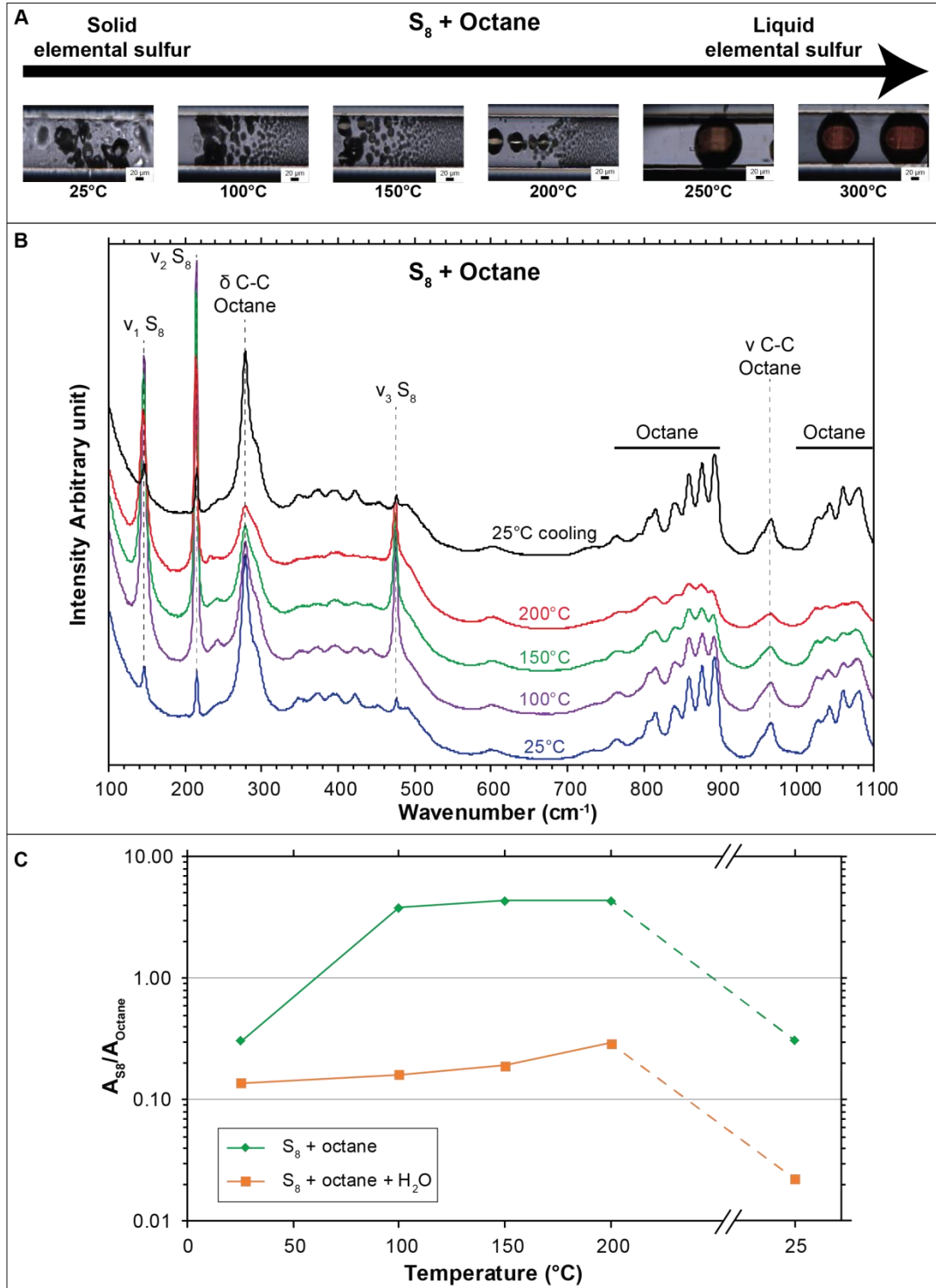


Figure 37 : (A) Photos de l'évolution de l'état physique du soufre élémentaire en fonction de l'augmentation de la température dans le système $S_8 + \text{octane}$. (B) Spectres Raman obtenus avec le laser rouge (785 nm) de la phase hydrocarbonée d'un capillaire contenant du S_8 et de l'octane. Il est à noter l'augmentation de l'intensité des pics correspondant au soufre élémentaire dissous dans l'octane avec l'augmentation de la température. (C) Evolution de l'aire des pics de soufre élémentaire dissous en phase hydrocarbonée normalisés au pic de l'octane à 966 cm^{-1} . Il est à noter que dans le système $S_8 + \text{octane} + \text{eau}$, la concentration en soufre élémentaire dissous dans l'octane à 25°C après une chauffe à 200°C est plus faible que la concentration avant chauffe à cette même température. Cette diminution correspond à la dissociation du soufre élémentaire en phase aqueuse et probablement aussi à la réduction des sulfates (provenant de la dissociation du S_8) par TSR.

3.2.2. Spéciation du soufre dans les phases aqueuse et hydrocarbonée en fonction du temps à 200°C

Plusieurs séries de capillaires de trois systèmes différents ont été réalisées dans le but d'étudier la réaction de TSR : i) S_8 + octane + eau, ii) $Na_2S_2O_3$ (0.2 et 1 M) + octane, et iii) Na_2SO_4 (0.2 et 1 M) + octane. Chaque série a été chauffée à 200°C sur des durées maximales variables, allant de 192 à 888 h de chauffe, puis analysée *in-situ* à chaud par spectrométrie Raman et Infrarouge.

Grâce à la technique des capillaires de silice, il a été possible d'observer pour chaque expérience un changement de couleur de la phase aqueuse passant rapidement d'incolore à une couleur marron-jaune d'intensité variable au cours de la chauffe (Fig. 38A). Dès lors que le changement de couleur a lieu, la phase aqueuse provoque un effet plus ou moins marqué de fluorescence lors de son analyse par spectrométrie Raman. Dans les capillaires présentant la plus forte concentration en soufre total ($Na_2S_2O_3$ 1 M + octane et Na_2SO_4 1 M + octane) la phase aqueuse se colore en bleu durant les premières heures de chauffe (Fig. 38B). Ensuite la couleur devient marron-jaune après 72 h de chauffe. La plupart des capillaires (sans différenciation de solutions initiales), voient se former des solides amorphes dans la phase aqueuse (Fig. 38C) correspondant probablement à des composés organiques du fait de leur fluorescence par spectroscopie Raman.

Des spectres Raman ont été régulièrement réalisés au cours de l'avancement des différentes réactions. Tout au long de chaque réaction l'octane est toujours observé ainsi que les sulfates et H_2S en solution (initialement issu de la dissociation du soufre élémentaire et du thiosulfate).

Le suivi de la réaction se fait principalement via la phase hydrocarbonée car la phase aqueuse présente différentes intensités de fluorescence empêchant une intégration de pic précise, et ce malgré l'utilisation du laser rouge limitant l'effet de fluorescence. Ainsi après 144 h de chauffe, du CO_2 dissous dans l'octane est également observé dans les trois systèmes expérimentaux.

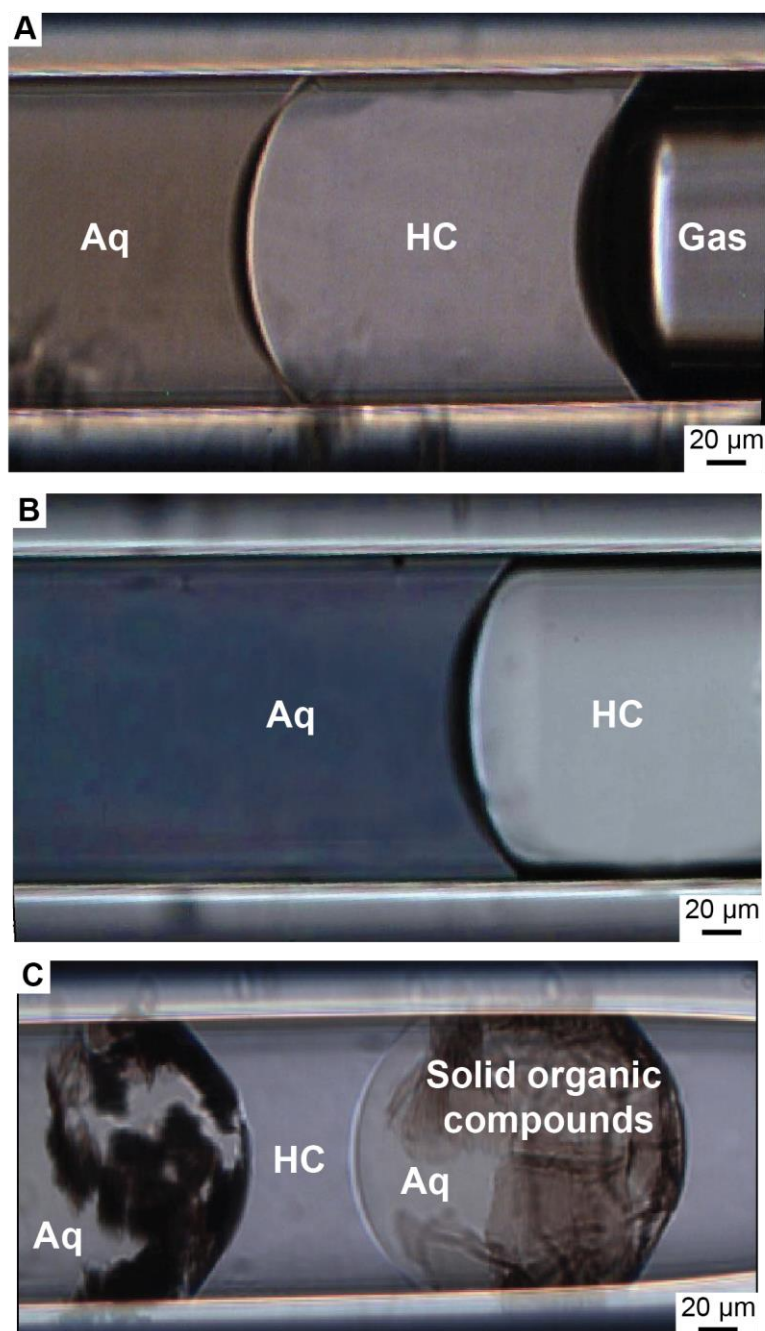


Figure 38 : Sélection de photos représentatives des différentes variations de phase observées dans les différents capillaires de TSR. (A) Photo de trois phases (aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse) d'un capillaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M + octane à 200°C . Le changement de couleur de la phase aqueuse d'incolore en marron-jaune est notable. (B) Phase aqueuse de couleur bleue induite par la présence d'une forte concentration en S_3^- et la phase hydrocarbonée incolore d'un capillaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane à 200°C . (C) Phase hydrocarbonée contenant des gouttes de phase aqueuse présentant des solides organiques. Aq = phase aqueuse ; HC = phase hydrocarbonée ; Gas = phase gazeuse.

La Figure 39 montre les spectres Raman des 3 phases (aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse) de capillaires représentatifs des différentes solutions après 648 h de chauffe à 200°C. Dans chacun des cas il est toujours observé en plus de l'octane, les sulfates (en phase aqueuse sous la forme SO_4^{2-}), H_2S (dans toutes les phases) et CO_2 dans les phases gazeuse et hydrocarbonée. Dans les solutions présentant les concentrations en soufre total les plus importantes ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane et $\text{S}_8 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M + octane), l'ion S_3^- est observé en phase aqueuse (Fig. 39). Un pic autour de 445 cm^{-1} est également observé en phase aqueuse et hydrocarbonée dans les deux types de solutions. La phase hydrocarbonée présente également un pic similaire autour de 400 cm^{-1} . Ces deux pics peuvent correspondre à des espèces polymériques du soufre (S_n^{2-} ou S_n^0) comme décrites dans Barré et al. (2017). Du méthane est systématiquement observé dans la phase gazeuse. De l'éthylène (C_2H_4) est observé en phase gazeuse dans une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane (Fig. 39A), et de l'éthane (C_2H_6) est observé en phase gazeuse et hydrocarbonée dans une solution de $\text{S}_8 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M + octane (Fig. 39B).

Les spectres infrarouges des solutions de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M + octane et Na_2SO_4 1 M + S_8 + octane étaient initialement contenus dans des capillaires de $50 \mu\text{m}$ de diamètre interne. La silice constitutive du capillaire absorbe le signal des basses longueurs d'ondes (dès 100 cm^{-1}) jusqu'à 2000 cm^{-1} et le signal spectroscopique présente un bombement entre 3500 et 3800 cm^{-1} induit par la présence d'eau (Fig. 40). De plus, le faible diamètre interne induit une faible résolution des espèces mineures comparé à l'octane. C'est pourquoi, des capillaires d'un diamètre interne supérieur ($100 \mu\text{m}$) permettant l'analyse d'une quantité de solution plus importante (le signal infrarouge traversant l'ensemble du capillaire et donc également de son contenant) ont été utilisés. Cela permet de mieux observer les espèces de faibles concentrations dans le système comme le montre l'augmentation d'intensité du pic de CO_2 dissous dans l'octane entre le capillaire à $50 \mu\text{m}$ comparé à celui à $100 \mu\text{m}$ de diamètre interne sur la Figure 40.

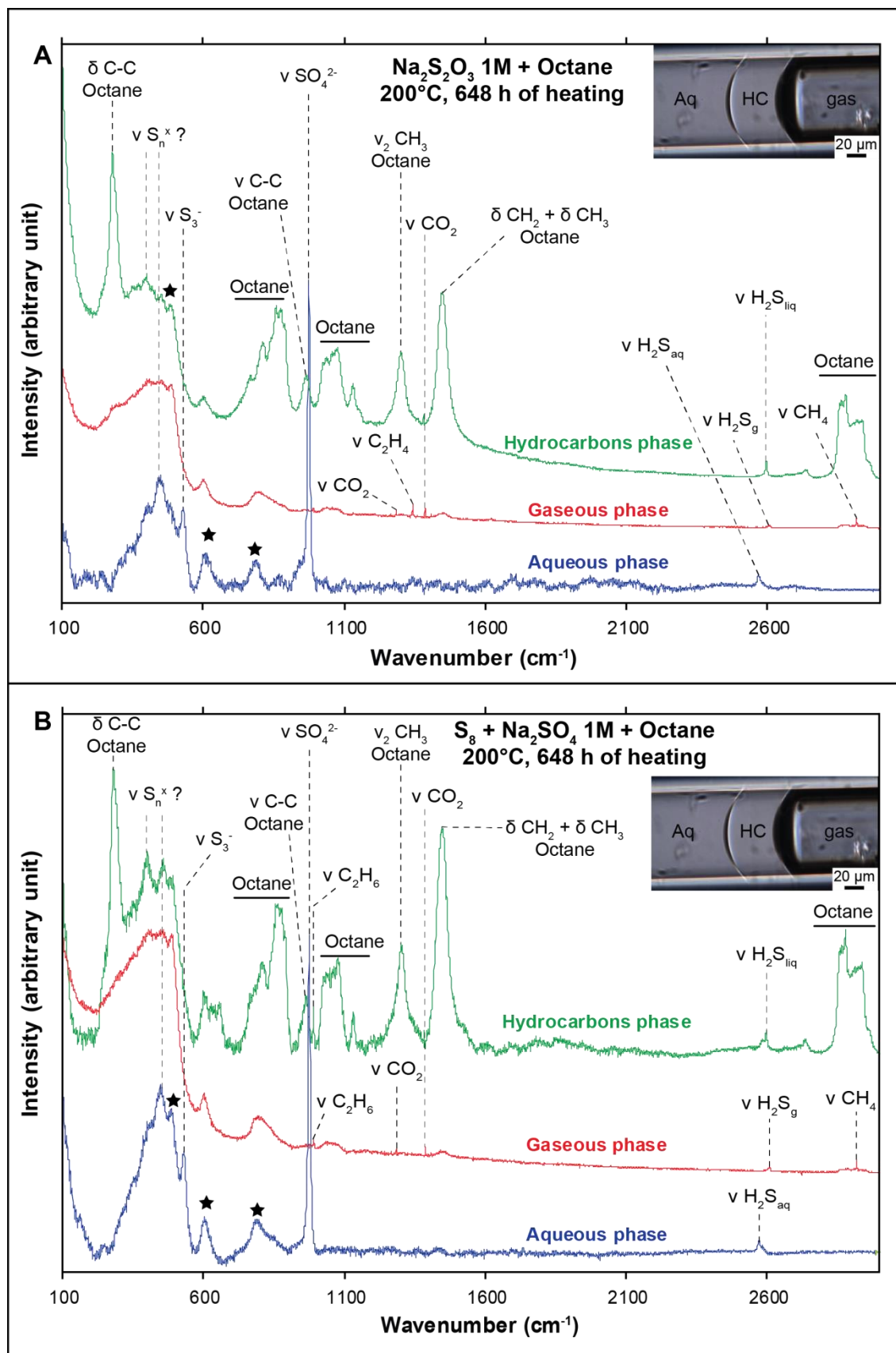


Figure 39 : Spectres Raman obtenus avec le laser rouge (785 nm) pour les phases aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse dans les capillaires des systèmes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + octane (A) et S_8 + Na_2SO_4 + octane (B). Dans les deux cas les spectres Raman correspondent à des solutions chauffées à 200°C pendant 648 h. Les étoiles montrent les pics induits par la silice du capillaire. Aq = phase aqueuse ; HC = phase hydrocarbonée ; Gas = phase gazeuse.

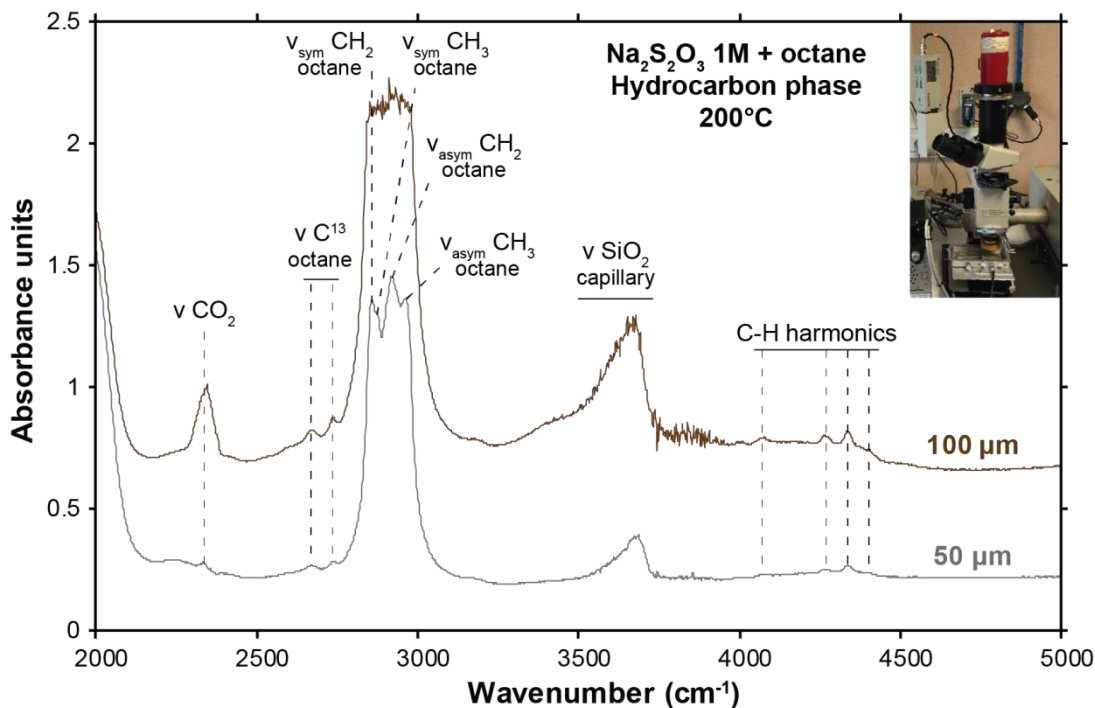


Figure 40: Comparaison des spectres infrarouge de la phase hydrocarbonée de capillaires de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane de 50 et 100 μm de diamètre interne. Le capillaire de 100 μm présente un effet de saturation sur les bandes principales de l'octane mais permet d'avoir une intensité plus importante pour observer les espèces dissoutes dans l'octane (comme ici le CO_2).

Chaque phase (aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse) présente dans les capillaires a été indépendamment analysée dans chaque système. Dans chaque cas, la phase aqueuse est dominée par la bande de l'eau entre 2700 et 3800 cm^{-1} masquant d'éventuels pics dans cette région (Fig. 41). Du CO_2 dissous est observé en phase aqueuse dans les solutions de Na_2SO_4 1 M + S_8 + octane au bout de 408 h. La phase hydrocarbonée de chaque système présente majoritairement les pics de l'octane entre 2850 et 3000 cm^{-1} et ses harmoniques entre 4000 et 4500 cm^{-1} . Le CO_2 dissous est la seule autre espèce observée dans la phase hydrocarbonée (Fig. 41). Comme pour la phase hydrocarbonée, les spectres infrarouges de la phase gazeuse sont dominés par l'octane et présentent des concentrations variables en CO_2 . Lorsque la concentration en CO_2 est importante, un pic de méthane est également observé vers 3014 cm^{-1} (Fig. 41B).

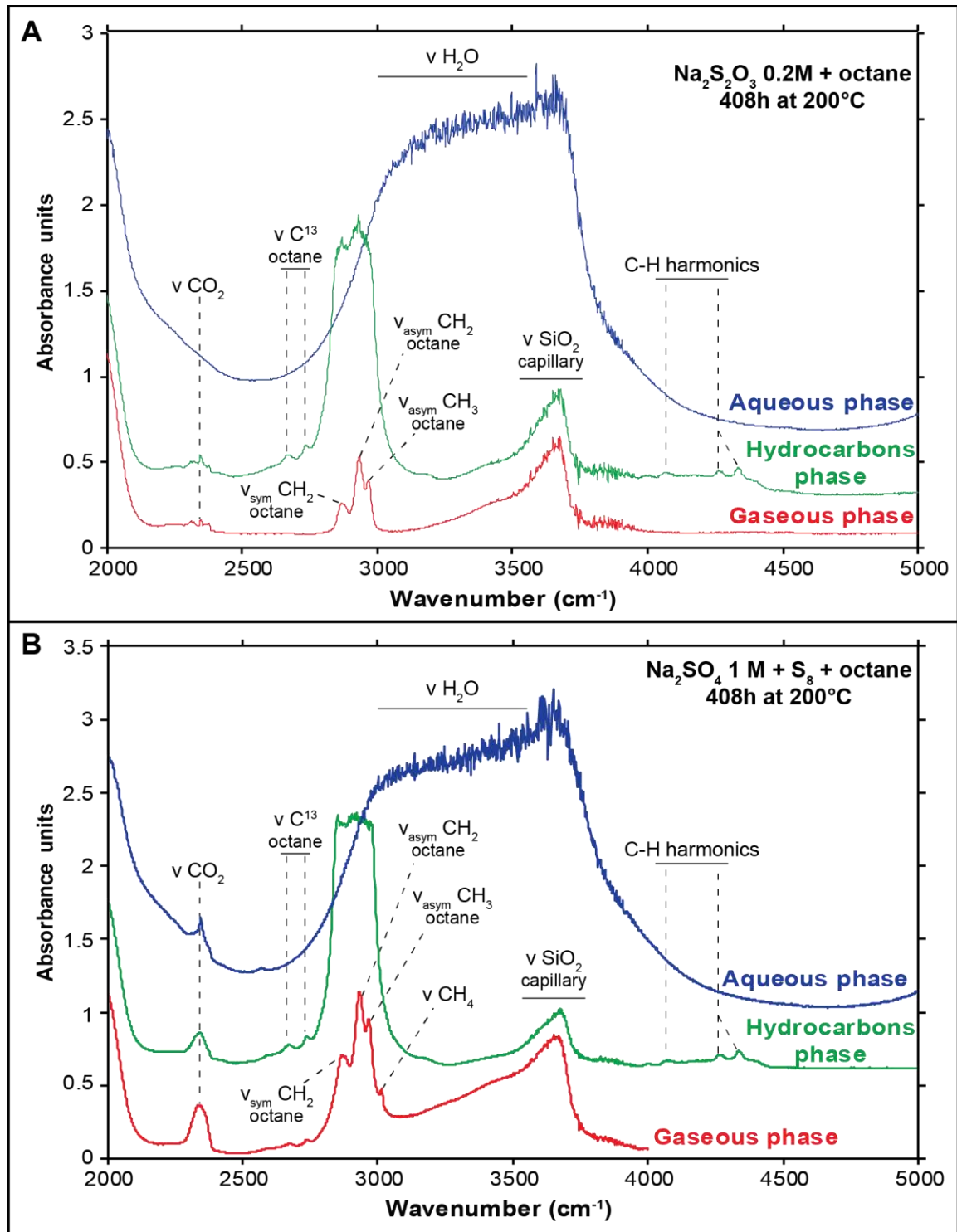


Figure 41 : Spectres infrarouges des phases aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse de capillaires typiques des systèmes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M + octane (A) et Na_2SO_4 1 M + S_8 + octane (B) chacun après 408 h de chauffe à 200°C. Ces capillaires ont des diamètres internes de 100 μm , impliquant la saturation des pics principaux de l'octane.

4. Discussion

4.1 Concentrations des espèces du soufre : analyses *ex-situ* versus analyses *in-situ*

TSR 1 (Na₂SO₄ 0.1 M + 0.5 g S⁰ à 250°C) : L'expérience a souffert de nombreux artefacts dus notamment à une précipitation de sulfates à l'interface liquide/vapeur dans la cuve de l'autoclave et une fuite sur une pastille de sécurité (corrosion de l'inconel par l'H₂S en phase vapeur malgré la protection de la pastille par une feuille d'or). Ces artefacts ont donc compliqué le suivi de la cinétique de réduction des sulfates et des fractionnements isotopiques associés. Cependant, une comparaison entre mesure *in-situ* et *ex-situ* de la spéciation du soufre est toujours possible.

Sulfates. Les prélèvements réalisés avant l'injection d'acide acétique (CH₃COOH) ont entraîné une baisse du liquide total dans la cuve de 270 mL à environ 250 mL (Fig. 33A). L'ajout à chaud de 52 mL d'acide acétique dans le réacteur au bout de 101 h de chauffe induit donc une dilution de la solution injectée par 5. La concentration de l'acide acétique dans l'autoclave est alors de 0.5 M. CH₃COOH (acide faible) est en large excès par rapport aux autres réactifs et son produit de dissociation à 250°C impose donc un pH autour de 4 (Cross et al., 2004). Cette estimation de pH est confirmée par le très bon accord entre d'une part des calculs thermodynamique de spéciation des sulfates à pH 4 (calcul Phreeqc couplés à la base de données thermodynamique llnl ; Parkhurst et al., 1999 ; Johnson et al., 1992) et d'autre part, les mesures Raman *in-situ* de la spéciation des sulfates (Fig. 32 et 33B). Les deux approches montrant une proportion respective sulfates-bisulfates de l'ordre de 60% - 40%.

Les mesures Raman *in-situ* montrent que la concentration en sulfate totale (SO₄²⁻ et HSO₄⁻) reste constante durant les 100 premières heures de réaction (Fig. 33B). Tandis que le dosage par chromatographie ionique indique une légère augmentation de la concentration totale en sulfates en solution sur la même période de temps (Fig. 33D). La concentration en sulfate est donc affectée par le refroidissement, notamment à cause de la déstabilisation des polysulfides détectés à chaud par spectroscopie Raman *in-situ* qui se dissocient en partie en sulfates après refroidissement (Fig. 32B).

Lors de l'injection de l'acide acétique à 101 h de chauffe, l'analyse chromatographique des sulfates montre une baisse de la concentration liée à la dilution provoquée par l'ajout de 52 mL de solution. Les spectres Raman montrent également une baisse de la concentration en sulfates lors de l'ajout de l'acide acétique mais ils permettent aussi d'observer le changement

de spéciation des sulfates : HSO_4^- devenant l'espèce prédominante au détriment de SO_4^{2-} . L'analyse chromatographique ne tient pas compte de cette différence de spéciation étant donné qu'elle regroupe l'ensemble des espèces sulfatées.

Les pics de concentration en sulfates à 130 et 185 h sont respectivement corrélés avec une fuite de l'autoclave et un prélèvement de fluide. Il est supposé que ces variations de concentration sont liées à un phénomène de précipitation et de dissolution des sulfates sur les parois de la cuve de l'autoclave à l'interface liquide/vapeur (i.e. au niveau du ménisque) au cours de l'expérience. Des précipités de sulfate sous forme d'anneaux concentriques sont observés en fin d'expérience sur les parois de la cuve. Ce phénomène est lié à une surconcentration locale en sulfate au niveau du ménisque dans la cuve de l'autoclave aggravée par l'absence d'agitation – agitation n'ayant pu être installée par manque de place sur l'autoclave – et par la solubilité rétrograde des sulfates (Blount and Dickson, 1969).

Sulfures. Les spectres Raman montrent que la concentration en H_2S dissous reste constante tout au long de l'expérience, tandis que le dosage iodométrique indique une diminution constante de la concentration de cette espèce. Comme pour les sulfates, le refroidissement de la solution affecte également la concentration en H_2S , mais de façon opposée. La perte d' H_2S par dégazage n'est pas l'explication de ce désaccord entre mesure *in-situ* et *ex-situ* car notre protocole de prélèvement empêche toute perte de ce gaz. Là encore l'explication la plus plausible est une ré-équibration de la solution au moment du refroidissement (équilibre liquide/vapeur et déstabilisation des polysulfures). La mesure *in-situ* de la spéciation du soufre en conditions hydrothermales montre donc toute son utilité comparée à la mesure *ex-situ*.

Polysulfures. Pendant les premières heures de l'expérience le système est très dynamique du fait de la cinétique de dissociation du soufre élémentaire à 250°C . L'ion S_3^- apparaît dès les premiers stades de dissociation du S^0 puis sa concentration diminue progressivement pendant les 25 premières heures de chauffe. Durant cette période le pH n'évolue pas comme le montre l'absence de changement dans le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$. La diminution de la concentration en S_3^- n'est donc pas liée à un changement du pH ni à un changement de rapports $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{S}$. Il est donc supposé que la cinétique de dissociation du S^0 et l'abondance des polysulfures associés contrôlent la concentration en S_3^- pendant les premières 25 h de chauffe. Après cette période initiale transitoire, la concentration en S_3^- se stabilise. Cette espèce du soufre devient indétectable après 120 h de chauffe lors de l'augmentation de

la concentration en sulfate dans la cuve, correspondant vraisemblablement au phénomène de dissolution – re-précipitation des solides de sulfates sur la paroi de la cuve. Seule l'analyse *in-situ* de l'expérience permet d'observer l'espèce trisulfure S_3^- . A noter qu'aucune autre espèce polymérique du soufre ($S_{8(aq)}$, S_n^{2-} , S_n^0 , HS_n^-), n'a été détectée dans cette expérience.

TSR 2 ((NH₄)₂SO₄ 0.1 M + 3 bars H₂S à 250°C puis 270°C) : Près de 300 h de réaction sur un total de 608 h à 250°C n'ont pas pu être suivies par spectrométrie Raman du fait de l'indisponibilité du spectromètre. Toutefois, l'expérience permet tout de même de suivre de manière précise l'évolution des espèces en solution.

Sulfates. Les spectres Raman et l'analyse chromatographique des sulfates montrent tous deux une baisse de la concentration en sulfates au cours de l'avancement de la réaction (Fig. 35B-D) de l'ordre de 20%. Les mesures Raman *in-situ* permettent également de suivre la spéciation des sulfates lors de l'augmentation de la température (de 250 à 270°C) après 384 h de chauffe. En effet, la hausse de température entraîne une augmentation de la concentration en HSO_4^- et proportionnellement une diminution de celle de SO_4^{2-} (en considérant une section efficace similaire pour les deux espèces ; Barré et al., 2017 ; Schmidt and Seward, 2017). Cette variation de spéciation avec la hausse de température est en accord avec les données thermodynamiques qui prédisent la même variation de spéciation avec une augmentation de température de 250 à 270°C.

Sulfures. La concentration en H₂S dissous augmente au cours du temps comme l'indique les mesures Raman *in-situ* (Fig. 35B). Le suivi de la concentration en H₂S dissous par dosage iodométrique montre également une augmentation de la concentration en H₂S dissous après l'ajout de méthane (après 45 h de chauffe) jusqu'à 194 h, puis une baisse de la concentration jusqu'à la fin de l'expérience (Fig. 35C). Comme lors de l'expérience TSR 1, un désaccord entre mesure *in-situ* et *ex-situ* est donc observé. Là encore, ce désaccord montre clairement que le refroidissement de la solution affecte de façon non-négligeable la concentration des principales espèces du soufre en solution (sulfate et sulfure), notamment à cause du changement de spéciation et d'abondance des espèces de valence intermédiaire du soufre.

Polysulfures. L'ion S_3^- est présent tout au long de l'expérience et sa concentration augmente même avec le temps. Cette espèce peut jouer le rôle d'intermédiaire dans le transfert électronique entre S^{6+} et S^{2-} lors de la réduction des sulfates par le méthane (Thom and Anderson, 2008 ; Truche et al., 2014). Son abondance aura donc un rôle important sur la

vitesse de la réaction de TSR. De plus, il est supposé que la concentration en S_3^- est corrélée à la concentration de l'ensemble des espèces de valence intermédiaire du soufre à une condition donnée (voir Figure 22 et B7 du Chapitre 2). L'augmentation de la concentration en trisulfure en solution pourrait donc être liée à l'augmentation relative de la vitesse de réduction des sulfates.

Entre 70 et 300 h de chauffe environ, un nouveau pic est détecté correspondant probablement à $S_{8(aq)}$ (Fig. 34), mais l'absence d'autres pics caractéristiques de cette espèce empêche son identification précise.

Occurrence de la TSR. La diminution de la concentration en sulfate associée à une augmentation de la concentration en H_2S (analyse Raman ; Fig. 35B), et à l'apparition de CO_2 en phase gazeuse (analyses GC) sont des preuves robustes et indépendantes de l'occurrence de la TSR dans les conditions de cette expérience.

A noter que sur la Figure 35, le dernier prélèvement a été réalisé à 607 h de chauffe et présente une baisse significative de la concentration en $H_2S_{(aq)}$ (Fig. 35C) corrélée à une augmentation de la concentration en sulfate en solution (Fig. 35D). Ce phénomène est lié à une fuite qui a eu lieu en fin de manipulation (H_2S ayant altéré un joint en or présent sur l'arbre d'agitation de l'autoclave) et qui a entraîné la perte des gaz et de la vapeur d'eau et donc l'augmentation relative de la concentration en sulfate en solution par évaporation.

Ces expériences démontrent l'utilité du suivi continu *in-situ* de la concentration et de la spéciation des espèces en solution comparé aux mesures *ex-situ* qui ne peuvent pas refléter l'évolution fine des espèces en solution entraînant ainsi la perte de certaines informations essentielles.

4.2. Suivi isotopique de la TSR en autoclave

L'étude préliminaire de multi-isotopie du soufre sur les sulfates et sulfures prélevés au cours de l'avancement de la réaction de TSR permet de voir l'enrichissement progressif en isotope ^{34}S des sulfates tandis que les sulfures sont progressivement appauvris en ^{34}S au cours du temps lors des expériences TSR1 et TSR 2 (Fig. 36A, B). L'analyse en $\delta^{34}S$ montre aussi que la composition isotopique du sulfate et du sulfure en solution évolue linéairement au cours du temps (voir la Section 3.1.2. pour les équations liant l'évolution de la composition isotopique au temps de réaction). Cette observation est en parfait accord avec les mesures de

Kiyosu and Krouse (1990) réalisées lors d'expérience de TSR initiées par du soufre élémentaire.

La représentation de la composition isotopique dans un diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ permet de mettre en évidence de nouvelles informations sur la composition isotopique de ces espèces sulfurées. Lors de l'expérience TSR 1 il est clairement visible que le $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfates ne suit pas une évolution continue à l'inverse de la représentation en $\delta^{34}\text{S}$ (Fig. 36A-C). En effet, les sulfates présentent une composition en $\delta^{34}\text{S}$ et en $\Delta^{33}\text{S}$ stable. Ceci est lié au phénomène de dissolution-reprécipitation des solides de sulfates sur la paroi du réacteur qui entraîne la remise en solution cyclique des sulfates initiaux. C'est pourquoi, la composition des sulfates ne varie pas significativement au cours de l'avancement de la réaction.

De même, la représentation de la composition isotopique des sulfures dans ce même diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ montre deux pôles de composition isotopique des sulfures, un situé autour de +13‰ et un second autour de -6‰ en $\delta^{34}\text{S}$. Le premier pôle correspond à la composition initiale des sulfures issus de la dissociation du soufre élémentaire. Le second pôle (appauvris en ^{34}S) pourrait être le marqueur de l'occurrence de la TSR, même si les mesures de l'évolution de la concentration en sulfate ou en sulfure en solution n'indiquent rien de probant à ce sujet. Dans les deux cas les valeurs en $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfures sont similaires et présentent de très grandes barres d'erreur.

L'expérience TSR 2 présente quant à elle la même tendance d'enrichissement des sulfates et d'appauvrissement des sulfures en ^{34}S que ce soit sur une représentation du $\delta^{34}\text{S}$ en fonction du temps (Fig. 36B) ou sur un diagramme $\Delta^{33}\text{S}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ (Fig. 36D). Toutes les valeurs en $\Delta^{33}\text{S}$ (sans distinction entre sulfates et sulfures) sont similaires (autour de 0.05‰). Cela montre que la réaction de TSR suit un fractionnement dépendant de la masse dans ces expériences. Rien dans ces expériences ne permet de dire que la TSR induit des anomalies de fractionnement isotopique du soufre dites "indépendantes" de la masse (S-MIF).

Il existe dans la littérature deux références (Watanabe et al., 2009 et Oduro et al., 2011) reportant des fractionnements isotopiques du soufre dit indépendant de la masse (S-MIF) lors de la TSR. Watanabe et al. (2009) ont réalisé des expériences de TSR avec des acides aminés comme agent réducteur et ont montré des anomalies de fractionnement allant jusqu'à 2.1‰ en $\Delta^{33}\text{S}$ sur le sulfure produit. Cependant, leurs manipulations reposent sur un procédé similaire à la méthode d'extraction du soufre par attaque acide. Ils ont réalisé la réaction de TSR dans

un ballon ouvert pour récupérer au fur et à mesure l'H₂S produit dans une solution d'acétate de zinc. Ce qui signifie que l'H₂S est continuellement extrait du système au cours de l'avancement de la réaction. Ce procédé ne reflète pas les conditions naturelles de TSR où les produits de réactions ne sont jamais extraits de manière continue. Les acides aminés sont en outre présents sous forme solide dans leurs expériences, ce qui complique encore le mécanisme de réduction et d'échange électronique car des processus aux interfaces (sorption, diffusion, co-précipitation) ne peuvent pas être exclus pour la formation de fractionnements indépendants de la masse comme décrit par Lasaga et al. (2008). De plus, cette expérience ne tient absolument pas compte des produits de réactions dissous. Chose étonnante, les valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ des sulfures (les sulfates n'ayant pas été analysés en cours d'expérience) ne suivent pas une tendance régulière comme observé lors de l'expérience TSR 2 (Fig. 36B-D). Or pour une réaction sous fort contrôle cinétique comme la TSR, une corrélation entre le $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ devrait être observée. De plus, les auteurs ne présentent pas les valeurs en $\Delta^{36}\text{S}$ de leurs expériences, ce qui empêche de vérifier si les valeurs en $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ sont corrélés avec des tendances similaires (comme observé dans l'expérience TSR 2 ; voir Table 7). En conclusion, la complexité de l'expérience et la nature des conditions expérimentales (acides aminés pure sous forme solide et extraction continue) ne permettent pas de conclure si les S-MIF mesurées résultent véritablement de la TSR.

Oduro et al. (2011) proposent également la formation de S-MIF par un effet magnétique sur les isotopes (Magnetic Isotope Effect ; MIE) grâce à la formation d'ions radicalaires tels que des thiols durant la TSR. Toutefois, les auteurs concluent que la TSR n'est pas envisagée comme mécanisme induisant des S-MIF dans des échantillons de la Terre précoce. Dans nos expériences la présence de l'ion radicalaire S_3^- est démontrée mais aucune variation en $\Delta^{33}\text{S}$ ni en $\Delta^{36}\text{S}$ n'est observée dans nos manipulations. Ce qui implique i) soit que le trisulfure n'est pas une espèce radicalaire susceptible de produire des anomalies isotopiques, ii) soit que ce ne sont pas les sulfates et les sulfures qui enregistrent ces anomalies et que ce seraient les polysulfures présents en solution à chaud (voir ci-dessous), ou iii) soit qu'un autre processus permet la formation de S-MIF. Le rôle des espèces radicalaires sur la formation de S-MIF par MIE reste donc à démontrer.

L'analyse multi-isotopique du soufre sur des espèces de valence intermédiaire pourrait donner de nouvelles informations sur la formation de S-MIF. Cependant, un autre protocole de récupération des espèces de valence intermédiaire du soufre doit être développé pour

pouvoir analyser leur composition isotopique et ainsi savoir si ces espèces peuvent induire la formation de S-MIF. Notre tentative d'extraction du soufre élémentaire par l'hexane immédiatement après le prélèvement des solutions n'a pas permis de récupérer efficacement cette espèce. Le soufre élémentaire se forme au moment du refroidissement notamment à cause du disproportionnement des polysulfures (S_3^- , S_n^{2-} , S_n^0) présents en condition hydrothermale. Le soufre élémentaire est donc susceptible d'enregistrer la composition isotopique de ces polysulfures. Malheureusement, dans les conditions de nos expériences la concentration de ces espèces de valence intermédiaire du soufre à chaud est trop faible pour permettre une formation significative de soufre élémentaire lors du refroidissement, et donc une récupération aisée. La réalisation d'expériences contenant des concentrations en sulfates et sulfures plus élevées permettrait de résoudre ce problème.

4.3. La TSR en microcapillaire en présence d'octane

4.3.1. Effet de la présence d'une phase aqueuse sur le comportement du soufre élémentaire vis à vis de l'octane

En l'absence d'eau, une partie du soufre élémentaire est directement dissoute dans l'octane à 25°C sans qu'aucune chauffe préalable ne soit nécessaire (Fig. 37B). Ensuite, le soufre élémentaire solide se liquéfie avec l'augmentation de la température et la partie dissoute sous forme de S_8 dans l'octane augmente de près de 2 ordres de grandeurs entre 25 et 100°C puis reste stable jusqu'à 200°C (Fig. 37C). La concentration dissoute dans l'octane de soufre élémentaire après refroidissement à 25°C est strictement identique à la concentration initiale avant chauffage, ce qui montre qu'il y a un équilibre réversible entre le soufre liquide (sphérule) et le soufre dissous dans la phase hydrocarbonée dans le système S_8 + octane.

En présence d'eau, du soufre élémentaire dissous est toujours observé dans l'octane dès 25°C. Toutefois, la concentration en soufre élémentaire dissous dans la phase hydrocarbonée n'augmente pas lors de la chauffe contrairement à ce qui est observé dans le système sans eau. De plus, après le refroidissement, la quantité de soufre élémentaire dissous dans la phase hydrocarbonée à 25°C est près d'un ordre de grandeur plus faible que la concentration initiale avant la chauffe. Ceci montre qu'une partie du soufre élémentaire a été consommé lors de la chauffe jusqu'à 200°C (Fig. 37C). Ce phénomène est magnifié dans la même expérience réalisée à 200°C mais sur une durée de 888 heures. En effet, plus aucune trace de S_8 n'est observée que ce soit dans l'octane ou dans la phase aqueuse après 888 heures de réaction. Par

ailleurs, CO_2 et H_2S sont observés en grande quantité en phase gazeuse en fin d'expérience (Fig. 42). La formation couplée de ces deux espèces montre clairement que la TSR se produit. L'interprétation de ces observations est la suivante :

- 1) une partie du soufre élémentaire est immédiatement dissous dans l'octane et la phase aqueuse à 25°C ,
- 2) la fraction dissoute en phase aqueuse se dissocie en sulfate et en sulfure à $T > 150^\circ\text{C}$ (Equation 3),
- 3) les sulfates sont en partie réduits en H_2S par l'octane à 200°C sur 888h,
- 4) l'équilibre entre soufre élémentaire dans l'octane et soufre élémentaire dans l'eau est donc déplacé et l'octane s'appauvrit peu à peu en soufre élémentaire dissous, comme le montre l'absence de soufre élémentaire après plusieurs jours de manipulation.

4.3.2. Les produits de réaction de la TSR en présence d'octane

Pour détecter l'éventuel craquage thermique de l'octane lors des expériences de TSR ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,2 et 1 M) + octane – S_8 + Na_2SO_4 (0,2 et 1 M) + octane et S_8 + eau + octane), des capillaires contenant de l'octane et de l'eau en présence et absence de soufre élémentaire ont été réalisés puis chauffés jusqu'à 300°C (Fig. 42). Aucune espèce n'est observée dans la phase aqueuse du capillaire sans soufre élémentaire. Tandis que dans le capillaire en présence de soufre élémentaire la phase gazeuse présente de nombreux composés organiques principalement composés d'aliphatiques (méthane, acétylène, éthylène, éthane, propane, propène) et inorganique (CO_2 , H_2S et H_2). Comme aucun composé n'est observé en chauffant l'octane en présence d'eau pure, il en est déduit qu'aucun craquage thermique de l'octane ne se produit lors des réactions. Les nouveaux composés organiques et inorganiques observés en présence de soufre correspondent donc à des produits de réaction : sulfuration et TSR.

Il est probable que la TSR entraîne l'oxydation de l'octane et sa dissociation en composés organiques de chaînes de plus en plus courtes jusqu'à atteindre le méthane qui peut également être utilisé comme agent réducteur pour réduire les sulfates en sulfures.

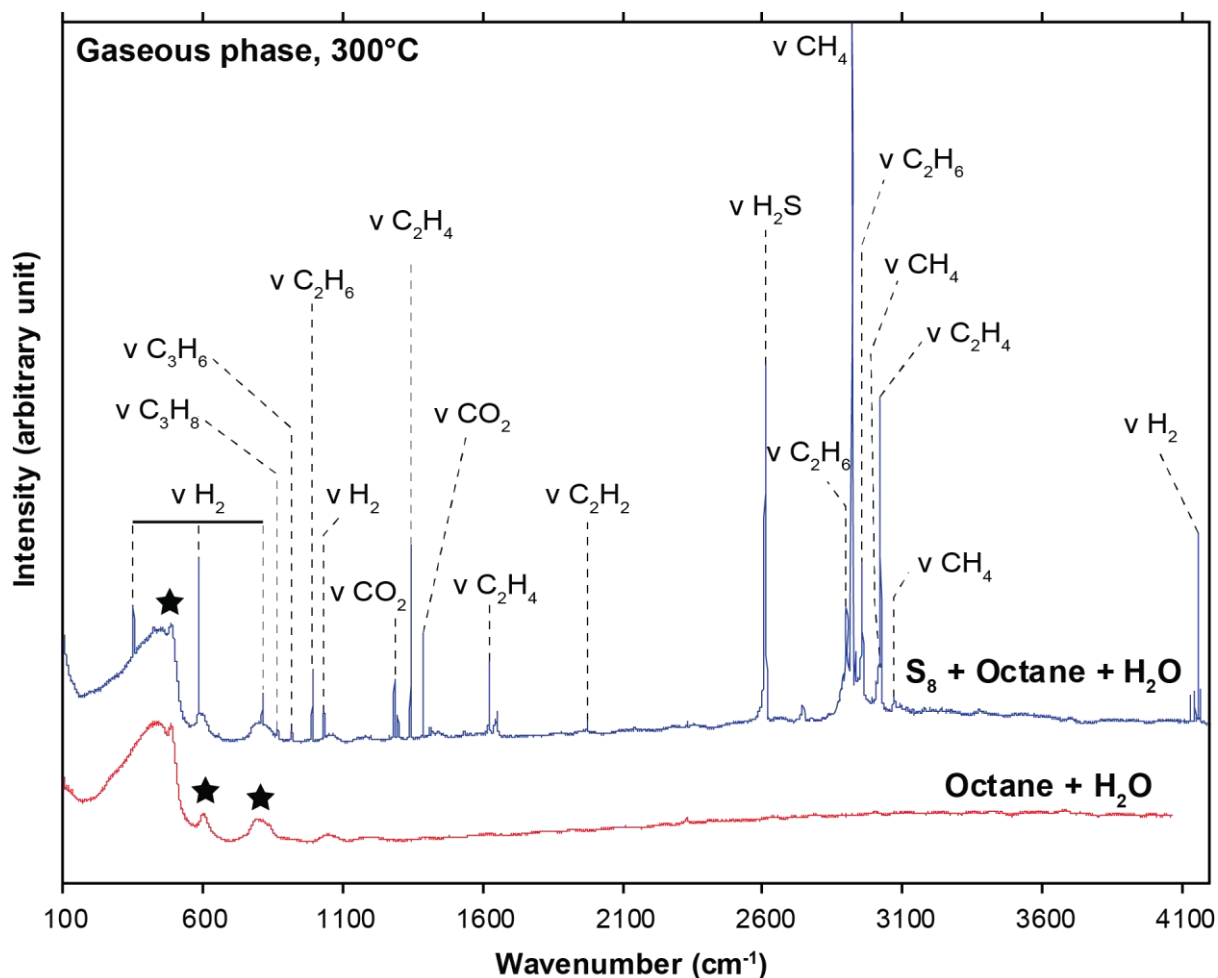


Figure 42: Comparaison des spectres Raman obtenus avec le laser vert (514 nm) de la phase gazeuse après une chauffe à 300°C (1 heure sur la platine) entre un capillaire du système S_8 + octane + eau et un capillaire octane + eau. En présence de soufre élémentaire de nombreux composés organiques (méthane, acétylène, éthylène, éthane, propane, propène) ainsi que CO_2 , H_2S et H_2 ont été produit. Alors que dans le second cas aucun composé n'est observé, montrant qu'aucun craquage thermique n'a lieu lors de la chauffe de l'octane en présence d'une phase aqueuse.

L'observation, dans chaque expérience, d'espèces polymériques du soufre (S_n^x) préférentiellement dans la phase organique comparée à la phase aqueuse est parfaitement logique. En effet, il est bien connu que ces espèces présentent une forte solubilité dans les phases organiques (Zannikos et al., 1995 ; Kamyshny et al., 2004-2008). Etant donné que ces espèces très réactives sont préférentiellement solubilisées dans la phase organique, cela fait de ces espèces les plus probables pour sulfurer les hydrocarbures. De plus amples études doivent être réalisées pour discriminer les espèces responsables de la sulfuration des hydrocarbures, entre les polysulfures, le soufre élémentaire et H_2S qui sont couramment admises pour induire la sulfuration des hydrocarbures (e.g., Powell and Macqueen, 1984; Amrani and Aizenshtat, 2004; Zhang et al., 2008; Kowalewski et al., 2010; Walters et al., 2011; Amrani et al., 2012; Amrani, 2014; Meshoulam and Amrani, 2017). Cependant, malgré sa formation dans la phase aqueuse, le trisulfure S_3^- ne semble pas intégrer la phase organique.

4.3.3. Suivi cinétique de la TSR

L'évolution de la concentration en H_2S et CO_2 dissous dans la phase hydrocarbonée par l'intégration des aires de pics de ces espèces normalisées au pic de l'octane à 966 cm^{-1} a été réalisée pour suivre la vitesse de réduction des sulfates dans les expériences. Seule la phase hydrocarbonée permet une bonne intégration des pics de ces deux espèces, la phase gazeuse ne présentant pas de standard interne disponible et la phase aqueuse présentant trop de fluorescence pour un suivi semi-quantitatif précis. Il est toutefois supposé que l'analyse de la concentration de ces deux espèces dissoutes dans la phase hydrocarbonée permet d'observer l'évolution relative de la concentration globale de ces espèces dans l'ensemble du capillaire.

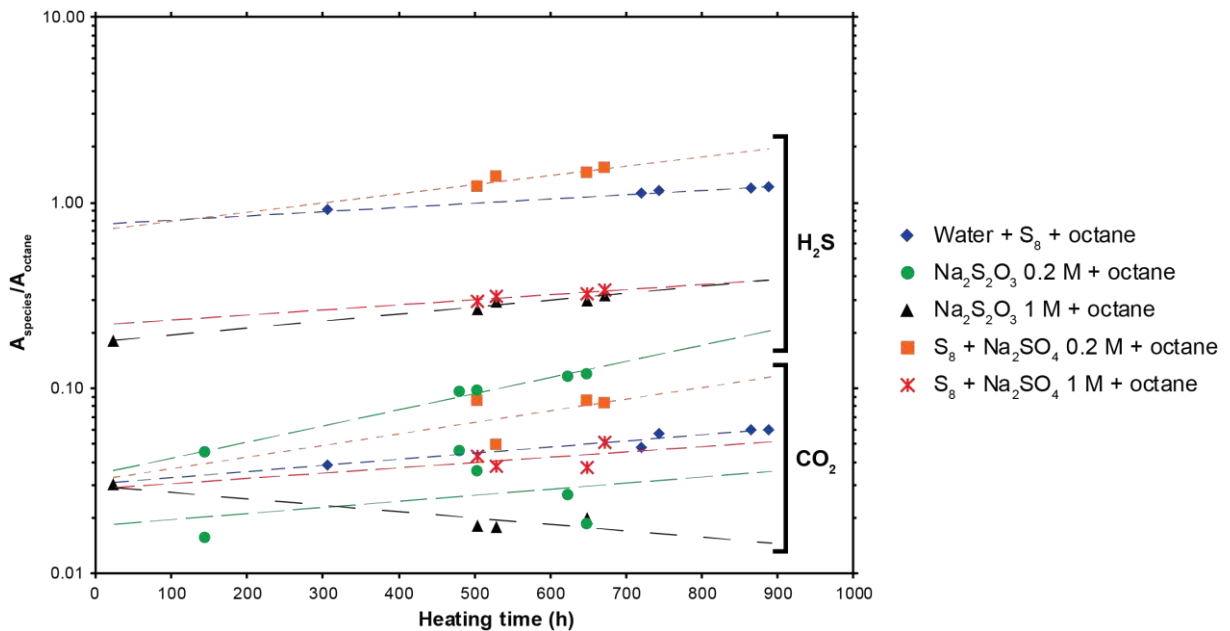


Figure 43 : Evolution de l'aire normalisée à la bande d'octane à 966 cm^{-1} des pics Raman de H_2S et CO_2 dissous dans l'octane à 200°C dans les différents systèmes analysés en fonction du temps de chauffe.

Ce suivi cinétique a été réalisé sur une longue période de réaction (jusqu'à 888 h) sur cinq expériences différentes à 200°C : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 et 1 M + octane, S_8 + H_2O + octane and S_8 + Na_2SO_4 0.2 et 1 M + octane. Ces expériences permettent une analyse cinétique semi-quantitative de ces deux produits finaux de la TSR. Dans chaque système H_2S et CO_2 voient leurs concentrations augmenter de manière similaire dans une expérience donnée avec l'avancement de la réaction (Fig. 43). Seule l'expérience $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane présente une baisse de sa concentration en CO_2 alors que la concentration en H_2S augmente. Au vu des

résultats de toutes les autres expériences qui voient une augmentation corrélée de la concentration en H_2S et CO_2 , il est probable que les deux mesures réalisées après 500 h de réaction lors de cette expérience soient erronées. La concentration en H_2S permet tout de même de suivre l'avancement de la réaction dans ce système. Les systèmes présentant des concentrations en soufre total plus faibles que les autres ($\text{S}_8 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{octane}$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M) présentent une augmentation de leur concentration en H_2S et CO_2 plus importante que les systèmes à concentration en soufre total plus élevée (Fig. 43).

La constante de vitesse de réduction des sulfates en fonction du temps peut être déduite à partir de ces aires de pics grâce à une loi cinétique d'ordre 0 ou d'ordre 1. En accord avec les données de la littérature, nous avons opté pour une interprétation de nos données suivant une loi cinétique d'ordre 1 vis à vis de la production de H_2S . Cette option a également le mérite de faciliter la comparaison avec d'autres études. La Figure 44 montre l'évolution linéaire du rapport $\text{Ln}(A_{\text{H}_2\text{S}}/A_{\text{octane}})$ en fonction du temps des différentes expériences. La pente des droites obtenues correspond à la constante de vitesse de la réaction suivant un ordre 1.

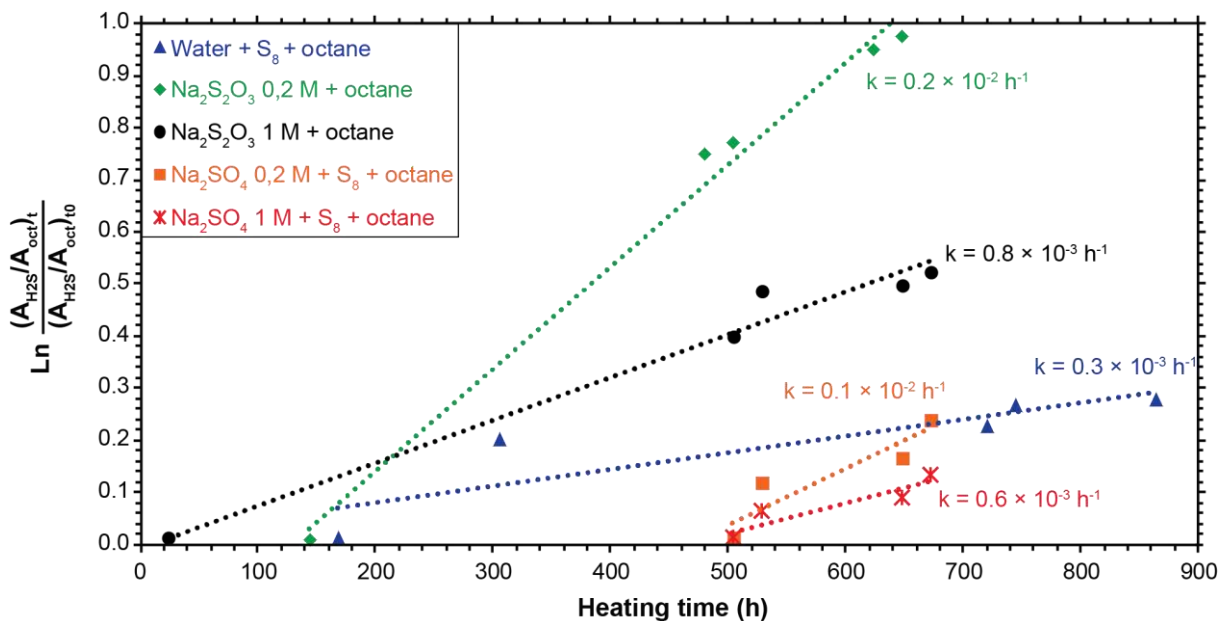


Figure 44 : Evolution des constantes de vitesse de production de H_2S basées sur l'aire des pics de H_2S solubilisé dans la phase hydrocarbonée des différents systèmes analysés.

Etonnamment, les systèmes ayant les plus faibles concentrations en soufre total ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M + octane et S_8 + Na_2SO_4 0.2 M + octane) présentent les constantes de vitesse de réduction les plus élevées :

- de l'ordre de $0.2 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour les systèmes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M + octane et S_8 + Na_2SO_4 0.2 M + octane,
- de l'ordre de $0.6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ pour les systèmes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane – S_8 + eau + octane et S_8 + Na_2SO_4 1 M + octane.

Le temps de demi-vie des sulfates dans ces expériences a été calculé en supposant que la production de H_2S mesurée est inversement proportionnelle à la réduction des sulfates ($t_{1/2} \text{ sulfate} = t_{1/2} \text{ H}_2\text{S} = \ln k/2$). Les valeurs obtenues sont comparées aux données de la littérature issues d'expériences de TSR utilisant d'autres agents réducteurs comme le méthane, l'acide acétique, le dihydrogène ou le toluène (Fig. 45). Nos mesures sont globalement en accord avec les données de la littérature, cependant les temps de demi-vie du sulfate dans les solutions les moins concentrées en soufre total sont plus faibles que dans les solutions les plus concentrées. Cette évolution semble contraire aux observations historiques.

Cette différence peut être liée à la nature de l'agent réducteur étant donné que l'octane est utilisé ici contrairement aux autres études. La présence de différentes espèces du soufre (soufre élémentaire en début de réaction et polysulfures en cours de réaction) dans la phase organique peut être un facteur limitant de la réduction des sulfates. Les solutions plus concentrées en soufre génèrent plus d'espèces intermédiaires, celles-ci sont préférentiellement intégrées dans la phase organique et limitent ainsi la vitesse de réduction. De même, le suivi de H_2S et CO_2 dans chacune des phases est nécessaire pour être certain que ce désaccord existe vraiment et qu'il n'est pas dû à un partitionnement de ces deux produits de réaction entre les différentes phases en présence. Plus d'expériences sont nécessaires pour pouvoir expliquer cette différence de taux de réduction en fonction de la concentration en espèces sulfurées en solution et en fonction de la nature de l'agent réducteur.

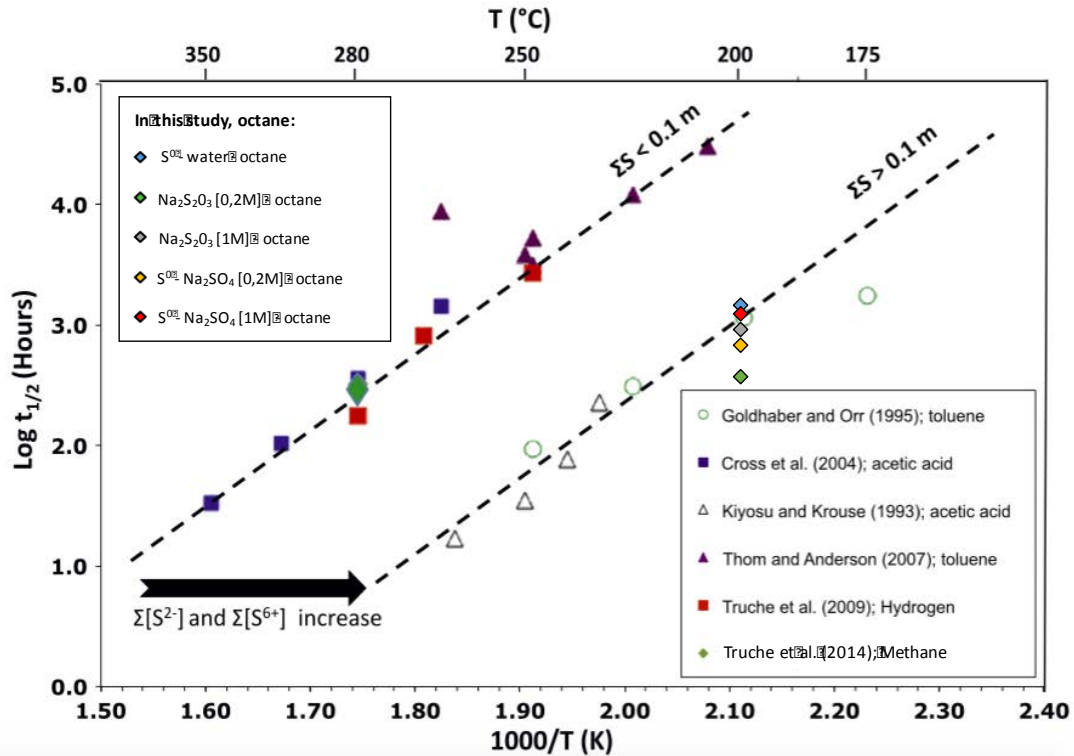


Figure 45 : Représentation du temps de demi-vie de H_2S ($\text{Log } t_{1/2}$ avec t en heures) en fonction de l'inverse de la température de réaction ($10^3/T$ avec T en Kelvin) des expériences de TSR en présence d'octane. Ces données sont comparées aux données de la littérature sur des expériences de TSR utilisant différents agents réducteurs (le méthane, l'acide acétique, l'hydrogène ou le toluène). Un changement du taux de réaction vers des valeurs plus élevées est observé lorsque la teneur totale en soufre (sulfate et sulfure) augmente. Toutes ces caractéristiques sont cohérentes avec le chemin réactionnel intégrant S_3^- proposé Truche et al. (2014).

5. Conclusions et perspectives

Cette étude expérimentale préliminaire sur le mécanisme réactionnel de la TSR a permis de mettre en place différents protocoles d'analyses *in-situ* adaptés à des expériences en autoclave et en capillaires de silice. Le couplage d'expériences en autoclave à l'analyse spectroscopique Raman met en évidence la perte d'information que peut entraîner les analyses *ex-situ* réalisées par prélèvement de solution. Les analyses par spectroscopie Raman permettent de suivre l'évolution de la spéciation et de la concentration des espèces dissoutes en temps réel au cours de l'avancement de la réaction. La présence du trisulfure S_3^- dans ces expériences de TSR a ainsi été démontrée. La composition isotopique des sulfates et des sulfures en solution a pu être mesurée grâce à une technique de prélèvement à chaud. Aucune anomalie de fractionnement isotopique du soufre n'a été observée lors de la réaction de TSR.

L'analyse spectroscopique *in-situ* d'expériences de TSR associées à une phase organique (ici l'octane) a également permis d'observer la formation du trisulfure lors de la réaction en

association à d'autres espèces polymériques du soufre (S_n^x). Les S_n^x (sauf S_3^-) ont été préférentiellement observés dans la phase organique faisant d'eux des réactifs alternatifs au soufre élémentaire et à H_2S comme espèces réactionnelles permettant la sulfuration des hydrocarbures. Les expériences en capillaire de silice ont également permis un suivi cinétique de la TSR en présence d'octane. Ce suivi montre un désaccord avec les données de la littérature sur le temps de demi-vie des sulfates lors de la TSR. Nos expériences montrent un taux de réduction plus rapide à faible concentration de soufre total qu'à plus forte concentration, correspondant à l'inverse des précédentes observations de la littérature. Plus d'études sont toutefois nécessaires pour valider ces mesures préliminaires.

Ces expériences démontrent l'importance de coupler des analyses *in-situ* aux analyses *ex-situ* dans des expériences en réacteurs hydrothermaux. De même, pour réaliser un suivi fin de l'évolution de la composition isotopique de la réaction au cours du temps il est nécessaire d'analyser les espèces du soufre de valence intermédiaire. C'est pourquoi il faut mettre en place des protocoles d'extraction des espèces du soufre de valence intermédiaire adaptés. Une extraction à chaud est indispensable. L'utilisation de différents solvants permettrait cette récupération, notamment une extraction par une solution d'hypochlorite de sodium pourrait être envisagée.

En ce qui concerne les études en micro-capillaires, il serait intéressant d'utiliser des capillaires transparents à l'Infrarouge pour pouvoir se soustraire de l'absorption de la silice entre 100 et 2000 cm^{-1} . Des capillaires en BaF_2 permettraient cela mais il reste à déterminer si de tels capillaires peuvent être produits et surtout s'ils pourront être chauffés pour tolérer la réalisation d'expériences en température. De même, des analyses par Thermodésorption en Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (TD-GCMS) sur les capillaires de TSR en présence d'octane sont en cours de réalisation afin de déterminer la nature exacte des composés organiques produits lors de ces réactions. Mais le protocole nécessite d'être encore amélioré afin d'obtenir des analyses fines de ces composés.

Chapitre 3D.
Truche et al. (2014)



The role of S_3^- ion in thermochemical sulphate reduction: Geological and geochemical implications



Laurent Truche^{a,*}, Elena F. Bazarkina^{a,b}, Guillaume Barré^a, Emilie Thomassot^c, Gilles Berger^d, Jean Dubessy^a, Pascal Robert^a

^a Université de Lorraine, CNRS, GeoResources, UMR 7359, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^b Institute of Geology of Ore Deposits, Mineralogy, Petrography and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, IGEM RAS, Staromonetny per. 35, 119017 Moscow, Russia

^c CNRS, CRPG, UMR 7359, 15 rue Notre Dame des Pauvres, F-54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^d CNRS, IRAP, UMR 5277, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 January 2014

Received in revised form 5 April 2014

Accepted 7 April 2014

Available online xxxx

Editor: T.M. Harrison

Keywords:

thermochemical sulphate reduction

trisulphur ion

hydrothermal geochemistry

Raman spectroscopy

kinetic

sulphur isotopes fractionation

ABSTRACT

Thermochemical sulphate reduction (TSR) plays a crucial role in the global sulphur cycle in the Earth's crust, and may affect current and past sulphur isotopic records. However, the extrapolation of experimental reaction rates measured at high temperature (above 200 °C) towards lower temperatures, as well as the interpretation of the sulphur isotopic fractionation recorded in natural samples, require an accurate description of the elementary steps controlling these reactions. We addressed this question through dedicated experiments. Based on *in situ* Raman spectroscopy measurements, we show that the trisulphur ion S_3^- is the dominant intermediate sulphur valence species involved in abiogenic sulphate reduction processes initiated by H_2S , over a wide range of temperature (100–350 °C) and solution compositions, whatever the electron donor considered. The *in situ* spectroscopic data reported here unambiguously demonstrate the presence of S_3^- at temperatures as low as 100 °C. The presence of S_3^- is critical to achieve rapid sulphate reduction, especially at low temperature. We propose that any dissolved constituent which decreases the dielectric constant of water, or which yields favourable S_3^- coordination, will stabilise the trisulphur ion (thus promoting TSR) at T and pH conditions that are less extreme than previously thought. The importance of S_3^- in these processes should also be taken into account when discussing the mass-independent sulphur isotopic compositions recorded in natural and/or experimental TSR-related samples.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ubiquitous in nature, and stable in multiple valence states (from S^{6+} to S^{2-}), sulphur is involved in numerous inorganic and biogenic processes occurring over a wide range of scales, environments and time intervals (Mandeville, 2010). The global sulphur cycle on Earth is strongly impacted by the significant mass transfer and chemical fractionation processes occurring in the lithosphere, biosphere, hydrosphere and atmosphere. By contrast with other elements, sulphur has a complex speciation depending on redox conditions, and oxidative/reducing reactions contribute significantly to the sulphur cycle in the lithosphere. Thermochemical sulphate reduction (TSR) is generally related to high temperature conditions ($T > 150$ °C) by contrast to bacterial induced reduction

(BSR) prevailing at lower temperature. However, abiogenic reduction may also occur at $T < 150$ °C in some geological settings (Machel, 2001).

The occurrences and consequences of TSR have been documented over the past fifty years in numerous geological contexts worldwide, at temperatures conditions ranging from 100 °C to more than 400 °C (Machel, 2001; Garnier et al., 2008; Giuliani et al., 2000). TSR may involve reducing agents such as the ferrous iron found in rocks, hydrogen, methane, carbon graphite or hydrocarbons. High temperature seafloor hydrothermal systems cycle the entire volume of the world ocean through the oceanic crust over a time scale of tens of millions of years (Elderfield and Schultz, 1996), and the reduction of seawater-derived sulphate by Fe^{2+} -bearing minerals and hydrogen produced by serpentinization (Mayhew et al., 2013; Shanks et al., 1981) represents a significant contribution to the sulphur cycle in the lithosphere (Ono et al., 2007). TSR is common and widespread in deep burial diagenetic environments (Machel, 2001; Worden et

* Corresponding author.

E-mail address: laurent.truche@univ-lorraine.fr (L. Truche).

al., 1997). Being one of the main sources of H₂S in sour gas reservoirs (Worden and Smalley, 1996), it can critically affect the economic viability of hydrocarbon resources. TSR plays a crucial role in the deposition of metal sulphide ore bodies in both magmatic/hydrothermal (Ottaway et al., 1994; Huston et al., 2001; McGowan et al., 2003; Young et al., 2013) and sedimentary settings (Basuki et al., 2008; Heydari and Moore, 1989; Kesler et al., 1994). Furthermore, abiogenic reduction of sulphate is known to impact relative abundances of sulphur isotopes leading to either classic isotopic fractionation (Farquhar et al., 2010; Krouse et al., 1988; Ono et al., 2007; Shanks et al., 1981; Worden et al., 1997) or more rarely to non-traditional isotopic fractionation (i.e. mass-independent isotopic fractionation of sulphur, usually expressed as S-MIF and corresponding to $\delta^{33}\text{S} \neq 0.515 \times \delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S} \neq 1.9 \times \delta^{33}\text{S}$). The exact mechanism involved in the genesis of S-MIF during TSR is still strongly debated (Oduro et al., 2011; Young et al., 2013; Watanabe et al., 2009).

Most of our knowledge on TSR reaction rates and mechanisms relies on quenched experimental studies carried out at temperatures above 200 °C, under acidic conditions and in the presence of H₂S or elemental sulphur (undergoing disproportionation at *T* above 200 °C) as initiator (Cross et al., 2004; Goldhaber and Orr, 1995; Kiyosu and Krouse, 1993; Toland, 1960; Thom and Anderson, 2007; Truche et al., 2009; Yuan et al., 2013; Zhang et al., 2008). Several authors (Amrani et al., 2008; Goldhaber and Orr, 1995; Kiyosu and Krouse, 1993; Ma et al., 2008; Thom and Anderson, 2007; Truche et al., 2009) have suggested that the auto-catalytic effect of H₂S on TSR is due to its reaction with sulphate to produce elemental sulphur or various intermediate sulphur valence species, which in turn react with the reducing agent to produce H₂S, or act as a bridge for the transfer of electrons from S⁶⁺ to S²⁻. Observed reaction rates are extrapolated to lower temperatures relevant to geologic conditions *via* an Arrhenius law, assuming that the reaction mechanisms remain unchanged. This assumption is particularly problematic because the speciation of sulphur species involved in the reaction path strongly depends on pH and temperature. Although, some studies have been performed without H₂S initiation, these experiments were run at very high temperatures (*T* > 350 °C, e.g. hydrous pyrolysis, Zhang et al., 2012), or at extremely low pH values (> 1 m H₂SO₄, Kiyosu and Krouse, 1990), or in the presence of exotic reducing agents (e.g. amino acids (Watanabe et al., 2009), natives metals (Grinenko et al., 1969)). These extreme conditions complicate any attempts at extrapolation, and raise the problem of nascent atomic hydrogen production due to thermal cracking of organic compounds, native metal oxidation, or autoclave corrosion. In any case, the direct reduction of sulphate is known to be several orders of magnitude slower than observed TSR rates below 300 °C (Toland, 1960; Zhang et al., 2012).

A detailed understanding of the mechanisms of H₂S initiation in abiogenic sulphate reduction is necessary to constrain both the reaction kinetics and sulphur isotopic fractionation models derived from laboratory experiments, which can then be extrapolated to geological conditions. However, the nature, activity and stability of these intermediate sulphur valence species, that are required to transfer 8 electrons from S⁶⁺ to S²⁻, are still unknown because of the lack of an *in situ* approach for analysing geological or experimental fluids at elevated temperatures and pressures.

To fill this gap, we used *in situ* Raman spectroscopy to analyse samples in fused silica capillary capsules (FSCC) at temperatures ranging from 25 to 350 °C. This setup allowed us, for the first time, to characterise the identity and stability of sulphur species involved in TSR during experimental runs. In the present study, we performed original kinetic experiments using methane or acetic acid as a reducing agent, and we reproduced in FSCC four classical TSR experimental studies (Cross et al., 2004;

Goldhaber and Orr, 1995; Kiyosu and Krouse, 1993; Thom and Anderson, 2007) carried out originally in batch autoclaves with analysis of the quenched solutions. Altogether, these experiments allow us to assess the effect of temperature, pH, and sulphur speciation on TSR reaction rate and mechanism.

2. Materials and methods

2.1. Comments on the choice of experimental systems

Previous published TSR experiments (Cross et al., 2004; Goldhaber and Orr, 1995; Kiyosu and Krouse, 1993; Toland, 1960; Thom and Anderson, 2007; Truche et al., 2009; Yuan et al., 2013; Zhang et al., 2008) have shown that sulphate reduction rate is greatly enhanced at temperature above 200 °C, low pH and high initial sulphide concentration. The reaction rate of sulphate conversion obeys a first-order law, making the sulphate concentration an important parameter. TSR is also favoured under acidic condition because: (i) the overall reaction implies a net consumption of protons (e.g. $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), and (ii) the dominant sulphate species is HSO₄⁻, being a non-symmetric molecule, which is therefore more reactive. The metal-sulphate contact ion-pairs formation, such as MgSO₄⁰, could also destabilise the molecular structure of sulphate, thereby making it more reactive (Ma et al., 2008). The transfer of 8 electrons from S⁶⁺ to S²⁻ (overall reaction) is controlled by the stability of at least one intermediate sulphur species (Schoonen et al., 1998). Even if the nature and stability of this assumed intermediate sulphur species has not been yet determined, it is likely that pH, sulphate and sulphide concentrations probably play a major role in controlling its equilibrium concentration and thus also the overall reaction rate, as empirically observed. While the reducing agent itself appears to be of secondary importance (Kiyosu and Krouse, 1993; Truche et al., 2009), it may play a role in some cases by changing the properties (e.g. dielectric constant, solvent activity) of the aqueous phase, thus also affecting the solvation of dissolved species.

Therefore, we focus on the link between reaction rate and sulphur speciation using Raman spectroscopy to measure the identity and the changing content of S-bearing species in various TSR experiments. We evaluate the role of pH, total sulphur content, temperature, and sulphate speciation in an original set of experiments, and we reproduce in the FSCC four classical TSR experiments undertaken in batch autoclaves using quench techniques by Kiyosu and Krouse (1993), Goldhaber and Orr (1995), Cross et al. (2004), and Thom and Anderson (2007). Two different sets of experiments, with or without sulphide initiation can be distinguished (Supplementary Table S1).

In the first set of experiments, methane was used as the reducing agent and experiments were performed up to 2 months at 300 °C, with sulphate as the only source of sulphur in the system.

In the second set, we used sulphate and four different sources of sulphide: (1) S⁰ undergoing disproportionation (Robinson, 1973) at temperature above 200 °C ($4\text{S}_{(s)}^0 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$), (2) Na₂S₂O₃ which decomposes above 150 °C at near neutral pH yielding equal amount of sulphide and sulphate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)} + 2\text{Na}^+$), (3) Na₂S, and (4) H₂S gas. Methane and acetic acid were used as reducing agent. Toluene was also tentatively used as an electron donor, but intense fluorescence and complex interaction with sulphur species hampered collection and analysis of the Raman spectra (see below for more details). Some specific experiments were designed to test the effect of pH and sulphur speciation (initial sulphate + intermediate-valence sulphur species speciation) on TSR reaction

rate and mechanism (Supplementary Table S1). Thus, the temperature (300 °C), the nature of the reducing agent (methane), and the source of sulphide (S^0) were kept constant, except one experiment performed with thiosulphate as the initial source of both sulphate and sulphide. Six different experiments were carried out: 5 were monitored for a duration of 72 to 120 h elapsed time, and one for 1560 h (Supplementary Table S2). Some other FSCC experiments were aimed at reproducing the four classical TSR studies previously mentioned. The sulphur speciation was investigated at temperatures ranging from 25 °C to 350 °C. For each capillary capsule of these four latter runs, the temperature was increased step by step up to the maximum run temperature, with an elapsed time of 30 min to 1 h between each step.

2.2. Fused silica capillary capsules technique

To obtain high-quality Raman spectra, solutions must be contained in a material that satisfies several constraints. First, the cell material must have sufficient mechanical resistance at the experimental P - T conditions. Second, it must be transparent in the visible spectral region and it must not induce fluorescence. Third, the cell material has to be chemically inert with respect to the aqueous solutions and must not induce catalytic or redox processes. Fused silica capillary capsules (FSCC) satisfy all these requirements (Chou et al., 2008; Yuan et al., 2013). The capillaries were purchased from Polymicro Technologies, LCC, and have internal diameter of 100 μm and an external diameter of 320 μm . The sample loading procedure includes the following steps: (1) when used, elemental sulphur (powder 99.98% purity, Aldrich) is pushed into the capillary with the help of an ultra-thin metal wire ($^{\circledR}$ Hamilton cleaning wire), (2) the silica tube is sealed at one extremity using a H_2 - O_2 micro torch ($^{\circledR}$ Elmaflamme), (3) experimental solutions (Supplementary Table S1) are loaded from the open end of the tube and centrifuged towards the closed end at 12 000 rpm, dragging down any elemental sulphur, (4) the open end of the tube is connected to a vacuum line, then immersed into liquid nitrogen to freeze the solution, and the atmosphere above the frozen solution is evacuated, (5) methane, CO_2 or H_2S gas are loaded cryogenically, and (6) the open end of the capillary is sealed using a hydrogen flame, while the closed end is kept frozen in liquid nitrogen under vacuum.

The volume of elemental sulphur loaded into the FSCC is estimated with an optical encoder coupled to a microscope stage, and converted into mass assuming a density of 2.07 g/cm^3 for elemental sulphur. The accuracy of this method is considered to be within 20% due to the poor knowledge of the intergranular pore space between the sulphur crystals.

The pressure of methane, CO_2 , and H_2S loaded cryogenically is estimated to be 70, 10 and 14 bar, respectively, at 20 °C. Partial gas pressures are calculated from the pressure drop in the source reservoir. The accuracy of this method is considered to be within 20%, based on volume errors and pressure uncertainty.

2.3. Raman spectra acquisition and data treatment

A heating-stage dedicated to capillary heating ($^{\circledR}$ CAP-500 Lin-kam) was used to attain the experimental temperature. The heating-stage was coupled with a Raman spectrometer (Labram HR, $^{\circledR}$ Jobin-Yvon, Horiba) and an optical microscope ($^{\circledR}$ Olympus) using a 20 \times objective and a 500 μm diameter for the confocal aperture giving the best compromise between the intensity of the Raman bands and rejection of the silica glass spectrum.

The grating (1800 grooves per mm), focal distance (800 mm), and slit width (100 μm) of the spectrometer give a spectral resolution of 0.5 cm^{-1} . Raman spectra were obtained by an excitation

using the 514.532 nm line of an Ar^+ laser. The laser power at the sample was 100 mW, which was sufficient to detect most sulphur species at concentration above 0.005 m, but low enough to avoid fluorescence and luminescence phenomena. Spectra were collected in the wavenumber interval between 100 cm^{-1} and 4200 cm^{-1} . High-quality spectra were obtained with an acquisition time of 10 s per spectral window and 4 accumulations. Both the laser beam exposure duration and the laser power were varied to ensure that no laser-induced photochemical reaction influenced the sulphur speciation. *In situ* measurements were performed first at 25 °C and then up to 350 °C. Kinetic measurements were carried out at 300 °C, and for a duration of up to 65 days (1560 h) in the same capillary, without quenching.

The Raman spectra were processed using LabSpec software. Aqueous sulphur species in experimental solution were identified from the well-known characteristic frequencies and relative intensities of their main S–S, S–O and S–H bond vibrational modes. A complete and detailed review of sulphur species identification from Raman spectra, including S_3^- , can be found in Pokrovski and Dubrovinsky (2011). Typical detection limits for sulphur species in our experimental setups are ≤ 0.01 mol/kg of analysed species. After baseline correction, each Raman peak was integrated (A_i) and normalised to the area of the O–H stretching band of water (A_{H_2O}) between 2500 and 4100 cm^{-1} .

2.4. Thermodynamic calculation and *in situ* pH estimation

In situ pH (Supplementary Table S1) was estimated from (i) mass balance calculation of the total dissolved sulphate and sulphide concentrations imposed by the initial solution composition, (ii) comparison of the relative Raman intensities of the non-resonant sulphate species (SO_4^{2-} and HSO_4^-) in experimental solution with calibrated systems containing known amounts of either SO_4^{2-} or HSO_4^- , and (iii) thermodynamic modelling of the sulphate speciation as a function of pH and temperature using HCh software (Shvarov, 2008) and the SUPCRT database (Johnson et al., 1992).

3. Results

3.1. TSR experiments without sulphide initiation

This set of experiments was performed using sulphate (0.1 m Na_2SO_4 or 0.1 m $MgSO_4$) as the only source of sulphur in the system. They were run at 300 °C, over two months, using methane as reducing agent. A wide range of pH was tested (from 1.4 to 5 at 300 °C), by mixing with various proportion of HCl.

None of these experiments have shown any clear evidence of TSR: (i) no H_2S production, (ii) no CO_2 production, and (iii) no consumption of methane. In addition, experiments performed using Na_2SO_4 as a source of sulphate, did not exhibit any change in the sulphate concentration, whatever the pH. However, in the case of $MgSO_4$ experiments, we noted the precipitation of magnesium-hydroxide-sulphate-hydrate ($MHSH - nMg(OH)_2:MgSO_4:(1 - 2n)H_2O$ with $0 \leq n \leq 0.5$). This expected precipitation (Janecky and Seyfried, 1983) of MHSH led to a decrease of both the pH (around 3) and the concentration of sulphate (around 1×10^{-3} mol/kg) in solution. Fig. S1 (in the SI) shows the Raman spectra obtained on MHSH precipitated inside the capillaries compared with $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (the salt used as initial source of sulphate).

3.2. TSR experiments with sulphide initiation

3.2.1. Kinetic experiments using methane as reducing agent

The influence of pH and sulphur speciation on TSR reaction rate was investigated in six experiments conducted at 300 °C on

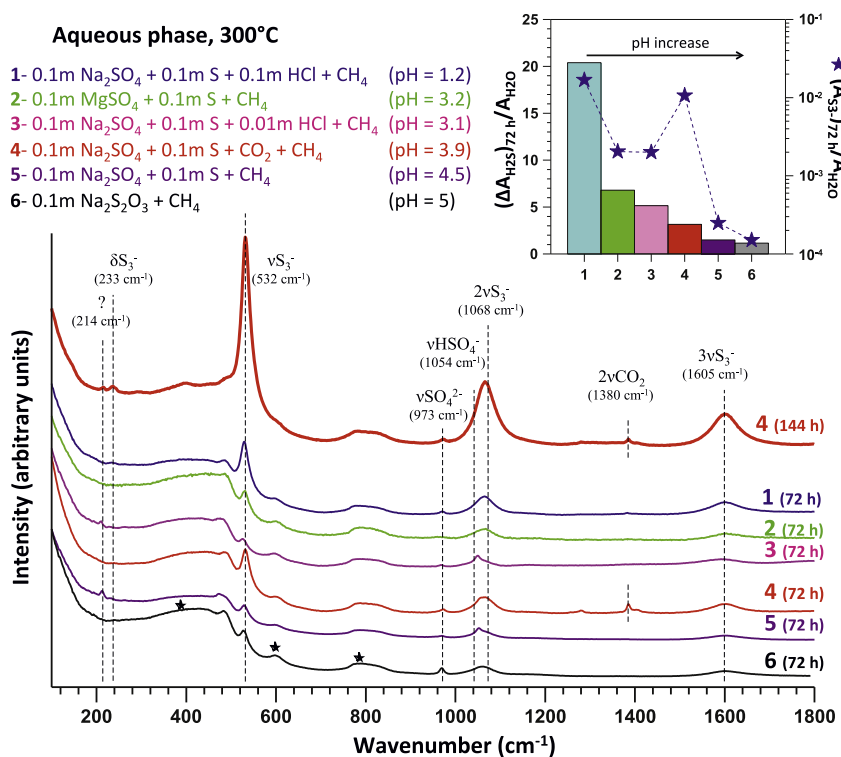


Fig. 1. Raman spectra collected from the aqueous phase after 72 h elapsed time at 300 °C for six different TSR experiments conducted at different pH values using methane as reducing agent, with various sources of sulphate and sulphide. Vertical dashed lines indicate the vibration mode (ν = stretching, δ = bending) and position of major Raman peaks for the respective species. The systematic formation of S_3^{2-} is clearly shown. Stars show the band of the silica-glass of the FSSC. The unidentified minor species at 214 cm^{-1} could be polymeric sulphur molecules (S_8) characterised by S–S symmetric bending mode at 220 cm^{-1} . The insert shows the correlation between the relative increase in the amount of H_2S produced after 72 h elapsed time in the aqueous phase, the area of the νS_3^{2-} Raman signal (blue stars – Log scale) and the pH increase. (For interpretation of the colours in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

the S^{6+} – S^{2-} – H_2O – CH_4 system. The nature of the sulphur species present during the reaction was monitored along the reaction pathway. By contrast with the experiments performed without sulphide initiation, all the runs in the presence of sulphide initially have shown evidence for TSR associated with S_3^{2-} formation (Fig. 1). This anion is characterised by vibrational modes due to S–S symmetrical bending (δ) and stretching (ν) at 235 ± 5 and 535 ± 5 cm^{-1} , respectively, and corresponding overtones due to the Raman resonance of S_3^{2-} at the wavelength of the Ar^+ laser. Polymeric sulphur molecules (S^8) and/or elemental sulphur species, characterised by S–S symmetric bending at 220 cm^{-1} may be identified in these experiments conducted with native sulphur, but the absence of clear stretching mode at 460 cm^{-1} , probably because of the presence of silica glass bands in this region, makes difficult a clear assignment.

These short-duration experiments provide merely an approximation of the reaction rates because they were based on only two measurements, one after 30 min heating at 300 °C and another 72 h latter (Fig. 1, Supplementary Table S1). The reaction is promoted by acidic pH or by the presence of magnesium. Interestingly, we can draw a parallel with the abundance of S_3^{2-} in the system, the pH, and the reaction rate, providing additional evidence that the reaction kinetics is driven by S_3^{2-} activity (Fig. 1).

In addition, one particular experiment (0.1 m $MgSO_4$ + 0.1 m S + CH_4) of this set was carried out at 300 °C over 65 days, with several measurements performed on the same capillary throughout the duration of the run (Supplementary Table S2). This experiment allows a semi-quantitative kinetic analysis (Fig. 2), and clearly demonstrates that S_3^{2-} is produced as a transient sulphur species, H_2S being the final by-product. In the early stage of the experiment, the pH is buffered at around 3.2 by MHS H solubility

(at least up to 312 h elapsed time). After 1560 h, all sulphate is reduced and MHS H no longer exists in the system. Thus, the reaction rate can be calculated independently from the loss of methane, or from the increase of sulphide or CO_2 (methane oxidation by-product), both in the liquid and gas phases up to 312 h elapsed time. While sulphate concentration may be also used as an indicator of sulphate reduction, a fraction of sulphate is precipitated as MHS H in this particular case, thus complicating the mass balance calculation. The rate constants for a first-order kinetic law are extracted from the linear relationship between $\ln(\Delta A_i/A_{H_2O})$ and the elapsed time, where A_i is the area of the Raman peaks for H_2S , CH_4 or CO_2 in the liquid or in the gas phase, with values ranging from 1.6×10^{-3} to 2.1×10^{-3} h^{-1} . Note that pH is no longer maintained at low values after the complete dissolution of MHS H .

Fig. 3 shows an Arrhenius plot comparing our rate measurements in the $MgSO_4$ – S – CH_4 system at 300 °C, with previous published TSR experimental data (Cross et al., 2004; Goldhaber and Orr, 1995; Kiyosu and Krouse, 1993; Thom and Anderson, 2007; Truche et al., 2009). All these experiments have been initiated with sulphide, but were performed with different reducing agents (toluene, acetic acid, hydrogen or methane). The reaction rate increases with the total sulphur content, but the activation energy remains the same. All these features suggest that the reaction is controlled by the same chemical mechanism, which is, most likely, the reduction of S^{6+} to S^{2-} via the S_3^{2-} intermediate sulphur valence species.

3.2.2. Kiyosu and Krouse experiments

The experimental conditions used by Kiyosu and Krouse (0.19 m Na_2SO_4 , 0.16 m S^0 , 5.24 m CH_3COOH) were reproduced, and the temperature was varied between 200–300 °C in order to investi-

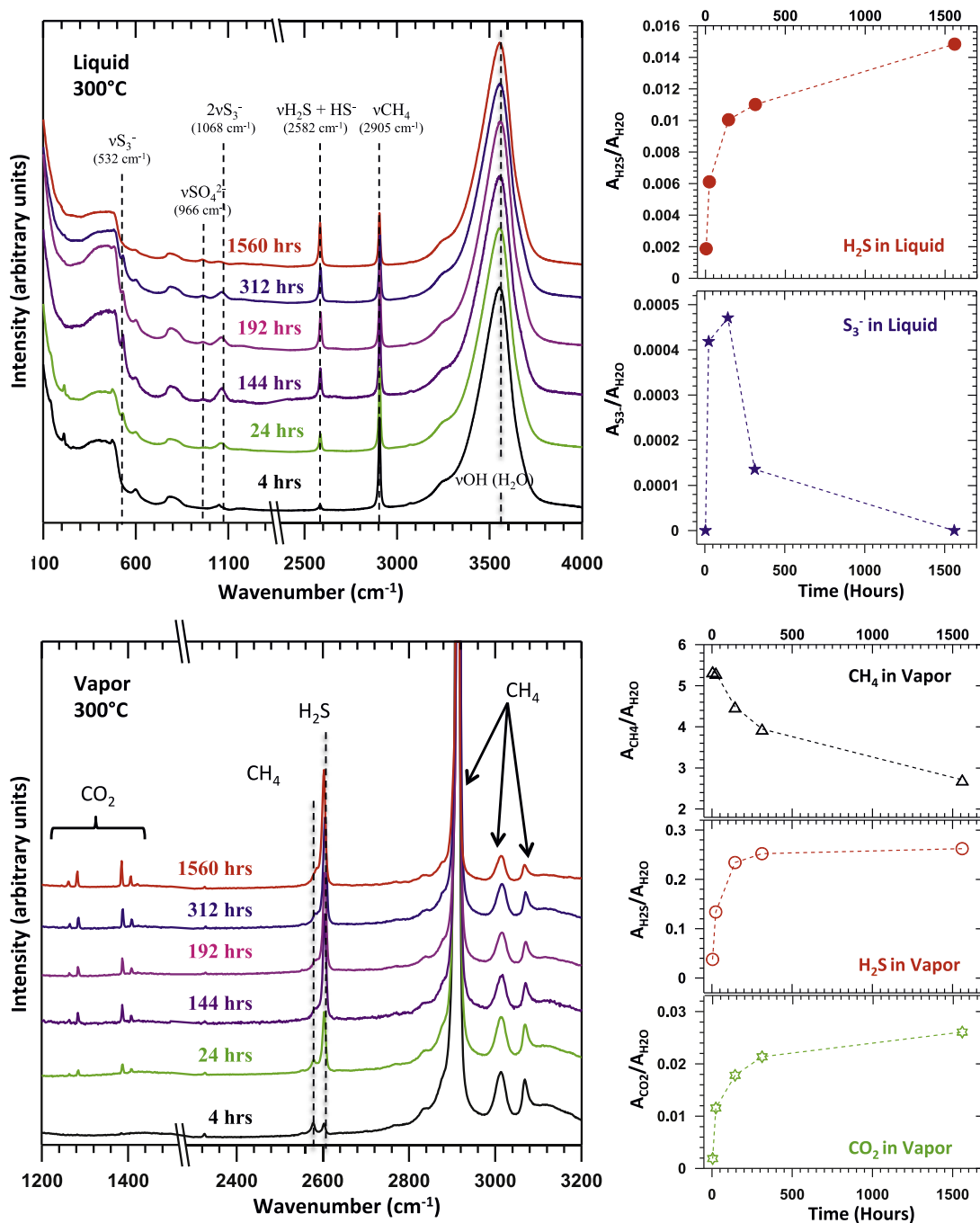


Fig. 2. Kinetic evolution of normalised Raman spectra collected from the aqueous and the vapour phase of a FSCC containing 0.1 m MgSO_4 , 0.1 m S and CH_4 at 300°C . The insert shows the increase of the H_2S and CO_2 Raman signals both in the vapour and liquid phases as well as the decrease of the CH_4 Raman signal in the vapour. The transient appearance of S_3^- in the liquid phase is also highlighted. The reaction is completed after 1560 h elapsed time, H_2S being the only S-species present in the system. The rate constants for a first-order kinetic law were extracted from the linear relationship between $\ln(\Delta A_i/A_{\text{H}_2\text{O}})$ and the elapsed time, where A_i is the area of the strongest Raman band of H_2S , CH_4 or CO_2 in the liquid or in the gas phase (Supplementary Table S2), with values ranging from 1.6×10^{-3} to $2.1 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

gate the temperature range used by the authors in their original work. The pH was buffered at around 4.8 by acetic acid at 300°C . Over the entire temperature range investigated, S_3^- was unambiguously formed (Fig. 4a), and TSR occurrence was demonstrated by CO_2 and H_2S production in the vapour and liquid phases. At 300°C , TSR occurred readily and complete reduction of sulphate was observed in less than 2 h. Thus, under these very reactive conditions the reaction rate was extremely fast, and the S_3^- equilibrium concentration was not reached because the trisulphur anion was probably reduced as soon as it was produced.

3.2.3. Cross et al. experiments

Cross et al.'s experiments (0.05 m Na_2SO_4 , 0.06 m S^0 , 0.27 m CH_3COOH , 0.05 m CH_3COONa) were performed at relatively low total dissolved sulphur content ($\approx 0.11 \text{ m}$) in comparison to the other sets of experiments presented here. In our study, the temperature was varied between 175 and 350°C , and the pH was buffered at around 5.2 by acetic acid at 300°C . Under these conditions, S_3^- was observed at temperature as low as 200°C (Fig. 4b), and evident signs of TSR (i.e. H_2S increase and CO_2 production) were recorded after 4 h elapsed time at 300°C .

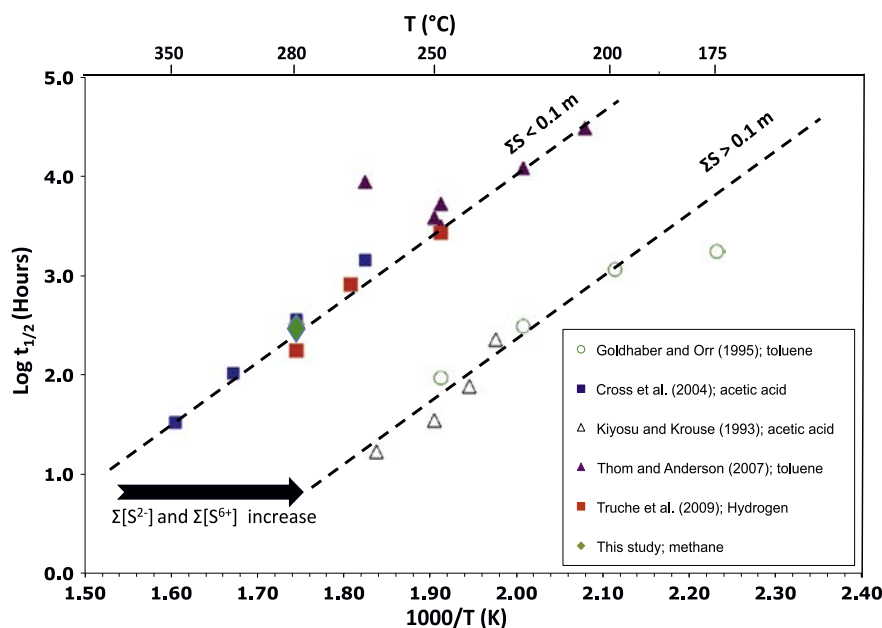


Fig. 3. Arrhenius plot of the sulphate half-life ($\text{Log} t_{1/2}$ with t in hours) against the inverse of reaction temperature ($10^3/T$ with T in Kelvin) comparing several TSR experimental studies carried out with sulphide initiation, but using different reducing agents (methane, acetic acid, hydrogen or toluene). In all these studies, the activation energy remains in the same range ($120\text{--}140 \text{ kJ mol}^{-1}$) as indicated by the similar slopes of the dashed lines. This suggests that the reaction mechanism is identical whatever the reducing agent. A shift of the reaction rate toward higher values is observed when the total sulphur content (both sulphate and sulphide) is increased. All these features are coherent with the proposed S_3^- reaction pathway for TSR initiated by sulphide.

3.2.4. Goldhaber and Orr experiments

We first attempted to reproduce Goldhaber and Orr's experiments in the presence of toluene as a reducing agent to mimic the original set of conditions (0.2 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 14 bar at H_2S at 20°C , and toluene). However, this complex systems was very difficult to study using Raman spectroscopy under hydrothermal conditions, for the following reasons: (i) the solubility of toluene, which is very low at ambient temperature (470 ppm at 20°C), increases drastically with temperature and thus changes the properties of the aqueous liquid phase, (ii) the presence of toluene induces intense fluorescence at elevated temperature indicating the formation of another organic compound which is fluorescent, (iii) elemental sulphur, sulphide, and polysulphide are highly soluble in toluene, and (iv) toluene has numerous Raman bands that superimpose on those of sulphur species, especially S_3^- (Supplementary Fig. S2). In addition, interpretation of the spectra was complicated by the precipitation of black solids and the appearance of a reddish liquid mixed with the toluene phase at temperatures above 200°C . We noted that toluene becomes fully miscible with water at temperature above 250°C . Thus, we point out that, depending on the choice of the reducing agent (e.g. toluene vs methane) some experiments may not be comparable, not only because of the reactivity of the reducing agent itself, but also because of its effect on the water properties when dissolution occurs, and thus on S_3^- stability.

Thus, we only recorded Raman spectra in the simplified $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{S--H}_2\text{O}$ system, without toluene (Fig. 5). We focus on sulphur speciation rather than TSR occurrence strictly. In any case, the presence of weakly soluble reducing agents such as methane or hydrogen will not change the present observations. In these experiments, S_3^- was formed in substantial amounts at temperatures above 175°C , as demonstrated by the very intense Raman band at 530 cm^{-1} . But the most surprising observation was that S_3^- was also found to form in solution at temperatures as low as 100°C . Heating-cooling cycles demonstrated the reversibility (i.e. appearance and disappearance) of S_3^- formation at 100°C . Polysulphide ions (S_2^{2-} to S_5^{2-}), may be identified in minor amount using

their main stretching vibrations between 350 and 480 cm^{-1} at T above 100°C . Hydrogen polysulphide ions HS_n^- and uncharged polysulphanes H_2S_n^0 exhibiting S–H vibrations between 2400 and 2500 cm^{-1} were not detected.

To the best of our knowledge, this is the lowest temperature recorded for existence of S_3^- in aqueous solution. It is clear that the elevated concentrations of sulphide and sulphate in the system contribute to stabilising S_3^- . However, S_3^- was not observed at temperatures below 200°C in similar experiments using the same sulphate and sulphide concentration but with $0.1 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ instead of $0.1 \text{ m } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as a source of sulphate. Pokrovski and Dubrovinsky (2011) performed experiment at $1 \text{ m K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ as a source of both sulphide and sulphate, and they also did not observed S_3^- at T below 200°C . Thus, it is also possible that ammonium could promote S_3^- formation, either because it is a potential reducing agent for sulphate or because it changes the solvation of S_3^- via dipole shielding and hydrogen bonding. The trisulphur radical anion has already been identified in liquid ammonia solution containing elemental sulphur at room temperature (Chivers and Elder, 2013).

3.2.5. Thom and Anderson experiments

Thom and Anderson's experiments were reproduced here at initial $\text{pH} \approx 2$, and at $\text{pH} \approx 6$ by mixing various proportions of H_2SO_4 , Na_2SO_4 and $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, in water. As with Goldhaber and Orr's experiments, toluene was not used in our study, thus we only report Raman spectra in the simplified system $(\text{H, Na})_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{S--H}_2\text{O}$, focusing on sulphur speciation rather than TSR occurrence strictly, because of the absence of a reducing agent.

In our experiments, S_3^- was only observed under acidic conditions (Fig. 6). At pH around 6, the sulphur speciation was dominated by SO_4^{2-} and $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$. Intermediate valence sulphur species were not detected in this latter case. Thom and Anderson (2007) have only reported successful sulphate reduction by toluene at pH ranging from 1.5 to 3.5. The absence of S_3^- formation at neutral pH condition, may explained the unsuccessful sulphate reduction experiments reported by Thom and Anderson that were carried out under similar conditions.

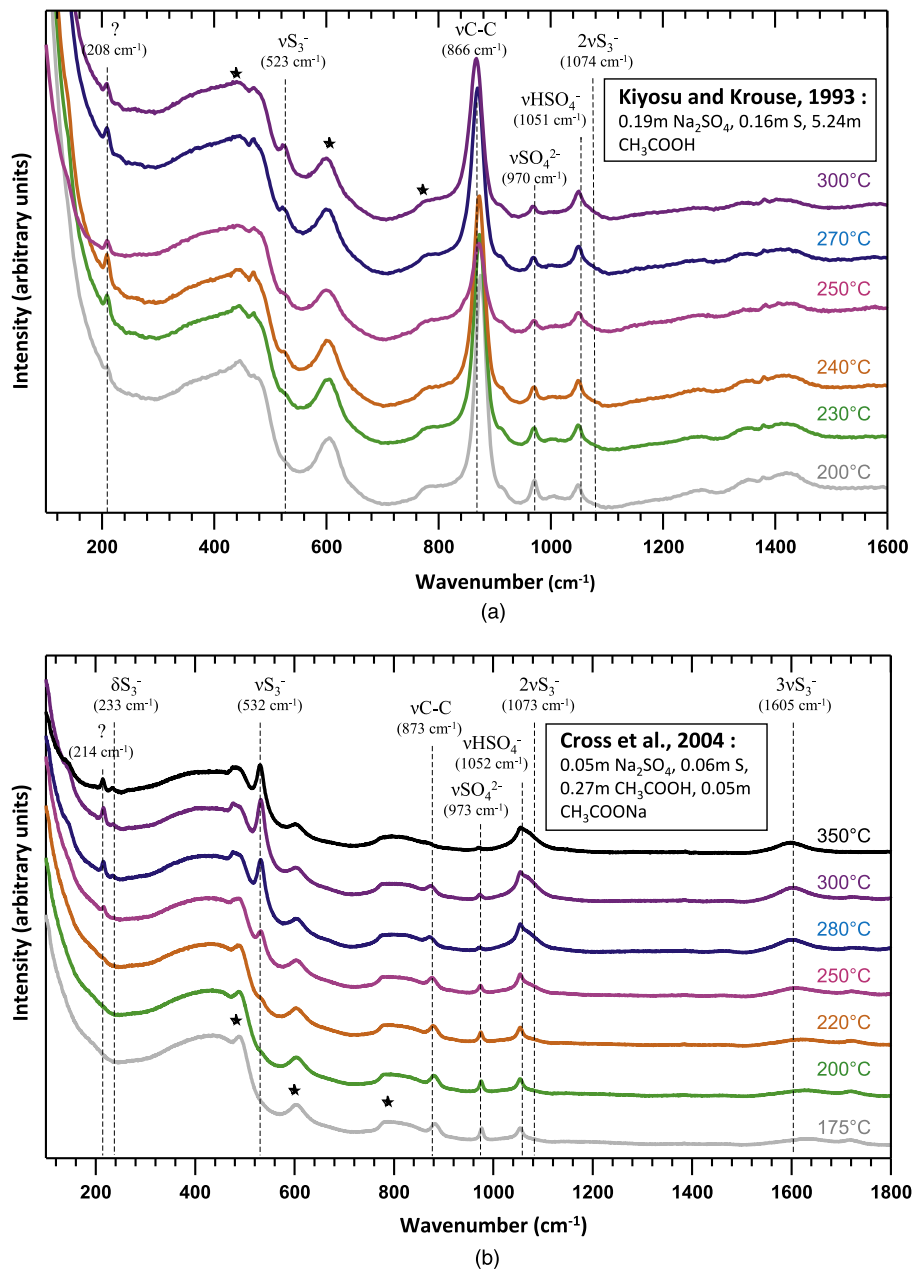


Fig. 4. Raman spectra collected from the aqueous phase of a FSC reproducing the experimental conditions used by Kiyosu and Krouse (1993), and Cross et al. (2004). (a) 0.19 m Na₂SO₄, 0.16 m S, and 5.24 m CH₃COOH, and (b) 0.05 m Na₂SO₄, 0.06 m S, 0.27 m CH₃COOH and 0.05 m CH₃COONa. Stars show the band of the silica-glass of the FSC.

4. Discussion

4.1. The S₃⁻ reaction pathway for thermochemical sulphate reduction

If sulphide is initially absent, there is no evidence of TSR even after 2 months run time in experiments performed at 300 °C using methane as a reducing agent, whatever the pH and source of sulphate (Na₂SO₄ or MgSO₄). By contrast, in the presence of sulphide, we observe a decrease and eventual disappearance of the SO₄²⁻/HSO₄⁻ Raman bands intensity in the aqueous phase as well as the corresponding increase in the Raman signal for H₂S, both in aqueous and vapour phase, which indicates the occurrence of TSR in all experiments carried out in the temperature range 200–300 °C (Figs. 1 and 2). As expected from the previous studies (Cross et al., 2004; Goldhaber and Orr, 1995; Kiyosu and Krouse, 1993; Toland, 1960; Thom and Anderson, 2007; Truche et al., 2009;

Yuan et al., 2013), sulphate reduction is coupled with a concomitant oxidation of CH₄ or acetic acid to CO₂. In every successful TSR experiment initiated by H₂S, we systematically observe the production of substantial amounts of the S₃⁻ trisulphur radical ion (Figs. 1, 2, 4, 5 and 6), strongly suggesting that the formation of this intermediate redox state sulphur species is crucial for the occurrence of TSR. The trisulphur radical anion is formed readily at the expense of sulphate and sulphide over a wide range of temperature (200–350 °C), pH (1.2–6), and total sulphur content (0.1–0.7 m). Our Raman data not only confirm the recent findings of S₃⁻ in model aqueous solutions of thiosulphate and sulphur (Pokrovski and Dubrovinsky, 2011), but also demonstrate that S₃⁻ is the main intermediate sulphur valence species involved in the TSR processes initiated by H₂S. Previous TSR studies (Amrani et al., 2008; Goldhaber and Orr, 1995; Kiyosu and Krouse, 1993; Ma et al., 2008; Thom and Anderson, 2007; Truche et al., 2009)

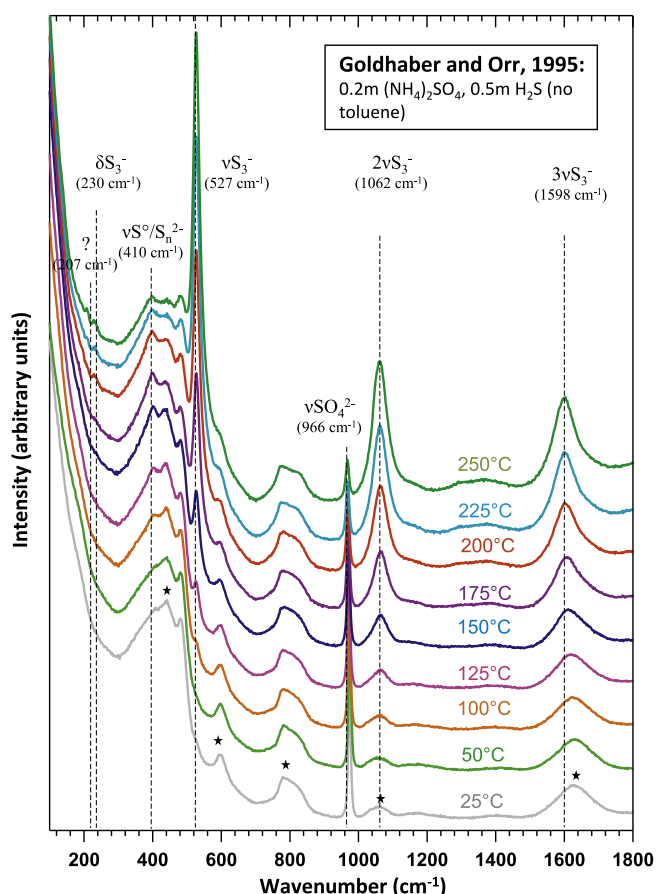


Fig. 5. Raman spectra collected from the aqueous phase of a FSCC reproducing the experimental conditions used by Goldhaber and Orr (1995): 0.2 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 0.5 m H_2S . Note that toluene, the reducing agent, is absent in this latter case because of induced-fluorescence. The presence of S_3^- is observed at T ranging from 100 to 250 °C. Polysulphide ions (S_2^{2-} to S_5^{2-}) may be identified in minor amount using their main stretching vibrations between 350 and 480 cm^{-1} at T above 100 °C. Stars show the band of the silica-glass of the FSCC.

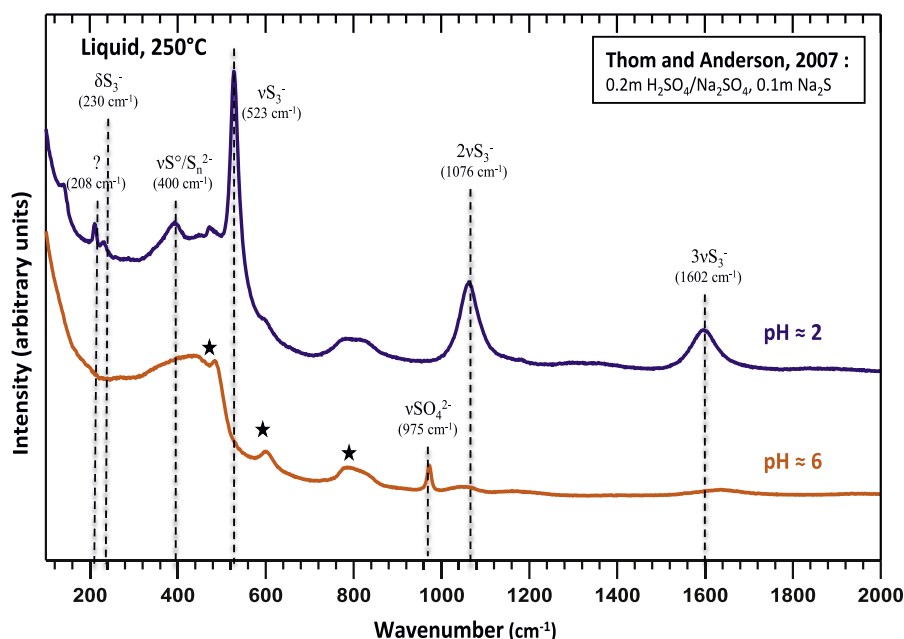
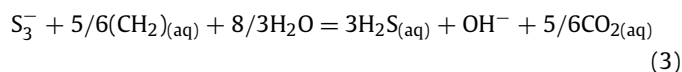
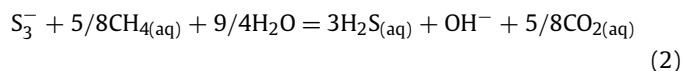
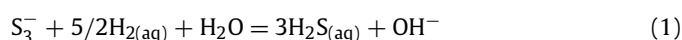


Fig. 6. Raman spectra collected from the aqueous phase of a FSCC reproducing the experimental conditions explored by Thom and Anderson at 250 °C. 0.1 m Na_2S is used as a source of sulphide and a mixture of H_2SO_4 and Na_2SO_4 is used to get a sulphate concentration of 0.2 m, and a pH value of either 2 or 6 at 250 °C. Vertical dashed lines indicate the vibration mode (ν = stretching, δ = bending) and position of major Raman peaks for the respective species. Stars show the band of the silica-glass of the FSCC.

have proposed that the reactive intermediates may be elemental sulphur or any one of a number of intermediate oxidation state sulphur species such as polysulphides/hydropolysulphides ($\text{S}_n^{2-}/\text{HS}_n^-$), polythionate, or thiosulphate ($\text{HS}_2\text{O}_3^-/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Owing to the radical nature of S_3^- , that allows fast electron transfer, its presence accelerates considerably the reaction rate. In addition, S_3^- is far more reactive than sulphate or bisulphate because the S–S bond (bond strength ranging from 33 to 72 kcal/mol) can be more easily broken than the S–O bond (bond strength ranging from 125 to 132 kcal/mol, Ohmoto and Lasaga, 1982). It can thus be readily reduced to H_2S , even by weakly reactive reducing agents such as methane.

Therefore, we propose to summarise the complex TSR reaction by the juxtaposition of two sub-systems in redox disequilibrium, involving the sulphur speciation and the electron donor, with an irreversible redox reaction only taking place between the electron donor and S_3^- (Fig. 7). The sulphur sub-system is described by a simple equilibrium between sulphide and sulphate species (Pokrovski and Dubrovinsky, 2011): $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + \text{HSO}_4^- = \text{S}_3^- + 0.75\text{O}_{2(\text{gas})} + 2.5\text{H}_2\text{O}$. The addition of H_2S to a sulphate-bearing system produces S_3^- (and promotes TSR), while S_3^- does not form by direct reduction of sulphate in the presence of another electron donor. This dependence of the TSR reaction pathway on S_3^- formation illustrates the fact that sulphate reduction is far more complicated than sulphide oxidation, which does not proceed through S_3^- formation; a general feature of sulphur chemistry, which makes its geochemical behaviour so complex. The TSR process itself results from an interaction between S_3^- and the reducing agent; we present below some examples of balanced equations applied to several electron donors:



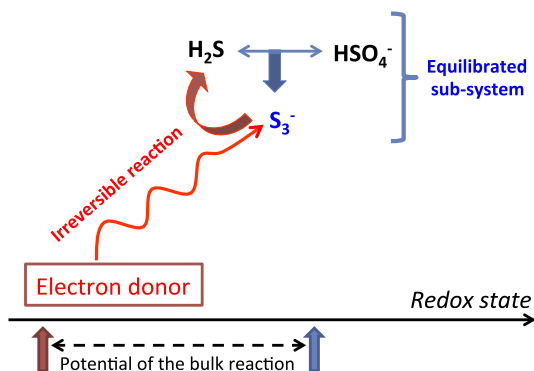
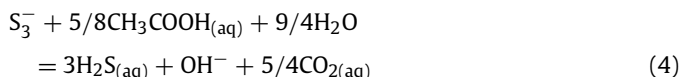


Fig. 7. Proposed S₃⁻ reaction pathway for thermochemical sulphate reduction.



Even though S₃⁻ acts as a transient species in the TSR process, its stability and activity are critical to achieving fast sulphate reduction, which implies important constraints on the *P–V–T–X* conditions required for TSR to occur. The kinetics of the overall aqueous reaction depends on the concentration of S₃⁻ (Fig. 1), which itself depends on temperature, as well as on the activity of sulphate, sulphide, and H⁺. As demonstrated, by Pokrovski and Dubrovinsky (2011), the stability field of S₃⁻ expands with increasing temperature, total sulphur content, and proton activity. In this study, we observe that variable amounts of S₃⁻ are produced in the different experiments. This variability can be explained by the intrinsic stability of S₃⁻ under experimental conditions, as well as the behaviour of this species in a dynamic redox system where it is being continuously consumed and reduced into H₂S.

4.2. The stability of S₃⁻ at low temperature and implication for TSR

The thermodynamic stability of aqueous species strongly depends not only on their intrinsic free energy, but also on solvation and complexation mechanisms yielding energetically favourable coordination geometries. There is good evidence given in the literature (Chivers, 1974; Chivers and Elder, 2013) for the formation of S₃⁻ in dilute solutions of alkali metal polysulphide in non-aqueous solvents with intermediate dielectric constants such as HMPA (hexamethylphosphoramide), DMF (dimethylformamide), DMSO (dimethyl sulphoxide), acetone, and liquid ammonia. The stability of S₃⁻ in these solutions may be enhanced by the weakening of interactions between the trisulphur anion and the solvent molecules via dipole shielding, resulting from a decrease of the dielectric constant. The nucleophilicity of S₃⁻ is also an important factor in determining the solubility of elemental sulphur in ionic liquids as well as producing the bright blue colour of the solutions (Chivers and Elder, 2013). By analogy, high concentrations of dissolved species in aqueous solution such as acetic acid, toluene, CO₂ or ammonium in the present cases, could contribute to stabilise S₃⁻ at low temperature by decreasing the dielectric constant of water, favouring charge–dipole interactions and changing the solvation properties. Goldhaber and Orr (1995) observed that TSR occurred in experiments performed at temperatures as low as 175 °C in the (NH₄)₂SO₄–H₂S–H₂O–C₇H₈ system. According to the above-mentioned processes, we argue that toluene or dissolved ammonium may effectively stabilise S₃⁻ under these particular conditions. Firstly, toluene is not only an electron donor and an excellent solvent for elemental sulphur, but it also becomes highly soluble in water at temperature above 150 °C (Supplementary Fig. S2). This could drastically decrease the

hydration of S₃⁻ by water molecules, and may promote S₃⁻ formation under low-temperature conditions. Secondly, the *in situ* spectroscopic study reported here unambiguously reveals the presence of S₃⁻ at temperatures as low as 100 °C in the simplified (NH₄)₂SO₄–H₂S–H₂O system (Fig. 5). This is the lowest temperature at which S₃⁻ has been observed in aqueous solution. NH₄⁺ conspicuously resembles H₂O in several respects (molar masses, bond angles, interatomic distances, partial molar volumes, hydrogen bonds strength) and may stabilise S₃⁻ owing to its tetrahedral shape and its ability to form hydrogen bonds (Brugé et al., 1999; Perrin and Gipe, 1987), or via redox processes (Chivers and Elder, 2013).

Our experimental results illustrate the primary role of S₃⁻ in the TSR reaction pathway. An important issue is to improve our understanding of the interactions of S₃⁻ with the solvent and its dissolved ligands under *T* and *pH* conditions that are more compatible with the geological context than the conditions classically used in laboratory experiments. A better understanding of the key factors controlling the formation and stability field of S₃⁻ may help to explain the apparent discrepancies (e.g. TSR onset temperature, *pH* dependency, reaction rate) between field observations and previous laboratory experiments. Natural fluids encountered in various geological contexts may have complex compositions (e.g. hydrocarbon fluids, hydrothermal fluids, brines, salt melt), and some environments, such as oil fields (Kohnen et al., 1989; Lewan, 1998), may promote S₃⁻-derived TSR at low temperatures. In geologic conditions, H₂S produced by bacterial sulphate at the earliest stage of diagenesis, or the decomposition of sulphur-bearing organic compounds, or fault-related sulphide, may provide the necessary reduced sulphur to initiate TSR through S₃⁻ formation. In some cases, fluids mixing between basinal brines that acquired sulphate from adjacent evaporite formation and an initial source of H₂S (e.g. bacterial sulphate reduction, hydrocarbon thermal cracking or fault-related sulphide) at temperature above 100 °C, may induce the formation of S₃⁻, and subsequent sulphate reduction in the presence of a reducing agent (methane, organic matter, hydrocarbons, hydrogen, ferrous iron). In sub-seafloor hydrothermal systems, the reduction of seawater derived-sulphate by ferrous iron or hydrogen produced by serpentinization could be promoted by H₂S degassing from the magma or produced by pyrite reduction into pyrrhotite (Truche et al., 2010).

5. Conclusions and perspectives

Important findings from this study are summarised below:

1. Using an innovative methodology coupling *in situ* Raman spectroscopy analyses in fused silica glass capillary with hydrothermal experiments, we reveal the formation of trisulphur S₃⁻ ions in S-bearing aqueous fluids at temperatures as low as 100 °C and evidenced their catalytic effect on TSR.
2. The S₃⁻ ion is the key intermediate-valence species involved in TSR processes. The chemical properties of this radical anion of intermediate valence state favour the transfer of electrons during the reduction of sulphate to hydrogen sulphide by electron donors such as methane, acetic acid, toluene, or hydrogen. S₃⁻ may form in hydrothermal or diagenetic environments when sulphate and sulphide-bearing fluids are mixed together.
3. The presence of S₃⁻ is required for TSR to proceed efficiently. This conclusion put strong constraints on the *P–V–T–X* properties of geological fluids where TSR takes place.
4. Its stability is enhanced in fluids having low dielectric constant, or in the presence of dissolved species decreasing the S₃⁻ solvation by water molecules such as ammonium ion. The formation of S₃⁻ over a wide range of temperature and solution

compositions may bring back together geological and experimental observations (e.g. TSR onset temperature, pH dependency, reaction rate), and may explain the numerous occurrences of TSR in nature.

The reaction mechanisms proposed here for TSR also offers some interesting perspectives for the improvement of sulphur isotopic fractionation models applicable to the geological environments where TSR takes place. First, we need to account for the potential formation of S_3^- for sulphur isotope exchange mechanisms between sulphate and sulphide involving intra- and intermolecular reactions at hydrothermal conditions (Chu et al., 2004; Ohmoto and Lasaga, 1982; Ono et al., 2007). The blue colour of the solutions observed above 150 °C in many experiments (e.g. Chu et al., 2004; Giggenbach, 1974) involving sulphate, sulphide, and thiosulphate may have been erroneously attributed to polysulphides (S_nS^{2-}) and to the hypersulphide ion, S_2^- . The S_3^- properties must be taken into account in *ab initio* calculations to allow a proper assessment of equilibrium sulphur isotope fractionation under hydrothermal conditions, because isotopic fractionation depends on quantum mechanical phenomena arising from the difference in vibrational energies between compounds containing different isotopes (Otake et al., 2008). Second, the formation of S_3^- over a wide range of temperature may be compatible with the mass-independent fractionation of sulphur isotopes during thermochemical sulphate reduction. Recent laboratory studies (Oduro et al., 2011; Watanabe et al., 2009) have shown significant S-MIF anomalies ($\Delta^{33}S$ up to +1.47‰) of reduced sulphur species resulting from reactions between amino acids and sulphate at temperatures ranging from 150 to 300 °C. This effect was recorded in particular when S_8 or $Na_2S_2O_4$ was added to catalyse the reaction. Oduro et al. (2011) proposed a magnetic isotope effect associated with the formation of thiol–disulphide ion–radical pairs as a mechanism for the mass-independent fractionation of ^{33}S , the odd-numbered sulphur isotope. More recently, significant S-MIF have been reported in sulphides samples from paleoproterozoic (2.1–1.9 Ga) metamorphosed sediments (Talvivaara metalliferous black shale, eastern Finland, Young et al., 2013). These findings are the first experimental and geological evidence for TSR as an alternative pathway to the ultraviolet photolysis of volcanic SO_2 in an oxygen poor Archean atmosphere, which was previously supposed to be the only mechanism capable of producing anomalous sulphur isotope signatures greater than 0.2‰ (Farquhar et al., 2000, 2001; Thiemens, 2006; Ueno et al., 2009). S_3^- may play an important role in the hydrothermal processes associated with the transport and concentration of chalcophile metals present in the black shale and in the TSR reaction involved in ore deposition (Mei et al., 2013; Tossell, 2012). The exact role of S_3^- in non-traditional isotopic fractionation is unknown. However, it is worth noting that this compound present interesting symmetry properties comparable with those of ozone (Gao and Marcus, 2001; Michalski and Bhattacharya, 2009; Tossell, 2012; Thiemens, 2006).

The existence of S_3^- in geological fluids awaits analytical confirmation, and systematic multiple sulphur isotopic studies are needed to investigate more fully the isotope fractionation processes in S-bearing fluids and minerals formed as by-products of TSR in numerous geological settings.

Author contributions

L.T. and E.T. developed the original idea for the project. L.T., G. Barré, J.D. and P.R. designed the experiments. L.T., E.B. and G. Barré set up the experiments and conducted Raman spectroscopic analyses. L.T., E.B. and G. Barré processed and analysed the data. L.T., G. Berger and E.B. completed the data interpretation and

wrote the manuscript with input and critical discussion from E.T., J.D., G. Barré and P.R.

Competing financial interests

The authors declare no competing financial interests.

Acknowledgements

This work was supported by Région Lorraine (grant number 123UL-2011) and Labex ANR-10-LABX-21-01 Ressources21 (Strategic metal resources of the 21st Century). The authors are extremely grateful to M.C. Jodin-Caumon and G. Bessaque for technical assistance during the Raman spectroscopic analysis. We would like to thank G. Giuliani and P. Cartigny for constructive comments and fruitful discussion on TSR occurrence in nature and sulphur isotopes fractionations. We are grateful to Dr M.S.N. Carpenter, who post-edited the English style. The paper benefited greatly from the review provided by S. Bottrell and two anonymous reviewers. We thank M. Harrison for editorial support.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.018>.

References

- Amrani, A., Zhang, T., Ma, Q., Ellis, G.S., Tang, Y., 2008. The role of labile sulphur compounds in thermal sulphate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2960–2972.
- Basuki, N.I., Taylor, B.E., Spooner, E.T.C., 2008. Sulphur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulphate in Mississippi Valley-type zinc-lead mineralization, Bongara Area, Northern Peru. *Geology* 103, 783–799.
- Brugé, F., Bernasconi, M., Parrinello, M., 1999. *Ab initio* simulation of rotational dynamics of solvated ammonium ion in water. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 10883–10888.
- Chivers, T., 1974. Ubiquitous trisulphur radical ion S_3^- . *Nature* 252, 32–33.
- Chivers, T., Elder, P.J.W., 2013. Ubiquitous trisulphur radical anion: fundamentals and applications in material science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 42, 5996–6005.
- Chou, I.-M., Song, Y.C., Burruss, R.C., 2008. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillaries containing organic and inorganic material. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5217–5231.
- Chu, X., Ohmoto, H., Cole, D.R., 2004. Kinetics of sulphur isotope exchange between aqueous sulphide and thiosulphate involving intra- and intermolecular reactions at hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 211, 217–235.
- Cross, M.M., Manning, D.A.C., Bottrell, S.H., Worden, R.H., 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Org. Geochem.* 35, 393–404.
- Elderfield, H., Schultz, A., 1996. Mid-Ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 24, 191–224.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulphur cycle. *Science* 289, 756–758.
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S., Thiemens, M.H., 2001. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulphur isotope effects during SO_2 photolysis: Implications for the early atmosphere. *J. Geophys. Res.* 106, 32829–32839.
- Farquhar, J., Wu, N., Canfield, D.E., Oduro, H., 2010. Connection between sulphur cycle evolution, sulphur isotopes, sediments, and base metal sulphide deposits. *Econ. Geol.* 105, 509–533.
- Gao, Y.Q., Marcus, R.A., 2001. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. *Science* 293, 259–263.
- Garnier, V., Giuliani, G., Ohnenstetter, D., Fallick, A.E., Dubessy, J., Banks, D., Vinh, H.Q., Lhomme, T., Maluski, H., Pêcher, A., Baksh, K.A., Long, P.V., Trinh, P.T., Schwarz, D., 2008. Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: towards a new genetic model. *Ore Geol. Rev.* 34, 169–191.
- Giggenbach, W.F., 1974. Equilibrium involving polysulphide ions in aqueous sulphide solutions up to 240 °C. *Inorg. Chem.* 13, 1724–1730.

- Giuliani, G., France-Lanord, Ch., Cheilletz, A., Coget, P., Branquet, Y., Laumonier, B., 2000. Sulphate reduction by organic matter in Colombian emerald deposits: chemical and stable isotope (C, O, H) evidence. *Econ. Geol.* 95, 1129–1153.
- Goldhaber, M.B., Orr, W.L., 1995. Kinetic controls on thermochemical sulphate reduction as a source of sedimentary H₂S. In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Eds.), *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulphur*. American Chemical Society.
- Grinenko, V.A., Grinenko, L.N., Zagryazhskaya, G.D., 1969. Kinetic isotope effect in high temperature reduction of sulphate. *Geokhimiya* 4, 484–491.
- Heydari, E., Moore, C.H., 1989. Burial diagenesis and thermochemical sulphate reduction, Smakover formation, southeastern Mississippi salt basin. *Geology* 17, 1080–1084.
- Huston, D.L., Brauhart, C.W., Driehberg, S.L., Davidson, G.J., Groves, D.I., 2001. Metal leaching and inorganic sulphate reduction in volcanic-hosted massive sulphide mineral systems: evidence from the paleo-Archean Panorama district, Western Australia. *Geology* 29, 687–690.
- Janecky, D.R., Seyfried Jr., W.E., 1983. The solubility of magnesium-hydroxide-sulphate-hydrate. *Am. J. Sci.* 283, 831–860.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Comput. Geosci.* 18, 899–947. Available at <http://geopig.asu.edu/?q=tools>.
- Kesler, S.E., Jones, H.D., Furman, F.C., Sassen, R., Anderson, W.H., Kyle, J.R., 1994. Role of crude oil in the genesis of Mississippi Valley-type deposits: evidence from the Cincinnati arch. *Geology* 22, 609–612.
- Kiyosu, Y., Krouse, H.R., 1990. The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulphate and sulphur isotope effect. *Geochem. J.* 24, 21–27.
- Kiyosu, Y., Krouse, H.R., 1993. Thermochemical reduction and sulphur isotopic behavior of sulfate by acetic-acid in the presence of native sulphur. *Geochem. J.* 27, 49.
- Kohnen, M.E.L., Sinninghe Damsté, J.S., Ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., 1989. Early incorporation of polysulphides in sedimentary organic matter. *Nature* 341, 640–641.
- Krouse, H.R., Viau, C.A., Eliuk, L.S., Ueda, A., Halas, S., 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoir. *Nature* 333, 415–419.
- Lewan, M.D., 1998. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature* 391, 164–166.
- Ma, Q., Ellis, G.S., Amrani, A., Zhang, T., Tang, Y., 2008. Theoretical study on the reactivity of sulphate species with hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4565–4576.
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulphate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sediment. Geol.* 140, 143–175.
- Mandeville, C.W., 2010. Sulphur: a ubiquitous and useful tracer in earth and planetary sciences. *Elements* 6, 75–80.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low temperature water–rock reactions. *Nat. Geosci.* 6, 478–484.
- Mei, Y., Sherman, D.M., Weihua, L., Brugger, J., 2013. Complexation of gold in S₂⁻-rich hydrothermal fluids: evidence from ab-initio molecular dynamics simulations. *Chem. Geol.* 347, 34–42.
- McGowan, R.R., Roberts, S., Foster, R.P., Boyce, A.J., Coller, D., 2003. Origin of the copper–cobalt deposits of the Zambian Copperbelt: an epigenetic view from Nchanga. *Geology* 31, 497–500.
- Michalski, G., Bhattacharya, S.K., 2009. The role of symmetry in the mass independent isotope effect in ozone. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106, 5493–5496.
- Oduro, H., Harms, B., Sintim, H.O., Kaufman, A.J., Cody, G., Farquhar, J., 2011. Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulphate reduction. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108, 17635–17638.
- Ohmoto, H., Lasaga, A.C., 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727–1745.
- Ono, S., Shanks III, W.C., Rouxel, O.J., Rumbel, D., 2007. S-33 constraints on the seawater sulphate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulphides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1170–1182.
- Otake, T., Lasaga, A.C., Ohmoto, H., 2008. Ab initio calculations for equilibrium fractionations in multiple sulphur isotope systems. *Chem. Geol.* 249, 357–376.
- Ottaway, T.L., Wicks, F.J., Bryndzia, L.T., Kyser, T.K., Spooner, E.T.C., 1994. Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia. *Nature* 369, 552–554.
- Perrin, C.L., Gipe, R.K., 1987. Rotational and solvation of ammonium ion. *Science* 238, 1393–1394.
- Pokrovski, G.S., Dubrovinsky, L.S., 2011. The S₃⁻ ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. *Science* 331, 1052–1054.
- Robinson, B.W., 1973. Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 18, 443–450.
- Shanks III, W.C., Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J., 1981. Seawater sulphate reduction and sulphur isotope fractionation in basaltic systems: interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200–350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1977–1996.
- Shvarov, Y.V., 2008. HCh: new potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochem. Int.* 46, 834–839.
- Schoonen, M.A., Xu, Y., Strongin, D.R., 1998. An introduction to geocatalysis. *J. Geochem. Explor.* 62, 201–215.
- Thiemens, M.H., 2006. History and applications of mass-independent isotope effects. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34, 217–262.
- Thom, J., Anderson, G.M., 2007. The role of thermochemical sulphate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. I. Experimental results. *Geofluids* 8, 16–26.
- Toland, W.G., 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulphate. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1911–1916.
- Tossell, J.A., 2012. Calculation of the properties of the S₃⁻ radical anion and its complexes with Cu⁺ in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 95, 79–92.
- Truche, L., Berger, G., Destigneville, C., Pages, A., Guillaume, D., Giffaut, E., Jacquot, E., 2009. Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: implication for the nuclear waste storage. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4824–4835.
- Truche, L., Berger, G., Destigneville, C., Guillaume, D., Giffaut, E., 2010. Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 °C: implications for nuclear waste disposal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2894–2914.
- Ueno, Y., Johnson, M.S., Danielache, S.O., Eskebjerg, C., Pandey, A., Yoshida, N., 2009. Geological sulphur isotopes indicate elevated OCS in the Archean atmosphere, solving faint young sun paradox. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106, 14784–14789.
- Watanabe, Y., Farquhar, J., Ohmoto, H., 2009. Anomalous fractionation of sulphur isotopes during thermochemical sulphate reduction. *Science* 324, 370–373.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* 133, 157–171.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Fallick, A.E., 1997. Sulphur cycle in buried evaporites. *Geology* 25, 643–646.
- Young, S.A., Loukola-Ruskeeniemi, K., Pratt, L.M., 2013. Reaction of hydrothermal solutions with organic matter in Paleoproterozoic black shales at Talvivaara, Finland: evidence from multiple sulphur isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 367, 1–14.
- Yuan, S., Chou, I.-M., Burruss, R.C., 2013. Disproportionation and thermochemical sulphate reduction reaction in S–H₂O–CH₄ and S–D₂O–CH₄ systems from 200 to 350 °C at elevated pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 118, 263–275.
- Zhang, T., Amrani, A., Ellis, G.S., Ma, Q., Tang, Y., 2008. Experimental investigation on thermochemical sulphate reduction by H₂S initiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3518–3530.
- Zhang, T., Ellos, G.S., Ma, Q., Amrani, A., Tang, Y., 2012. Kinetics of uncatalysed thermochemical sulphate reduction by sulphur-free paraffin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 96, 1–17.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

L'objectif de ce travail de thèse était de déterminer la nature, le rôle et la signature isotopique des espèces de valence intermédiaire du soufre dans des conditions physico-chimiques favorables à la réalisation du processus de Thermo-Réduction des Sulfates (TSR). Il fait suite à la constatation générale que la spéciation du soufre à température ambiante n'est pas représentative de sa spéciation à haute température. Cet état de fait implique une méconnaissance du chemin réactionnel des réactions d'oxydo-réduction contrôlant le comportement du soufre dans les fluides hydrothermaux. La signature isotopique du soufre étant également dépendante de la spéciation du soufre, l'évolution des proportions relatives des quatre isotopes du soufre (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , et ^{36}S) au cours de la réaction de TSR est elle aussi mal connue. Ces lacunes sont notamment dues aux problèmes techniques et analytiques rencontrés lors des études sur échantillons naturels et en expérimentation. En effet, il est parfois impossible dans le milieu naturel de retrouver la composition initiale d'un fluide ou d'un minéral à cause de son histoire géologique qui souvent supprime les indices nécessaires à la compréhension du milieu naturel. En outre, il est très difficile d'analyser les fluides et les minéraux d'intérêt dans les conditions de pression et température dans lesquelles ils ont été formés. De même, les expériences en laboratoire ne peuvent pas tenir compte de l'ensemble des paramètres présents dans la nature, induisant parfois une simplification ou une surinterprétation des données lors de leur application au cas naturel. De plus, les analyses *ex-situ* qui sont généralement conduites sur ces expériences entraînent la perte de nombreuses informations liées au fait que les prélèvements provoquent un refroidissement rapide de l'échantillon entraînant la déstabilisation des espèces qui sont uniquement stables en conditions hydrothermales. Pour répondre à ces problématiques, le travail de cette thèse s'est fondé sur une démarche combinant des analyses d'échantillons naturels et des expériences de TSR en autoclave et en capillaires de silice en laboratoire.

La première partie de cette thèse concerne l'étude du comportement du soufre des évaporites Carniennes des Alpes françaises (Nappe des Gypses) au cours de l'histoire tectonique alpine. Cette étude repose sur différentes approches : i) pétrographiques, ii) structurales et iii) géochimiques (inclusions fluide, isotopes stables (C, O, S) et matière organique). Elle met en évidence que la TSR est le processus contrôlant le comportement du

soufre dans la formation. Une nouvelle approche par analyse multi-isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$) a notamment permis de comprendre l'ensemble des deux processus affectant la signature isotopique des sous-produits de la TSR avec l'un à l'équilibre isotopique proche du pic de métamorphisme et l'autre sous contrôle cinétique affecté par un mélange de réservoirs soufrés durant l'exhumation de la formation. Cette première étude multi-isotopique du soufre dans une formation sédimentaire du Phanérozoïque a été déterminante dans la compréhension de l'histoire géologique de la "Nappe des Gypses". Les données géochimiques et pétrographiques couplées montrent qu'un seul et même fluide a circulé dans l'ensemble de la formation, et laissent penser que la "Nappe des Gypses" a réagi en système fermé. Cela fait des évaporites Carniennes un excellent laboratoire naturel pour l'étude de la TSR dans des fluides soumis à des conditions typiques du métamorphisme de bas grade.

La seconde partie de ce travail de thèse, concerne une description détaillée de la spéciation du soufre dans les inclusions fluides piégées dans les minéraux de la "Nappe des Gypses". Elle repose sur une nouvelle approche analytique couplant spectroscopie Raman *in-situ* et microthermométrie. Cette technique permet de réchauffer les échantillons aux températures représentatives des conditions de TSR à la fois sur inclusions fluides naturelles et sur solutions synthétiques en capillaires de silice. A température ambiante les inclusions fluides naturelles présentent uniquement SO_4^{2-} et H_2S comme espèces soufrées en solution. Mais à température $>100^\circ\text{C}$ la présence significative de l'ion radicalaire S_3^- et d'autres espèces polymériques du soufre (S_n^x) est également mise en évidence. La calibration réalisée sur solutions synthétiques soufrées permet la quantification des espèces du soufre présentes dans les inclusions fluides naturelles de la température ambiante jusqu'à 300°C . Cela a permis de démontrer que l'ion S_3^- ainsi que les espèces polymériques du soufre S_n^x peuvent atteindre des concentrations jusqu'à 10^{-2} mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$ et représenter jusqu'à 3 % du soufre total en solution en contexte hydrothermal. De plus, ces espèces étant extrêmement réactives, elles peuvent jouer un rôle majeur dans la dynamique des processus affectant la chimie des fluides hydrothermaux. Par exemple, cette étude confirme le rôle d'espèces du soufre de valence intermédiaire tel que l'ion S_3^- et les S_n^x dans les fluides naturels et donc leur rôle comme espèces indispensables au transfert électronique entre sulfate et sulfure lors de la TSR.

La troisième et dernière partie de ce travail de thèse, complète cette étude d'échantillons naturels par une étude expérimentale préliminaire qui a permis de mettre en place de nouveaux protocoles expérimentaux permettant de mieux comprendre le rôle de la spéciation du soufre dans le processus de TSR et en particulier lors des interactions entre une phase aqueuse et une phase hydrocarbonée. Une première série d'expériences de TSR connues dans la littérature a été reproduite en autoclave équipé d'un spectromètre Raman permettant l'observation *in-situ* des espèces présentes en cours de réaction et leurs variations relatives en fonction du temps et de la température. Ainsi la présence de l'ion S_3^- a été mise en évidence, mettant une nouvelle fois en relief son importance dans les processus géochimiques impliquant le soufre. De plus, grâce à différents prélèvements du fluide lors des expériences, le suivi de l'évolution multi-isotopique des espèces en solution (notamment en $\Delta^{33}S$) a ainsi été réalisé. Ces analyses peuvent permettre de mieux comprendre le rôle des espèces intermédiaires du soufre et de tracer leur signature isotopique dans les fluides géologiques.

D'autres expériences de TSR en présence d'hydrocarbures ont également été réalisées en micro-capillaires de silice. L'analyse *in-situ* par spectroscopie Raman et infrarouge couplée à la détermination moléculaire des produits hydrocarbonés a permis de mettre en évidence les différentes espèces présentes dans chacune des deux phases. Le suivi de la distribution des espèces soufrées dans les deux phases montre notamment la solubilisation par les hydrocarbures du soufre natif augmentant ainsi sa stabilisation en condition hydrothermale. L'étude *in-situ* des composés présents dans chacune des phases montre l'importance de la nature des espèces soufrées qui interviennent lors de l'oxydation des hydrocarbures par la TSR que ce soit dans la phase aqueuse ou organique. Ces observations corroborent celles faites en milieu naturel et démontrent l'importance de la TSR sur la formation de composés organiques oxygénés.

Ces travaux de thèse conduisent à une meilleure compréhension du rôle de la spéciation du soufre lors de la TSR et de son impact sur la dégradation des hydrocarbures en conditions caractéristiques d'un métamorphisme de bas grade. Cela ouvre de nouvelles perspectives de compréhension des formations géologiques basées sur le couplage d'études géologiques classiques et d'études géochimiques plus fines. Ceci afin de mieux déterminer les sources et l'évolution géochimique de fluides de bassins profonds impliqués dans la formation de

gisements métallifères sédimentaires, pétroliers, ou encore dans la genèse de certaines gemmes associées à des méta-évaaporites.

Perspectives

1. Détermination de la spéciation du soufre en température lors de la formation de gemmes

L'occurrence de la Thermo-Réduction des Sulfates (TSR) dans de nombreux contextes géologiques associés à des gisements de gemmes comme les émeraudes (Fig. 46 ; Giuliani et al., 2003), les rubis (Garnier et al., 2008), les tsavorites (Feneyrol et al., 2013) ou encore le lapis lazuli (Faryad, 2002) dans des conditions de métamorphisme similaires à celles de la Nappe des Gypses a déjà été démontré. Toutefois, le rôle du soufre dans ces gisements reste méconnu. L'application des techniques analytiques utilisées dans ce travail de thèse sur la formation de ce type de gemmes pourrait permettre de mieux comprendre le rôle et le comportement du soufre dans ces contextes souvent liés à des méta-évaaporites (Giuliani et al., 2017). De même, la présence de l'ion S_3^- dans les minéraux constitutifs du lapis lazuli (Gobeltz-Hauteceur et al., 2002 ; Ostroumov et al., 2002 ; Manning, 2011 ; Tauson et al., 2012) laisse à penser que d'autres espèces de valence intermédiaire du soufre se forment lors de la genèse de ces gisements. Une étude d'inclusions fluides en température, similaire à celle réalisée dans le Chapitre 2 pourrait ainsi permettre de mieux comprendre la nature et le rôle des espèces de valence intermédiaire du soufre dans les fluides hydrothermaux /métamorphiques.

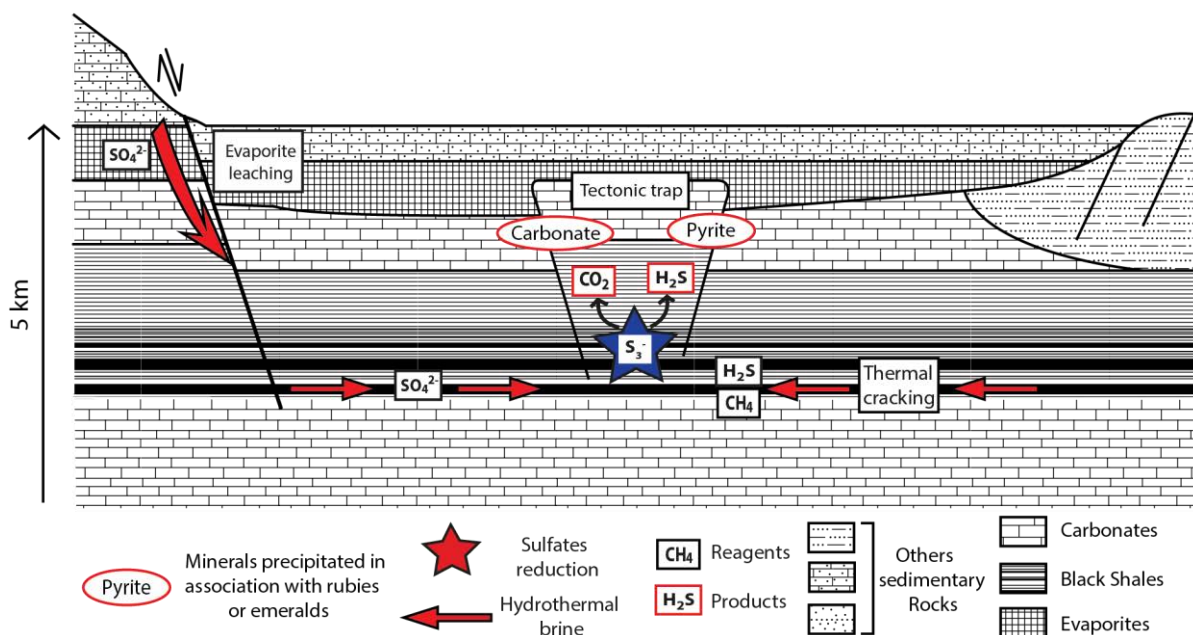


Figure 46 : Schéma conceptuel de la TSR et des processus associés dans un contexte de formation d'émeraude ou de rubis associés à des black shales et des carbonates.

Toutefois, la calibration par spectroscopie Raman de l'ion S_3^- en phase aqueuse nécessite d'être améliorée. En effet, Schmidt and Seward (2017) mettent en relief des phénomènes d'absorption de la lumière du chromophore bleu induit par la formation du trisulfure, qui peuvent influencer le signal Raman et donc compliquer la quantification de l'espèce en solution. Bien que dans nos expériences et lors de nos analyses sur inclusions fluides naturelles, la concentration en S_3^- n'était pas suffisante pour induire une coloration de la solution (et donc un biais sur l'étalonnage) une amélioration du système de calibration serait tout de même importante pour permettre une quantification du trisulfure plus précise. Cela ouvrirait ensuite la voie à la quantification des espèces polymériques du soufre (S_n^x) détectées dans les inclusions fluides de la Nappe des Gypses et dans les capillaires d'étude de la TSR en présence d'octane.

L'étude d'inclusions fluides en température décrite dans le Chapitre 2 n'est qu'un premier pas dans la quantification des espèces de valence intermédiaire du soufre dans les systèmes hydrothermaux de moyennes à hautes températures. Les gisements de gemmes mais également les gisements de type porphyre sont des cibles toutes indiquées pour ce type d'analyses en température.

2. Extraction des polysulfures à chaud pour analyse isotopique

Le Chapitre 3 de ce travail de thèse a mis en avant l'importance de l'analyse *in-situ* par spectroscopie Raman dans des expériences en autoclave. Toutefois, il est possible d'améliorer le protocole expérimental en quantifiant les espèces présentes en solution lors du processus de TSR. En effet, en utilisant dans les autoclaves le même procédé de solutions de calibration que celui utilisé dans le Chapitre 2, cela permettrait un suivi quantitatif des espèces dissoutes en solution au cours de l'avancement de la réaction. Cette technique permet également de quantifier d'autres espèces dissoutes que le soufre comme le CO₂ ce qui permettrait de faire un suivi plus fin de l'avancement de la réduction des sulfates. La pression pouvant être contrôlée dans les autoclaves Parr utilisés dans le Chapitre 3, une calibration des gaz dissous peut également être réalisée à des pressions de gaz connues. De même, une fois les calibrations pour les sulfates et les sulfures faites, il sera également possible de quantifier la concentration en S₃⁻ dans le système. En effet, il est maintenant connu (voir Chapitre 2 et 3) que l'utilisation de solutions de thiosulfates permet la formation du trisulfure en présence de sulfates et sulfures après dissociation des thiosulfates. Les sulfates et les sulfures ayant été calibrés au-préalable, cela permettrait de déterminer par bilan de masse la concentration en S₃⁻ restante (en considérant que S₃⁻ est l'espèce de valence intermédiaire du soufre dominante). Ce type d'expérience a déjà été appliquée avec succès au système carbonaté avec comme application le stockage géologique du CO₂ et le suivi en temps réel de la spéciation et de la concentration des carbonates (Truche et al., 2016).

Le Chapitre 3 de ce travail de thèse a également mis en relief le problème de refroidissement des échantillons lors de prélèvement de solution depuis des autoclaves. Cela induit la perte de toutes les espèces stables à haute température comme les polysulfures. Or il est indispensable de pouvoir analyser la composition isotopique des espèces de valence intermédiaire du soufre lors de la TSR pour avoir une vision globale des échanges isotopiques lors de la réaction. Ainsi un système de prélèvement à chaud directement dans un solvant pouvant piéger les polysulfures peut être réalisé. Un solvant organique (hexane par exemple) ou inorganique (hypochlorite de sodium par exemple) préalablement introduit dans une capacité rattachée à une vanne de prélèvement de l'autoclave permettrait de récupérer directement les polysulfures lors du prélèvement. Des cordons chauffants ajustés sur les tubes

de prélèvement permettraient de maintenir une température suffisamment élevée dans les tubes pour que les polysulfures restent stables lors du transfert entre la cuve et la capacité de prélèvement.

Il serait donc intéressant de reproduire les expériences de TSR en autoclave du Chapitre 3 en augmentant la concentration en sulfate et en sulfure afin d'augmenter la concentration des espèces de valence intermédiaire du soufre et en les complétant avec la calibration des spectres Raman et un système de prélèvement à chaud des polysulfures. Cela permettrait de résoudre le problème de savoir si la TSR peut réellement produire des anomalies de fractionnement isotopique du soufre (S-MIF) et dans quelles conditions éventuellement.

3. Analyse des composés organiques produits lors de la TSR en présence d'hydrocarbures

Dans le Chapitre 3, l'étude de la TSR en présence d'octane a montré la formation très rapide (1 heure de chauffe) de composés organiques (principalement des aliphatiques). Toutefois, il est important de pouvoir déterminer de manière plus précise la nature de ces composés organiques, d'autant plus que la TSR en contexte pétrolier est connue pour altérer les hydrocarbures générant des composés organiques typiques de ce processus (Machel et al., 1995; Manzano et al., 1997; Kelemen et al., 2008; Zhang et al., 2008; Walters et al., 2011). C'est pourquoi, il est indispensable d'analyser par Thermodésorption en Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (TD-GCMS) les solutions ayant réagi dans les capillaires de silice. La TD-GCMS est particulièrement intéressante dans ce cas-là car elle ne nécessite pas d'extraction au solvant avant analyse. Ainsi, il est possible d'analyser l'ensemble des composés organiques présent dans le système en une seule fois. En couplant, ces analyses très précises des composés organiques aux analyses spectroscopiques *in-situ* cela permettra de mieux contraindre le partage des différentes espèces du soufre entre les phases aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse. Ainsi, il sera possible de compléter les mécanismes réactionnels de sulfuration des hydrocarbures en présence d'une phase aqueuse soufrée et donc de mieux comprendre le rôle de la TSR sur la sulfuration des hydrocarbures.

Références bibliographiques

A

- Agangi, A., Hofmann, A., Eickmann, B., Marin-Carbonne, J., Reddy, S. M., 2016. An atmospheric source of S in Mesoarchaeon structurally-controlled gold mineralisation of the Barberton Greenstone Belt. *Precambrian Res.* 285, 10-20.
- Agard, P., Jolivet, L., Goffe, B., 2001. Tectonometamorphic evolution of the Schistes Lustres Complex; implications for the exhumation of HP and UHP rocks in the Western Alps. *B. Soc. Geol. Fr.* 172(5), 617-636.
- Allan, M. M., Yardley, B. W., Forbes, L. J., Shmulovich, K. I., Banks, D. A., Shepherd, T. J., 2005. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* 90(11-12), 1767-1775.
- Alonso-Azcárate, J., Bottrell, S. H., Mas, J. R., 2006. Synsedimentary versus metamorphic control of S, O and Sr isotopic compositions in gypsum evaporites from the Cameros Basin, Spain. *Chem. Geol.* 234(1), 46-57.
- Alonso-Azcárate, J., Bottrell, S. H., Tritlla, J., 2001. Sulfur redox reactions and formation of native sulfur veins during low grade metamorphism of gypsum evaporites, Cameros Basin (NE Spain). *Chem. Geol.* 174(4), 389-402.
- Amrani, A., 2014. Organosulfur compounds: molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 733-768.
- Amrani, A., Aizenshtat, Z., 2004. Mechanisms of sulfur introduction chemically controlled: $\delta^{34}\text{S}$ imprint. *Org. Geochem.* 35(11), 1319-1336.
- Amrani, A., Deev, A., Sessions, A. L., Tang, Y., Adkins, J. F., Hill, R. J., Moldowan, J.M., Wei, Z., 2012. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 84, 152-164.
- Amrani, A., Zhang, T., Ma, Q., Ellis, G.S., Tang, Y., 2008. The role of labile Sulphur compounds in thermal sulphate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2960–2972.
- Anderson, T. F., Pratt, L. M., 1995. Isotopic evidence for the origin of organic sulfur and elemental sulfur in marine sediments. *ACS Symp. Ser.* 612, 378-396.
- Anderson, G. M., Thom, J., 2008. The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. II. Carbonate–sulfide relationships. *Geofluids* 8(1), 27-34.

Angert, A., Rachmilevitch, S., Barkan, E., Luz, B., 2003. Effects of photorespiration, the cytochrome pathway, and the alternative pathway on the triple isotopic composition of atmospheric O₂. *Glob. Biogeochem. Cycles* 17(1).

B

Ball, J. W., Nordstrom, K. D., McCleskey, R. B., Schoonen, M. A., Xu, Y., 2001. Water-chemistry and on-site sulfur-speciation data for selected springs in Yellowstone National Park, Wyoming, 2001-49, 1996-1998.

Banks, D. A., Giuliani, G., Yardley, B. W. D., Cheilletz, A., 2000. Emerald mineralisation in Colombia: fluid chemistry and the role of brine mixing. *Miner. Depos.* 35(8), 699-713.

Barnes, H.L., 1997. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Wiley, New York.

Baroni, M., Thiemens, M. H., Delmas, R. J., Savarino, J., 2007. Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions. *Science* 315(5808), 84-87.

Barré, G., Truche, L., Bazarkina, E. F., Michels, R., Dubessy, J., 2017. First evidence of the trisulfur radical ion S₃⁻ and other sulfur polymers in natural fluid inclusions. *Chem. Geol.* 462, 1-14.

Basuki, N.I., Taylor, B.E., Spooner, E.T.C., 2008. Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi Valley-Type zinc-lead mineralization, Bongara Area, Northern Peru. *Econ. Geol.* 103, 783-799.

Bekker, A., Grokhovskaya, T. L., Hiebert, R., Sharkov, E. V., Bui, T. H., Stadnek, K. R., Chashchin, V.V., Wing, B. A., 2016. Multiple sulfur isotope and mineralogical constraints on the genesis of Ni-Cu-PGE magmatic sulfide mineralization of the Monchegorsk Igneous Complex, Kola Peninsula, Russia. *Miner Depos.* 51(8), 1035-1053.

Berger, A., Bousquet, R., 2008. Subduction-related metamorphism in the Alps: review of isotopic ages based on petrology and their geodynamic consequences. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 298(1), 117-144.

Berner, R. A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47(5), 855-862.

Bertrand, J. M., Aillères, L., Gasquet, D., Macaudière, J., 1996. The Pennine Front zone in Savoie (Western Alps), a review and new interpretations from the Zone Houillère Briançonnaise. *Eclogae Geol. Helv.* 89(1), 297-320.

- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J. N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorph. Geol.* 20(9), 859-871.
- Blount, C.W., Dickson, F.W., 1969. The solubility (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 227-245.
- Bodnar, R.J., 2003. Reequilibration of fluid inclusions: Fluid inclusions: Analysis and interpretation. *In* Samson, I., Anderson, A., and Marshall, D., eds, Mineralogical Association of Canada, Short Course 32, 213-230.
- Bodnar, R.J., Bethke, P.M., 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions I: Fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Econ. Geol.* 79, 141-161.
- Boiron, M-C., Moissette, A., Cathelineau, M., Banks, D., Monnin, C., and Dubessy, J., 1999. Detailed determination of palaeofluid chemistry: an integrated study of sulphate-volatile rich brines and aquo-carbonic fluids in quartz veins from Ouro Fino (Brazil). *Chem. Geol.* 154, 179-192.
- Bondarenko, G. V., Gorbaty, Y. E., 1997. In situ Raman spectroscopic study of sulfur-saturated water at 1000 bar between 200 and 500°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(7), 1413-1420.
- Boschetti, T., Cortecchi, G., Toscani, L., Iacumin, P., 2011. Sulfur and oxygen isotope compositions of Upper Triassic sulfates from Northern Apennines (Italy): palaeogeographic and hydrogeochemical implications. *Geologica Acta (Int. J. Earth Sci.)* 9(2), 129-147.
- Bottinga, Y., Javoy, M., 1973. Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 20(2), 250-265.
- Bottrell, S. H., Newton, R. J., 2006. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth-Sci. Rev.* 75(1), 59-83.
- Boulègue, J., 1978. Metastable sulfur species and trace metals (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb) in hot brines from the French Dogger. *Am. J. Sci.* 278, 1394-1411.
- Boulègue, J., Michard, G., 1978. Constantes de formation des ions polysulfurés S₆²⁻, S₅²⁻ et S₄²⁻ en phase aqueuse. *J. Fr. Hydrologie* 9, 27-34 (in french).
- Bousquet, R., Oberhänsli, R., Goffé, B., Wiederkehr, M., Koller, F., Schmid, S. M., Schuster, R., Engi, M., Berger, A., Martinotti, G., 2008. Metamorphism of metasediments at the

scale of an orogen: a key to the Tertiary geodynamic evolution of the Alps. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 298(1), 393-411.

Bowman, J. R., 1998. Stable-isotope systematics of skarns. Mineralized intrusion-related skarn systems: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 26, 99-145.

C

Cabral, R. A., Jackson, M. G., Rose-Koga, E. F., Koga, K. T., Whitehouse, M. J., Antonelli, M. A., Farquhar, J., Day, J.M.D., Hauri, E. H., 2013. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature* 496(7446), 490.

Cai, C., Amrani, A., Worden, R.H., Xiao, Q., Wang, T., Gvirtzman, Z., Li, H., Said-Ahmad, W., Jia, L., 2016. Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China. *Geochim. Cosmochim. Acta* 182, 88-108.

Cai, C., Worden, R.H., Bottrell, S.H., Wang, L., Yang, C., 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chem. Geol.* 202, 39-57.

Canfield, D. E., 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *Am. J. Sci.* 304(10), 839-861.

Canfield, D. E., Raiswell, R., Westrich, J. T., Reaves, C. M., Berner, R. A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54(1-2), 149-155.

Canil, D., Fellows, S. A., 2017. Sulphide–sulphate stability and melting in subducted sediment and its role in arc mantle redox and chalcophile cycling in space and time. *Earth Planet. Sci. Lett.* 470, 73-86.

Caroll, M.R., Rutherford, M.J., 1988. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: Results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. *Am. Mineral.* 73, 845-849.

Cathelineau, M., Marignac, C., Boiron, M. C., Gianelli, G., Puxeddu, M., 1994. Evidence for Li-rich brines and early magmatic fluid-rock interaction in the Larderello geothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58(3), 1083-1099.

- Caumon, M.C, Dubessy, J., Robert, P., Tarantola, A., 2013. Fused-silica capillary capsules (FSCCs) as reference synthetic aqueous fluid inclusions to determine chlorinity by Raman spectroscopy. *Eur. J. Mineral.* 25, 755-763.
- Cheilletz, A., Giuliani, G., 1996. The genesis of Colombian emeralds: A restatement. *Miner. Depos.* 31(5), 359-364.
- Chivers, T., 1974. Ubiquitous trisulphur radical ion S_3^- . *Nature* 252, 32-33.
- Chivers, T., Elder, P.J.W., 2013. Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 42, 5996-6005.
- Chivers, T., Drummond, I., 1972. Characterization of the trisulfur radical anion S_3^- in blue solutions of alkali polysulfides in hexamethylphosphoramide. *Inorg. Chem.* 11(10), 2525-2527.
- Chivers, T., Lau, C., 1982. Raman spectroscopic identification of the S_4N^- and S_3^- ions in blue solutions of sulfur in liquid ammonia. *Inorg. Chem.* 21, 453-455.
- Chou, I-M., Song, Y., Burruss, R.C., 2008. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillaries containing organic and inorganic material. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5217-5231.
- Chu, X., Ohmoto, H., Cole, D.R., 2004. Kinetics of sulfur isotope exchange between aqueous sulfide and thiosulfate involving intra- and intermolecular reactions at hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 211, 217-235.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28, 199-260.
- Cline, J. D., Richards, F. A., 1969. Oxygenation of hydrogen sulfide in seawater at constant salinity, temperature and pH. *Environ. Sci. Technol.* 3(9), 838-843.
- Collins, A.G., 1975. *Geochemistry of oilfield waters*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 496 p.
- Cota, L., Baric, G., 1998. Petroleum potential of the Adriatic offshore, Croatia. *Org. Geochem.* 29(1-3), 559-570.

- Cox, S. F., Etheridge, M. A., Wall, V. J., 1987. The role of fluids in syntectonic mass transport, and the localization of metamorphic vein-type ore deposits. *Ore Geol. Rev.* 2(1), 65-86.
- Cross, M. M., 1999. Rates and mechanisms of thermochemical sulphate reduction (Doctoral dissertation, Manchester University).
- Cross, M.M., Manning, D.A.C., Bottrell, S.H., Worden, R.H., 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reactions kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Org. Geochem.* 35, 393-404.

D

- Dadze, T.P., Sorokin, V.I., 1993. Experimental determination of the concentrations of H_2S , HSO_4^- , $\text{SO}_{2\text{aq}}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S^0_{aq} , and Sotoin the aqueous phase in the S– H_2O system at elevated temperatures. *Geochem. Int.* 30, 38–53.
- Dauphas, N., Schauble, E. A., 2016. Mass fractionation laws, mass-independent effects, and isotopic anomalies. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 44, 709-783.
- Debelmas, J., 1980. Carte Géologique de France (1/250 000), Feuille Annecy. Orléans, BRGM.
- Debelmas, J., Desmons, J., Ellenberger, F., Goffé, B., Fabre, J., Jaillard, E., and Pachoud, A., 1989a. Notice explicative de la feuille Modane. B.R.G.M., scale 1/50 000, 1 sheet, 53 p. text (in french).
- Debelmas, J., Desmons, J., Ellenberger, F., Goffé, B., Fabre, J., 1989b. Carte géologique de la France, feuille de Modane. B.R.G.M., scale 1/50000.
- Delavault, H., Chauvel, C., Thomassot, E., Devey, C. W., Dazas, B., 2016. Sulfur and lead isotopic evidence of relic Archean sediments in the Pitcairn mantle plume. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 113(46), 12952-12956.
- Druschel, G. K., Schoonen, M. A., Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Xu, Y., Cohn, C. A., 2003. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park, Wyoming, USA. III. An anion-exchange resin technique for sampling and preservation of sulfoxyanions in natural waters. *Geochem. Trans.* 4(3), 12-19.

- Dubacq, B., Vidal, O., De Andrade, V., 2010. Dehydration of dioctahedral aluminous phyllosilicates: thermodynamic modelling and implications for thermobarometric estimates. *Contrib. Mineral. Petrol.* 159(2), 159-174.
- Dubessy, J., Audeoud, D., Wilkins, R., Kosztolanyi, C., 1982. The use of the Raman microprobe mole in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chem. Geol.* 37, 137-150.
- Dubessy, J., Caumon, M. C., Rull, F., Sharma, S., 2012. Instrumentation in Raman spectroscopy: elementary theory and practice. *Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage. EMU Notes in Mineralogy*, 12, 83-172.
- Dubessy, J., Leisen, J.P., Lhomme, T., Pironon, J., 2008. Measurements of concentration ratios of polysulfanes in mixtures solvent-sulfur-sulfanes. Unpublished rapport (in French).
- Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M-C., Rull, F., 2002. Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: Application to fluid inclusions. *Appl. Spectrosc.* 56, 99-106.
- Dubois, M., Monnin, C., Castelain, T., Coquinot, Y., Gouy, S., Gauthier, A., Goffé, B., 2010. Investigation of the H₂O-NaCl-LiCl System: A Synthetic Fluid Inclusion Study and Thermodynamic Modeling from -50° to +100° C and up to 12 mol/kg. *Econ. Geol.* 105(2), 329-338.

E

- Eglinger, A., Ferraina, C., Tarantola, A., André-Mayer, A. S., Vanderhaeghe, O., Boiron, M. C., Dubessy, J., Richard, A., Brouand, M., 2014. Hypersaline fluids generated by high-grade metamorphism of evaporites: fluid inclusion study of uranium occurrences in the Western Zambian Copperbelt. *Contrib. Mineral. Petrol.* 167(2), 967.
- Eldridge, D. L., Guo, W., Farquhar, J., 2016. Theoretical estimates of equilibrium sulfur isotope effects in aqueous sulfur systems: Highlighting the role of isomers in the sulfite and sulfoxylate systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 195, 171-200.
- Ellenberger, F., 1958. Etude géologique du pays de Vanoise (Savoie). *Mémoire Explicatif de la Carte Géologique de France*, 561pp.

F

- Fabre, D., Dayre, M., 1982. Propriétés géotechniques de gypses et anhydrites du trias des Alpes de Savoie (France). *Bulletin de l'Association Internationale de Géologie de l'Ingénieur*, 25(1), 91-98.
- Faloona, I., 2009. Sulfur processing in the marine atmospheric boundary layer: A review and critical assessment of modeling uncertainties. *Atmos. Environ.* 43(18), 2841-2854.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000a. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* 289(5480), 756-758.
- Farquhar, J., Savarino, J., Jackson, T. L., Thiemens, M. H., 2000b. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. *Nature* 404(6773), 50.
- Farquhar, J., Johnston, D. T., Wing, B. A., 2007. Implications of conservation of mass effects on mass-dependent isotope fractionations: influence of network structure on sulfur isotope phase space of dissimilatory sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71(24), 5862-5875.
- Farquhar, J., Johnston, D. T., Wing, B. A., Habicht, K. S., Canfield, D. E., Airieau, S., Thiemens, M. H., 2003. Multiple sulphur isotopic interpretations of biosynthetic pathways: implications for biological signatures in the sulphur isotope record. *Geobiology* 1(1), 27-36.
- 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. *J. Geophys. Res. Planets* 106(E12), 32829-32839.
- Farquhar, J., Wing, B. A., 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 213(1), 1-13.
- Farquhar, J., Wing, B. A., McKeegan, K. D., Harris, J. W., Cartigny, P., Thiemens, M. H., 2002. Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth. *Science* 298(5602), 2369-2372.
- Farquhar, J., Wu, N., Canfield, D. E., Oduro, H., 2010. Connections between sulfur cycle evolution, sulfur isotopes, sediments, and base metal sulfide deposits. *Econ. Geol.* 105(3), 509-533.
- Faryad, S., 2002. Metamorphic conditions and fluid compositions of scapolite-bearing rocks from the lapis lazuli deposit at Sare Sang, Afghanistan. *J. Petrol.* 43(4), 725-747.

- Feneyrol, J., Giuliani, G., Ohnenstetter, D., Fallick, A. E., Martelat, J. E., Monié, Dubessy, J., Rollion-Bard, C., Le Goff, E., Malisa, E., P., Rakotondrazafy, A.F.M., Pardieu, V., Kahn, T., Ichang'I, D., Venance, E., Voarinstsoa, N.R., Ranatsenho, M.M., Simonet, C., Omito, E., Nyamai, C., Saul, M., 2013. New aspects and perspectives on tsavorite deposits. *Ore Geol. Rev.* 53, 1-25.
- Fiorentini, M. L., Bekker, A., Rouxel, O., Wing, B. A., Maier, W., Rumble, D., 2012a. Multiple sulfur and iron isotope composition of magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide mineralization from eastern Botswana. *Econ. Geol.* 107(1), 105-116.
- Fiorentini, M., Beresford, S., Barley, M., Duuring, P., Bekker, A., Rosengren, N., Cas, R., Hronsky, J., 2012b. District to camp controls on the genesis of komatiite-hosted nickel sulfide deposits, Agnew-Wiluna greenstone belt, Western Australia: Insights from the multiple sulfur isotopes. *Econ. Geol.* 107(5), 781-796.
- Fleet, M. E., Liu, X., 2010. X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: a new analytical method for the polysulfide radical anion S_3^- chromophore. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(1), 75-79.
- Füchtbauer, H., 1948. Einige Beobachtungen an authigenen Albiten: *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* 28, 709-716.
- Fudral, S., Deville, E., Nicoud, G., Pognante, U., Guillot, P., Jaillard, E. (1994). Notice explicative de la feuille Lanslebourg-Mont d'Ambin à 1: 50.000.
- Fudral, S., Yu Lu, C., Paillet, A., 2010. Dykes and pipes of remobilized corneules within the corneule evaporitic-complex of the Mont Jovet Area (Northwestern French Alps). *Geodinamica Acta* 23(4), 195-205.

G

- Gabalda, S., Beyssac, O., Jolivet, L., Agard, P., Chopin, C., 2009. Thermal structure of a fossil subduction wedge in the Western Alps. *Terra Nova* 21, 28-34.
- Ganne, J., Bertrand, J. M., Fudral, S., Marquer, D., Vidal, O., 2007. Structural and metamorphic evolution of the Ambin massif (western Alps): toward a new alternative exhumation model for the Briançonnais domain. *B. Soc. Geol. Fr.* 178(6), 437-458.
- Ganne, J., Marquer, D., Rosenbaum, G., Bertrand, J. M., Fudral, S., 2006. Partitioning of deformation within a subduction channel during exhumation of high-pressure rocks: a case study from the Western Alps. *J. Struct. Geol.* 28(7), 1193-1207.

- Gao, Y. Q., Marcus, R. A., 2001. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. *Science* 293(5528), 259-263.
- Garnier, V., Giuliani, G., Ohnenstetter, D., Fallick, A. E., Dubessy, J., Banks, D., Vinh, H.Q., Lhomme, T., Maluski, H., Pêcher, A., Bakhsh, K. A., Long, P.V., Trinh, P.T., Schwarz, D., 2008. Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. *Ore Geol. Rev.* 34(1), 169-191.
- Garrels, R. M., Lerman, A., 1984. Coupling of the sedimentary sulfur and carbon cycles; an improved model. *Am. J. Sci.* 284(9), 989-1007.
- Gerber, W., 2008. Evolution tectono-métamorphique du Briançonnais interne (Alpes Occidentales, massifs de Vanoise Sud et d'Ambin): comportement du socle et de sa couverture dans un contexte de subduction continentale profonde. Thesis (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- Giggenbach, W., 1968. On the nature of the blue solutions of sulfur. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 3189-3201.
- Giggenbach, W.F., 1974. Equilibrium involving polysulphide ions in aqueous sulphide solutions up to 240°C. *Inorg. Chem.* 13, 1724–1730.
- Giuliani, G., Cheilletz, A., Arboleda, C., Carrilo, V., Rueda, F., Baker, J.H., 1993. An evaporitic origin of the parent brines of Colombian emeralds: fluid inclusion and sulphur isotopic evidences. *Eur. J. Mineral.* 49(1), 82-84.
- Giuliani, G., Dubessy, J., Banks, D. A., Lhomme, T., Ohnenstetter, D., 2015. Fluid inclusions in ruby from Asian marble deposits: genetic implications. *Eur. J. Mineral.* 27(3), 393-404.
- Giuliani, G., Dubessy, J., Banks, D., Quang, V. H., Lhomme, T., Pironon, J., Garnier, V., Trinh, P.T., Long, P.V., Ohnenstetter, D., Schwarz, D., 2003. CO₂-H₂S-COS-S₈-AlO(OH)-bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam. *Chem. Geol.* 194(1), 167-185.
- Giuliani, G., Dubessy, J., Ohnenstetter, D., Banks, D., Branquet, Y., Feneyrol, J., Fallick, A.E., Martelat, J. E., 2017. The role of evaporites in the formation of gems during metamorphism of carbonate platforms: a review. *Miner. Depos.* 1-20.

- Giuliani, G., France-Lanord, C., Cheilletz, A., Coget, P., Branquet, Y., Laumonnier, B., 2000. Sulfate reduction by organic matter in Colombian emerald deposits: chemical and stable isotope (C, O, H) evidence. *Econ. Geol.* 95(5), 1129-1153.
- Gobeltz-Hautecoeur, N., Demortier, A., Lede, B., Lelieur, J. P., Duhayon, C., 2002. Occupancy of the sodalite cages in the blue ultramarine pigments. *Inorg. Chem.*, 41(11), 2848-2854.
- Goldhaber, M.B., Orr, W.L., 1995. Kinetic controls on thermochemical sulphate reduction as a source of sedimentary H₂S. In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (Eds.), *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulphur*. American Chemical Society.
- Goldstein, T.P., Aizenshtat, Z., 1994. Thermochemical sulfate reduction: A review. *J. Therm. Anal.* 42, 241-290.
- Golyshev, S.I., Padalko, N.L., Pechenkin, S.A., 1981. Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems. *Geochem. Int.* 18, p. 85-99.
- González-Sánchez, F., Camprubí, A., González-Partida, E., Puente-Solís, R., Canet, C., Centeno-García, E., Atudorei, V., 2009. Regional stratigraphy and distribution of epigenetic stratabound celestine, fluorite, barite and Pb–Zn deposits in the MVT province of northeastern Mexico. *Miner. Depos.* 44(3), 343.
- Graciansky, P.C., Roberts, D.G., Tricart, P., 2010. The Western Alps, from rift to passive margin to orogenic belt: an integrated geoscience overview. Elsevier, 429p.
- Grappin, C., Saliot, P., Sabouraud, C., Touray, J. C., 1979. Les variations des rapports Cl/Br, Na/Br et K/Br dans les inclusions fluides des quartz de la cicatrice évaporitique de Bramans-Termignon (Vanoise, Alpes françaises). *Chem. Geol.* 25(1-2), 41-52.
- Green, H. W., 1984. “Pressure solution” creep: some causes and mechanisms. *J. Geophys. Res. B: Solid Earth* 89(B6), 4313-4318.
- Grishina, S., Dubessy, J., Kontorovich, A., Pironon, J., 1992. Inclusions in salt beds resulting from thermal metamorphism by dolerite sills (eastern Siberia, Russia). *Eur. J. Mineral.* 4(5), 1187-1202.
- Gröger, J., Franke, J., Hamer, K., Schulz, H. D., 2009. Quantitative recovery of elemental sulfur and improved selectivity in a chromium-reducible sulfur distillation. *Geostand. Geoanal. Res.* 33(1), 17-27.

- Guillong, M., Meier, D. L., Allan, M. M., Heinrich, C. A., Yardley, B. W., 2008. Appendix A6: SILLS: A MATLAB-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of homogeneous materials and inclusions. Mineral. Association of Canada Short Course, 40, 328-333.
- Günther, D., Frischknecht, R., Heinrich, C.A., Kahlert, H.J., 1997. Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 939–944.
- Gvirtzman, Z., Said-Ahmad, W., Ellis, G.S., Hill, R.J., Moldowan, J.M., Wei, Z., Amrani, A., 2015. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadiamondoids of oils from the Smackover Formation, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 167, 144-161.

H

- Haas, J.L., 1976. Physical properties of the coexisting phases and thermochemical properties of the H₂O component in boiling NaCl solutions. U.S.G.S. Bulletin 1421-A, 73 p.
- Handy, M. R., Schmid, S. M., Bousquet, R., Kissling, E., Bernoulli, D., 2010. Reconciling plate-tectonic reconstructions of Alpine Tethys with the geological–geophysical record of spreading and subduction in the Alps. *Earth Sci. Rev.* 102(3), 121-158.
- Hanin, S., Adam, P., Kowalewski, I., Huc, A. Y., Carpentier, B., Albrecht, P., 2002. Bridgehead alkylated 2-thiaadamantanes: novel markers for sulfurisation processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs. *Chem. Commun.* (16), 1750-1751.
- Heard, H. C., Rubey, W. W., 1966. Tectonic implications of gypsum dehydration. *Geol. Soc. Am. Bull.* 77(7), 741-760.
- Hedenquist, J.W., Lowenstern, J.B., 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* 370, 519-526.
- Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5kb. *Am. J. Sci.* 281, 1249-1516.
- Heydari, E., Moore, C.H., 1989. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi salt basin. *Geology*, 17, 1080-1084.

- Hogarth, D. D., Griffin, W. L., 1978. Lapis lazuli from Baffin Island—a Precambrian meta-evaporite. *Lithos* 11(1), 37-60.
- Holzer, W., Murphy, W. F., Bernstein, H. J., 1969. Raman spectra of negative molecular ions doped in alkali halide crystals. *J. Mol. Spectrosc.* 32(1), 13-23.
- Horita, J., 2014. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite–water–CO₂ to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 129, 111-124.
- Horita, J., Zimmermann, H., Holland, H.D., 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3733-3756.
- Hulston, J. R., Thode, H. G., 1965. Variations in the S₃₃, S₃₄, and S₃₆ contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *J. Geophys. Res.* 70(14), 3475-3484.
- Huston, D.L., Brauhart, C.W., Driberg, S.L., Davidson, G.J., Groves, D.I., 2001. Metal leaching and inorganic sulfate reduction in volcanic-hosted massive sulfide mineral systems: Evidence from the paleo-Archean Panorama district, Western Australia. *Geology* 29, 687-690.

J

- Jacquemet, N., Guillaume, D., Zwick, A., Pokrovski, G.S., 2014. In situ Raman spectroscopy identification of the S₃⁻ ion in S-rich hydrothermal fluids from synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* 99, 1109-1118.
- Jaillard, E., 1985. Evolutions sédimentaire et paléotectonique de la zone Briançonnaise de Vanoise occidentale (Alpes occidentales françaises). *Géologie Alpine* 61, 85-113.
- Jiang, L., Worden, R. H., Cai, C. F., 2014. Thermochemical sulfate reduction and fluid evolution of the Lower Triassic Feixianguan Formation sour gas reservoirs, northeast Sichuan Basin, China. *AAPG bulletin* 98(5), 947-973.
- Jochum, K. P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D., Enzweiler, J., 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostand. Geoanal. Res.* 35(4), 397-429.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous

species, and reactions from 1 to 5000 bar and to 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.* 18, 899-947.

Johnston, D. T., 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth-Sci. Rev.* 106(1), 161-183.

Johnston, D. T., Farquhar, J., Canfield, D. E., 2007. Sulfur isotope insights into microbial sulfate reduction: when microbes meet models. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71(16), 3929-3947.

Johnston, D. T., Farquhar, J., Wing, B. A., Kaufman, A. J., Canfield, D. E., Habicht, K. S., 2005. Multiple sulfur isotope fractionations in biological systems: a case study with sulfate reducers and sulfur disproportionators. *Am. J. Sci.* 305(6-8), 645-660.

K

Kaasalainen, H., Stefánsson, A., 2011. Sulfur speciation in natural hydrothermal waters, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2777-2791.

Kamysny, A., Druschel, G., Mansaray, Z. F., Farquhar, J., 2014. Multiple sulfur isotopes fractionations associated with abiotic sulfur transformations in Yellowstone National Park geothermal springs. *Geochem. Trans.* 15(1), 7.

Kamysny, A., Goifman, A., Gun, J., Rizkov, D., Lev, O., 2004. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria. *Environ. Sci. Technol.* 38(24), 6633-6644.

Kamysny, A., Jr., Gun, J., Rizkov, D., Voitsekovski, T., Lev, O., 2007. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2395-2400.

Kamysny, A., Jr., Zilberbrand, M., Ekeltchik, I., Voitsekovski, T., Gun, J., Lev, O., 2008. Speciation of polysulfides and zerovalent sulfur in sulfide-rich water wells in Southern and Central Israel. *Aquat. Geochem.* 14, 171-192.

Kastner, M., Siever, R., 1979. Low temperature feldspars in sedimentary rocks. *Am. J. Sci.* 279(4), 435-479.

Katritzky, A. R., Balasubramanian, M., Siskin, M., 1992. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 17. Thiophene, tetrahydrothiophene, 2-methylthiophene, 2, 5-dimethylthiophene, benzo [b] thiophene, and dibenzothiophene. *Energy & fuels* 6(4), 431-438.

- Katritzky, A. R., Barcock, R. A., Balasubramanian, M., Greenhill, J. V., Siskin, M., Olmstead, W. N., 1994. Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo-and Heterocycles. 21. Reactions of Sulfur-Containing Compounds in Supercritical Water at 460. degree. *C. Energy & fuels* 8(2), 498-506.
- Katritzky, A. R., Murugan, R., Balasubramanian, M., Greenhill, J. V., Siskin, M., Brons, G., 1991. Aqueous high-temperature chemistry of carbo-and heterocycles. Part 16. Model sulfur compounds: a study of hydrogen sulfide generation. *Energy & fuels* 5(6), 823-834.
- Kelemen, S. R., Walters, C. C., Kwiatek, P. J., Afeworki, M., Sansone, M., Freund, H., Pottorf, R.J., Machel, H.G., Zhang, T., Ellis, G.S., Tang, Y., Peters, K.E., 2008. Distinguishing solid bitumens formed by thermochemical sulfate reduction and thermal chemical alteration. *Org. Geochem.* 39(8), 1137-1143.
- King, H. E., Walters, C. C., Horn, W. C., Zimmer, M., Heines, M. M., Lamberti, W. A., Kliewer, C., Pottrof, R.J., Macleod, G., 2014. Sulfur isotope analysis of bitumen and pyrite associated with thermal sulfate reduction in reservoir carbonates at the Big Piney–La Barge production complex. *Geochim. Cosmochim. Acta* 134, 210-220.
- Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A., d'Eyrames, E., Assayag, N., Bouden, N. Ionov, D., 2017. Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia): A record of the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources. *Chem. Geol.* 455, 315-330.
- Kitayama, Y., Thomassot, E., O'Neil, J., Wing, B.A., 2012. Sulfur- and oxygen-isotope constraints on the sedimentary history of apparent conglomerates from the Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Québec). *Earth Planet. Sci. Lett.* 355-356, 271–282.
- Kiyosu, Y., Krouse, H.R., 1993. Thermochemical reduction and sulphur isotopic behavior of sulfate by acetic-acid in the presence of native sulphur. *Geochem. J.* 27, 49.
- Kowalewski, I., Schaeffer, P., Adam, P., Dessort, D., Fafet, A., Carpentier, B., 2010. Formation of H₂S and sulfur-rich bitumen from a reservoir heavy oil in the presence of elemental sulfur. *Org. Geochem.* 41(9), 951-958.
- Krein, E. B., Aizenshtat, Z., 1995. Proposed thermal pathways for sulfur transformations in organic macromolecules: Laboratory simulation experiments.

Krouse, H. R., Viau, C. A., Eliuk, L. S., Ueda, A., Halas, S., 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 333(6172), 415-419.

L

LaFlamme, C., Martin, L., Jeon, H., Reddy, S. M., Selvaraja, V., Caruso, S., Bui, T.H., Roberts, M.P., Voute, F., Hagemann, S., Wacey, D., Littman, S., Wing, B., Fiorentini, M., Kilburn, M.R., 2016. In situ multiple sulfur isotope analysis by SIMS of pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, and pentlandite to refine magmatic ore genetic models. *Chem. Geol.* 444, 1-15.

Lanari, P., Guillot, S., Schwartz, S., Vidal, O., Tricart, P., Riel, N., Beyssac, O., 2012. Diachronous evolution of the alpine continental subduction wedge: evidence from P–T estimates in the Briançonnais Zone houillère (France – Western Alps). *J. Geodyn.* 56-57, 39–54.

Lanari, P., Rolland, Y., Schwartz, S., Vidal, O., Guillot, S., Tricart, P., Dumont, T., 2014. P–T–t estimation of deformation in low-grade quartz-feldspar-bearing rocks using thermodynamic modelling and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating techniques: example of the Plan-de-Phasy shear zone unit (Briançonnais Zone, Western Alps). *Terra Nova* 26(2), 130-138.

Lasaga, A. C., Otake, T., Watanabe, Y., Ohmoto, H., 2008. Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 268(1), 225-238.

Leach, D. L., Bradley, D. C., Huston, D., Pisarevsky, S. A., Taylor, R. D., & Gardoll, S. J., 2010. Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Econ. Geol.* 105(3), 593-625.

Lemoine, M., Bas, T., Arnaud-Vanneau, A., Arnaud, H., Dumont, T., Gidon, M., Bourbon, M., Graciansky, P.-C., Rudkiewicz, J.-L., Mégard-Galli, J., Tricart, P., 1986. The continental margin of the Mesozoic Tethys in the Western Alps. *Mar Pet Geol.* 3(3), 179-199.

Lewan, M.D., 1998. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature* 391, 164-166.

Linke W. F., 1965. Solubilities. *Amer. Chem. Soc.* I-1914.

Longinelli, A., Flora, O., 2007. Isotopic composition of gypsum samples of Permian and Triassic age from the north-eastern Italian Alps: Palaeoenvironmental implications. *Chem. Geol.* 245(3), 275-284.

M

- Ma, Q., Ellis, G.S., Amrani, A., Zhang, T., Tang, Y., 2008. Theoretical study on the reactivity of sulfates species with hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4565-4576.
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sediment. Geol.* 140, 143-175.
- Machel, H. G., Krouse, H. R., Sassen, R., 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl Geochem.* 10(4), 373-389.
- Malavieille, J. T., Ritz, J. F., 1989. Mylonitic deformation of evaporites in décollements: examples from the Southern Alps, France. *J. Struct. Geol.* 11(5), 583-590.
- Malusà, M. G., Polino, R., Zattin, M., Bigazzi, G., Martin, S., Piana, F., 2005. Miocene to Present differential exhumation in the Western Alps: Insights from fission track thermochronology. *Tectonics* 24(3).
- Mandeville, C.W., 2010. Sulfur: a ubiquitous and useful tracer in Earth and Planetary sciences. *Elements*, 6, 75-80.
- Manning, C. E., 2011. Sulfur surprises in deep geological fluids. *Science*, 331(6020), 1018-1019.
- Manzano, B. K., Fowler, M. G., Machel, H. G., 1997. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada. *Org. Geochem.* 27(7), 507-521.
- Mao, S., Duan, Z., 2008. The P,V,T, χ properties of binary aqueous chloride solutions up to T = 573 K and 100 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 1046-1063.
- Masclé, G., Arnaud, H., Dardeau, G., Debelmas, J., Delpéch, P. Y., Dubois, P., Gidon, M., Graciansky, P.-C., Kerckhove, C., Lemoine, M., 1988. Salt tectonics, Tethyan rifting and Alpine folding in the French Alps. *B. Soc. Geol. Fr.* 4(5), 747-758.
- Mavrogenes, J.A., Bodnar, R.J., 1994. Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: Experimental evidence and geologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 141-148.
- McDermott, J. M., Ono, S., Tivey, M. K., Seewald, J. S., Shanks, W. C., Solow, A. R., 2015. Identification of sulfur sources and isotopic equilibria in submarine hot-springs using multiple sulfur isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 160, 169-187.

- McGowan, R. R., Roberts, S., Foster, R. P., Boyce, A. J., Coller, D., 2003. Origin of the copper-cobalt deposits of the Zambian Copperbelt: An epigenetic view from Nchanga. *Geology* 31(6), 497-500.
- Mégard-Galli, J., 1972. Données nouvelles sur le Carnien dans la zone Briançonnaise entre Briançon et la vallée du Guil: conséquences tectoniques et paléogéographiques. *Géologie Alpine* 48, 131-142.
- Mei, Y., Sherman, D. M., Liu, W., Brugger, J., 2013. Complexation of gold in S 3–rich hydrothermal fluids: Evidence from ab-initio molecular dynamics simulations. *Chem. Geol.* 347, 34-42.
- Meshoulam, A., Amrani, A., 2017. Sulfur isotope exchange between thiophenes and inorganic sulfur compounds under hydrous pyrolysis conditions. *Org. Geochem.* 103, 79-87.
- Meshoulam, A., Ellis, G.S., Said Ahmad, W., Deev, A., Sessions, A.L., Tang, Y., Adkins, J.F., Jinzhong, L., Gilhooly III, W.P., Aizenshtat, Z., Amrani, A., 2016. Study of thermochemical sulfate reduction mechanism using compound specific sulfur isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 188, 73-92.
- Métrich, N., Mandeville, C.W., 2010. Sulfur in magmas. *Elements* 6, 81-86.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer Science & Business Media.
- Meyer, B., 1976. Elemental sulfur. *Chem. Rev.* 76(3), 367-388.
- Michalski, G., Bhattacharya, S. K., 2009. The role of symmetry in the mass independent isotope effect in ozone. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106(14), 5493-5496.
- Migdisov, A. A., Bychkov, A. Y., 1998. The behaviour of metals and sulphur during the formation of hydrothermal mercury–antimony–arsenic mineralization, Uzon caldera, Kamchatka, Russia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 84(1), 153-171.
- Miller, M. F., 2002. Isotopic fractionation and the quantification of ¹⁷O anomalies in the oxygen three-isotope system: an appraisal and geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66(11), 1881-1889.
- Millero, F.J., 1986. The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. *Mar. Chem.* 18, 121-147.

N

- National Institute of Standards and Technology, 2011. Thermophysics fluid systems properties: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

- Nguyen, V. P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. M., Michels, R., 2013. Thermal reactions between alkanes and H₂S or thiols at high pressure. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 307-319.
- Nguyen, V. P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. M., Michels, R., 2015. Pyrolysis mechanism of the n-octane/H₂S mixture at 70MPa and 603–623K. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113, 46-56.
- Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., Ball, J.W., 2009. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid-sulfate waters. *Appl. Geochem.* 24, 191-207.

O

- Oduro, H., Harms, B., Sintim, H.O., Kaufman, A.J., Cody, G., Farquhar, J., 2011. Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108, 17635-17638.
- Ohmoto, H., 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: the Kuroko perspective. *Ore Geol. Rev.* 10(3-6), 135-177.
- Ohmoto, H., Lasaga, A.C., 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727-1745.
- Ohmoto, H., Rye, R. O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. Barnes HL (ed.) *Geochemistry of hydrothermal deposits*, 2nd edn. J.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Ikemi, H., Poulson, S. R., Taylor, B. E., 2006. Sulphur isotope evidence for an oxic Archaean atmosphere. *Nature* 442(7105), 908.
- Ono, S., Beukes, N. J., Rumble, D., 2009. Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute Formation, Griqualand West Basin, South Africa. *Precambrian Res.* 169(1), 48-57.
- Ono, S., Shanks, W. C., Rouxel, O. J., Rumble, D., 2007. S-33 constraints on the seawater sulfate contribution in modern seafloor hydrothermal vent sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71(5), 1170-1182.
- Ono, S., Wing, B., Johnston, D., Farquhar, J., Rumble, D., 2006. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70(9), 2238-2252.

- Orr, W.L., 1974. Changes in sulfur content and isotopic-ratios of sulfur during petroleum maturation – study of Big Horn Basin Paleozoic oils. *AAPG Bulletin* 58, 2295-2318.
- Orr, W. L., 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Org. Geochem.* 10(1-3), 499-516.
- Ostroumov, M., Fritsch, E., Faulques, E., Chauvet, O., 2002. Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir, Tajikistan. *Can. Mineral.* 40(3), 885-893.
- Otake, T., Lasaga, A. C., Ohmoto, H., 2008. Ab initio calculations for equilibrium fractionations in multiple sulfur isotope systems. *Chem. Geol.* 249(3), 357-376.
- Ottaway, T. L., Wicks, F. J., Bryndzia, L. T., Kyser, T. K., Spooner, E. T. C., 1994. Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia. *Nature* 369(6481), 552-554.

P

- Panczer, G., De Ligny, D., Mendoza, C., Gaft, M., Seydoux-Guillaume, A. M., Wang, X., 2012. Raman and fluorescence. *EMU Notes in Mineralogy*, 12(2), 61-82.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water-Res. Invest. Rep. 99-4259, Denver, Colorado, USA, 312 p.
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M. H., 1998. Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate. *Science* 282(5393), 1459-1462.
- Peters, M., Strauss, H., Farquhar, J., Ockert, C., Eickmann, B., Jost, C. L., 2010. Sulfur cycling at the Mid-Atlantic Ridge: A multiple sulfur isotope approach. *Chem. Geol.* 269(3), 180-196.
- Philippot, P., Van Zuilen, M., Rollion-Bard, C., 2012. Variations in atmospheric sulphur chemistry on early Earth linked to volcanic activity. *Nature Geoscience* 5(9), 668.
- Pitzer, K.S., Peiper, J.C., Busey, R.H., 1984. Thermodynamics properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13, 1-102.
- Powell, T. G., Macqueen, R. W., 1984. Precipitation of sulfide ores and organic matter: sulfate reactions at Pine Point, Canada. *Science* 224, 63-67.
- Prokofev, V. Y., Baksheev, I. A., Korytov, F. Y., Touret, J., 2006. Immiscible fluids (CO₂-brines) in optical fluorite, Nordvik-Taimyr, Russia. *C. R. Geoscience*, 338(9), 617-623.

- Pokrovski, G., Borisova, A.Y., Harrichoury, J-C., 2008. The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* 266, 345-362.
- Pokrovski, G.S., Dubessy, J., 2015. Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 411, 298-309.
- Pokrovski, G.S., Dubrovinsky, L.S., 2011. The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. *Science* 331, 1052-1054.
- Pokrovski, G.S., Kokh, M.A., Guillaume, D., Borisova, A.Y., Gisquet, P., Hazemann, J-L., Lahera, E., Del Net, W., Proux, O., Testemale, D., Haigis, V., Jonchière, R., Seitsonen, A.P., Ferlat, G., Vuilleumier, R., Saitta, A.M., Boiron, M-C., and Dubessy, J., 2015, Sulfur radical species form gold deposits on Earth: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 112, 13484-13489.

R

- Rai, V. K., Thiemens, M. H., 2007. Mass independently fractionated sulfur components in chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71(5), 1341-1354.
- Rais, P., Louis-Schmid, B., Bernasconi, S. M., Reusser, E., Weissert, H., 2008. Distribution of authigenic albites in a limestone succession of the Helvetic Domain, eastern Switzerland. *Swiss. J. Geosci.* 101(1), 99-106.
- Reinen, D., Lindner, G. G., 1999. The nature of the chalcogen colour centres in ultramarine-type solids. *Chem. Soc. Rev.*, 28(2), 75-84.
- Richard L., Neuville N., Sterpenich J., Perfetti E. and Lacharpagne J.C., Thermodynamic analysis of organic/inorganic reactions involving sulfur: implications for the sequestration of H_2S in carbonate reservoirs, *Oil Gas Sci. Technol.*, 60, 275-285.
- Rick, B., 1990. Sulphur and oxygen isotopic composition of Swiss Gipskeuper (Upper Triassic). *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 80(3), 243-250.
- Robinson, B. W., 1973. Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 18(3), 443-450.
- Rolland, Y., Lardeaux, J. M., Guillot, S., Nicollet, C., 2000. Extension syn-convergence, poinçonnement vertical et unités métamorphiques contrastées en bordure ouest du Grand Paradis (Alpes Franco-Italiennes). *Geodinamica Acta* 13(2-3), 133-148.
- Rose, G., 1865. Ueber die Krystallform des Albits von dem Roc-tourné und von Bonhomme in Savoyen und des Albits im Allgemeinen. *Annalen der Physik*, 201(7), 457-468.

Ruckmick, J. C., Wimberly, B. H., Edwards, A. F., 1979. Classification and genesis of biogenic sulfur deposits. *Econ. Geol.* 74(2), 469-474.

Rutter, E. H., 1983. Pressure solution in nature, theory and experiment. *J. Geol. Soc.* 140(5), 725-740.

S

Said-Ahmad, W., Amrani, A., Aizenshtat, Z., 2013. The action of elemental sulfur plus water on 1-octene at low temperatures. *Org. Geochem.* 59, 82-86.

Sakai, H., 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.* 2(1), 29-49.

Savarino, J., Romero, A., Cole-Dai, J., Bekki, S., Thiemens, M. H., 2003. UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate. *Geophys. Res. Lett.* 30(21).

Schmidt, C., Seward, T. M., 2017. Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molal scattering factors of Raman bands of H₂S, HS⁻, SO₂, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, S₃⁻ and H₂O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature. *Chem. Geol.* 467, 64-75.

Schwartz, S., Tricart, P., Lardeaux, J. M., Guillot, S., Vidal, O., 2009. Late tectonic and metamorphic evolution of the Piedmont accretionary wedge (Queyras Schistes lustrés, western Alps): Evidences for tilting during Alpine collision. *Geol. Soc. Am. Bull.* 121(3-4), 502-518.

Seewald, J.S., 2001. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1641-1664.

Seewald, J.S., 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature* 426, 327-333.

Selvaraja, V., Caruso, S., Fiorentini, M. L., LaFlamme, C. K., Bui, T. H., 2017a. Atmospheric sulfur in the orogenic gold deposits of the Archean Yilgarn Craton, Australia. *Geology*, G39018-1.

Selvaraja, V., Fiorentini, M. L., LaFlamme, C. K., Wing, B. A., Bui, T. H., 2017b. Anomalous sulfur isotopes trace volatile pathways in magmatic arcs. *Geology*, 45(5), 419-422.

- Seo, J.H., Guillong, M., Heinrich, C.A., 2009. The role of sulfur in the formation of magmatic-hydrothermal copper-gold deposits. *Earth Planet. Sci. Lett.* 282, 323-328.
- Servoss, R.R., Clark, H.M., 1957. Vibrational spectra of normal and isotopically labeled boric acid. *J. Chem. Phys.* 26, 1175-1178.
- Shanks, W.C., 2001. Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems: vent fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration, and microbial processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43(1), 469-525.
- Shanks III, W.C., Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J., 1981. Seawater sulphate reduction and sulphur isotope fractionation in basaltic systems: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200-350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1977-1996.
- Sharman, E. R., Penniston-Dorland, S. C., Kinnaird, J. A., Nex, P. A. M., Brown, M., Wing, B. A., 2013. Primary origin of marginal Ni-Cu-(PGE) mineralization in layered intrusions: $\Delta^{33}\text{S}$ evidence from the Platreef, Bushveld, South Africa. *Econ. Geol.* 108(2), 365-377.
- Shock, E.L., Helgeson, H.C., 1988. Calculations of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressured and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2009-2036.
- Shvarov, Y.V., 2008. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochem. Int.* 46, 834-839.
- Shvarov, Y.V., 2015. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Appl. Geochem.* 55, 17-27.
- Simon, A.C., Ripley, E.M., 2011. The role of magmatic sulfur in the formation of ore deposits. *Rev. Mineral. Geochem.* 73, 513-578.
- Smith, M. P., Gleeson, S. A., Yardley, B. W. D., 2013. Hydrothermal fluid evolution and metal transport in the Kiruna District, Sweden: Contrasting metal behaviour in aqueous and aqueous-carbonic brines. *Geochim. Cosmochim. Acta* 102, 89-112.
- Spötl, C., Longstaffe, F. J., Ramseyer, K., Rüdinger, B., 1999. Authigenic albite in carbonate rocks—a tracer for deep-burial brine migration?. *Sedimentology* 46(4), 649-666.

- Steele-MacInnis, M., Bodnar, R.J., Naden, J., 2011. Numerical model to determine the composition of H₂O-NaCl-CaCl₂ fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 21-40.
- Steudel, R., 2003. *Elemental Sulfur and Sulfur-rich Compounds I, II*. Springer, Berlin.
- Stichler, W., 1995. Interlaboratory comparison of new materials for carbon and oxygen isotope ratio measurements. Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements, 67-74.
- Strzeczynski, P., Guillot, S., Leloup, P.H., Arnaud, N., Vidal, O., Ledru, P., Courrioux, G., Darmendrail, X., 2012. Tectono-metamorphic evolution of the Briançonnais zone (Modane-Aussois and Southern Vanoise units, Lyon Turin transect, Western Alps). *J. Geodyn.* 56-57, 55-75.
- Sverjensky, D.A., Shock, E.L., Helgeson, H.C., 1997. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1359-1412.

T

- Takano, B., 1987. Correlation of volcanic activity with sulfur oxyanion speciation in a crater lake. *Science* 235, 1633–1635.
- Takano, B., Watanuki, K., 1990. Monitoring of volcanic eruptions at Yugama crater lake by aqueous sulfur oxyanions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 40, 71-87.
- Takano, B., Ohsawa, S., Glover, R.B., 1994A. Surveillance of Ruapehu Crater, New Zealand, by aqueous polythionates. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 60, 29–57.
- Takano, B., Saitoh, H., Takano, E., 1994B. Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Geochem. J.* 28, 199-216.
- Tauson, V. L., Goettlicher, J., Sapozhnikov, A. N., Mangold, S., Lustenberg, E. E., 2012. Sulphur speciation in lazurite-type minerals (Na, Ca)₈ [Al₆Si₆O₂₄](SO₄, S)₂ and their annealing products: a comparative XPS and XAS study. *Eur. J. Mineral.* 24(1), 133-152.
- Thiemens, M. H., 2006. History and applications of mass-independent isotope effects. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34, 217-262.
- Thom, J., Anderson, G.M., 2008. The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-Type deposits. I. Experimental results. *Geofluids* 8, 16-26.

- Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J. W., Lorand, J. P., Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., 2009. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (^{13}C , ^{15}N , ^{33}S , ^{34}S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). *Earth Planet. Sci. Lett.* 282(1), 79-90.
- Thomassot, E., O'Neil, J., Francis, D., Cartigny, P., Wing, B. A., 2015. Atmospheric record in the Hadean Eon from multiple sulfur isotope measurements in Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Quebec). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112(3), 707-712.
- Tossell, J. A., 2012. Calculation of the properties of the S_3^- radical anion and its complexes with Cu^+ in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 95, 79-92.
- Tornos, F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.* 28(3), 259-307.
- Tostevin, R., Turchyn, A. V., Farquhar, J., Johnston, D. T., Eldridge, D. L., Bishop, J. K., McIlvin, M., 2014. Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 396, 14-21.
- Truche, L., Bazarkina, E.F., Barré, G., Thomassot, E., Berger, G., Dubessy, J., Robert, P., 2014. The role of S_3^- ion in thermochemical sulphate reduction: Geological and geochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 396, 190-200.
- Truche, L., Bazarkina, E. F., Berger, G., Caumon, M. C., Bessaque, G., Dubessy, J., 2016. Direct measurement of CO_2 solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in-situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280° C and 150bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 177, 238-253.
- Truche, L., Berger, G., Destrigneville, C., Pages, A., Guillaume, D., Giffaut, E., Jacquot, E., 2009. Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: implication for the nuclear waste storage. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4824-4835.

U

- Utrilla, R., Pierre, C., Orti, F., Pueyo, J. J., 1992. Oxygen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chem. Geol.* 102(1-4), 229-244.

Uyama, F., Chiba, H., Kusakabe, M., Sakai, H., 1985. Sulfur isotope exchange reactions in the aqueous system: thiosulfate-sulfide-sulfate at hydrothermal temperature. *Geochem. J.* 19, 301-315.

V

Vanko, D.A., Bach, W., 2005. Heating and freezing experiments on aqueous fluid inclusions in anhydrite: recognition and effects of stretching and the low-temperature formation of gypsum. *Chem. Geol.* 223, 35-45.

Vearncombe, J. R., 1982. The tectonic significance of Triassic dolomite and carnageule in the Gran Paradiso region, Western Alps. *Geol. Mag.* 119(3), 301-308.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* 161(1), 59-88.

Veldeman, E., Van't dac, L., Gijbels, R., Pentcheva, E., 1991. Sulfur species and associated trace elements in south-west Bulgarian thermal waters. *Appl. Geochem.* 6, 49-62.

W

Walters, C. C., Qian, K., Wu, C., Mennito, A. S., Wei, Z., 2011. Proto-solid bitumen in petroleum altered by thermochemical sulfate reduction. *Org. Geochem.* 42(9), 999-1006.

Walters, C.C., Wang, F.C., Qian, K., Wu, C., Mennito, A.S., Wei, Z., 2015. Petroleum alteration by thermochemical sulfate reduction – A comprehensive molecular study of aromatic hydrocarbons and polar compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 153, 37-71.

Wang, C.H., Wright, R.B., 1973. Effect of density on the Raman scattering of molecular fluids. I. A detailed study of the scattering polarization, intensity, frequency shift, and spectral shape in gaseous N_2 . *J. Chem. Phys.* 59, 1706-1712.

Warren, J. K., 2006. *Evaporites: sediments, resources and hydrocarbons*. Springer Science & Business Media.

Warren, J. K., 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Sci. Rev.* 98(3), 217-268.

Watanabe, Y., Farquhar, J., Ohmoto, H., 2009. Anomalous fractionations of sulfur isotopes during thermochemical sulfate reduction. *Science* 324, 370-373.

- Webster, J.G., 1987. Thiosulfate in surficial geothermal waters, North Island, New Zealand. *Appl. Geochem.* 2, 579–584.
- Wei, Z., Walters, C. C., Moldowan, J. M., Mankiewicz, P. J., Pottorf, R. J., Xiao, Y., Maze, W., Nguyen, P.T.H., Madincea, M.E., Phan, N.T., Peters, K. E., 2012. Thiadiamondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction. *Org. Geochem.* 44, 53-70.
- Werne, J. P., Hollander, D. J., Lyons, T. W., Damsté, J. S. S., 2004. Organic sulfur biogeochemistry: recent advances and future research directions. *Geol. S. Am. S.* 379, 135-150.
- Williamson, M.A., Rimstidt, J.D., 1992. Correlation between structure and thermodynamic properties of aqueous sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3867-3880.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* 133, 157-171.
- Worden, R. H., Smalley, P. C., Cross, M. M., 2000. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi. *J. Sediment. Res.* 70(5).
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Fallick, A.E., 1997. Sulfur cycle in buried evaporites. *Geology*, 25, 643-646.
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Barclay, S.A., 2003. H₂S and diagenetic pyrite in North Sea sandstones: due to TSR or organic sulphur compound cracking?. *J. Geochem. Explor.* 78-79, 487-491.
- Worden, R. H., Smalley, P. C., Oxtoby, N. H., 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 C. *AAPG Bulletin* 79(6), 854-863.

X

- Xu, Y., Schoonen, M.A.A., Nordstrom, D.K., Cunningham, K.M., Ball, J.W., 1998. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park, Wyoming, USA: I. Origin of thiosulfate in selected hot spring waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3729–3743.

Y

- Yamato, P., Agard, P., Burov, E., Le Pourhiet, L., Jolivet, L., Tiberi, C., 2007. Burial and exhumation in a subduction wedge: Mutual constraints from thermomechanical modeling

- and natural P-T-t data (Schistes Lustrés, western Alps). *J. Geophys. Res. B: Solid Earth* 112(B7), 1-28.
- Yang, C., Hutcheon, I., Krouse, H. R., 2001. Fluid inclusion and stable isotopic studies of thermochemical sulphate reduction from Burnt Timber and Crossfield East gas fields in Alberta, Canada. *Bull. Can. Petrol. Geol.* 49(1), 149-164.
- Yao, W., Millero, F. J., 1996. Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe (III) oxides in seawater. *Mar. Chem.* 52(1), 1-16.
- Yardley, B. W., 2005. 100th Anniversary Special Paper: metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Econ. Geol.* 100(4), 613-632.
- Young, E. D., Galy, A., Nagahara, H., 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66(6), 1095-1104.
- Young, S. A., Loukola-Ruskeeniemi, K., Pratt, L. M., 2013. Reactions of hydrothermal solutions with organic matter in Paleoproterozoic black shales at Talvivaara, Finland: Evidence from multiple sulfur isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 367, 1-14.
- Yuan, S., Chou, I-M., Burruss, R.C., Wang, X., Li, J., 2013. Disproportionation and thermochemical sulfate reduction reactions in S-H₂O-CH₄ and S-D₂O-CH₄ systems from 200 to 340°C at elevated pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 118, 263-275.

Z

- Zannikos, F., Lois, E., Stournas, S., 1995. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Process. Technol.* 42(1), 35-45.
- Zhang, T., Amrani, A., Ellis, G.S., Ma, Q., Tang, Y., 2008. Experimental investigation on thermochemical sulphate reduction by H₂S initiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3518-3530.
- Zhang, T., Ellis, G. S., Wang, K. S., Walters, C. C., Kelemen, S. R., Gillaizeau, B., Tang, Y., 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Org. Geochem.* 38(6), 897-910.
- Zheng, Y. F., 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochem. J.* 33(2), 109-126.

Zuppi, G. M., Novel, J. P., Dray, M., Darmendrail, X., Fudral, S., Jusserand, C., Nicoud, G.,
2004. Eaux fortement minéralisées et circulations profondes dans le socle. Exemple des
Alpes franco-italiennes. C. R. Geoscience 336(15), 1371-1378.

Liste des figures

Introduction

- Figure 1 :** Spéciation du soufre en fonction de la température et du pH (modifié d'après Ohmoto and Lasaga, 1982). 14
- Figure 2 :** Représentation des espèces inorganiques du soufre connues en phase aqueuse et en solvants non-aqueux (d'après Pokrovski and Dubessy, 2015). 15
- Figure 3 :** Schéma représentant les différents contextes géologiques où la TSR est observée et soupçonnée. 17

Chapitre 1

- Figure 4:** (A) Simplified geological map of the studied area (Western French Alps; modified from Debelmas, 1980) with the corresponding sampling outcrops locations: Né. = Névache – tG. = Bramans – Amb. = Ambin stream – So. = Sollières l'Envers – MC. = Mont-Cenis Lake – Ti. = Tignes. (B) Synthetic cross-section of the studied area in an East-West direction. 30
- Figure 5:** Photographs of typical structures observed in the “Nappe des Gypses” formation at the outcrop scale. (A) Typical anhydrite facies with the gray dolomitic “boudins” observed at Bramans outcrops. (B) Mix of D1 folding and D2 thrusting often observed in Sollières l'Envers sampling area. (C) Anhydrite and micaschists alternation showing typical D1 deformation tilted during D2 event observed in the Ambin stream. The carbonates-quartz-sulfides veins (from centimetric to metric scale) are observed in the micaschists layers and were exploited for pyrite as it revealed by the mining holes visible at the bottom of the outcrops. (D and E) Representatives D1 tension gashes (D) and folding (E) marked by elemental sulfur precipitation as observed in Sollières l'Envers outcrops. 39
- Figure 6:** Photographs of typical paragenesis observed in the “Nappe des Gypses” formation. (A and B) Typical stromatolitic dolomite structures as observed in some dolomite “boudins”. (C and D) Classically observed quartz and fluorite minerals incorporated in the anhydrite facies. (E) White dolomite and elemental sulfur vein in gray dolomite “boudins”. (F) Pyrite associated to white dolomite incorporated in anhydrite. (G) Albites crystals in gray dolomite “boudins”. (H) White dolomite, quartz and pyrite classical association observed in carbonates-quartz-sulfides veins in micaschists layers. Anh = anhydrite; Qz = quartz; S = native sulfur; Fl = fluorite; G-Dol = gray dolomite; W-Dol = white dolomite; Py = pyrite; Ab = albite. 40
- Figure 7:** (A) Si vs Interlayer cation diagram for analyzed phengites. (B) K-white mica chemistry reported in muscovite, celadonite, pyrophyllite triplot diagram. (C) Histograms compilation of pressures from Ambin stream, Bramans and Mont-Cenis lake outcrops determined by the phengite geobarometer described by Dubacq et al. (2010) based on EMP analysis. All compositional data are in per formula unit (p.f.u.) with structural formula calculated on the basis of 11 oxygens. 42
- Figure 8:** Histograms of (A) homogenization temperatures (Th) and (B) salinities obtained by microthermometry on quartz-hosted fluid inclusions from the “Nappe des Gypses” formation. 46
- Figure 9:** Sulfates, sulfides and elemental sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}\text{S}$) for each studied site. Gray shade shows the typical $\delta^{34}\text{S}$ values of the Carnian (Claypool et al., 1980). Errors are comprised in the size of symbols. 49
- Figure 10:** A $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ diagram showing the isotopic compositions of the different types of dolomite found in the Carnian evaporites. The two boxes of the typical marine limestone (Bowman, 1998) and the Carnian carbonate compositions (Veizer et al., 1999) are showed. 50

Figure 11: GC FID chromatograms for the products obtained by pyrolysis on dolomite sample (A) and by thermodesorption on anhydrite sample (B).....52

Figure 12: Simplified geological maps (A) and cross-section (B) of the studied area showing the maximum and minimum temperatures determined by the different geothermometer in this study. .47

Figure 13: Plots of $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\Delta^{33}\text{S}$ for sulfates, sulfides and elemental sulfur from each studied site. Outcrops are plotted from South to North: (A) Névache, (B) Bramans, (C) Ambin stream, (D) Sollières l’Envers, (E) Mont-Cenis Lake and (F) Tignes. In each site the mass fractionation exponent at equilibrium (near 0.515) between sulfates and elemental sulfur ($^{33}\theta_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$) and between sulfates and sulfides ($^{33}\theta_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$) are calculated (show in the insert boxes). When $^{33}\theta$ exponent show that the minerals are in equilibrium, temperature based on $\Delta^{34}\text{S}$ and fractionation equations from Ohmoto and Lasaga (1982) and Sakai (1968) is determined for $\text{SO}_4\text{-S}_8$ (green arrow) and $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ (red arrow) equilibriums. Grey shaded area in each site represents the calculated mixing zone between sulfates and elemental sulfur. In (A) and (B) dashed line shows the mixing line between sulfates and a theoretical pool of reduce sulfide (probably organic H_2S produced during thermal cracking). Errors bars represent 1σ for dual-inlet mass-spectrometry measurements. Errors for $\delta^{34}\text{S}$ are comprised within the size of the symbols.....69

Figure 14: Schematic representation of the metamorphic steps associated to the paragenesis and geochemical evolution during time. (A) Burial history of the early D1 event inducing deformation and beginning of carbonates dissolution, hydrocarbons (HC) liberation and TSR beginning. (B) Metamorphic peak at the end of D1 event. It induces base metals (mostly Fe) liberation from micaschists layers and carbonates dissolution and reprecipitation by pressure solution creep. TSR reaches its maximum rate. (C) The D2 event marks the beginning of the exhumation and induces deformation and thrusting coupled to pressure and temperature decrease. TSR still occurs as well as sulfides and white dolomite continuously precipitate. (D) The D3 event marks the end of the exhumation associated to eastward tilting. With the sudden drop of temperature below 200°C , TSR stops, the last white dolomites precipitate and all the elemental sulfur crystallize.....72

Chapitre 1A. Supplementary material

Figure A1: Authigenic albites incorporated in gray dolomite associated to micaschists layers. Pyrite crystals are also observed in association to the micaschists. Anh = anhydrite; Py = pyrite; Ab = albite; G-Dol = gray dolomite.....83

Chapitre 2

Figure 15: Simplified geological map of the Arc Valley (France) with the sampling locations (modified from Debelmas et al., 1989b).....92

Figure 16: (a) Typical outcrops of the sampled Carnian evaporite from the Arc Valley (France) showing schistosity in the anhydrite and up to 2 m in diameter dolomitic “boudins”. (b) Uncolored to purple fluorite crystals in association with native sulfur disseminated in anhydrite or located in fractures affecting the cryptocrystalline dolomite. (c) Native sulfur occurrence in association with anhydrite and dolomite. (d) Pyrite associated to anhydrite and crystalline white dolomite. Abbreviations: CcD = cryptocrystalline dolomite; Anh = anhydrite; S = elemental sulfur; Fl = fluorite; WD = white dolomite; Py = pyrite.....92

Figure 17: Microthermometry results of fluid inclusions from the Arc Valley (France). (a) Histogram of homogenization temperatures (Th). (b) Histogram of last ice melting temperatures (Tm ice).95

- Figure 18:** Raman calibration coefficients (k_i) for the 514 nm laser excitation for sulfur species as function of temperature ($^{\circ}\text{C}$). (a) Calibration coefficients for the major sulfur species as deduced from standard solutions. Note the slight effect of salinity on the calibration coefficients of SO_4^{2-} . (b) Calibration coefficients for S_3^- ($k_{\text{S}_3^-}$) deduced and used in this study and $k_{\text{S}_3^-}$ from Pokrovski and Dubessy (2015). Calculations are done according to equation 3 assuming the same temperature dependence as for H_2S 98
- Figure 19:** Raman spectra of the several phases in the fluid inclusions at room temperature. (a) Typical Raman spectrum of the vapor phase of fluid inclusions hosted in fluorite. CO_2 and H_2S are the main component of the gas phase. Raman spectra were acquired using the 514 nm (green) Ar^+ laser excitation. N_2 , CH_4 and H_2 are also present. The broad, but weakly intense, O-H stretching band of liquid water between $2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ is also visible on this Raman spectrum, because the gas bubble moves slightly during the measurements, and the liquid phase may be impacted by the laser beam. (b) Zoom on the $2280\text{-}2380\text{ cm}^{-1}$ region and comparison with a Raman spectrum of air (green curve). The splitting of the N_2 band (red curve) demonstrates the presence of N_2 under pressure in the gas phase of the fluid inclusion (see above). (c) Typical Raman spectra of the aqueous phase of fluid inclusions hosted in quartz and fluorite. Note that the composition of fluid inclusions is similar whatever the host mineral. (d) Our measurement allows resolving the contribution of HS^- and H_2S stretching vibration (2570 and 2582 cm^{-1} , respectively) in the Raman peak located at $2400\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$. (e), (f) and (g) Raman spectra of the solids phases observed in the fluid inclusions hosted in fluorite and comparison with their reference in the RRUFF database (<http://rruff.info/>). Native sulfur spherule is always observed. (e) Anhydrite, (f) calcite and (g) celestine are also observed in few fluid inclusions. 101
- Figure 20:** Raman spectra of the aqueous phase of fluid inclusions hosted in fluorite (a) and quartz (b and c) from the Carnian evaporite (French Alps) recorded at 25 to 300°C . Vertical dashed lines indicate the vibration mode (ν = stretching, δ = bending) and position of major Raman peaks for the respective species in the inclusion. Stars indicate the host mineral peaks. 103
- Figure 21:** Temperature evolution of sulfur speciation in natural fluid inclusions from the Carnian evaporites formation (French Alps). At high temperature, trisulfur radical ion S_3^- (blue circles) and $\text{S}_n^{2-} \pm \text{S}_n^0$ (estimated in grey shaded area) attain significant concentrations. During cooling, their concentrations drop and only sulfates and sulfides are detected at 25°C 106
- Figure 22:** Thermodynamic modeling of sulfur speciation as a function of (a) temperature at $\text{pH} \sim 5$ (buffered by fluid equilibrium with calcite and 10 bar CO_2) and redox controlled by sulfate/sulfide equilibrium; (b) total S content at 200°C , $\text{pH} = 5$ and $f(\text{O}_2)$ buffered by the hematite-magnetite (HM) assemblage; (c) oxygen fugacity at 200°C and $\text{pH} = 5$; (d) pH at 200°C and $f(\text{O}_2)$ of HM. All calculations (lines) are performed for Psat and fluid salinity of 4 m NaCl and 1 m CaCl_2 . Symbols represent S species concentrations measured in the natural fluid inclusions. PPM = Pyrite–Pyrrhotite–Magnetite and HM = Hematite–Magnetite 111
- Figure 23:** Conceptual model of TSR and associated processes in deep sedimentary settings highlighting the role of intermediate valence sulfur species. 114

Chapitre 2B. Supplementary material

- Figure B1:** Typical infrared spectra of the aqueous phase observed in a fluorite-hosted fluid inclusion at room temperature. CO_2 and H_2S bands are clearly visible at 2343 and 1356 cm^{-1} respectively. In addition, two small bands belonging to a CH_2 functional group are also visible at 2849 and 2920 cm^{-1} . They probably indicate the presence of a dissolved organic component. 117

- Figure B2:** The effect of the laser wavelength on Raman spectra of the aqueous phase of a fluid inclusion hosted in fluorite. Spectra were acquired with the blue (488 nm) and green (514 nm) laser at 300°C with identical focusing and acquisition parameters and were normalized to the water stretching band to facilitate comparison..... 124
- Figure B3:** Raman spectra of the aqueous liquid phase of a fluid inclusion hosted in quartz obtained during heating-cooling cycles. The resonant spectrum of S_3^- is clearly visible at 300°C, the intensity of the Raman bands decreases at 200°C upon cooling. On heating again, the Raman spectra recorded at 300°C is identical to the first one recorded 20 minutes before cooling. The insert shows the normalized Raman peak areas of S_3^- at 200 and 300°C during heating-cooling cycles. The area is similar at the same temperature before and after heating and cooling. Thus, the steady state for S_3^- is likely to be obtained after 10 minutes at 300°C. 124
- Figure B4:** Calibration coefficients for gaseous H_2S from pure H_2S liquid/vapor capillary as a function of temperature (°C). The acquisition parameters are identical to those used for the thioacetamid standard solutions. 126
- Figure B5:** Raman calibration coefficients for $S_n^{2-} \pm S_n^0$ ($k_{S_n^{2-}}$) for the 514 nm laser excitation estimated by application of i) the calibration coefficient of a non-resonant species (by extrapolation of the k_{H_2S} and the k_{SO_4}), and ii) by the calibration coefficient based on a resonant species ($k_{S_3^-}$).. 127
- Figure B6:** Linear correction used in this study: (a) correlation of the standard heat capacities ($C_{p(298)}^0$) and entropies (S_{298}^0) of aqueous S_n^{2-} species; (b) correlation of the standard partial molal volumes (V_{298}^0) and entropies (S_{298}^0) of aqueous S_n^{2-} species. The values of S_{298}^0 of S_n^{2-} species ($n = 2 - 8$) used in this study are from Kamyshny et al. (2007), the equations are from Shock and Helgeson (1988). 134
- Figure B7:** Thermodynamic modeling of the S_n^{2-} , S_8^0 and S_3^- as a function of temperature in the similar conditions than Fig. 22a in the main text. These conditions are representatives to a typical fluid inclusion investigated in this study..... 135
- Figure B8:** Predominance diagrams of aqueous sulfates, sulfides and carbonates as a function of pH at 25 and 200°C and 5M NaCl. The grey shaded zone underlines the pH range that satisfies to the speciation of carbonate, sulfate and sulfide observed in our fluid inclusions (Table B1). 136

Chapitre 2C. Perspectives

- Figure C1:** Spectres Raman de la phase aqueuse présente dans les inclusions fluides de trois sites géologique différents: (1) "Nappe des Gypses" (Alpes occidentales, France), (2) dôme salifère de Nodvik-Taimyr (Russie) et (3) gisement de type MVT du bassin de Sabinas (Mexique). Les spectres sont obtenus entre 200 et 300°C. Dans les trois cas, les inclusions fluides sont encaissées dans de la fluorite, les étoiles représentant les pics de celle-ci. 138

Chapitre 3

- Figure 24 :** Photo du réacteur Parr en titane et des systèmes de prélèvements et injections de fluide couplé à un spectromètre Raman. La barre rouge correspond au bord de la hotte sous laquelle se trouve l'autoclave. 145
- Figure 25 :** Schéma représentant les méthodes de prélèvement des expériences en autoclave couplé à un spectromètre Raman via une fibre optique et une cellule saphir. Le gaz est prélevé et analysé par titration à l'iode tandis que la phase aqueuse est récupérée dans de l'acétate de zinc permettant de précipiter les sulfures dissous et de récupérer en une seconde étape les sulfates..... 145
- Figure 26 :** Schéma récapitulatif de la ligne d'extraction du soufre. 149

- Figure 27** : Evolution au cours du temps de la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) permettant la précipitation de l' H_2S produit par extraction par attaque acide sous forme de sulfure d'argent (Ag_2S). La solution devient de plus en plus marron au fur et à mesure de l'apport d' H_2S couplé à la précipitation de l' Ag_2S au fond du tube. L'ensemble de l' H_2S a réagi lorsque la solution s'éclaircit de nouveau, indiquant la fin de réaction, le plus souvent après plus d'une heure..... 150
- Figure 28** : Schéma récapitulatif de la ligne de fluorination du soufre permettant la séparation du SF_6 d'un échantillon permettant son analyse multi-isotopique. 150
- Figure 29**: Capillaire de silice présentant une phase gazeuse (au centre) avec une phase aqueuse à chaque extrémité (d'après Caumon et al., 2013). 152
- Figure 30** : Capillaire présentant les trois phases présentent dans le capillaire une fois scellé. 153
- Figure 31** : Comparaison des spectres Raman de la phase aqueuse et hydrocarbonée à 200°C (chauffé sur la platine) obtenus avec l'utilisation du laser vert (514 nm) et du laser rouge (785 nm). La phase aqueuse présente une forte fluorescence à 514 nm comparé au 785 nm. L'intensité du signal des espèces aqueuses est toutefois bien moins importante avec le laser rouge que le vert. Inversement, l'intensité est plus importante pour les espèces hydrocarbonées avec le laser rouge qu'avec le laser vert. Les étoiles représentent les pics de la silice du capillaire. 155
- Figure 32** : Evolution au cours du temps (jusqu'à 366 h) de réaction des spectres Raman de la phase aqueuse collectés dans l'expérience TSR 1 ($0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ g S}^0$) à 250°C . Les étoiles indiquent les pics du saphir de la sonde optique. 157
- Figure 33** : Evolution des espèces en solution de l'expérience TSR 1 : $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ g S}^0$ à 250°C avec un ajout de 52 mL d'acide acétique à 3 M après 108 h de chauffe. (A) Estimation du volume de liquide présent dans le réacteur au cours du temps. (B) Evolution de la concentration relative des espèces présentent dans l'autoclave basé sur le rapport des aires de chaque espèce par rapport à l'aire l'eau de leur spectre Raman respectif. (C) Concentration d' H_2S dissous en fonction du temps analysé par titrage iodométrique. (D) Concentration des sulfates dissous en fonction du temps analysé par chromatographie ionique. 158
- Figure 34** : Evolution au cours du temps (jusqu'à 537 h) de réaction des spectres Raman de la phase aqueuse collectés dans l'expérience TSR 2 ($0.1 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3 \text{ bars H}_2\text{S}$) à 250°C puis 270°C . Les étoiles indiquent les pics du saphir de la sonde optique. 159
- Figure 35** : Evolution de la concentration des espèces en solution en fonction du temps lors de l'expérience TSR 2 : $0.1 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3 \text{ bars d'H}_2\text{S}$ à 250°C pendant 385 h puis à 270°C pendant 152 h avec un ajout de 10 bars de CH_4 après 45 h de chauffe. (A) Estimation du la baisse du volume de solution présent dans le réacteur au cours du temps, suite aux différents prélèvements. (B) Evolution de la concentration relative des espèces présentent dans l'autoclave basée sur le rapport des aires des pics Raman de chaque espèce sur l'aire de la bande de l'eau à 3500 cm^{-1} (attention aux ruptures de l'échelle de temps entre 66 et 339 h et entre 537 et 607 h de chauffe). (C) Concentration d' H_2S dissous en fonction du temps analysé par titrage iodométrique. (D) Concentration des sulfates dissous en fonction du temps analysé par chromatographie ionique. 160
- Figure 36** : Evolution de la composition isotopique du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) en fonction du temps de réaction des sulfates et des sulfures en solution récupérés par précipitation (BaSO_4 et ZnS respectivement) lors des différents prélèvements réalisés au cours de l'expérience TSR 1 (A) TSR 2 (B). Représentation de la composition en $\Delta^{33}\text{S}$ en fonction de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates et sulfures en solution

- prélevés au cours des expériences TSR 1 (C) et TSR 2 (D). L'erreur sur les valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ est comprise dans la taille des symboles. 161
- Figure 37 :** (A) Photos de l'évolution de l'état physique du soufre élémentaire en fonction de l'augmentation de la température. (B) Spectres Raman obtenu avec le laser rouge (785 nm) de la phase hydrocarbonée d'un capillaire contenant du S_8 et de l'octane. Il est à noter l'augmentation de l'intensité des pics correspondant au soufre élémentaire avec l'augmentation de la température. (C) Evolution de l'aire des pics de soufre élémentaire présent en phase hydrocarbonée normalisés au pic de l'octane à 966 cm^{-1} . Il est à noter la forte baisse de concentration en soufre élémentaire à 25°C après une chauffe à 200°C dans le système S_8 + octane + eau. Cette diminution correspond à la dissociation du soufre élémentaire dans la phase aqueuse et probablement aussi à la réduction des sulfates (provenant de la dissociation du S^0) par TSR. 164
- Figure 38 :** Sélection de photos représentatives des différentes variations de phase observées dans les différents capillaires de TSR. (A) photo de trois phases (aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse) d'un capillaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M + octane à 200°C . Le changement de couleur de la phase aqueuse d'incolore en marron-jaune est notable. (B) Phase aqueuse de couleur bleue induite par la présence d'une forte concentration en S_3^- et la phase hydrocarbonée incolore d'un capillaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane à 200°C . (C) Phase aqueuse contenant des gouttes de phase hydrocarbonée présentant des solides. Aq = phase aqueuse ; HC = phase hydrocarbonée ; Gas = phase gazeuse. 166
- Figure 39 :** Spectres Raman obtenus avec le laser rouge (785 nm) pour les phases aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse dans les capillaires des systèmes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + octane (A) et S_8 + Na_2SO_4 + octane (B). Dans les deux cas les spectres Raman correspondent à des solutions chauffées à 200°C pendant 648 h. Les étoiles montrent les pics induits par la silice du capillaire. Aq = phase aqueuse ; HC = phase hydrocarbonée ; Gas = phase gazeuse. 168
- Figure 40:** Comparaison des spectres infrarouge de la phase hydrocarbonée de capillaires de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M + octane de 50 et 100 μm de diamètre interne. Le capillaire de 100 μm présente les bandes principales de l'octane saturées mais cela permet d'avoir une intensité plus importante des espèces en solution (comme ici le CO_2). 169
- Figure 41 :** Spectres infrarouge des phases aqueuse, hydrocarbonée et gazeuse de capillaires typique des systèmes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.2 M + octane (A) et Na_2SO_4 1 M + S_8 + octane (B) chacun après 408 h de chauffe à 200°C . Ces capillaires ont des diamètres internes de 100 μm , impliquant la saturation des pics principaux de l'octane. 170
- Figure 42:** Comparaison des spectres Raman obtenu avec le laser vert (514 nm) de la phase gazeuse après une chauffe à 300°C (1 heure sur la platine) entre un capillaire du système S_8 + octane + eau et un capillaire octane + eau. En présence de soufre élémentaire de nombreux composés organiques (méthane, acétylène, éthylène, éthane, propane, propène) ainsi que du CO_2 , de l' H_2S et de l' H_2 ont été produit. Alors que dans le second cas aucun composé n'est observé, montrant qu'aucun craquage thermique n'a lieu lors de la chauffe de l'octane en présence d'une phase aqueuse. 179
- Figure 43 :** Evolution de l'aire normalisée à la bande d'octane à 966 cm^{-1} des pics Raman de l' H_2S et du CO_2 dissous dans l'octane à 200°C dans les différents systèmes analysés en fonction du temps de chauffe. 180
- Figure 44 :** Evolution des constantes de vitesse de production d' H_2S basées sur l'aire des pics d' H_2S solubilisé dans la phase hydrocarbonée des différents systèmes analysés. 181
- Figure 45 :** Représentation du temps de demi-vie de l' H_2S ($\text{Log } t_{1/2}$ avec t en heures) en fonction de l'inverse de la température de réaction ($10^3/T$ avec T en Kelvin) des expériences de TSR en

présence d'octane. Ces données sont comparées aux données de la littérature sur des expériences de TSR utilisant différents agents réducteurs (le méthane, l'acide acétique, l'hydrogène ou le toluène). Un changement du taux de réaction vers des valeurs plus élevées est observé lorsque la teneur totale en soufre (sulfate et sulfure) augmente. Toutes ces caractéristiques sont cohérentes avec le chemin réactionnel intégrant S3- proposé Truche et al. (2014)..... 183

Conclusions et perspectives

Figure 46 : Schéma conceptuel de la TSR et des processus associés dans un contexte de formations d'émeraude ou de rubis associées à des black shales et des carbonates205

Liste des tables

Chapitre 1

Table 1: Typical EMP chemical compositions of phengites from micaschists layers used for pressure calculations.....	43
Table 2: Representative results of LA-ICPMS analysis on fluid inclusions hosted in quartz from the “Nappe des Gypses” formation and the Triassic quartzite stratigraphically under the “Nappe des Gypses”. Units are in ppm.	47
Table 3: Maximum temperatures obtained by the geothermometer described by Beyssac et al. (2002) on carbonaceous material from black shales layers incorporated in the “Nappe des Gypses” formation.	47
Table 4: Temperatures determined by i) fluid inclusions homogenization temperatures (T_h), ii) ^{34}S fractionation between sulfates-sulfides ($T^\circ\text{C } \Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$), iii) ^{34}S fractionation between sulfates-elemental sulfur ($T^\circ\text{C } \Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-S}_8}$), iv) oxygen isotope fractionation between gray and white dolomite ($T^\circ\text{C } \Delta^{18}\text{O}$) and v) by graphite geothermometer from Beyssac et al. (2002).....	54

Chapitre 1A. Supplementary material

Table A1: Microthermometric and Raman spectroscopic results on 56 fluid inclusions from the “Nappe des Gypses” formation. Nd = not determined; T_h = Homogenization temperature; T_e = eutectic temperature; $T_{m_{\text{ice}}}$ = ice melting temperature.....	75
Table A2: Multiple sulfur isotopes compositions (in ‰) on sulfur-bearing minerals from each studied site.....	80
Table A3: Carbon and oxygen isotopic compositions of dolomites samples from each studied site.....	81

Chapitre 2

Table 5: Sulfur species concentrations (mol/kgH ₂ O) measured in natural fluid inclusions representative for TSR processes in the Arc Valley (French Alps)	107
--	-----

Chapitre 2B. Supplementary material

Table B1: Results of microthermometry and Raman spectroscopy analysis of 65 fluid inclusions from the Carnian evaporites formation in the Arc Valley (French Alps). nd = not determined; nh = not heated.	118
Table B2: Results of microthermometry and Raman spectroscopy analysis of 7 fluid inclusions from the white quartzite from the lower Trias stratigraphically below the carnian evaporites formation in the Arc Valley (French Alps). nd = not determined; nh = not heated.....	123
Table B3: Calibration coefficients for SO_4^{2-} as a function of temperature. Sulfates concentrations, fluid density, and integrated intensity of the sulfate Raman peaks, are also provided. $A_{\text{SO}_4 \text{ norm}}$ = water-normalized area of sulfates; $k_{\text{SO}_4^{2-}}$ = calibration coefficient for sulfates.....	128
Table B4: Calibration coefficients for $\text{H}_2\text{S}(\text{gas})$ as a function of temperature. The $\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$ density (g/mL) corresponding to pure H_2S liquid/vapor equilibrium and the absolute $\text{H}_2\text{S}(\text{gas})$ Raman peak area are given at T. Absolute $A_{\text{H}_2\text{S}}$ = absolute area of $\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$; $k_{\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}}$ = calibration coefficient for H_2S gas.....	129
Table B5: $\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$ density (g/mL) in the thioacetamid capillaries as determined from: i) the $k_{\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}}$ given in Table B4, and ii) the respective absolute area of H_2S gas Raman peak. Dissolved H_2S is determined by mass balance and volumetric estimation. Absolute $A_{\text{H}_2\text{S}}$ stands for the absolute integrated area of H_2S gas Raman peak; $A_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \text{ norm}}$ stand for the integrated area of aqueous H_2S	

normalized to the water stretching band; $k_{H_2S_{aq}}$ stand for calibration coefficient of dissolved H_2S .
 130

Table B6: Raman calibration coefficients used in this study 130

Table B7: Calibration coefficients for S_3^- as a function of temperature calculated from Equation 3 in
 main text with data from this study and from Pokrovski and Dubessy (2015)..... 131

Table B8: Analytic coefficients used in Equation S7 to calculate the $\log_{10} K$ value of S_3^- , S_n^{2-} and S_8^0
 as a function of temperature (in Kelvin) over the 25-300°C temperature range 13

Table B9: Standard thermodynamic properties at 25°C and 1 bar and parameters of the HKF equation
 of state for S_3^- and S_n^{2-} species used in this study. 134

Table B10: Mean concentrations (mol/kg_{H₂O}) of each sulfur species measured in the natural fluid
 inclusions and calculated with Phreeqc software. 135

Chapitre 3

Table 6 : Liste des expériences octane ± H₂O ± soufre élémentaire ± thiosulfate ± sulfate réalisées en
 capillaire de silice. 153

Table 7: Résultats des analyses multi-isotopiques du soufre (en ‰) obtenus sur les sulfates (précipité
 en BaSO₄) et les sulfures (précipité en ZnS) récupérés lors des différents prélèvements réalisés au
 cours des expériences TSR 1 et TSR 2. 162

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement du soufre dans des fluides hydrothermaux soumis à un métamorphisme de bas grade. Elle est séparée en trois études interconnectées couplant étude naturelle et expérimentale : i) une étude du cycle du soufre dans les évaporites carniennes de la "Nappe des Gypses" des Alpes françaises comme cas d'étude naturelle a été réalisée, ii) une étude de la spéciation du soufre dans les inclusions fluides associées à ces évaporites triasiques, et iii) une étude expérimentale du rôle de la spéciation du soufre sur le mécanisme de la Thermo-Réduction des Sulfates (TSR) et l'altération des hydrocarbures associée. La première étude repose sur le couplage d'une approche pétrographique classique et d'une étude détaillée des inclusions fluides, des isotopes stable ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$) et de la matière organique dans la "Nappe des Gypses". Ces études couplées ont permis d'identifier le processus de TSR comme la réaction contrôlant le comportement du soufre dans cette formation en système fermé. La seconde étude repose sur une nouvelle approche analytique couplant spectroscopie Raman *in-situ* et platine microthermométrie permettant de réchauffer jusqu'à 300°C les échantillons (naturel et synthétique). Ainsi, à température >100°C la présence de l'ion radicalaire S_3^- et d'autres espèces polymériques du soufre (S_n^x) a été mise en évidence dans la "Nappe des Gypses". Cette étude confirme le rôle indispensable à la TSR de l'ion S_3^- et des S_n^x dans les fluides naturels. Cette étude naturelle a été complétée par une étude expérimentale préliminaire qui a permis de mettre en place de nouveaux protocoles expérimentaux en autoclave et en capillaires de silice couplés à des analyses spectroscopiques et isotopiques. Ceci afin de mieux comprendre le rôle de la spéciation du soufre dans les interactions entre une phase aqueuse et un fluide hydrocarboné lors de la TSR. Cette thèse conduit à une meilleure compréhension du rôle de la spéciation du soufre et son lien avec des composés organiques lors de la TSR en condition métamorphique de bas grade. Cela ouvre de nouvelles perspectives de compréhension des formations géologiques basées sur le couplage d'études géologiques classiques et d'études géochimiques plus fines.

Abstract

The aim of this thesis is to study the sulfur behavior in hydrothermal fluids subjected to low grade metamorphism. It is separated into three interconnected studies linking natural and experimental study: i) a study of the sulfur cycle in the Carnian evaporites of the "Nappe des Gypses" from the French Alps as a natural case study is performed, ii) a study of the sulfur speciation in fluid inclusions associated to these Triassic evaporites, and iii) an experimental study of the role of sulfur speciation on the Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) mechanisms and the associated hydrocarbons alteration. The first study is based on the coupling of a classical petrographic approach associated to a detailed study of fluid inclusions, stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and organic matter in the "Nappe des Gypses". The coupling study allows to identify the TSR process as the reaction controlling the behavior of sulfur in this formation in a closed system. The second study is based on a new analytical approach coupling *in-situ* Raman spectroscopy and microthermometric stage. This technique allows to heat up to 300°C samples (natural and synthetic). Thus, at temperature >100°C, the presence of the radical ion S_3^- and other polymeric sulfur species (S_n^x) is demonstrated in the "Nappe des Gypses". This study confirms the essential role in the TSR process of S_3^- and S_n^x species in natural fluids. This study natural was completed by a preliminary experimental study allowed to set up new experimental protocols in autoclave and fused silica capillaries coupled to spectroscopic and isotopic analyses. This to better understood the role of sulfur speciation in the interactions between an aqueous phase and a hydrocarbons fluid during the TSR. This thesis leads to a better understanding of the role of sulfur speciation and its link with organic compounds during TSR under low grade metamorphic conditions. This opens new perspectives to understand geological formations based on coupling of classical geological studies and finer geochemical studies.