

Table des matières

Remerciements	7
I. Introduction générale	21
II. Etat de l'Art	27
II. 1. Les sulfures de fer dans la zone critique	27
II. 2. La pyrite	30
II. 3. Pyrite et éléments traces dans les sédiments, environnement et paléo- environnements	33
II. 4. L'influence des éléments traces sur la formation de la pyrite	39
II. 5. Les mécanismes de formation de la pyrite.....	42
II. 6. Objectifs de la thèse et approche adoptée	48
III. Matériels et méthodes.....	53
III. 1. Synthèse de pyrite en laboratoire	53
III. 1. a) Synthèses de pyrite en présence d'ETM.....	53
III. 1. b) Prélèvements d'échantillons solides et liquides durant les expériences.....	55
III. 2. Prélèvements sur le terrain et traitement des échantillons en laboratoire	56
III. 2. a) Le lac de Tignes.....	56
III. 2. b) Prélèvement de sédiments et post-traitement des échantillons.....	61
III. 2. c) Echantillonnage des carottes en conditions anoxiques.....	63
III. 3. Analyses minéralogiques et cristallographiques des échantillons	65
III. 3. a) Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre en anoxie	65
III. 3. b) Fluorescence X sur poudres	66
III. 3. c) WAXS-PDF : diffusion des rayons X aux grands angles et analyse structurale par fonction de Distribution de Paires	67
III. 3. d) Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) au seuil <i>K</i> du fer et du soufre	68
III. 3. e) Microscope électronique à Balayage (MEB).....	73
III. 3. f) Microscope Electronique à Transmission (MET).....	74

III. 3. g) Microsonde électronique (Electronic Microprobe Analyzer ou EMPA).....	75
III. 3. h) Dosages du fer et du soufre par spectrophotométrie	76
III. 3. i) Spectrométrie à couplage inductif (ICP-OES et ICP-MS).....	76
IV. Influence des traces d'As ou de Ni sur la cinétique de formation de la pyrite à basse température.....	81
IV. 1. Résumé	81
IV. 2. Abstract	85
IV. 3. Introduction	87
IV. 4. Materials and Methods	90
IV. 4. a) Pyrite syntheses at ambient temperature under anoxic conditions	90
IV. 4. b) X-ray Absorption Spectroscopy at the Fe and S K-edges.....	91
IV. 4. c) EXAFS and XANES data analysis.....	93
IV. 4. d) Powder X-Ray Diffraction (XRD) and Wide Angle X-ray scattering – Pair distribution function (WAXS-PDF) data collection and analysis	94
IV. 4. e) Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDXS).....	95
IV. 5. Results	96
IV. 5. a) Kinetic of pyrite formation in the presence or absence of Ni or As.....	96
IV. 5. b) Evolution of solid-state speciation of sulfur over the course of pyrite synthesis	102
IV. 5. c) Mineralogy of the FeS precursors of pyrite.....	105
IV. 6. Discussion	112
IV. 6. a) Mineralogical precursors of pyrite	112
IV. 6. b) Mechanism of pyrite formation.....	114
IV. 6. c) Influence of Ni and As on pyrite nucleation and growth	116
IV. 6. d) Environmental and geological implications.....	120
IV. 6. e) Impact on paleo-reconstructions of ancient environments.....	121
IV. 7. Conclusions	122
IV. 8. Supplementary Information.....	124

V. Fractionnement solide-liquide de V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se et Mo lors de la pyritisation par la voie des polysulfures : cinétique et mécanismes d'incorporation	135
V. 1. Résumé	135
V. 2. Abstract.....	139
V. 3. Introduction	141
V. 4. Materials and Methods	144
V. 4. a) Pyrite syntheses in the presence of trace elements	144
V. 4. b) Mineralogical and chemical analysis of the solid phases	145
V. 4. c) Chemical analysis of the liquid phases	146
V. 5. Results	147
V. 5. a) Kinetic evolution of the solids mineralogy during the syntheses	147
V. 5. b) Variations of total Fe and pH during the syntheses experiments	149
V. 5. c) Solid/liquid partition of the trace elements.....	150
V. 5. d) Trace elements distribution at the nanoscale.....	152
V. 6. Discussion.....	157
V. 6. a) Role of trace elements on the kinetics of pyrite formation.....	157
V. 6. b) Pyrite formation process and trace elements incorporation mechanisms.....	158
V. 6. c) Extent of trace element incorporation and comparison with natural pyrites.	160
V. 7. Conclusion	164
V. 8. Supplementary Information	165
VI. Etude de la diagenèse des sulfures dans les sédiments du lac de Tignes.....	177
VI. 1. Résumé.....	177
VI. 2. Contexte de l'étude.....	178
VI. 2. a) Présentation du lac de Tignes.....	180
VI. 2. b) Approche.....	181
VI. 2. c) Résultats de l'étude préliminaire.....	182
VI. 2. d) Echantillonnage de la carotte de sédiments TIG19_2.....	189
VI. 2. e) Objectifs de l'étude	192

VI. 3. Résultats	192
VI. 3. a) Analyses chimiques des liquides et solides des sédiments du lac de Tignes ...	192
VI. 3. b) Analyses minéralogiques de la colonne de sédiments TIG19_2.....	196
VI. 3. c) Spéciation du fer et du soufre dans les des sédiments du lac de Tignes.....	201
VI. 3. d) Observations des échantillons de sédiments du lac de Tignes au MEB-EDXS210	
VI. 4. Discussion	223
VI. 4. a) Les processus de pyritisation en milieux naturels	223
VI. 4. b) Stratifications et saisonnalité des dépôts.....	227
VI. 4. c) Morphologie des phases observées dans les échantillons	228
VI. 4. d) Interactions sulfures de fer/ETM dans les lacs	229
VI. 5. Conclusions	231
VII. Conclusions générales	235
VIII. Perspectives	243
Références	249
Annexes	269

Chapitre I : Introduction générale

I. Introduction générale

Depuis la révolution industrielle au 18^{ème} siècle en Angleterre, la demande en matières premières énergétiques, métalliques et minérales s'est fortement accrue, initialement en Europe, puis en Amérique du Nord et aujourd'hui dans le monde entier (Giraud and Olivier, 2015). D'ici 2060, le progrès technologique et la croissance de la population mondiale provoqueront une multiplication de la consommation de matières premières par deux selon les prédictions de l'OCDE (2019). En conséquence de la croissance industrielle, l'activité humaine a introduit de nombreux éléments traces potentiellement dangereux dans l'environnement. Plus spécifiquement, l'extraction et la production mondiale de métaux a potentiellement de nombreux impacts sur l'environnement et les organismes vivants, au travers des contaminations locales ou à plus grande échelle (Foy *et al.*, 1978; Venugopal and Luckey, 1978; Järup, 2003; Babula *et al.*, 2010; Žibret *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Obasi and Akudinobi, 2020; He *et al.*, 2021). En sus de cela, les processus naturels tels que l'activité volcanique et l'érosion/altération de roches minéralisées peuvent également contribuer à des processus de contamination de l'environnement (Steinnes *et al.*, 1997; Gauthier and Le Cloarec, 1998; Döelsch *et al.*, 2006).

Dans ce contexte, les sulfures métalliques peuvent jouer un rôle clé dans le cycle du fer et des éléments traces associés, tels que, par exemple, le nickel ou l'arsenic. C'est le cas par exemple, en Nouvelle-Calédonie, où la pyrite piège temporairement le nickel dans les mangroves (Noël *et al.*, 2015; 2017) ou dans les grands deltas d'Asie du Sud-Est où des études récentes questionnent le rôle de la pyrite comme piège ou source de l'arsenic dans les nappes (Bulut *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2018; Asta *et al.*, 2019). A cet égard, la production naturelle de pyrite (FeS₂) en conditions anoxiques en tant que piège à métaux dans les nappes phréatiques est proposée (Saunders *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2019). En outre, des procédés de bioremédiation des drainages miniers acides, pourraient utiliser le piégeage de l'arsenic dans des minéraux sulfurés (Le Pape *et al.*, 2017a). Cependant, pour aboutir à une utilisation efficace de la pyrite pour piéger des contaminants et pour comprendre son rôle sur le cycle des éléments traces dans les environnements naturels, il est nécessaire de comprendre dans le détail les mécanismes de sa formation et le mode d'incorporation des impuretés comme par exemple, l'arsenic (Le Pape *et al.*, 2017b) ou le nickel (Morin *et al.*, 2017).

Plus généralement, la pyrite est une espèce minérale ubiquiste des milieux réducteurs. Elle est régulièrement observée dans les environnements continentaux et marins (Rickard and

Morse, 2005; Rickard and Luther, 2007). Si ce minéral est considéré comme un bon candidat pour le piégeage d'éléments traces métalliques et métalloïdes (ETM), c'est parce que dans sa composition ont été observés des éléments traces tels que Ni, As, Zn, Pb, Se et Co (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Zhang *et al.*, 2002; Thomas *et al.*, 2011; Large *et al.*, 2012 ; Noël *et al.*; 2015; 2017) en conditions sédimentaires et hydrothermales. Ces éléments en traces peuvent s'adsorber, se substituer aux atomes de Fe ou de S dans la pyrite (Deditius *et al.*, 2008; Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017) ou s'incorporer sous forme de nanoinclusions (comme par exemple l'or invisible dans la pyrite) (Savage *et al.*, 2000; Manceau *et al.*, 2020; Merkulova *et al.*, 2019; Pokrovski *et al.*, 2019). Dans des environnements soumis à des fluctuations redox, la pyrite et d'autres sulfures de fer peuvent jouer le rôle de puits et de source dans le cycle biogéochimique de ces ETM et contribuer à réguler leurs transferts dans l'environnement (Morse, 1994). Ainsi, l'adsorption et la coprécipitation de Ni et As sur/avec FeS, précurseur de la pyrite, sont efficaces pour décontaminer des solutions aqueuses en conditions sulfurées (Farquhar *et al.*, 2002; Gallegos *et al.*, 2007; Gong *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2019). Cependant, l'oxydation des sulfures de fer lors d'une perturbation oxydante du milieu peut entraîner un relargage de ces éléments (Morse, 1994; Holmes, 1999). En outre, Hatje *et al.* (2003) ont montré que la désorption était plus facile dans l'eau de mer que dans l'eau douce pour certains éléments adsorbés (Cd, Zn et Co). Ainsi, l'étude approfondie des mécanismes de piégeage des ETM associés à la pyrite et aux sulfures de fer est nécessaire pour comprendre l'influence de ces minéraux dans les cycles et échanges des ETM, parfois toxiques, dans les environnements sulfurés continentaux et marins.

A cet égard, les concentrations en ETM dans la pyrite sont susceptibles d'enregistrer la composition chimique de la colonne d'eau ou de l'eau porale du sédiment au moment de la précipitation du minéral. La composition des pyrites sédimentaires est ainsi utilisée pour reconstituer la composition en ETM des océans anciens (Large *et al.*, 2014, 2017). Cependant, la variabilité des facteurs d'enrichissement solution/pyrite, qui sont calibrés sur un système sédimentaire actuel unique pour une série d'ETM (Large *et al.*, 2014), est encore peu documentée pour ce proxy. Par ailleurs, le piégeage d'éléments comme Se, As ou Mo, dont la précipitation et/ou l'incorporation dans la pyrite dépend des conditions redox, peut renseigner sur les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau des océans et par extension de l'atmosphère ancienne (Tribovillard *et al.* 2006 ; Konhauser *et al.* (2011); Gregory *et al.*, 2017; Mukherjee *et al.*, 2019). Ces approches pourraient nécessiter des calibrations plus précises

notamment en ce qui concerne l'utilisation de As comme proxy redox dans les sédiments marins, qui a été récemment remise en question par Tribovillard (2020).

Enfin, des études expérimentales récentes ont mis en évidence que la présence d'ETM tels que Ni ou As dans le milieu aqueux peut largement influencer la cinétique de précipitation de la pyrite (Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017) ainsi que le facteur d'enrichissement de cette dernière en ETM. Ces effets cinétiques sont observés à basse température et il peut être pertinent de les considérer pour les processus de diagénèse précoce dans les sédiments marins et continentaux. Dans ce contexte, une meilleure compréhension des mécanismes d'incorporation des ETM dans la pyrite est essentielle pour affiner les modèles paléo-environnementaux. Ainsi, il s'agit d'élucider les mécanismes qui provoquent ces effets cinétiques et d'évaluer leur importance dans les milieux naturels. Ces travaux permettront aussi potentiellement de mieux contraindre l'utilisation des ETM contenus dans la pyrite lors de l'utilisation de ces derniers comme proxys de l'évolution des paléo-environnements. A cet égard, les raisons pour lesquelles ces éléments accélèrent ou ralentissent la nucléation de la pyrite restent majoritairement incomprises au niveau des mécanismes en jeu à l'échelle moléculaire. Un point essentiel concerne les modalités d'association des ETM avec les précurseurs minéraux de la pyrite. Les travaux de recherche sur l'identité des précurseurs de la pyrite sont particulièrement actifs mais n'ont pour l'instant pas étudié, à notre connaissance, les interactions de ces précurseurs avec les ETM (Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a, b; Picard *et al.*, 2018). Plusieurs questions concernant le comportement géochimique des ETM au cours de la pyritisation peuvent ainsi être soulevées : Quels sont les ETM qui sont efficacement piégés par la pyrite ? Quelle est leur influence sur la cinétique de formation de ce minéral ? Quels sont les précurseurs qui interagissent avec ces éléments ?

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier le rôle des ETM dans les mécanismes de formation de la pyrite et d'analyser leurs interactions avec les précurseurs moléculaires de ce minéral, ceci afin de mieux comprendre le rôle de ce minéral dans des flux d'ETM dans les environnements de surfaces. Ainsi, le présent manuscrit s'organise de la manière suivante : après des éléments de bibliographie sur les principaux travaux réalisés sur les sulfures de fer et la pyrite, la stratégie expérimentale et les méthodes d'analyse employées au cours de cette thèse seront détaillées. Par la suite, deux chapitres rédigés sous forme de publications scientifiques publiées ou prochainement soumises seront introduits. Le premier de ces chapitres (chapitre IV) a fait l'objet d'une publication dans « *Geochimica et Cosmochimica Acta* » et porte sur Les cinétiques de formation de la pyrite en présence ou absence de traces de

nickel ou d'arsenic. Le chapitre V, prochainement soumis pour publication dans « Chemical Geology » porte sur Les affinités entre la pyrite et divers ETM dans des synthèses à température ambiante. Enfin, dans le chapitre VI, les travaux réalisés sur les sédiments d'un lac alpin, le lac de Tignes, qui présente des particularités concernant la diagenèse des sulfures seront présentés. Nous finirons par une conclusion et des perspectives à ce travail de doctorat.

Chapitre II : Etat de l'Art

II. Etat de l'Art

II. 1. Les sulfures de fer dans la zone critique

Les sulfures de fer sont rencontrés dans de nombreux environnements, en particulier dans les systèmes hydrothermaux ou, à basse température, dans les milieux anoxiques marins et continentaux (Tableau II-1). Ils peuvent se former à partir de différentes formes solides ou dissoutes du fer qui réagissent avec le sulfure d'hydrogène (H_2S). Dans les systèmes hydrothermaux, ce dernier est issu du dégazage du manteau ou des magmas, tandis que, à basse température il résulte des processus microbiens de sulfato-réduction. En effet, à basse température, la réduction abiotique des formes oxydées du soufre en sulfure se produit très lentement. Il en résulte que, dans les environnements anoxiques comme les sédiments marins par exemple (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Kraal *et al.*, 2013), la catalyse de la sulfato-réduction s'opère au travers d'espèces d'archées ou de bactéries (Rickard and Luther, 2007). En milieu continental, la sulfato-réduction peut se produire dans les sédiments lacustres, fluviaux, côtiers, de deltas et dans les mangroves, ainsi que dans la zone saturée des sols (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Rickard, 2012; Noël *et al.*, 2015). Depuis une vingtaine d'années, ces environnements sont regroupés sous le concept de Zone Critique, proposé par le National Research Council des Etats-Unis pour désigner l'enveloppe la plus externe de la Terre. Ce terme a été adopté pour mettre en avant la complexité de cette étendue pour le maintien de la vie sur Terre. Cette zone, qui s'étend de l'atmosphère aux roches de basse profondeur, est le berceau des interactions entre l'eau, l'air, les roches et les organismes vivants (Richter and Mobley, 2009).

Tableau II-1. Minéraux de type sulfures de fer, structure composition et occurrences les plus fréquentes. (Tiré de Rickard et Luther (2007))

Minéral	Composition	Structure	Propriétés	Occurrence dans la nature
Mackinawite nanocristalline	FeS_m	Tétraogonale/ <i>nmm</i> <i>P4</i>	Matériau métastable qui constitue la majeure partie du FeS qui précipite en solution aqueuse	Minéral répandu à basse température dans les environnements aqueux
FeS cubique	FeS_c	Cubique <i>F43m</i>	Phase très instable formée avant FeS_m	Non recensé dans la nature
Troilite	FeS_t	Hexagonale <i>P62c</i>	Membre stoechiométrique du groupe Fe_{1-x}S	Recensé principalement dans les météorites
Pyrrhotite	Fe_{1-x}S	Monoclinique <i>A2/a</i> ; Hexagonal <i>P6/mmc</i>	Groupe stable non stoechiométrique où $x > 0.2$; sa forme monoclinique est approximativement Fe_7S_8 ; sa forme hexagonale est approximativement $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$	Sulfure de fer le plus abondant sur Terre et dans le système solaire – rare dans les environnements marins
Smythite	$\text{Fe}_9\text{S}_{11s}$	Hexagonal <i>R3m</i>	Phase métastable du groupe Fe_{1-x}S	Minéral rare, principalement observé dans les systèmes hydrothermaux, généralement associé à des carbonates
Greigite	Fe_3S_{4g}	Cubique <i>Fd3m</i> cubique	Sulfure de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ métastable ; thiospinelle de fer	Minéral relativement répandu, principalement associé à des systèmes d'eaux douces
Pyrite	FeS_{2p}	Cubique <i>Pa3</i> cubique	Disulfure de Fe(II) stable – connu en tant que l'Or des Fous	Minéral le plus abondant sur la surface de la Terre
Marcassite	FeS_{2m}	Orthorhombique <i>Pnmm</i>	Disulfure de Fe(II) métastable	Minéral localement répandu dans les systèmes hydrothermaux et les roches sédimentaires

Le fer se présente majoritairement sous deux états d'oxydation, le fer ferreux (Fe(II)) et le fer ferrique (Fe(III)), qui entrent dans la composition d'un grand nombre de minéraux de type (oxyhydr)oxydes, carbonates, phosphates et sulfures. Le soufre présente plusieurs états d'oxydation dans la nature : S(VI), le S(IV), le S(II), le S(0) et S(-II). En solution aqueuse, les formes H_2S et HS^- ($\text{pK}_a \text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- = 7,0$) sont les plus abondantes et la forme S^{2-} est minoritaire ($\text{pK}_a \text{HS}^-/\text{S}^{2-} > 18$) (Schoonen and Barnes, 1988).

Les différents sulfures de fer répertoriés sont le monosulfure de fer nanocristallin faiblement cristallisé (FeS_{nano}), la mackinawite cristallisée (FeS_{m}), la greigite (Fe_3S_4), la pyrrhotite ($\text{Fe}_{(x-1)}\text{S}$) et la pyrite (FeS_2) (Rickard and Luther, 2007, Tableau II-1). La mackinawite (FeS) est un monosulfure de fer au système cristallin quadratique dont les paramètres de maille sont $a = b = 3,6765 \text{ \AA}$ et $c = 5,0328 \text{ \AA}$ (Lennie *et al.*, 1995). La pyrite (FeS_2) est un disulfure de fer dont le système cristallin est cubique et les paramètres de maille sont $a = b = c = 5,416 \text{ \AA}$ (Brostigen and Kjekshus, 1969). La marcassite (FeS_2) est aussi un disulfure de fer polymorphe de la pyrite avec un système cristallin orthorhombique (Rieder *et al.*, 2007). La greigite (Fe_3S_4) est de système cristallin cubique et de paramètres de maille $a = b = c = 9,876 \text{ \AA}$ (Lennie *et al.*, 1997) et la pyrrhotite (Fe_{1-x}S) dont le système cristallin varie en fonction des polymorphes (Tableau II-1, Rickard and Luther, 2007). Des formes dissoutes de sulfures de fer de type $\text{FeS}_{\text{cluster}}$ ont également pu être identifiées dans certains milieux (Rickard and Luther, 2007). Tous ces composés précipitent en conditions anoxiques, dans des milieux réducteurs dont le redox est contrôlé par la production de H_2S biogénique.

Parmi ces phases, les monosulfures de fer sont particulièrement instables et sont définis de manière opérationnelle comme des acid volatile sulfides (AVS) (Morse *et al.*, 1987; Suits and Wilkin, 1998; Rickard and Morse, 2005). En effet, lors de l'ajout de HCl dans des sédiments anoxiques, un dégazage de H_2S s'opère. Les matériaux qui produisent ces sulfures d'hydrogène seraient issus de l'élimination des sulfures par réaction avec le Fe(II) et sont décrits comme étant des AVS (Suits and Wilkin, 1998; Praharaj and Fortin, 2004; Rickard and Morse, 2005). Cette méthode permettrait ainsi de quantifier les monosulfures de fer et de les distinguer de la pyrite dans les sédiments anoxiques (Suits and Wilkin, 1998).

Dans la zone critique, ces minéraux se forment dans les sédiments au travers du processus de diagénèse précoce, lors de la maturation des sédiments pré-enfouissement (Shaw *et al.*, 1990). En cas d'oxydation par l'oxygène, ces sulfures peuvent être à l'origine de pollution des milieux par l'oxydation des sulfures par le Fe(III) (augmentant ainsi la concentration en Fe(II)) et permettant l'acidification des milieux par formation d'ions sulfates et la libération

d'éléments traces piégés lors de la formation de la pyrite (Burton *et al.*, 2006a, b; Kraal *et al.*, 2013).

II. 2. La pyrite

Selon les estimations, environ 5 millions de tonnes de pyrite se forment chaque année dans les océans (Rickard and Luther, 2007). Selon Berner, (1970), il s'agirait du principal puits de fer et de soufre dans les environnements marins. La pyrite est le sulfure de fer à la plus forte stabilité d'un point de vue thermodynamique (Vaughan and Lennie, 1991). Cette stabilité pourrait être une des raisons pour lesquelles la pyrite est le sulfure de fer le plus abondant sur la surface de la Terre (Schoonen and Barnes, 1991; Rickard and Luther, 2007). Certaines espèces de sulfures de fer comme le FeS_{nano} sont qualifiées de métastables, c'est-à-dire qu'elles sont particulièrement réactives chimiquement. De ce fait, elles peuvent être déstabilisées relativement facilement et fournir les éléments nécessaires pour la précipitation de pyrite. On rencontre ce minéral dans différents types d'environnements géologiques, tels que les veines hydrothermales, les milieux sédimentaires ou les roches métamorphiques. La découverte de la pyrite a été attribuée à Dioscoride, médecin, pharmacologue et botaniste grec autour de l'an 50. Le nom de ce minéral provient du grec *pyrītēs* qui signifie « pierre à feu » (Rickard, 2012). Ce nom lui aurait été attribué à cause des étincelles produites par la pyrite en cas de choc.

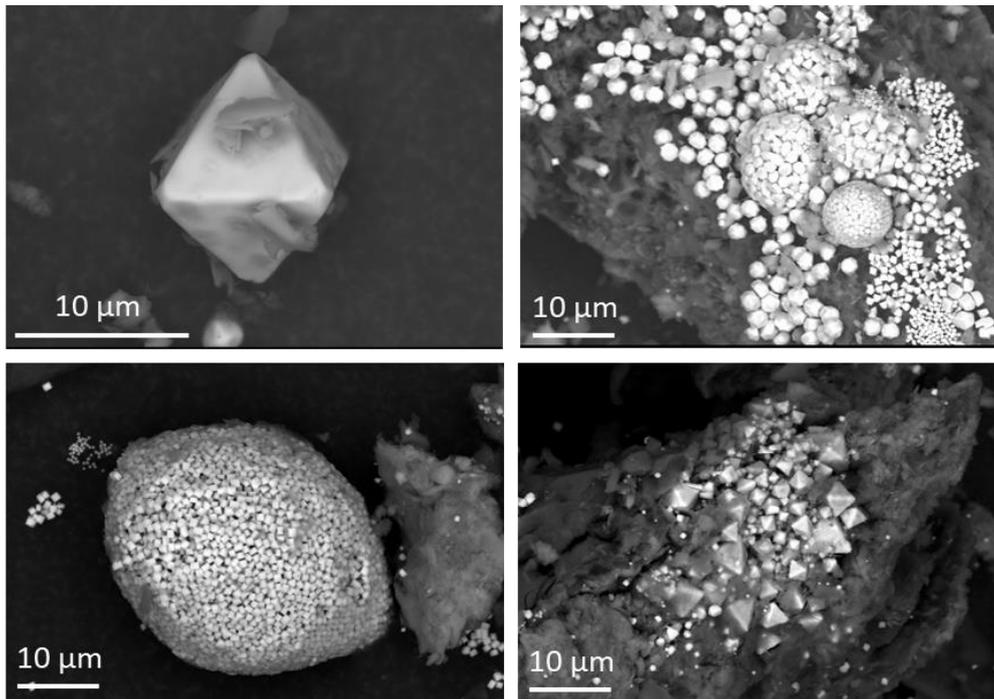


Figure II-1. Pyrites et amas de pyrites présentant différentes morphologies observées dans une paléo-mangrove à 14m de profondeur dans les sédiments alluviaux du delta du Mékong (Wang et al., 2018)

Les cristaux de pyrite forment des cubes, des octaèdres ou des cuboctaèdres (Wang and Morse, 1996) (Figure II-1). Lorsqu'elle est microcristalline, sa couleur jaune métallique fait qu'elle peut parfois être confondue avec l'or, bien qu'elle soit quatre fois moins dense que ce métal, d'où son célèbre surnom d' « Or des Fous ». Sa structure cristallographique a été l'une des premières à avoir été déterminée par Bragg en 1913, à l'aide de la diffraction des rayons X. La pyrite cristallise dans le système cubique et est décrite dans le groupe d'espace $Pa\bar{3}$. Ce minéral est composé de cations Fe^{2+} et d'anions disulfure S_2^{2-} (qui peuvent être parfois désignés par l'annotation $-S-S-$). Dans la pyrite, les cations Fe^{2+} sont en coordination octaédrique, tandis que les atomes de S^- ont des liaisons avec trois atomes de Fe^{2+} et un autre atome de S^- , ils sont donc en coordination tétraédrique. Les groupes disulfure S_2^{2-} sont situés au centre du cube et aux milieux des arêtes du cube, tandis que les atomes de Fe sont situés aux sommets du cube et au centre de ses faces (Figure II-2, Rickard et Luther, 2007).

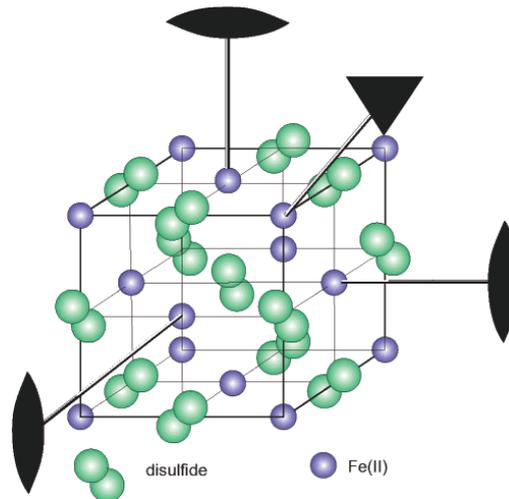


Figure II-2. Structure cristallographique de la pyrite (Rickard et Luther, 2007). La maille est cubique faces centrées avec quatre axes de symétrie d'ordre 3 dans les directions (111) et trois axes de symétrie d'ordre 2 dans les directions (100) .

Dans les environnements de basse température, la pyrite se présente principalement sous deux formes : la pyrite framboïdale composée d'une assemblée de cristaux micrométriques octaédriques agrégés en sphéroïdes et la pyrite euhédrale, qui se présente sous la forme de cristaux isolés généralement octaédriques, souvent de plus grande taille. A basse température ($< 100^{\circ}\text{C}$), ce minéral se forme en conditions anoxiques par l'interaction entre des sulfures de fer (*e.g.* FeS) et des espèces sulfurées ($\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$, S(0)) (Berner, 1970, 1984; Rickard, 1975; Schoonen, 1990; Benning *et al.*, 2000; Rickard and Luther, 2007). Cependant, les mécanismes et les intermédiaires réactionnels impliqués à l'échelle moléculaire restent à préciser en fonction des conditions physico-chimiques locales.

La pyrite que nous ciblons plus particulièrement dans le cadre de ce doctorat est dite « diagénétique » car formée dans des conditions proches de celles prévalant au cours de la diagénèse précoce, entre les premiers centimètres et les premiers mètres de profondeur. La diagénèse correspond à l'ensemble des processus qui entraînent des modifications (de composition, de minéralogie ou de texture) dans un sédiment ou une roche sédimentaire après avoir été déposé dans un milieu aquatique. Ces processus peuvent être d'origine chimique, physique et/ou biologique. La diagénèse précoce fait référence aux changements qui ont lieu jusqu'à quelques mètres de profondeur, où les températures sont peu élevées et l'activité microbienne intense. Un exemple de processus biogéochimique ayant lieu durant la diagénèse précoce de sédiments lorsque des conditions anoxiques s'établissent en présence de sulfates, est la sulfato-réduction bactérienne : les bactéries respirent les sulfates et produisent des sulfures (H_2S). Ces réactions sont couramment observées dans les sédiments marins anoxiques

riches en matière organique, diminuant la concentration en sulfates dissous avec la profondeur (Berner, 1980), mais également en milieu continental (Sánchez-Andrea *et al.*, 2012). D'autres processus dits « diagénétiques » peuvent se produire dans les sédiments, liés à la compaction et aux transformations chimiques impliquant des fluides interstitiels variés.

En 1959, Kullerud and Yoder ont proposé pour la première fois que la composition de la pyrite pure était FeS_2 parfaitement stœchiométrique. De cette étude, ils ont conclu que lorsque ce rapport stœchiométrique n'était pas respecté, il s'agissait soit d'incertitudes liées à l'analyse, soit à la présence d'autres éléments dans le matériau étudié. En effet, la pyrite est souvent porteuse d'impuretés en éléments métalliques et métalloïdes (Large *et al.*, 2017).

Bien que régulièrement observée dans la nature, la formation de la pyrite et l'incorporation de ces différents éléments traces dans sa structure ne sont pas encore complètement expliqués, notamment au niveau mécanistique.

II. 3. Pyrite et éléments traces dans les sédiments, environnement et paléo-environnements

La pyrite est un porteur reconnu d'éléments traces métalliques (ETM) tels que le nickel, le cobalt, le zinc, l'arsenic et le sélénium (Figure II-3, Gregory *et al.*, 2015). Ces atomes peuvent se substituer aux sites du fer ou du soufre dans la structure cristalline, ou peuvent être présents sous forme de nano-inclusions. Plusieurs études ont décrit ce type d'associations (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Morse, 1994; Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Thomas *et al.*, 2011; Deditius *et al.*, 2011; Large *et al.*, 2012, 2017; Gregory *et al.*, 2015a; Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017, Figure II-4).

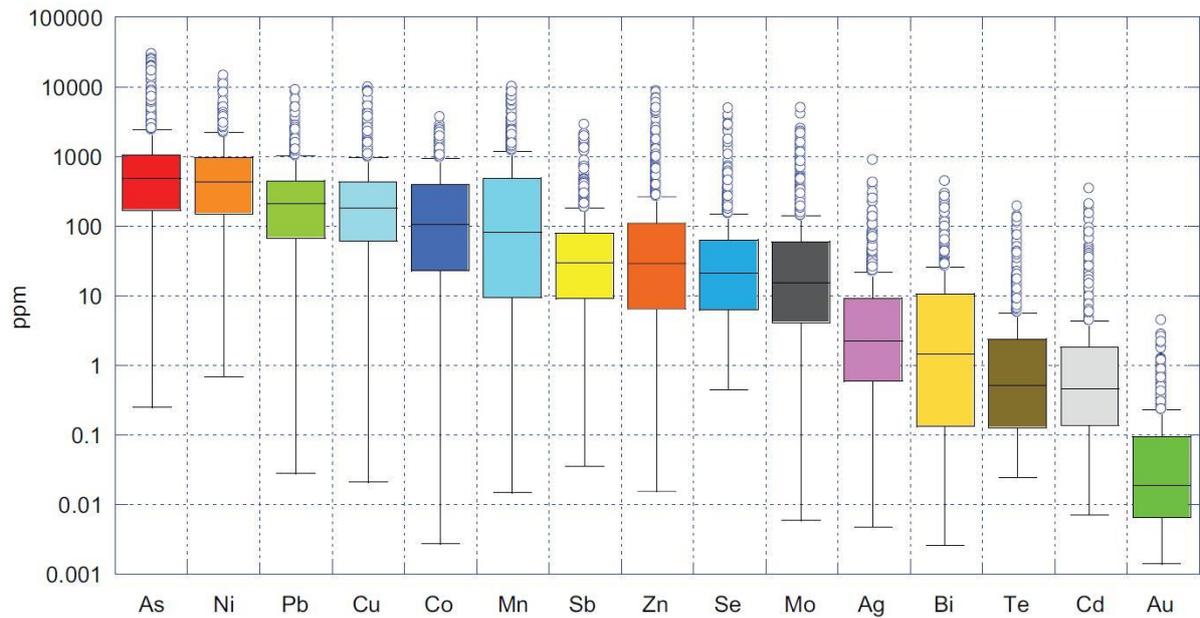


Figure II-3. Boîte à moustaches de la teneur en métaux traces de la pyrite par ordre décroissant d'abondance élémentaire : $As \geq Ni > Pb \geq Cu \geq Co \geq Mn > Sb \geq Zn \geq Se \geq Mo > Ag \geq Bi > Te \geq Cd > Au$. Tiré de Gregory et al. (2015).

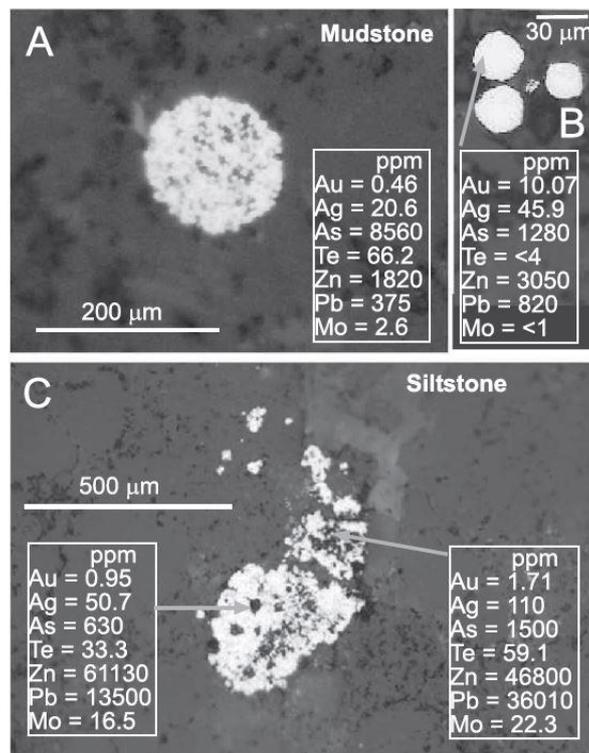


Figure II-4. Images électroniques à balayage de framboïdes de pyrite (en blanc) dans des échantillons de turbidites, avec analyses ponctuelles LA-ICP-MS réalisées sur certains éléments. A, B, Mudstones. C, Siltstone. (Large et al., 2012)

Huerta-Diaz and Morse (1992) et Huerta-Diaz *et al.* (1998) ont décrit l'incorporation de métaux traces dans la pyrite sédimentaire lacustre à partir des eaux porales du sédiment et montré que la pyrite est particulièrement efficace pour l'incorporation de As, Co, Cu et Ni dans ce type de contexte. Le comportement géochimique des éléments traces tels que Cd, Cu, Ni, Pb, Zn et Co est cependant complexe, car il inclut aussi la précipitation de sulfures métalliques ségrégués et la mobilisation sous des formes sulfurées solubles, notamment dans le cas de Cd, Pb et Zn. Ces éléments sont présents dans l'environnement et jouent potentiellement un rôle bénéfique ou délétère dans les cycles biologiques et géochimiques des milieux où ils se trouvent. La pyrite, en tant que phase porteuse, peut donc participer à la régulation des flux de ces éléments en constituant un puits pour ces éléments en conditions anoxiques sulfurées.

Par ailleurs, les travaux de Morse (1994) et ceux de Holmes (1999) ont relevé le risque d'oxydation des sulfures de fer pouvant potentiellement entraîner un relargage de ces métaux traces dans l'environnement, lorsque les sédiments sont exondés notamment. Ainsi, les métaux associés à la pyrite peuvent être considérés comme potentiellement biodisponibles, car ils peuvent être libérés lorsque la pyrite est oxydée par la remise en suspension des sédiments ou lors de changements saisonniers de l'état redox des sédiments (Morse, 1994). Cela fait de ce puits d'éléments traces une source potentielle d'éléments toxiques vers les écosystèmes.

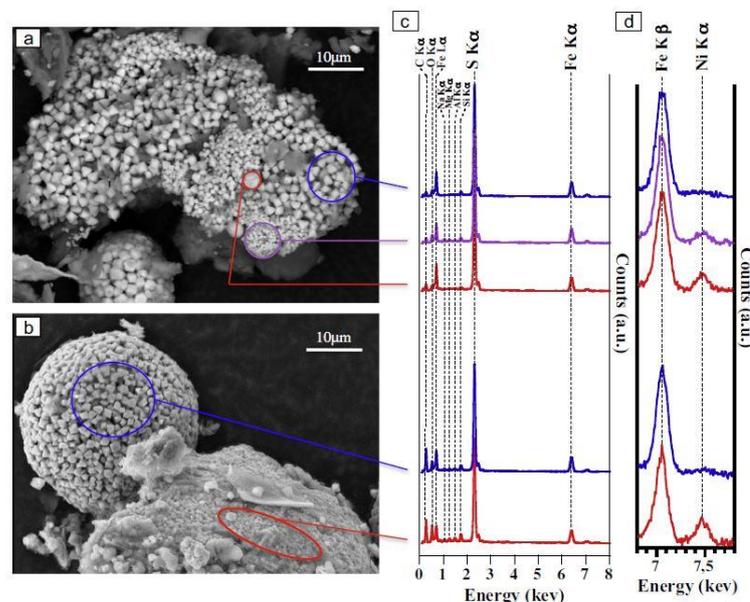


Figure II-5. Exemple de pyrites contenant du Ni observées dans les sédiments de mangroves de Nouvelle Calédonie (Noël *et al.*, 2015).

Dans certains sols, sédiments et roches, les enrichissements en éléments traces peuvent avoir une incidence sur les écosystèmes du fait de leur toxicité. C'est le cas des couvertures latéritiques riches en nickel et chrome en Nouvelle-Calédonie (Noël *et al.*, 2015), dont l'érosion apporte des éléments traces jusque dans les zones côtières où les processus d'oxydoréduction contrôlent la dynamique du fer et du soufre. Les travaux de Noël (2014) et Noël *et al.* (2015) sur les mangroves de Nouvelle-Calédonie ont montré la formation de pyrites framboïdales riches en Ni (Figure II-5). La spectroscopie EXAFS des échantillons de sédiments montre que Ni^{2+} est substitué à Fe^{2+} dans la structure de la pyrite et peut aussi être adsorbé à la surface des pyrites. En effet, dans la zone de balancement des marées, Ni^{2+} peut être relargué lors de la dissolution oxydative partielle des pyrites.

A beaucoup plus grande échelle, et dans un autre contexte géologique, de nombreuses questions scientifiques subsistent quant au rôle possible de la pyrite dans la dynamique de l'arsenic dans les eaux souterraines des sédiments des deltas d'Asie du Sud-Est, comme le delta du Mékong (Wang *et al.*, 2018; Asta *et al.*, 2019). Ces travaux récents ont montré la présence de pyrites diagénétiques porteuses d'arsenic dans des niveaux tourbeux possiblement héritées de paléomangroves, enfouies dans les sédiments deltaïques. Les conditions d'évolution de ces pyrites et leur rôle de puits ou source d'arsenic dans les nappes souterraines suscitent de nombreuses questions biogéochimiques. En outre, les modes d'incorporation de l'arsenic dans les pyrites formées à température ambiante dans la nature sont encore incomplètement élucidés. En effet, l'arsenic peut se trouver en substitution des atomes de soufre ou de fer voire même sous forme de clusters (Le Pape *et al.*, 2017b). Des travaux de (Bulut *et al.*, 2014) ont aussi démontré que l'adsorption à la pyrite pouvait réduire de 1000 fois la concentration en As(V) en solution aqueuse. Ces questions cristallographiques et biogéochimiques sont à prendre en compte pour mieux comprendre comment le piégeage des ETM lors de la précipitation de pyrite peut contribuer à immobiliser durablement ou non des métaux potentiellement toxiques dans l'environnement.

Une meilleure compréhension des processus naturels d'atténuation ou de remobilisation des éléments traces en conditions sulfurées nécessite d'identifier les facteurs physico-chimiques et biologiques qui contrôlent la pyritisation en présence d'éléments traces. Ce type d'information serait potentiellement utile pour limiter *in situ* la dispersion d'ETM contaminants dans les différents compartiments de la zone critique (eaux, sols, sédiments), notamment grâce à la mise en place de stratégies de remédiation ciblées basées sur la coprécipitation des contaminants avec les sulfures de fer (Saunders *et al.*, 2018).

Au-delà de ces problématiques environnementales, la pyrite représente également un marqueur de première importance pour la reconstitution géochimique des paléo-environnements marins et lacustres. En 2017, Large *et al.* ont ainsi proposé une forte teneur en Fe, Ni, Co, As, Au et Hg dans l'océan archéen sur la base de l'analyse des teneurs en éléments traces dans des pyrites de sédiments marins. L'abondance de ces éléments traces serait expliquée par la combinaison entre une importante érosion provenant d'une croûte continentale à dominance ultramafique-mafique (komatiite) (Frimmel and Hennigh, 2015; Heinrich, 2015) et un flux de fond marin hydrothermal lié à un volcanisme sous-marin actif. Selon leur hypothèse, l'eau de mer étant la principale composante des fluides interstitiels et la pyrite framboïdale étant formée à quelques centimètres de profondeur seulement dans les sédiments marins, un lien chimique existerait entre la pyrite et l'eau de mer (Large *et al.*, 2017). Les larges provinces ignées (ou LIPs) komatiitiques particulièrement riches en Ni et Co, sont proposées comme ayant contribué à ces niveaux élevés de Ni et Co dans les océans du monde à cette époque (Figure II-6, Large *et al.*, 2014). En outre, Tribovillard *et al.* (2006) et Konhauser *et al.*, (2011) ont démontré que l'état d'oxydation et la solubilité des ETM présents dans la pyrite sont tributaires de l'état redox du milieu où ils sont déposés. Ainsi, les compositions de pyrite pourraient être utilisées comme indicateurs indirects de l'abondance en ETM dans les océans à travers les temps géologiques, ce qui permettrait par la suite d'en déduire des informations sur les niveaux atmosphériques d'oxygène (Gregory *et al.*, 2017).

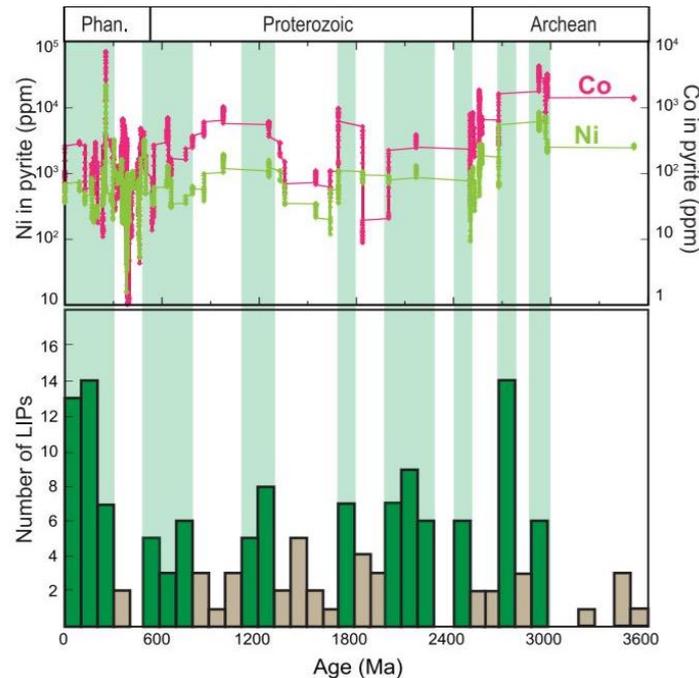


Figure II-6: Âges et nombres des principales provinces magmatiques ou LIPs, juxtaposés aux courbes temporelles pour les teneurs en Co et Ni dans les pyrites sédimentaires. La plupart des concentrations maximales de Ni et de Co dans la pyrite sédimentaire coïncident avec les périodes de forte concentration de LIPs (barres vertes). L'extrême minimum en Ni et Co autour de 400 Ma correspond bien à une période d'activité minimum de 300 à 500 Ma, alors que le maximum à 250 Ma correspond aux éruptions du LIP de Sibérie. (Large et al., 2014)

Des contraintes sur le cycle biogéochimique du soufre et l'évolution de la chimie des océans ont été déduites de nombreuses études basées sur l'évolution des isotopes du soufre dans les pyrites sédimentaires ou les sulfates des carbonates marins, en traçant notamment le fractionnement indépendant de la masse dans l'atmosphère primitive dépourvue d'oxygène (Farquhar *et al.*, 2002; Ono *et al.*, 2003; Eickmann *et al.*, 2018). Butler *et al.* (2004), ont démontré que la composition isotopique du soufre dans la pyrite sédimentaire et hydrothermale représente la composition isotopique moyenne du soufre des sources de sulfure dissoutes à partir desquelles la pyrite s'est formée.

Le fer qui compose les pyrites peut lui aussi faire office de marqueur paléo-environnemental grâce à sa signature isotopique. Le fractionnement des isotopes du fer peut notamment donner des informations sur les changements de degrés d'oxydation du minéral en fonction du temps ou encore sur les voies de formation des minéraux tels que la pyrite (Guilbaud *et al.*, 2011; Heard *et al.*, 2020). Rouxel *et al.* (2005) ont déterminé que les valeurs isotopiques du Fe dans la pyrite sédimentaire indiquent un lien entre l'augmentation de l'oxygène atmosphérique et les changements du cycle du Fe dans l'océan. Les pyrites étudiées, provenant

de schistes noirs, mettent en évidence trois grands changements d'états redox qui se seraient opérés au cours des temps géologiques (Figure II-7), correspondant à des modifications des teneurs en oxygène atmosphérique.

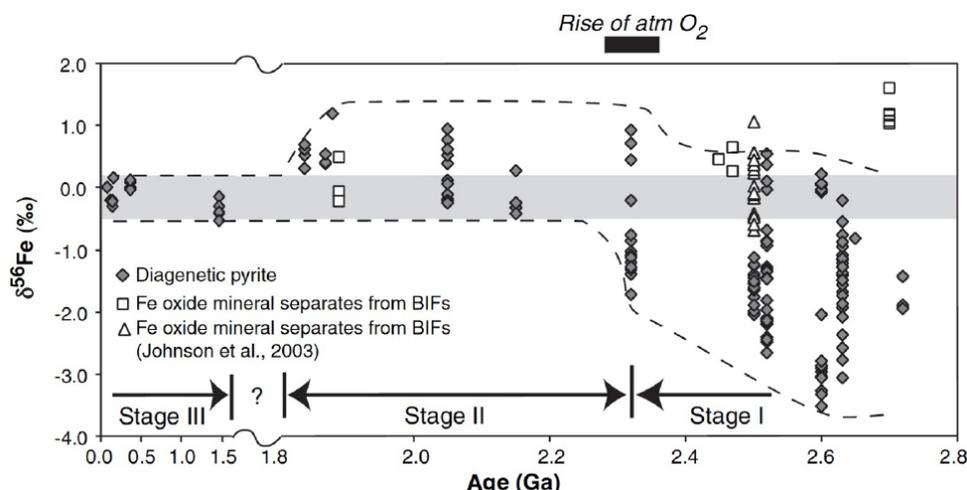


Figure II-7: Composition isotopique du Fe en fonction du temps dans des pyrites diagenétiques provenant de schistes noirs et dans des oxydes de Fe provenant de BIFs. (Rouxel *et al.*, 2005)

Guilbaud *et al.* (2011) ont mis en évidence des fractionnements isotopiques du fer au cours de la formation de la pyrite à basse température. Il semblerait ainsi que le rapport isotopique du S soit représentatif de l'environnement de formation de la pyrite alors que celui de Fe dépendrait plutôt du mode de formation de la pyrite. Cependant, cette vision peut aussi être nuancée par des effets locaux (Pasquier *et al.*, 2021a; Pasquier *et al.*, 2021b).

II. 4. L'influence des éléments traces sur la formation de la pyrite

Un autre aspect encore mal connu de la géochimie de la pyrite concerne le rôle potentiel des éléments traces dans l'accélération ou l'inhibition de la formation de la pyrite, en particulier en milieu sédimentaire. Des travaux récents de Le Pape *et al.* (2017b) et Morin *et al.* (2017) ont montré que la présence d'ETM dans le milieu semble jouer un rôle majeur sur les étapes de nucléation et de croissance cristalline. Ces travaux et publications ont fait suite à la thèse de Vincent Noël (2014) qui a réalisé des synthèses de pyrite en laboratoire. Au cours de différentes synthèses, plusieurs suivis cinétiques ont été réalisés sur une expérience témoin et trois synthèses contenant respectivement du Mn^{2+} , du Co^{2+} et du Ni^{2+} (Noël, thèse, 2014). Les résultats obtenus ont montré que certains ETM influençaient la cinétique de la réaction. Par

exemple, le Ni accélérerait le passage de FeS en pyrite. Les résultats obtenus par Noël *et al.* (2014) semblent indiquer un comportement identique, dans une moindre mesure pour le Co^{2+} , tandis que Mn^{2+} ne semble pas interagir avec la pyrite et ses précurseurs. Morin *et al.* (2017) montrent que la présence de Ni^{2+} aqueux accélère d'environ 5 fois la vitesse de nucléation de la pyrite à température ambiante (Figure II-8). Ce processus s'explique par la nucléation précoce de pyrite riche en nickel. En effet, la spectroscopie EXAFS montre que la majorité de Ni est déjà sous forme de pyrite avant que celle-ci soit détectée par DRX (Morin *et al.*, 2017). Par les analyses STEM-EDX réalisées, une zonation compositionnelle des nanocristaux de pyrite a été identifiée, le Ni étant localisé au niveau des noyaux des cristaux. Un appauvrissement en Ni a été observé sur les bordures des cristaux, ce qui indique que le Ni a accéléré la nucléation de la pyrite plutôt que sa croissance.

Ces travaux permettent de mieux comprendre le piégeage du Ni dans les sédiments de mangrove, décrit par Noël (2014) et Noël *et al.* (2015). Le piégeage du nickel au commencement de la formation de la pyrite pourrait également influencer l'abondance et la distribution de ce minéral et de ce métal dans les enregistrements sédimentaires.

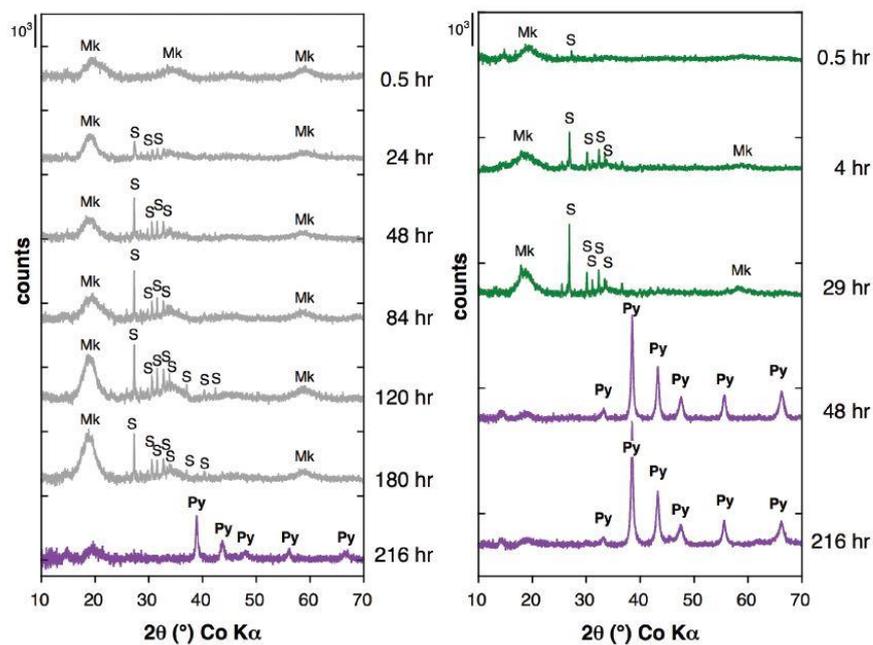


Figure II-8. La présence de nickel en solution accélère la formation de pyrite à partir d'un précurseur de mackinawite nanocristalline (FeS_m). Diagrammes DRX sur poudre des solides recueillis au cours des expériences de synthèse de la pyrite conduites à température ambiante en l'absence (à gauche) ou en présence (à droite) de Ni aqueux dans la solution de départ. Mk: nano-mackinawite; S: soufre; Py: pyrite. (Morin *et al.*, 2017)

Tout comme le nickel peut changer la stabilité des sulfures de fer, des travaux réalisés sur le piégeage de l'arsenic dans la pyrite indiquent que sa substitution avec les atomes de soufre influencerait sa stabilité : en effet, Blanchard *et al.* (2007) ont suggéré que cette incorporation serait à l'origine de nombreuses lacunes dans la structure de la pyrite, augmentant ainsi sa solubilité. Ainsi, l'oxydation de certains milieux peut induire l'oxydation des phases minérales et favoriser la mobilité des ETM. De ce fait, les sulfures de fer représentent à la fois des puits et sources d'ETM dans la nature et leur piégeage dans les environnements de surface doit être pris en considération. Les synthèses de pyrite en présence de Co ou Ni réalisées par Swanner *et al.* (2019) semblent montrer un effet différent sur la cinétique de formation de la pyrite qui pourrait être lié à des différences de protocole, et notamment l'introduction de Ni^{2+} ou Co^{2+} sous forme solide, en substitution de Fe^{2+} dans la mackinawite utilisée comme précurseur. La présence de Ni^{2+} dans la mackinawite est susceptible de stabiliser cette phase et retarder sa dissolution (Ikogou *et al.*, 2017). En revanche, dans les travaux de Noël (2014) et Morin *et al.* (2017), Ni^{2+} est ajouté sous forme soluble, qui précipite avec H_2S pour former majoritairement NiS . La spectroscopie EXAFS montre que Ni^{2+} ne se substitue que très partiellement à Fe^{2+} dans le précurseur nanomackinawite. On peut donc penser que, dans ce cas, la dissolution de NiS permet la nucléation de la pyrite riche en nickel.

Le Pape *et al.* (2017) ont effectué des synthèses de pyrite en présence d'As et ont montré, à l'instar de l'étude de Wolthers *et al.* (2007), qu'à température ambiante, l'arsenic agit comme un inhibiteur de la nucléation de la pyrite. Ces travaux ont montré qu'en conditions de synthèse à basse température, l'incorporation de As s'effectue à la fois dans les sites tétraédriques en substitution du soufre comme généralement observé dans l'environnement (Savage *et al.*, 2000; Lovers *et al.*, 2007), mais également en substitution du fer dans le site octaédrique. Cette dernière observation a soulevé la question de la réactivité géochimique de ces pyrites dans les milieux naturels : dans quelles conditions sont-elles susceptibles de relarguer les ETM dans l'environnement ?

Selon Wolthers *et al.* (2007), les clusters de FeS pourraient entrer en réaction As(V) et As(III) rapidement et former des sulfures d'arsenic qui inhibent la précipitation de pyrite. Selon leurs travaux, les sites de fixation de l'arsenic sur les monosulfures de fer pourraient être essentiels à la nucléation de la pyrite, ce qui expliquerait le ralentissement de la formation de pyrite en présence de cet élément.

Ainsi, les travaux précédents de Wolthers *et al.* (2007), Le Pape *et al.* (2017b) et Morin *et al.* (2017) sur le nickel et l'arsenic ont démontré que ces éléments traces peuvent avoir un

fort impact sur la nucléation de pyrite de par leurs interactions avec les précurseurs et les nucléi de la pyrite, impliquant a priori des polysulfures. La présence d'éléments traces peut ainsi être un facteur important dans la vitesse de formation de ce sulfure de fer à température ambiante.

II. 5. Les mécanismes de formation de la pyrite

La formation d'un minéral se réalise en deux étapes : la nucléation et la croissance cristalline. La nucléation est la première étape du processus de cristallisation et conduit à la formation de noyaux cristallins (ou nucléi). Ce phénomène s'opère localement par agrégation, et peut se produire de manière homogène lorsqu'il a lieu en solution ou hétérogène sur de très petites particules solides (clusters amorphes par exemple). L'agrégation des particules s'opère principalement grâce à la force ionique en solution, ce qui permet d'induire la croissance cristalline (Wilkin and Barnes, 1997). La formation de noyaux cristallins requiert que des collisions bien orientées entre molécules aient lieu (Belviso, 2015). La croissance cristalline est le processus de transport de particules et de chaleur du milieu de formation du cristal jusqu'à sa surface, suivi de l'intégration de ces molécules à la surface du cristal (Nishinaga, 2014). La force ionique peut aussi amener à une agrégation orientée lors du processus de croissance (Burrows et al., 2012). Ces deux processus s'opèrent lors de la formation de la pyrite, bien qu'ils soient très complexes et peu compris à ce jour.

En milieu abiotique et à basse température, la formation des sulfures de fer est un processus lent (Rickard and Luther, 2007). Celui-ci peut être accéléré par l'action de microorganismes tels les bactéries et archées qui faciliteraient leur formation par la bioréduction du Fe(III) et des composés oxydés du soufre (Rickard, 2012). Ces microorganismes sont très abondants sur Terre (Konhauser, 1997) et ils interagissent notamment avec les minéraux de la zone critique (Vaughan and Lloyd, 2011). Certains microorganismes peuvent puiser leur énergie en modifiant le redox de certains éléments chimiques. Par exemple, les souches bactériennes acidophiles du genre *Thiobacillus* sont sulfo-oxydantes et ferro-oxydantes : elles s'approvisionnent en énergie par l'oxydation de sulfures, ou du Fe(II) en Fe(III) lors de la respiration (Falagán et al., 2019). La sulfo-oxydation produirait alors des composés oxydés du soufre.

Une biominéralisation dite biologiquement induite correspond au cas où le microorganisme modifie la chimie de son environnement par son activité métabolique pour

induire la précipitation de phases minérales. Par exemple, *Shewanella* spp. produit des rouilles vertes (Ona-Nguema et al., 2004; Zegeye et al., 2005), de la magnétite (Ona-Nguema et al., 2002) et de la mackinawite (Veeramani et al., 2013). Picard et al. (2018) ont montré que les sulfures de fer sont majoritairement formés par biominéralisation induite. Les microorganismes peuvent ainsi générer des sulfures et polysulfures qui réagissent avec FeS pour conduire à la formation de pyrite. Ces microorganismes influencent fortement le cycle biogéochimique du soufre et du fer du fait de leur forte capacité à produire les sulfures. Le FeS le précurseur principal de la pyrite (Wilkin and Barnes, 1997), l'activité biologique à l'origine de FeS et la production bactérienne de H₂S serait propice à la formation de pyrite biogénique. Cependant, au cours de cette thèse, nous nous sommes exclusivement intéressés aux mécanismes de formation de la pyrite en conditions abiotiques.

Plusieurs travaux ont mis en avant l'importance de la matière organique dans les mécanismes de formation de la pyrite (Berner et al., 1985; Raiswell and Berner, 1986; Wächtershäuser, 1988; Lindgren et al., 2011; Shawar et al., 2018). Berner et al. (1985) ont montré qu'une des conséquences majeures de la sulfato-réduction bactérienne était la formation de pyrite sédimentaire et que dans les milieux marins, cette formation est limitée par la concentration et réactivité de la matière organique. La réduction microbienne des sulfates permet une importante dégradation de la matière organique et les produits sulfurés permettent par la suite la formation de la pyrite et des composés organiques soufrés (S) (Shawar et al., 2018). En parallèle, une faible disponibilité de Fe par rapport à la matière organique disponible pour la sulfato-réduction peut limiter l'abondance de pyrite et ralentir sa formation (Shawar et al., 2018).

De nombreux chercheurs se sont intéressés aux mécanismes de formation de la pyrite sédimentaire, comme Berner (1970), Rickard (1975) et Schoonen (1990). Différents chemins réactionnels ont été proposés, qui peuvent impliquer des précurseurs solides tels que le monosulfure de fer amorphe (FeS), la mackinawite nanocristalline (FeS_m), la greigite (Fe₃S₄) (Hunger and Benning, 2007) et le soufre élémentaire (S(0)), ainsi que des précurseurs aqueux tels que les espèces polymères Fe_xS_x, les polysulfures (S_n²⁻) et H₂S_{aq} (Rickard, 1975; Rickard and Luther, 2007). Les espèces aqueuses de polysulfures (par exemple HS₂⁻/S₂²⁻) jouent un rôle majeur dans la formation de ce disulfure de fer (Rickard, 1975; Luther, 1991; Theberge and Luther, 1997). La mackinawite à elle-seule ne se transforme pas en pyrite à moins d'une oxydation du milieu, selon des travaux de Benning *et al.* (2000). Les taux de transformation en pyrite augmentent le degré d'oxydation, ce qui indique que les mécanismes de formation de

pyrite à moins de 100°C requièrent des espèces soufrées intermédiaires oxydées (soufre élémentaire, polysulfures) et/ou des espèces monosulfurées oxydées en surface (mackinawite oxydée, greigite). L'hypothèse d'une oxydation exclusivement due au H₂S serait donc écartée (Benning *et al.*, 2000).

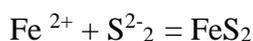
Ainsi, deux mécanismes principaux sont généralement considérés pour la formation de pyrite (Picard *et al.*, 2018), impliquant la réaction de FeS_m nano-cristallin ou de Fe_xS_x dissous/colloïdal avec des polysulfures (Rickard, 1975; Luther, 1991) (voie dite des polysulfures) ou avec du H₂S aqueux (Rickard, 1975; Rickard and Luther, 2007, Figure II-9) (voie dite du H₂S). Cette deuxième voie semble moins favorable à température ambiante car la réaction n'est que faiblement favorable thermodynamiquement. Toutefois, les voies de formation, impliquant les influences respectives des espèces de soufre telles que H₂S/S_n²⁻/S(0), peuvent être différenciées en fonction des deux phases que sont nucléation et la croissance cristalline (*e.g.* Wang and Morse, 1996).

Différents chemins réactionnels ont été proposés, impliquant un éventail de précurseurs et d'intermédiaires réactionnels potentiels, tels que FeS_{nano}, la greigite (Fe₃S₄), le soufre élémentaire, les polysulfures (S_n²⁻) et les espèces aqueuses polymériques Fe_xS_x (Rickard and Luther, 2007). Jusqu'à présent, FeS_{nano} semble être un réactif propice à la réaction de formation de la pyrite, car (a) il est le produit initialement utilisé lors des synthèses expérimentales de pyrite et (b) il serait assez répandu dans les sédiments en milieu naturel (Berner, 1970; Wilkin and Barnes, 1996; Neretin *et al.*, 2004; Rickard and Luther, 2007). A l'heure actuelle, différents niveaux de mécanismes sont proposés pour la formation de la pyrite à basse température. L'équation simplifiée de la réaction, qui masque la complexité des mécanismes en jeu, peut s'écrire ainsi :

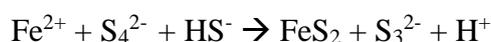


Cette équation, proposée par Berner (1970) indique que la pyrite se formerait par la sulfuration progressive du milieu et la conversion des monosulfures de fer en pyrite. Ici, FeS correspond à l'un des monosulfures de fer (mackinawite ou espèces polymériques) et S(0) est la source de soufre mais aussi l'oxydant dans la réaction : FeS étant très réduit, le S(-II) doit être oxydé en S(-I) pour former FeS₂. La formation de pyrite *via* des précurseurs de monosulfure de fer implique (1) la précipitation du précurseur de monosulfure et (2) un chemin réactionnel permettant la conversion du précurseur en pyrite. L'hypothèse initiale de Berner en 1970 était que, dans une première étape, la sulfatoréduction d'origine bactérienne produisait du H₂S, qui réagit avec des minéraux contenant du fer pour former des monosulfures de fer (*e.g.* FeS). Dans

une seconde étape, la réaction de ces monosulfures de fer avec du soufre élémentaire forme la pyrite. Par la suite, Sweeney et Kaplan (1973) avaient décrit la réaction entre le sulfure d'hydrogène et le fer dissous comme à l'origine de la formation de la pyrite framboïdale puisque donnant lieu au premier produit de la réaction : le sulfure de fer amorphe (FeS_{am}) ou la mackinawite cristallisée (FeS_{m}). Leur hypothèse est qu'en présence d'une faible quantité d'oxygène, il est alors possible d'obtenir de la pyrrhotite (Fe_{1-x}S). Par la suite, une réaction entre ces phases et le soufre élémentaire (obtenu par oxydation de FeS) produirait la greigite (Fe_3S_4). Pour finir, la transformation finale de la greigite en pyrite se produirait par une sulfuration supplémentaire (avec du soufre élémentaire) au niveau de certains noyaux de la greigite. Roberts *et al.* (1969) ont suggéré que la voie prédominante pour la formation de la pyrite en milieu sédimentaire est la réaction entre le fer ferreux et du disulfure.



Quelques années plus tard, Rickard (1975) a souligné que les ions disulfures sont en quantités négligeables dans les environnements naturels. Selon ses travaux, les ions polysulfures sont des espèces réactives plus probables du point de vue mécanistique et a proposé la réaction globale suivante :



En 1991, Luther s'est inspiré du mécanisme général de Rickard (1975) et a synthétisé de la pyrite en faisant réagir FeS avec des polysulfures. Il a alors montré que des paires d'ions solubles telles que $\text{Fe}(\text{HS})^+$ ou des monosulfures de fer solides pourraient réagir directement avec des polysulfures pour former la pyrite :



Selon Wilkin et Barnes (1996), la formation de pyrites framboïdales est le résultat de quatre étapes : (1) la nucléation et la croissance de monosulfures de fer, (2) la transformation de ces microcristaux en greigite (Fe_3S_4), (3) l'agrégation magnétique des cristaux de greigite (4) le remplacement des greigites par de la pyrite. Ce remplacement s'effectuerait selon l'équation de Berner (1967) :



En revanche, selon l'hypothèse proposée par Rickard (1975) puis Luther (1991) et Theberge et Luther (1997) et maintenue par Rickard et Luther (2007) est que les précurseurs principaux de la formation de la pyrite sont les polysulfures (*e.g.* H_2S_2 , HS_2^- , S_2^{2-} , S_n^{2-}). La

réaction de formation de pyrite à basse température via un précurseur nanocristallin de type FeS_m (Berner, 1970; Rickard, 1975; Schoonen and Barnes, 1991) commencerait alors par :



Ensuite, FeS_m se transforme complètement en FeS_2 , comme indiqué ci-après :



Selon Rickard (1975) ainsi que des travaux ultérieurs, cette réaction s'effectue par l'interaction entre des ions aqueux de polysulfure S_n^{2-} en équilibre avec $\text{S}(0)$ et des oligomères aqueux Fe_xS_x en équilibre avec FeS_m (Rickard, 1975; Luther, 1991; Rickard and Morse, 2005; Rickard and Luther, 2007):

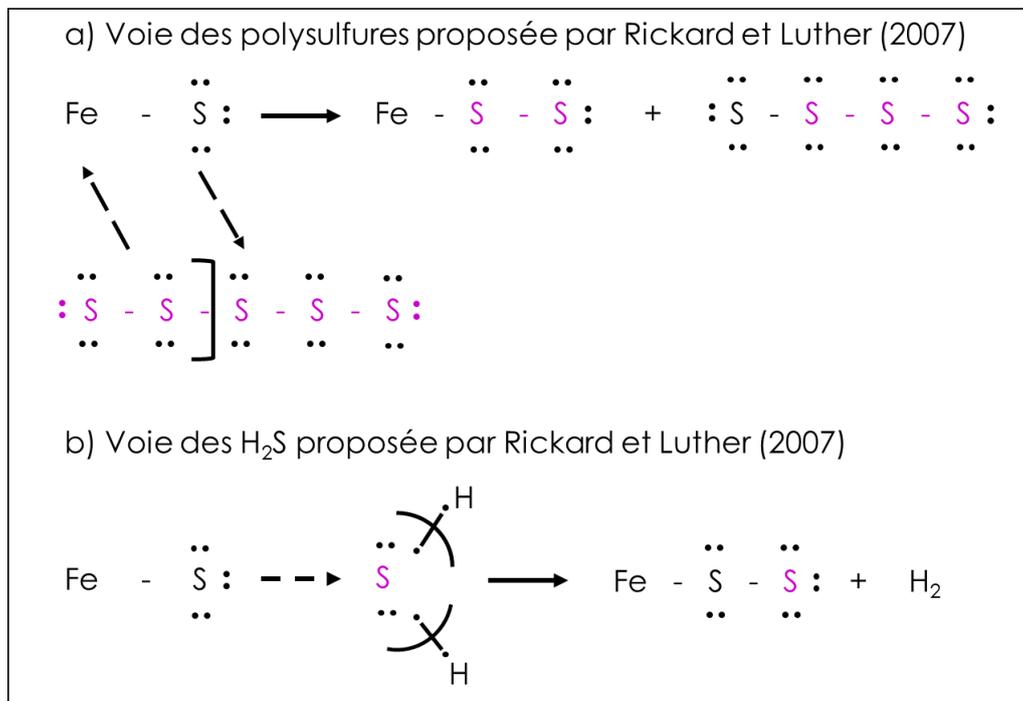
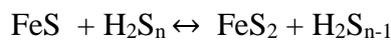


Figure II-9. Mécanismes de formation de pyrite proposés à partir de FeS soluble et de (a) polysulfures et (b) de sulfure d'hydrogène. (Rickard et Luther, 2007)

Pour former la pyrite, il apparaît nécessaire de passer par des précurseurs nanocristallins qui permettent la formation des nucléi avant d'engager le processus de croissance cristalline (Schoonen and Barnes, 1991). Ces précurseurs, qui opèrent à l'échelle moléculaire, seraient potentiellement des agrégats d'espèces de type FeS sous forme de clusters aqueux (Luther and Rickard, 2005). Selon ces derniers auteurs, le plus petit précurseur possible serait ainsi un

cluster sous forme de Fe_2S_2 , mesurant moins de 1 nm, qui serait à l'origine de la polymérisation et le vieillissement de la mackinawite (Rickard and Luther, 2007). La première structure stable, désignée sous le nom de FeS_{nano} , serait le FeS de composition $\text{Fe}_{150}\text{S}_{150}$, qui serait dominante en solution. Néanmoins, la question de la structure et de la composition des précurseurs est encore étudiée et débattue à ce jour (Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a, Baya *et al.* 2021).

Schoonen and Barnes (1991) et Donald and Southam (1999) ont démontré qu'entre 25 et 65°C, en présence de polysulfures, le FeS pouvait effectivement faire office de précurseur de la pyrite. A 65°C, la présence de thiosulfate ou de polythionate peut également contribuer à la formation de pyrite (Schoonen and Barnes, 1991). Le FeS ne serait pas le seul sulfure de fer précurseur de la pyrite. En effet, en plus des phases de type FeS, Schoonen and Barnes (1991) et Hunger and Benning (2007) ont observé la présence de greigite lors de la formation de pyrite. Selon (Picard *et al.*, 2018), des sulfures de fer intermédiaires peuvent faire office de réactifs permettant le passage de FeS_{nano} en FeS_2 . Notamment, l'existence d'une forme de FeS porteur de Fe(III) est décrite dans la littérature (Bourdoiseau *et al.*, 2009). Dans les milieux naturels, d'autres paramètres tels que la quantité d'oxygène dans le milieu, son pH, les bactéries présentes et la surface réactive de la mackinawite peuvent influencer sa transformation en pyrite (Donald and Southam, 1999; Rickard and Morse, 2005). Des paramètres tels que la quantité d'oxygène dans le milieu, son pH, les bactéries présentes et la surface réactive de la mackinawite peuvent influencer sa transformation en pyrite (Donald and Southam, 1999; Rickard and Morse, 2005). L'hypothèse la plus souvent admise est que l'oxydation de la mackinawite (FeS tetragonal) implique sa dissolution et la formation de $\text{FeS}_{\text{clusters}}$, contenant possiblement du Fe(III), réagissant avec des espèces soufrées en solution pour former la pyrite selon la voie H_2S (Rickard, 1997) ou la voie des polysulfures de type S_n^{2-} (Wilkin and Barnes, 1996). Par ailleurs, on peut différencier l'intervention de ces différentes molécules soufrées (polysulfures et/ou sulfures) en fonction des étapes de la réaction. Par exemple, on peut envisager la forte influence des polysulfures pour la nucléation du minéral, alors que la présence directe de H_2S permettrait plutôt d'entretenir une croissance cristalline post-nucléation.

Notons que la nature des réactifs et les saturations en solution de ces derniers ont une importance cruciale dans la cinétique et possiblement les mécanismes de formation de la pyrite. Par ailleurs, l'activité microbienne a également un rôle important, contrôlant la cinétique de formation des minéraux impliqués, et donc possiblement la morphologie des cristaux formés (Berner, 1964; Wang and Morse, 1996). Ainsi, Burton *et al.* (2006b) ont montré que, dans les sédiments de drainage de sols acides, la cinétique de formation de la pyrite dépend de la

concentration en sulfures dissous dans les sédiments, où une faible concentration en $S(-II)(aq)$ provoquerait une lente transformation de FeS à FeS_2 . Les conditions de relargage des ETM au cours de l'oxydation de la pyrite sont alors des questions importantes qui renvoient au mode d'insertion de ces éléments dans le minéral source.

II. 6. Objectifs de la thèse et approche adoptée

Ainsi, de nombreuses questions sont soulevées sur les précurseurs de la pyrite ainsi que leurs interactions avec les éléments traces. Répondre à ces questions permettra de contribuer au développement de méthodes de décontamination de métaux et métalloïdes dans l'environnement et permettra également d'améliorer les interprétations paléo-environnementales à partir de ce minéral.

C'est pourquoi cette thèse s'intéresse aux mécanismes et à l'efficacité d'incorporation des éléments traces dans la pyrite ainsi qu'au rôle que jouent ces derniers, en retour, sur les mécanismes de formation du minéral.

Afin de déterminer quelles sont les interactions entre la pyrite et les éléments traces, il est nécessaire de comprendre en détail les mécanismes de formation de la pyrite. Pour comprendre quels sont ces mécanismes de formation, il est impératif d'identifier quels sont les espèces précurseurs de la pyrite. En effet, la pyrite ne peut précipiter sans la formation préalable de précurseurs qui permettent la formation des premiers nucléi précédant la croissance cristalline de la pyrite. Déterminer la nature de ces précurseurs permettrait alors de mieux comprendre à quoi, quand et comment les éléments traces s'associent à la pyrite. L'approche adoptée afin d'atteindre ces objectifs a été de réaliser des synthèses contrôlées en laboratoire et des prélèvements de sédiments dans un système naturel. L'approche que nous avons suivie s'est appuyée sur des séries de synthèses en laboratoire, en présence de différents éléments traces et sur l'analyse de la pyritisation dans les sédiments récents d'un lac alpin exceptionnellement riche en sulfates. L'objectif des synthèses en laboratoire est de former de la pyrite dans un milieu où les conditions physico-chimiques sont proches de celles d'un environnement de surface, à basse pression et température. Les pyrites formées sont dopées ou non en éléments traces en quantités similaires à celles que l'on peut retrouver dans la nature afin de déterminer leurs affinités et influence sur la formation du minéral lorsqu'ils sont présents dans la solution de départ. A partir de ces synthèses, nous avons tenté de déterminer à quels moments et avec quels précurseurs de la pyrite les éléments traces interagissent, afin de tenter d'expliquer (1) les fractionnements

solide/liquide en ETM observés à l'issue de la formation du minéral et (2) les effets cinétiques que ces ETM exercent sur la formation de la pyrite.

L'analyse des échantillons formés et prélevés a alors permis de

Le choix des méthodes employées réside dans la complémentarité des résultats

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III. Matériels et méthodes

III. 1. Synthèse de pyrite en laboratoire

III. 1. a) Synthèses de pyrite en présence d'ETM

Afin de comprendre les mécanismes d'incorporation des ETM dans la pyrite, la stratégie adoptée a été de synthétiser des pyrites en laboratoire selon un protocole de synthèse adapté de Wei and Osseo-Asare, (1997), Noël (2014) et Noël *et al.* (2015). Ce même protocole a aussi été utilisé par Morin *et al.* (2017) et Le Pape *et al.* (2017b) lors de leurs études respectives sur le nickel et l'arsenic dans la pyrite.

Pour éviter toute oxydation des sulfures de fer sensibles à l'oxygène, ces synthèses ont été réalisées à température ambiante (25 ± 3 °C) en boîte à gant (BAG) Jacomex™ (< 5 ppm O₂) sous atmosphère d'azote maintenue en surpression de 20 mbar (Figure III-1). L'ensemble des expériences et synthèses minérales menées en BAG lors de ce doctorat a été réalisé avec des réactifs anoxiques. En particulier, les solutions aqueuses sont préparées à partir d'eau milli-Q dégazée par bullage de N₂ à 80°C pendant 45 minutes.

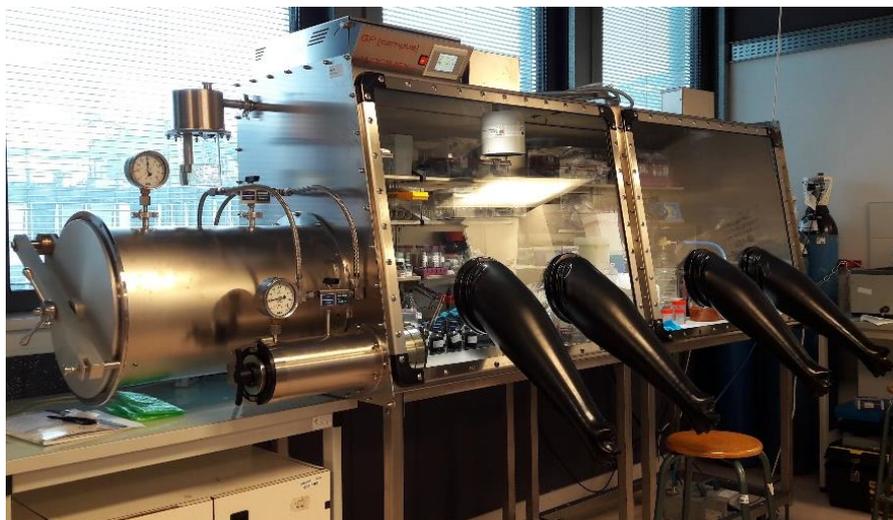


Figure III-1. Boîte à gants JACOMEX™ anoxique à atmosphère d'azote (pureté alphagaz 1) dans laquelle les synthèses sont réalisées et où les échantillons sont prélevés, conditionnés pour analyses et conservés (IMPMC)

Les pyrites sont synthétisées à partir de solutions aqueuses de $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de manière à ce que la molarité en soufre et en fer soit la même, et des calculs sont effectués afin de substituer une partie des atomes de Fe, de S ou les deux par des ETM, eux-mêmes en solutions aqueuses stocks (V, Mn Co, Ni, Cu, Zn, As, Se ou Mo) (voir chapitre V). Chaque solution aqueuse stock de réactif a été préparée à partir de sels de PROLABO™ dilués dans l'eau anoxique et agitées avec un barreau aimanté sur plaque d'agitation pendant au moins 72h avant utilisation. Le départ de la synthèse consiste à mélanger la solution de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec celle de $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +ETM (Figure III-2). Ensuite les flacons sont fermés, scellés et agités vigoureusement grâce à des barreaux aimantés durant toute la durée de l'expérience (Figure III-3). Systématiquement (*i.e.* pour chaque série d'expérience), des synthèses-témoins ont été réalisées, destinées à former de la pyrite pure et dépourvue d'éléments traces.

Les concentrations ont été sélectionnées en fonction des travaux précédents effectués dans l'équipe lors de synthèses de pyrites similaires et aussi en fonction des concentrations retrouvées dans les pyrites naturelles (Large et al., 2014; Gregory et al., 2015a). Les éléments traces ont été introduits dans les solutions de départ en concentration de traces, ce qui est à peu près comparable aux conditions naturelles qui prévalent dans les micro-environnements, dans les pores de sédiments sulfuriques diagénétiques. Le protocole de synthèse a été adapté des études antérieures Morin et al. (2017) pour "Fe-S" et "Fe-S:Ni", et de Le Pape et al., (2017) pour "Fe-S:As", mais avec des rapports molaires étant 10 et 5 fois moins élevés pour Ni:Fe et As:Fe, respectivement pour les premières synthèses. Pour les synthèses suivantes, le rapport ETM/Fe était de 0.5%. Ces concentrations différentes des travaux précédents ont été choisies afin de comparer les cinétiques des synthèses aux études effectuées dans le passé. Les synthèses de Noël (2014), Le Pape et al. (2017b) et Morin et al. (2017) ont donné un premier aperçu des durées nécessaires à la formation de pyrite et ont permis de déterminer les durées approximatives des synthèses.

Pour étudier les cinétiques de formation de la pyrite en fonction des teneurs en ETM dans le milieu initial, des prélèvements de solides et liquides ont été réalisés à des pas de temps choisis pour déterminer précisément l'évolution de la séquence minéralogique conduisant à la formation de pyrite.



Figure III-2. Séquence d'images présentant le démarrage d'une synthèse de pyrite correspondant à l'ajout d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de $\text{FeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{ETM}$ en boîte à gants.



Figure III-3. Exemple de flacons contenant les différentes synthèses de pyrite en boîte à gants.

III. 1. b) Prélèvements d'échantillons solides et liquides durant les expériences

A différents pas de temps au cours de la synthèse, le pH des solutions a été mesuré et des prélèvements de sous-échantillons ont été effectués dans les batches. Avant de procéder à chaque mesure de pH, le pH-mètre situé dans la boîte à gants a été calibré à l'aide de solutions tampon de pH 4 et pH 7. Afin de prélever les solides formés, entre 3 et 12 mL de solutions de synthèse ont été prélevés à l'aide de micropipettes et transférés dans des flacons pour centrifugation. La séparation des fractions solides et liquides a été effectuée par centrifugation en BAG pendant 5 à 7 minutes à 6000 rpm. A l'issue de cette étape, les surnageants ont été récupérés pour dosage des dissous et les fractions solides ont été soumises à deux cycles de lavage à l'eau dégazée/centrifugation de 10 à 15 minutes à 6000 rpm pour limiter la présence de NaCl dans les solides. Ensuite, les solides ont été séchés sous vide dans un dessiccateur en BAG avant de procéder à des analyses minéralogiques. En parallèle, les surnageants sont filtrés

à l'aide de filtres en cellulose à 0,2 µm et sont conservés en BAG avant d'être acidifiés avec HNO₃ pour analyse élémentaire en solution.

III. 2. Prélèvements sur le terrain et traitement des échantillons en laboratoire

En parallèle des synthèses de pyrite en laboratoire, des échantillons naturels ont été prélevés pour étudier la diagenèse des sulfures en milieu continental. Grâce à une collaboration avec le laboratoire EDYTEM (Pierre Sabatier), des carottes de sédiments ont été prélevées dans le lac de Tignes (voir chapitre VI). Ce site a été sélectionné suite à des échanges avec Pierre Sabatier qui avait au préalable réalisé des analyses sur les sédiments de ce lac dans le cadre d'une autre étude. Ces analyses avaient mis en évidence de fortes teneurs en soufre et en fer dans les sédiments, laissant présager la présence de sulfures dans ces sédiments.

III. 2. a) Le lac de Tignes

- Présentation générale

Le lac de Tignes est situé dans la commune de Tignes, dans le département de Savoie en région Auvergne-Rhône-Alpes, à proximité de la frontière italienne (Figure III-4). Ce lac se trouve dans les Alpes Occidentales, dans la partie orientale du Massif de la Vanoise, à une altitude de 2100 m. Il a une superficie de 25 ha (0,25km²) et sa profondeur maximale est de 45 m. Ce lac est alimenté par un bassin versant de l'Isère (Figure III-5).



Figure III-4. Localisation du lac de Tignes. Images francegeo.fr

L'écoulement des cours d'eaux dans la zone de Tignes est de type torrentiel, il s'agit d'un écoulement rapide sur une faible hauteur d'eau. De plus, la commune de Tignes est régulièrement sujette à des crues importantes de l'Isère qui peuvent provoquer des inondations dans la zone. Compte tenu de l'altitude de la commune, le village est soumis à des précipitations relativement faibles. Un manteau neigeux recouvre la majeure partie du territoire de novembre à avril inclus (Source : Plan Local d'Urbanisme de la Mairie de Tignes, 2016). La température moyenne annuelle de la commune de Tignes est de 2,6 °C avec une amplitude thermique moyenne de 18 °C. Le lac est gelé en moyenne 7 mois par an (d'octobre à avril) (Plan Local d'Urbanisme de la Mairie de Tignes, 2016).

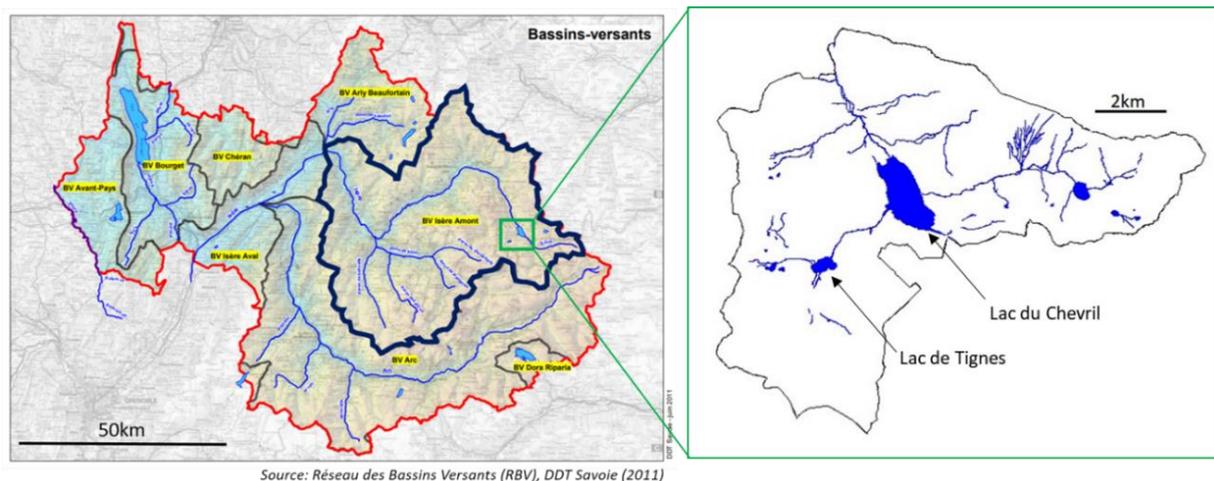


Figure III-5. Carte du réseau hydrographique de Savoie et zoom sur la commune de Tignes où apparaissent le lac de Tignes et le lac du Chevril.

- Contexte géologique de la région de Tignes :

Le lac de Tignes s’inscrit dans la zone Briançonnaise des Alpes. Le Briançonnais et les unités supérieures téthysiennes, formés durant l’ère secondaire (252 à 66 Ma), appartiennent à la couverture alpine (Figure III-6). Lors de la compression alpine, cette couverture a été fortement plissée et déformée. Cette zone est composée de nappes se chevauchant et d’écailles du socle cristallin composé de lambeaux de la nappe des « schistes lustrés » (Figure III-7 et Figure III-8). Ce processus a été facilité par la présence de couches de gypses et de cargneules qui ont agi comme des « couches savon ». Ces couches ont permis le décollement de la couverture du socle cristallin qui s’est écaillé car trop rigide pour enregistrer le plissement (Gignoux, 1929; Broudoux, 1985; Deville, 1990; “geol-alp.com”). Ainsi, le lac s’inscrit dans une nappe de gypses entouré de massifs dolomitisés, calcaires, de calcschistes, de schistes noirs, de cargneules, de carbonates et de quartzites (Figure III-6). La présence de gypse dans la région serait donc à l’origine du fort enrichissement en sulfates observé dans le lac (Deville, 1990).

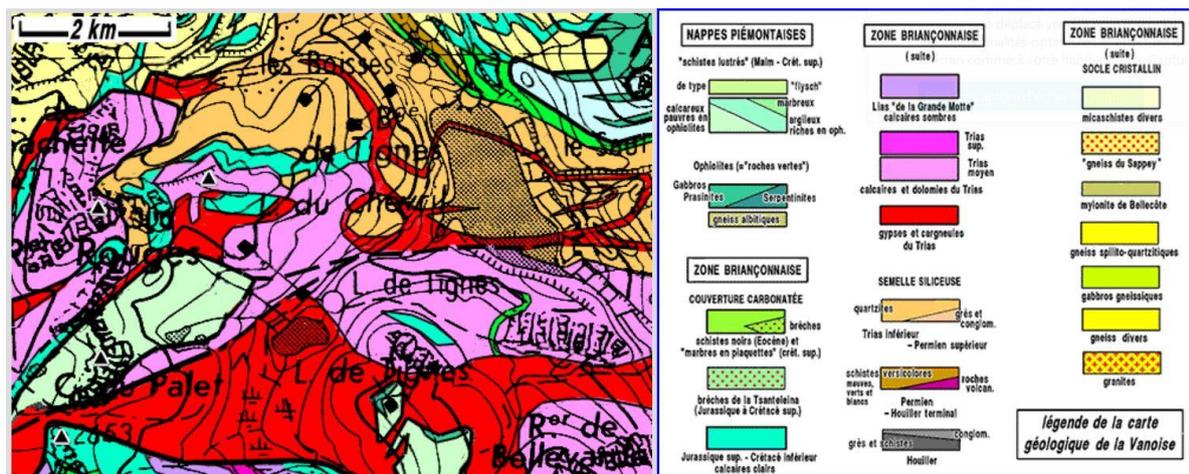


Figure III-6. Carte géologie de la région de Tignes. Redessiné à partir de la carte géologique des Alpes occidentales, au 1/250.000^e par M.Gidon (1977)

Le territoire de Tignes se situe au Nord-Est du massif de la Vanoise. Ce massif repose majoritairement sur des soubassements cristallins composés de micaschistes et de gneiss et est entouré de formations de schistes métamorphiques (dits « lustrés »). Plusieurs formations géologiques sont recensées dans la commune de Tignes (Broudoux, 1985 ; Deville, 1990 ; Figure III-6, Figure III-7 et Figure III-8):

- La zone Briançonnaise interne :

Au Nord-Ouest de la ville de Tignes, dans le secteur de l'Aiguille Percée et du Chardonnet sont observées différentes roches : les marbres clairs datés du Jurassique moyen correspondant à d'anciens calcaires pélagiques, des dolomies et des marbres rubanés et des quartzites du Trias moyen à inférieur

- Le domaine océanisé téthysien :

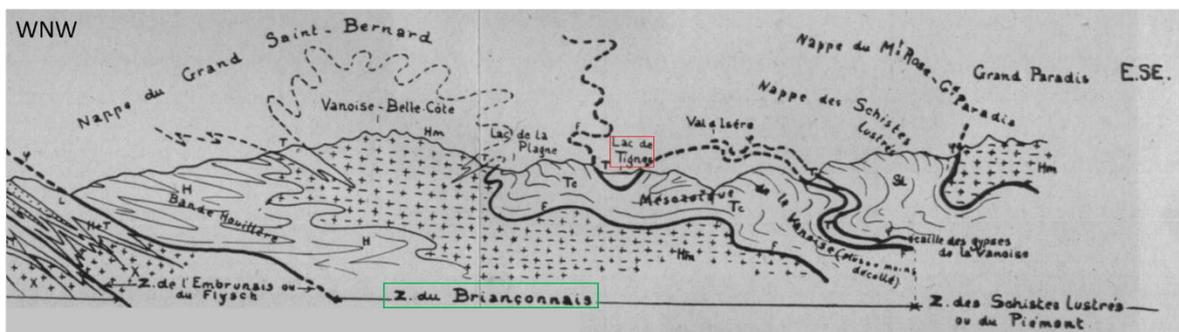
Au Sud de Tignes sont répertoriées des formations de calcschistes et marbres d'âge Crétacé ainsi que des schistes noirs et carbonates datés du Jurassique à Crétacé inférieur sous forme de lambeaux aux abords des lacs du Chardonnet

- Les cargneules et gypses :

Des gypses et anhydrites carniennes sont observées à divers endroits du territoire de Tignes. Ils sont systématiquement associés aux cargneules. Les cargneules sont observées le long du contact entre les unités Briançonnaises et les unités océaniques.

- Les formations quaternaires :

Des formations glaciaires (principalement des moraines et épandages glaciaires) sont également présentes dans la zone. Ces formations, dont les plus anciennes datent du Würm, recouvrent de manière discordante les autres formations.



L. Moret, 1927

Figure III-7. Coupe géologique du Briançonnais. L'emplacement du Lac de Tignes est encadré en rouge, dans une couche du Trias. Source: L. Moret (1927)



Figure III-8. Photographie de Tignes et des massifs environnant le lac. Différentes couches lithologiques sont identifiées: ϕG : Chevauchement des gypses ; ϕSL : Chevauchement des Schistes Lustrés ; tG : gypses triasiques ; ts : Carnien : argilites et dolomies en petits bancs, avec niveaux de brèches ; tK : cargneules triasiques (brèches vacuolaires rousses), parfois avec calcschistes orangés et argilites noires ; td : dolomies et calcaires du Trias moyen Briançonnais ; tc : partie inférieure du Trias moyen Briançonnais ; SLc : "Schistes lustrés" : alternances schisto-calcaires, attribuées au Crétacé inférieur ("formation de la Replatte") ; n.GM : nappe de la Grande Motte ; jm : jurassique moyen. (Source : geol-alp.com)

III. 2. b) Prélèvement de sédiments et post-traitement des échantillons

En octobre 2019, une campagne d'échantillonnage a été mise en place en collaboration avec EDYTEM (Pierre Sabatier) pour prélever trois carottes de sédiments dans le lac de Tignes. Deux d'entre elles ont été extraites pour le prélèvement d'échantillons pour analyses minéralogiques et la troisième était destinée au prélèvement d'eaux porales.



Figure III-9. Photos du Lac de Tignes avec un repère (en rouge) à l'emplacement où le prélèvement de la carotte de sédiments a été effectué. Le site de prélèvement se situe aux coordonnées 45°27'55''N 6°54'24''E

Le prélèvement des carottes a été effectué en bateau au milieu du lac de Tignes par Pierre Sabatier et Pierre Le Pape, à une profondeur d'environ 35 mètres (Figure III-9), aux coordonnées 45°27'55''N 6°54'24''E. En parallèle, j'ai réalisé des prélèvements et des mesures du pH et de la concentration d'O₂ des eaux de surface et des eaux de profondeur (récupérées au sommet du tubage de la carotte) en bordure de lac. Immédiatement après avoir été extraites du lac à l'aide d'un carottier, les extrémités des carottes ont été protégées grâce à des bouchons et

du ruban adhésif isolant pour maintenir les conditions redox le long des colonnes de sédiments (Figure III-10).



Figure III-10. Photographie des carottes de sédiments après leur prélèvement.

Avant prélèvement, le tubage destiné à collecter la carotte réservée à l'extraction des eaux porales a été percé tous les 10 cm, de 0 à 95 cm pour y insérer horizontalement des Rhizons® reliés à des filtres de 0,2 μm . Le dispositif permet de relier les filtres à des seringues insérées dans des flacons sous vide (Figure III-11). Les filtres placés en amont des seringues permettent d'empêcher le passage de particules dans les flacons. Au préalable, pour éliminer les potentiels éléments traces et impuretés sur les parois en verre, les flacons ont été nettoyés à l'acide HNO_3 Suprapur 70% et mis sous vide en BAG au laboratoire. Ainsi, le prélèvement de quelques mL d'eaux porales se fait par aspiration de la phase aqueuse de la colonne de sédiments vers des flacons par dépression. Les Rhizons sont implantés un à un du haut vers le bas de la carotte afin de bien drainer les zones concernées, et sont laissés en place 10 à 15 minutes pour ne pas mélanger les eaux des différents étages (Figure III-11). De retour au laboratoire, des mesures ont été effectuées sur les eaux porales en anoxie en BAG : pH,

conductivité, concentration en O₂, mesures des concentrations en Fe(II) et en sulfures par spectrophotométrie. Une partie des eaux a également été sous-échantillonnée et acidifiée pour analyses multi-élémentaires ultérieures.

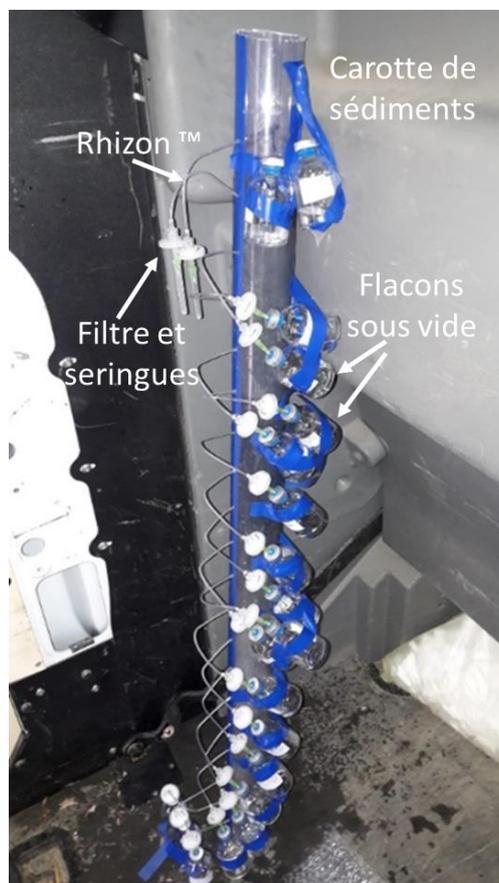


Figure III-11. Photographie du dispositif mis en place pour prélever les eaux porales dans la carotte de sédiments

III. 2. c) Echantillonnage des carottes en conditions anoxiques

Huit heures après leur prélèvement, les carottes ont été ramenées à l'IMPMC et conservées en chambre froide à 4°C pendant 5 jours. Les carottes ont été découpées en sections de 45 cm à la scie en sac à gant jetable (Figure III-12) pour être introduites en BAG. Après leur entrée en boîte à gants, les tronçons ont été ouverts en deux demi-sections dans le sens de la longueur (Figure III-13). Des prélèvements ont été effectués sur les carottes TIG19_1 et TIG19_2 en fonction des observations de la micro-lithostratigraphie. Les échantillons de sédiments ont été rapidement séchés en dessiccateur dans la BAG et ont été stockés dans des flacons en verre pour conservation et analyses ultérieures. Après la découpe et le prélèvement

d'échantillons, les tronçons de carotte restants ont été insérés pour conservation dans des poches thermo-soudables aluminisées sous N_2 afin d'empêcher les perturbations redox dans les sédiments.



Figure III-12. Photographies des étapes de découpe de carotte de sédiments TIG19_2. En haut, les éléments nécessaires à la découpe de la carotte ont été insérés dans le sac à gants et ce dernier est purgé à l'aide d'une pompe pour en extraire l'oxygène et rempli à l'aide d'azote. En bas, le tronçon de carotte est en train d'être découpé en atmosphère anoxique dans le sac à gants avant d'être inséré en boîte à gants.



Figure III-13. Photographie d'un tronçon de la carotte de sédiments TIG19_2 après sa découpe en BAG. Un échantillonnage est effectué selon les faciès identifiés à l'œil à l'échelle centimétrique.

III. 3. Analyses minéralogiques et cristallographiques des échantillons

Afin d'analyser les échantillons formés et prélevés au cours de cette thèse pour répondre aux problématiques de cette thèse, plusieurs méthodes d'analyses fréquemment employées en minéralogie et géochimie ont été utilisées. Ces méthodes sont complémentaires puisqu'elles donnent toutes des informations distinctes sur l'évolution de minéralogie, la cristallographie des phases solides formées et la géochimie des échantillons étudiés. La combinaison de ces méthodes et de tous les résultats obtenus a permis d'avoir une vision d'ensemble sur les systèmes étudiés.

III. 3. a) Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre en anoxie

La diffraction des rayons X sur poudre est basée sur l'analyse de la diffusion cohérente un rayonnement monochromatique par une assemblée de cristaux, chacun constitué d'un arrangement périodique tridimensionnel d'atomes. Cette technique classique renseigne sur la composition minéralogique des échantillons. L'analyse fine des positions des pics de diffraction obtenus permet de remonter aux paramètres de maille des phases présentes, la largeur des pics à des informations sur la taille des domaines diffractants et les déformations du réseau, les intensités de pics aux occupations des sites cristallins. Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à la plateforme de DRX de l'IMPMC. Les analyses sur poudre des échantillons naturels ont été réalisées en géométrie Bragg-Brentano sur un diffractomètre à l'anode au Cobalt en utilisant une cellule anoxique à fenêtre de Kapton® dans laquelle l'échantillon était monté à l'abri de l'air en BAG.

Pour les synthèses de pyrite, les quantités d'échantillons étaient faibles et le diffractomètre utilisé était une anode tournante au molybdène produisant un microfaisceau (70-100 μm) associé à un détecteur de type plaque image, en géométrie de transmission. Dans ce dernier cas, quelques milligrammes d'échantillons étaient préparés entre deux feuilles de ruban adhésif Kapton®, sur des porte-échantillons en aluminium (Figure III-14).

Pour interpréter les diffractogrammes d'échantillons en poudre, les positions et intensités des pics observés ont été comparés avec ceux de bases de données de minéraux de référence (base de données PDF-2). Chaque réflexion de Bragg est ensuite attribuée aux plans réticulaires d'une espèce minérale, ce qui permet d'identifier les phases cristallines d'un échantillon. De plus, la largeur des pics donne des indications sur la cristallinité des phases identifiées, avec par exemple des pics fins et étroits dans les phases bien cristallisées.

La diffraction sur poudre a été en particulier utilisée pour les échantillons naturels de nos carottes de sédiments (chapitre VI) tandis que l'anode tournante a été utilisée pour déterminer la minéralogie des solides aux différents pas de temps de nos synthèses de pyrite (chapitres IV et V).

III. 3. b) Fluorescence X sur poudres

La fluorescence X sur poudre est une méthode qui permet l'identification de la composition chimique d'un échantillon. Dans notre cas, un faisceau de rayons X à la longueur d'onde du $K\alpha$ de Mo (17.45 keV, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) est envoyé à 45° d'incidence sur un échantillon et excite les électrons des atomes qui le composent. La désexcitation des électrons, ou retour à l'état fondamental, s'accompagne de l'émission de fluorescence dans le domaine des rayons X, mesurables sur des spectres d'émission enregistrés grâce à un détecteur de fluorescence KETEK Si placé à 90° du faisceau incident. Le spectre d'émission obtenu, correspondant à l'intensité du rayonnement émis en fonction de son énergie (en eV ou en longueur d'onde) est représentatif de la composition chimique de l'échantillon. En effet, les énergies des raies d'émissions sont caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Dans le cas où les mesures sont réalisées à l'air, la méthode permet de bien détecter les éléments dont l'émission de fluorescence est $> 5\text{keV}$.

Pour analyser des échantillons en fluorescence X, quelques microgrammes de poudre ont été préparés entre deux feuilles de ruban adhésif Kapton®, sur des porte-échantillons en aluminium (Figure III-14). Cette technique a en particulier permis de déterminer si les éléments

traces étaient bien présents dans les solides formés lors des expériences de synthèses de pyrite (chapitre IV et V).

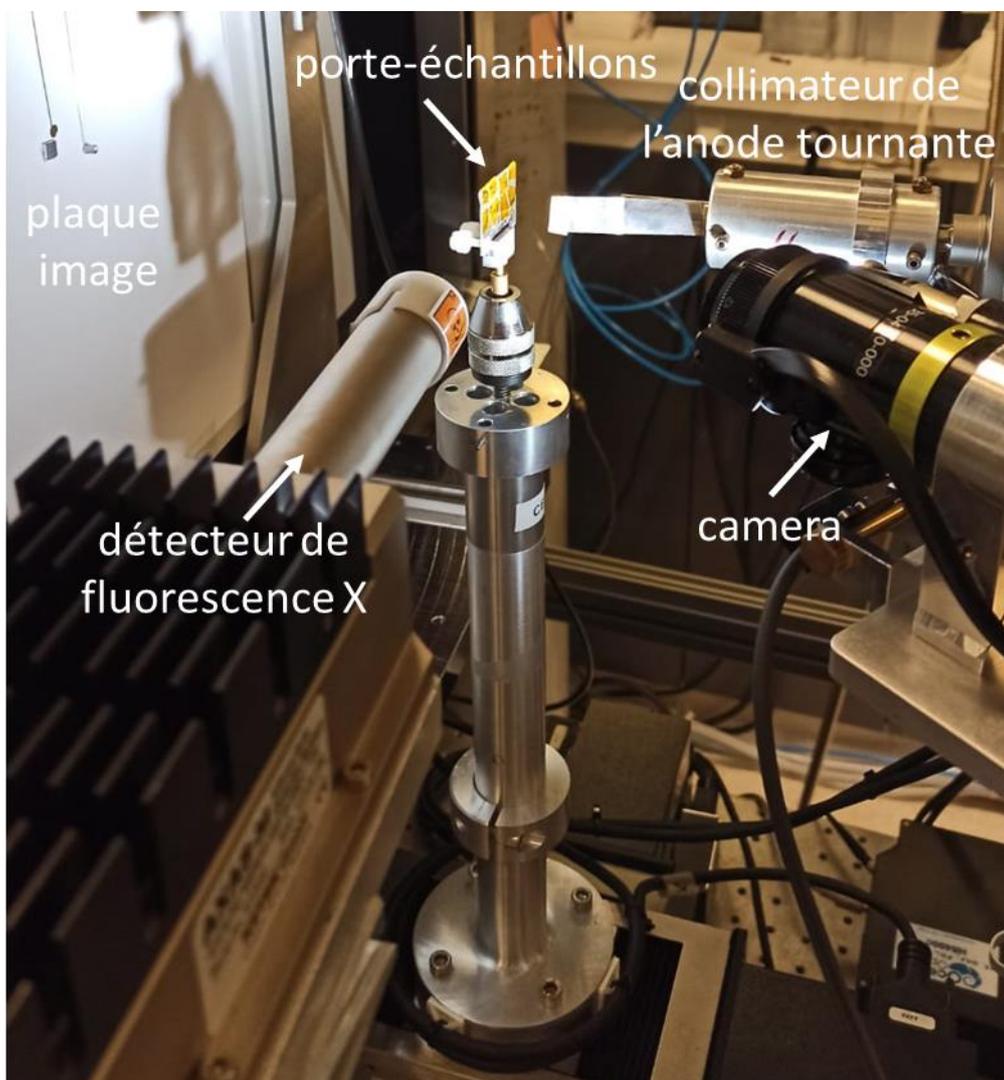


Figure III-14. Installation du porte-échantillon (au centre) entre le collimateur de l'anode tournante (à droite) et la plaque image destinée à la diffraction des rayons X (à gauche). A côté du porte-échantillon, le détecteur de fluorescence X est également installé. Une bande de plomb est installée le long du collimateur pour éviter que les rayons X incidents ne soient mesurés par le détecteur.

III. 3. c) WAXS-PDF : diffusion des rayons X aux grands angles et analyse structurale par fonction de Distribution de Paires

La diffusion des rayons X aux grands angles ou Wide angle X-ray Scattering (WAXS) est basée sur l'analyse de la diffusion totale des rayons X par une assemblée d'atomes, en analysant la superposition des interférences produites par toutes les paires atomiques dans le matériau. Cette technique utilise des rayonnements X à courte longueur d'onde et un

enregistrement aux grands angles 2θ afin d'acquérir des données de diffusion jusqu'aux vecteurs de diffusion de forme $\sin\theta/\lambda$ les plus élevés possible. La fonction de distribution de paires (PDF) qui en est déduite par transformée de Fourier du signal diffusé peut être comparée à une distribution de paires théoriques d'atomes déduite d'un modèle structural. Elle permet d'identifier la structure et l'ordre local des échantillons, et de déterminer des tailles de domaines cristallins dans le cas des nano-cristaux (Becker *et al.*, 2010; Taché *et al.*, 2016).

Ces analyses ont été réalisées sur des capillaires contenant de la poudre chargée et scellée en BAG, à l'aide d'un diffractomètre à anode en Ag (émission $K\alpha$ à 22 keV), ou à 24 keV sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL. Cette technique a été en particulier utilisée pour mieux comprendre la structure du/des précurseur(s) FeS permettant la formation de la pyrite dans nos synthèses (chapitre IV).

III. 3. d) Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) au seuil K du fer et du soufre

- **Principe de la méthode**

Cette technique, qui a l'avantage d'être chimiquement sélective, permet de déterminer la spéciation d'un élément, son état d'oxydation et son environnement local. Ces analyses sont réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron. Un synchrotron est un accélérateur de particules annulaire où circulent des électrons à une vitesse proche de celle de la lumière. Par endroits, la trajectoire des électrons est déviée et ces derniers perdent de l'énergie, créant le rayonnement synchrotron qui est alors sélectionné et conditionné par des systèmes optiques pour être dirigés vers des lignes de lumière (Briois *et al.*, 2011). Dans ces lignes, les échantillons peuvent être analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X : ils sont traversés et irradiés par le faisceau de rayons X à une énergie choisie en fonction du seuil d'absorption de l'élément qui va être étudié. Le spectre d'absorption est obtenu en variant l'énergie incidente autour du seuil d'absorption de l'élément d'intérêt. Le seuil d'absorption K (ou K -edge) correspond à l'énergie induisant l'excitation d'un électron de la couche 1s de l'atome absorbeur (Briois *et al.*, 2000). Lorsque l'énergie du photon est suffisamment élevée pour exciter un électron 1s mais est inférieure à l'énergie d'ionisation (E_0), les transitions électroniques s'opèrent vers les premiers niveaux inoccupés. Ces transitions, appelées pré-seuil (ou pre-edge), ont lieu avant la rampe d'absorption. Alors que l'énergie du photon augmente (avant d'atteindre l'énergie E_0), une augmentation rapide du coefficient d'absorption a lieu : il s'agit du seuil (ou edge). Quand

l'énergie du photon dépasse celle de E_0 , des transitions vers les états du continuum ont alors lieu. Des photoélectrons sont alors émis avec une faible énergie cinétique (E_c). Ces photoélectrons sont alors soumis à des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants. Cette partie du spectre d'absorption s'étend de quelques eV avant-seuil à environ 50 eV après-seuil et est nommée spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Le spectre XANES renferme des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Au-delà du seuil d'absorption (50 à 1000 eV après-seuil) se situe le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (Figure III-15). Cette partie correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une E_c importante (Figure III-15). Les photoélectrons sont alors impliqués dans des phénomènes de diffusion simple ($n=2$) avec les atomes environnant l'atome absorbeur. L'EXAFS donne des informations permettant de caractériser la nature des voisins de l'espèce atomique analysée, les distances entre l'atome absorbeur et ses voisins, le nombre de voisins ainsi que le désordre dans un matériau (Briois *et al.*, 2000; de Groot, 2001).

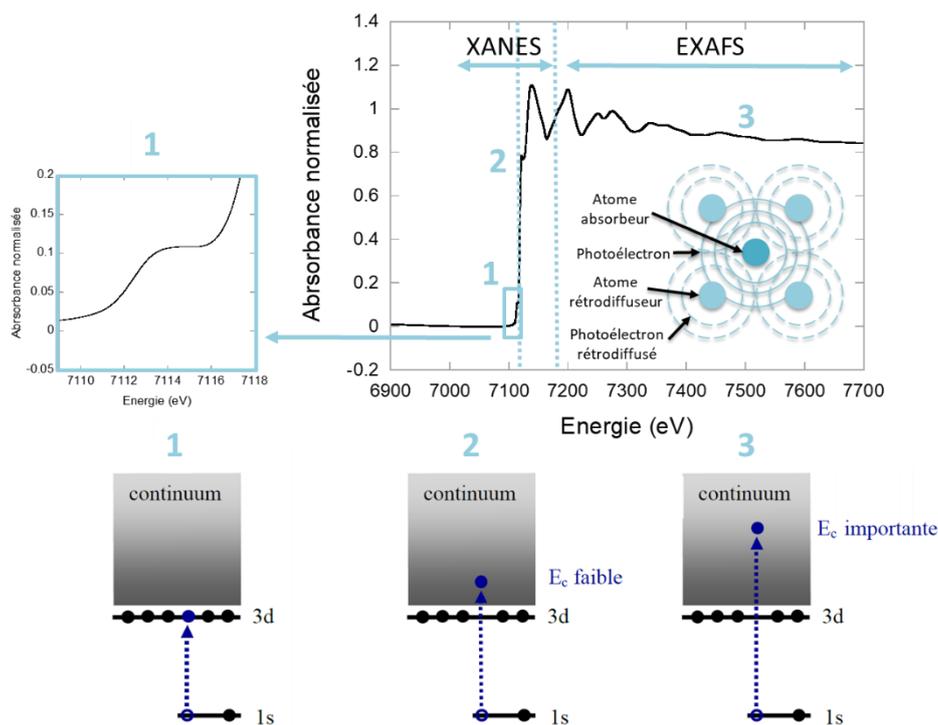


Figure III-15. Spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil K de Fe d'un échantillon de pyrite (FeS_2) synthétique. Le spectre se décompose en deux parties : le XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) qui donne des informations sur l'état d'oxydation et sur l'environnement de coordination de l'atome absorbeur, et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) qui permet d'obtenir des informations sur le nombre et les distances entre l'élément absorbeur et les ligands ou les atomes voisins. 1s et 3d sont les couches électroniques et E_c correspond à l'énergie cinétique. (Inspiré de Briois *et al.* (2000))

- **Mesures aux seuils K du fer et du soufre**

Dans le cadre de ce doctorat, nous avons analysé l'environnement atomique local (nature, nombre et distance des atomes voisins) du fer et du soufre dans nos échantillons de synthèse et nos échantillons naturels.

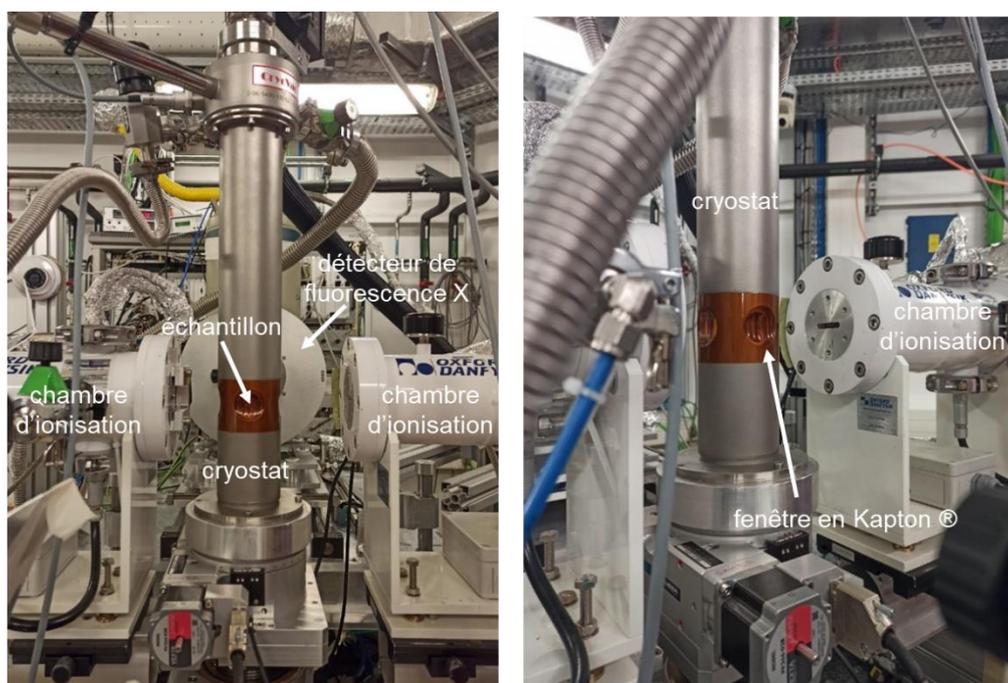


Figure III-16. Photographies du dispositif de la ligne SAMBA. Le porte-échantillon se trouve au bout d'une tige motorisée dans le cryostat, dans une fenêtre en Kapton® situé entre les chambres d'ionisation. La conception des optiques SAMBA est optimisée afin d'avoir un flux de photons élevé, une stabilité et une résolution énergétique optimales (Briois et al., 2011). Le monochromateur fonctionne en mode de balayage continu et un détecteur de fluorescence HPGe de 35 pixels a été utilisé pour les mesures sur des échantillons fortement dilués.

Les données au seuil K du fer ont été essentiellement acquises sur la ligne de lumière SAMBA du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) en configuration bulk/macrofaisceau (Figure III-16) lors de sessions qui ont eu lieu en février et octobre 2019. Pour ce faire, les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de 7 mm de diamètre en BAG. Les échantillons ont été mesurés en transmission dans un cryostat à l'hélium (température 15-20 K) après dilution dans de la cellulose.

Les données au seuil K du soufre ont été acquises sur la ligne 4-3 du synchrotron SSRL (Menlo Park, Californie, USA) en bulk/macrofaisceau. Pour la préparation des échantillons naturels et de synthèse, une fine couche d'échantillon est déposée sur du scotch ne contenant

pas de soufre et la mesure est effectuée par fluorescence avec un détecteur Si drift 4 éléments HITACHI à température ambiante et dans une enceinte à flux d'Helium.

Pour extraire, normaliser et traiter les données acquises par Absorption des Rayons X, le logiciel Athena (Ravel and Newville, 2005) a été utilisé.

- **Analyses par combinaisons linéaires et composés de références**

Une manière d'analyser les spectres d'absorption des rayons X, et notamment lorsque des systèmes naturels complexes avec multiples phases porteuses sont étudiés, est de comparer les signaux obtenus à des signaux d'échantillons de référence dont la structure/cristallochimie est connue. Ainsi, pour déterminer la nature des espèces impliquées dans un mélange complexe tel qu'observé dans un échantillon naturel, on peut procéder à une analyse par combinaison linéaire de spectres de référence. Cela consiste à utiliser un algorithme d'affinement aux moindres carrés pour reconstruire un spectre expérimental ciblé grâce à une combinaison linéaire de spectres de références (Figure III-17). Les indicateurs de qualité de l'affinement, indiquant l'écart entre la reproduction et l'original, permettent d'évaluer de manière statistique les espèces qui semblent le mieux décrire le système. Toutefois, dans un système géochimique complexe, les solutions de l'affinement n'étant généralement pas uniques dans un intervalle de précision donné, il est nécessaire de considérer les connaissances obtenues sur le système grâce à d'autres techniques telles que la diffraction des rayons X ou encore la microscopie électronique. Les affinements par combinaisons linéaires ont été effectués avec les programmes LINFIT (Morin pers. comm ; Morin *et al.*, 2017)) et LINFIX (Morin pers. comm ; Morin *et al.*, 2003, 2016) pour les données EXAFS et XANES respectivement, ou avec le logiciel Athena.

Au seuil *K* du fer, dans les systèmes de synthèse de pyrite, il était question de quantifier les contributions respectives de pyrite et de son précurseur FeS au cours du temps. Dans ce cas, il était donc possible d'utiliser ces deux espèces comme pôles de mélange pour quantifier leurs proportions par combinaison linéaire des spectres EXAFS. Pour les échantillons des sédiments du lac de Tignes, les combinaisons linéaires des spectres XANES ont été effectuées en considérant deux familles principales de porteurs de fer en accord avec les observations de minéralogie : les phyllosilicates et les sulfures de fer. Pour les phyllosilicates, des pôles purs talc-Fe(II) et talc-Fe(III) ont été utilisés (Zeyen *et al.*, 2019), ainsi qu'un échantillon de chlorite riche en fer (chlorite de Cauteret). Cela permet de bien décrire tout l'évolution de Fe(II)/Fe(III) avec des pôles purs. Pour les sulfures de fer, les standards considérés étaient un précurseur FeS

et une pyrite de synthèse FeS_2 (Baya *et al.*, 2021), ainsi qu'un échantillon de greigite (Fe_3S_4) nanométrique synthétisé à température ambiante.

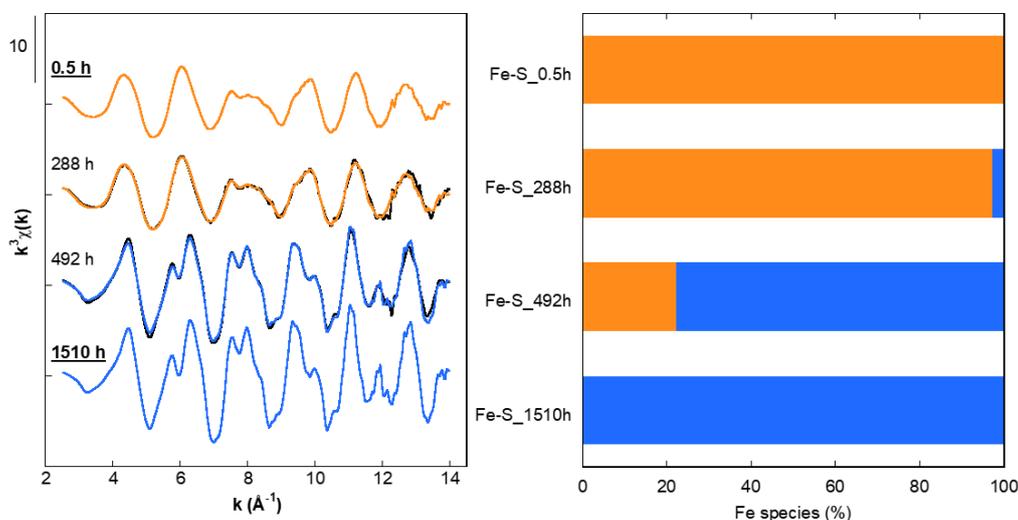


Figure III-17. Exemples de combinaisons linéaires réalisées sur des spectres EXAFS au seuil K du Fe . Ici, les échantillons $\text{Fe-S}_{0.5\text{h}}$ et $\text{Fe-S}_{1510\text{h}}$ ont servi de pôles de référence pour décomposer le signal des échantillons $\text{Fe-S}_{288\text{h}}$ et $\text{Fe-S}_{492\text{h}}$. A droite, les histogrammes indiquent le pourcentage de contribution de chaque pôle dans ces échantillons après avoir décomposé le signal de ces spectres : le pôle pur de référence $\text{Fe-S}_{0.5\text{h}}$ est dominant dans l'échantillon $\text{Fe-S}_{288\text{h}}$ et le pôle pur de référence $\text{Fe-S}_{1510\text{h}}$ est dominant dans l'échantillon $\text{Fe-S}_{492\text{h}}$.

Au seuil K du soufre, seules des combinaisons linéaires des spectres XANES ont été réalisées. Un unique set de référence a été constitué en première approche pour représenter les phases porteuses des échantillons de synthèses et les échantillons naturels permettant de bien décrire les différents états d'oxydation du soufre : FeS de type précurseur ($\text{S}(-\text{II})$) (Ikogou *et al.*, 2017), une pyrite FeS_2 nanométrique ($\text{S}(-\text{I})$) (Baya *et al.*, 2021), du soufre élémentaire $\text{S}(0)$ (Baya *et al.*, 2021), et un échantillon de CaSO_4 ($\text{S}(+\text{VI})$). Comme les spectres XANES de la pyrite et du soufre élémentaires ont des positions proches en énergie, il est parfois difficile de totalement exclure la présence de l'une ou l'autre des espèces dans les affinements (Figure III-18).

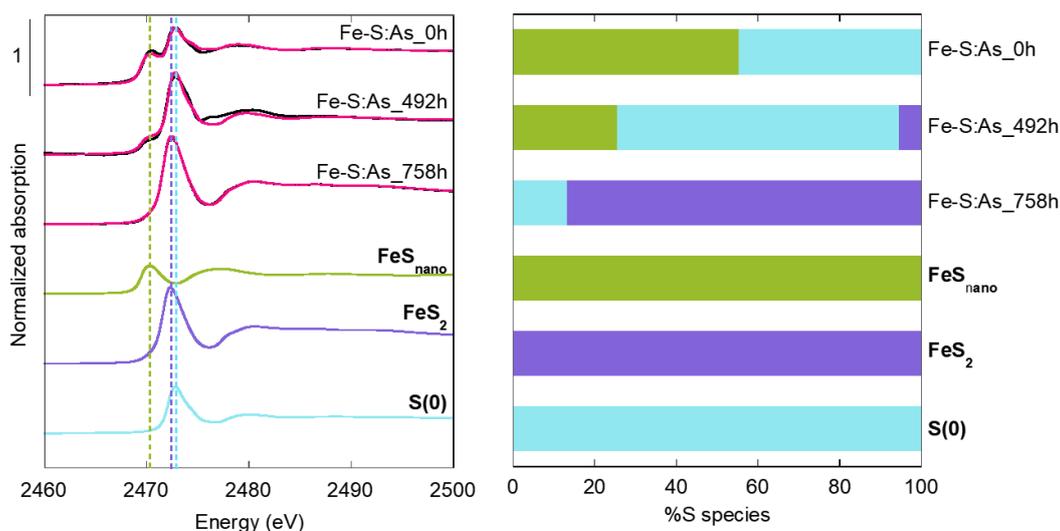


Figure III-18. Exemples de combinaisons linéaires réalisées sur des spectres XANES au seuil K du S. Ici, les références sont FeS_{nano} , FeS_2 et $S(0)$, des pôles purs de référence utilisés pour décomposer le signal des échantillons $Fe-S:As_{0h}$, $Fe-S:As_{492h}$ et $Fe-S:As_{758h}$. A gauche, on peut observer que les pics enregistrés dans le spectre de l'échantillon de $Fe-S:As_{0h}$ révèlent des contributions de FeS_{nano} et $S(0)$, que l'échantillon $Fe-S:As_{492h}$ enregistre les contributions des trois composés de référence et que l'échantillon $Fe-S:As_{758h}$ est principalement composé de FeS_2 et $S(0)$. A droite, les histogrammes indiquent le pourcentage de contribution de chaque composé de référence dans ces échantillons après avoir décomposé le signal de ces spectres.

III. 3. e) Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Cette méthode d'imagerie permet de visualiser la morphologie (électrons secondaires) et la densité électronique (électrons rétrodiffusés) des objets contenus dans un échantillon en se basant sur les interactions entre les électrons et la matière. Les observations au MEB permettent d'obtenir une résolution d'observation jusqu'à 10 nm et d'effectuer par spectrométrie EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) des micro-analyses chimiques semi-quantitatives des particules avec une résolution de quelques μm^3 . L'énergie du faisceau étant supérieure à l'énergie de liaison des électrons de cœur d'un élément, ces derniers sont éjectés et le comblement du trou de cœur par des atomes des couches supérieures provoque alors l'émission de rayons X à des énergies caractéristiques de l'élément considéré, ce qui permet d'obtenir un spectre d'émission EDX. Dans le cas du MEB de l'IMPIC, pour réaliser des microanalyses chimiques, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons à 15 keV.

Dans notre étude, la microscopie électronique à balayage a permis d'étudier la morphologie des pyrites de synthèse et de pratiquer des microanalyses pour obtenir leur composition chimique en traces (Baya *et al.*, 2021). Pour les échantillons naturels extraits de

carottes de sédiments du lac de Tignes, le MEB a permis d'étudier la morphologie des sulfures de fer tels que le type de pyrite en présence (en l'occurrence framboïdale) ainsi que la localisation des sulfures vis à vis des autres phases minérales ou organiques des échantillons.

III. 3. f) Microscope Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique de microscopie où un échantillon très fin est traversé par un faisceau d'électrons focalisé par un système de lentilles électromagnétiques. Les contrastes d'absorption du faisceau par l'échantillon produisent des images qui sont observables sur un écran fluorescent ou une caméra CCD. Ce type de microscope permet d'obtenir des images de très haute résolution (quelques Å) ainsi que des diffractions en sélection d'aire. Il permet aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon en analysant le rayonnement X produit par le faisceau d'électrons avec un détecteur solide (spectrométrie EDX).

Les échantillons de synthèse ont été analysés par cette méthode à la plateforme MET de l'IMPMC, sur un MET JEOL 2100F avec un canon à émission Schottky et équipé d'un détecteur EDXS Si(Li) (Figure III-19). Pour la préparation d'échantillons, des microquantités des échantillons de synthèses de pyrite ont été broyées manuellement, puis remis en suspension dans de l'éthanol. Ensuite, environ 10 µL de suspension ont été déposés sur des grilles en cuivre pour que l'éthanol s'évapore. Ces grilles ont été préparées en boîte à gants sous atmosphère d'azote.

Dans le cadre de notre étude de la présence d'impuretés métalliques dans la structure de la pyrite (chapitre V), l'étude en microscopie électronique a été menée en collaboration avec Nicolas Menguy (PR SU, IMPMC). Les observations ont essentiellement été réalisées en mode STEM (Morin *et al.*, 2017), ce qui permet de balayer l'échantillon à haute résolution spatiale pour obtenir des cartographies chimiques en haute résolution.



Figure III-19. Microscope Electronique à Transmission JEOL 2100F de la plateforme de l'IMPMC.

III. 3. g) Microsonde électronique (Electronic Microprobe Analyzer ou EMPA)

Par cette méthode, un échantillon à surface polie est bombardé par un faisceau d'électrons. Les atomes de l'échantillon s'excitent et réagissent en émettant des rayons X dont l'intensité est mesurée grâce plusieurs détecteurs à dispersion de longueur d'onde ou Wavelength Dispersion Spectrometry (WDS). La longueur d'onde des rayons X émis dépend de chaque atome analysé et est sélectionnée par diffraction sur un cristal analyseur qui renvoie le rayonnement monochromatique sur un compteur. Cet outil permet une détection optimale des éléments traces dans un échantillon et une quantification de ces derniers jusqu'à 50-100 ppm en fonction des éléments et de l'échantillon étudié. Pour ce faire, la microsonde CAMECA SX-Five équipée de cinq détecteurs WDS et d'un détecteur EDX de la plateforme CAMPARIS (Sorbonne Université) a été utilisée.

Dans notre étude, cette technique a été utilisée en particulier sur les pyrites framboïdales du lac de Tignes, afin de déterminer si la présence d'impuretés chimiques était mesurable et si

ce signal chimique était homogène dans un même échantillon d'une part (à une profondeur donnée), et le long de la carotte de sédiment d'autre part (en fonction de la profondeur).

III. 3. h) Dosages du fer et du soufre par spectrophotométrie

Pour déterminer les concentrations en fer et en soufre dans les eaux porales de la carotte de sédiments TIG19_1, la spectrophotométrie a été employée. Cette méthode analytique consiste à mesurer l'absorbance d'une solution pour en extraire des informations qualitatives et quantitatives sur sa composition, en se basant sur la mesure d'une gamme de standards. Plus la solution est concentrée en l'élément recherché, plus il absorbera la lumière selon la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \times I \times C$.

A : Absorbance de la solution

ϵ : coefficient d'absorbance

I : longueur de la cuve traversée par le faisceau (1 cm)

C : concentration (mol/L)

L'absorbance des échantillons d'eaux porales du Lac de Tignes a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Novaspec™ Plus Visible. Les échantillons ont été dilués en boîte à gants avec de l'eau dégazée. Pour le dosage du Fe(II)total, les échantillons d'eaux porales prélevés sur le terrain ont été filtrés et dilués dans de l'HCl 1 M puis mesurés par complexation avec la phénantroline, avec une limite de détection de l'ordre de 1 ppm.

Après filtration et dilution, le dosage des sulfures a été réalisé par colorimétrie, basé sur la formation du bleu de méthylène résultant de la réaction entre le sulfure d'hydrogène dissous, les ions Fe(III) et le diméthyle-p-phenylenediamine. L'absorbance du bleu de méthylène a été mesurée à l'aide d'un kit de spectrophotométrie SpectroQuant™. Avec cette technique, la limite de détection de $[H_2S/HS^-]$ dans l'eau est de 0,001 mg/l.

Ces mesures ont été réalisées sur l'ensemble des eaux porales de la carotte TIG19_1, environ 24 heures après le retour de mission. Sur nos 20 échantillons, seuls quelques échantillons présentaient des concentrations en Fe(II) et sulfures dissous supérieures aux limites de détections.

III. 3. i) Spectrométrie à couplage inductif (ICP-OES et ICP-MS)

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES) a été employée pour analyser les compositions d'échantillons liquides. Cette méthode est utilisée pour mesurer des

concentrations élémentaires en solution, et repose sur l'excitation thermique des ions dans un plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Les éléments atomisés émettent des rayonnements à des longueurs d'ondes qui leur sont caractéristiques lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental. L'ICP-OES fonctionne avec un plasma à l'Argon dont les atomes sont ionisés lors de l'analyse. Le plasma produit à une température située entre 5000 et 10000 K, ce qui permet ensuite d'atomiser et ioniser la majorité des éléments du tableau périodique. Lors de cette analyse, les échantillons sont introduits en solution dans un nébuliseur. L'ICP-OES dissocie alors les atomes et leurs longueurs d'onde sont séparées, identifiées et quantifiées à l'aide d'un spectromètre. A partir d'une calibration, la concentration de chaque élément est alors déterminée.

Ces analyses ont été réalisées sur les surnageants prélevés lors des synthèses de pyrite pour en déterminer les concentrations en Fe, S et en éléments traces. Après filtration, les échantillons liquides ont été dilués 101 fois et acidifiés à l'aide d'une solution de HNO_3 à 70% afin d'être analysés en collaboration avec Emmanuel Aubry sur la plateforme ALIPP6 (Sorbonne Université) par ICP-OES sur un spectromètre Jobin Yvon JY 2000. Les gammes d'étalons servant à calibrer et doser les éléments traces ont été préparés pour des concentrations de 0-4-8-16-32-50-100-200 et 400 ppb. Pour mesurer les concentrations en fer, les étalons ont été mesurés comme des échantillons à part entière pour évaluer la linéarité de l'étalonnage jusqu'aux valeurs proches de ceux des échantillons, de 0 à 90 ppm.

Des analyses d'ICP-OES ont aussi été réalisées au Service d'Analyses des Roches et des Minéraux (SARM) (Vandoeuvre-Les-Nancy, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) pour mesurer les éléments majeurs dans les échantillons du Lac de Tignes. La spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) au SARM a permis l'analyse des traces dans les échantillons du Lac de Tignes. Cette méthode permet une analyse multi-élémentaire avec une forte sensibilité permettant l'analyse simultanée des composants principaux et des ultra-traces. Lors de cette analyse, l'échantillon est nébulisé, un aérosol est généré et est transporté dans le cœur d'un plasma d'argon à couplage inductif, atteignant des températures élevées (environ 9000 K). La solution est alors vaporisée et les différents éléments sont atomisés et ionisés. Les ions ainsi formés sont accélérés dans un analyseur de masse qui procède alors à une analyse élémentaire et isotopique. Les mesures réalisées sont ensuite converties en concentrations qui sont déterminées à partir de normes d'étalonnage.

**Chapitre IV : Influence des traces d'As
ou de Ni sur la cinétique de formation de
la pyrite à basse température**

IV. Influence des traces d'As ou de Ni sur la cinétique de formation de la pyrite à basse température

IV. 1. Résumé

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article publié dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* en 2021 intitulé « **Influence of trace level As or Ni on pyrite formation kinetics at low temperature** ». La conception des expériences mises en œuvre, correspondant à des synthèses de pyrites en présence de Ni et As, s'est appuyée notamment sur des travaux antérieurs de l'équipe minéralogie environnementale de l'IMPMC dans l'étude des associations entre les sulfures de fer et éléments traces (ETM) (Noël, 2014; Le Pape *et al.*, 2017b; Ikogou *et al.*, 2017; Morin *et al.*, 2017). Cette nouvelle étude a pour but de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation de ces deux éléments dans la pyrite, en particulier lorsqu'ils sont à l'état de traces (de l'ordre du millier de ppm), et en se focalisant sur leurs interactions avec les précurseurs minéraux précédant la formation de la pyrite. Les implications de ces recherches sont la compréhension des processus menant aux signatures naturelles en ETM dans les pyrites des paléo-environnements, et l'apport de nouvelles connaissances sur le comportement géochimique de ces éléments traces potentiellement toxiques dans l'environnement en présence de sulfures. En effet, par exemple, des processus de (bio)remédiation pourraient être envisagés pour le piégeage d'éléments traces présents dans des eaux contaminées dans les environnements anoxiques (Saunders *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2019).

Comme indiqué dans le chapitre I, comprendre les processus qui s'opèrent à l'échelle moléculaire lors de la formation de la pyrite est essentiel. Caractériser ces mécanismes permettra de définir où, quand et comment les éléments traces interagissent avec les phases précédant la formation de la pyrite. Dans les protocoles de synthèses que nous mettons en œuvre, il est possible de réaliser un suivi de l'évolution de la minéralogie et de la chimie des phases solides au cours du temps. Ceci a été appliqué à des synthèses de pyrite en présence ou en absence de traces de Ni ou As. En analysant les produits de ces synthèses à différents intervalles de temps par spectroscopie EXAFS au seuil du fer et XANES au seuil du soufre, nous avons pu montrer que la présence de traces de nickel ou d'arsenic dans les solutions de départ ont des effets antagonistes sur la cinétique de formation de la pyrite, provoquant respectivement une forte accélération ou un ralentissement de sa vitesse de formation en comparaison avec le témoin dépourvu d'éléments traces. L'analyse minéralogique détaillée des phases solides

précurseurs à la pyrite dans nos expériences a montré l'existence d'un continuum de phases de monosulfures de fer (FeS) de tailles diverses, allant d'agrégats atomiques (ou clusters) aux nanocristaux. Avec l'appui de ces données, nous formulons des hypothèses pour expliquer les effets cinétiques produits par la présence de Ni ou As : l'accélération de la pyritisation induite par la présence de nickel est expliquée par la nucléation précoce de (Ni,Fe)S₂ à partir des précurseurs (Ni,Fe)S solides ou aqueux, suivie par la croissance de FeS₂ (Morin *et al.*, 2017). En présence d'arsenic, le ralentissement de la formation de la pyrite pourrait être lié aux interactions entre l'As et les (poly)sulfures en solution, qui se lient ou précipitent sur les surfaces de FeS, ralentissant leur transformation en FeS₂. C'est possiblement par l'entrave de ses sites de nucléation que la formation de FeS₂ est ralentie.

Les phases colloïdales de FeS sont particulièrement mobiles dans l'environnement (Noel *et al.*, 2020). En empêchant la formation de la pyrite, l'arsenic favoriserait la présence de FeS colloïdal, contribuant à diffuser la contamination. A contrario, le nickel accélérerait la conversion de clusters de (Ni,Fe)S en pyrite, permettant ainsi une immobilisation plus rapide des contaminants contenus dans les eaux porales. Dans le cadre de l'interprétation des signatures en ETM des pyrites des environnements anciens, nos données suggèrent que ces effets cinétiques sont susceptibles de modifier la vitesse de croissance du minéral et donc les coefficients de partage des ETM à l'interface pyrite/solution, notamment lors de la diagenèse précoce.

Dans cette étude, puisque l'expertise de l'équipe de MINENV réside principalement dans l'analyse des phases solides, les phases aqueuses n'ont pas été étudiées. Elles pourront faire office de travaux ultérieurs afin de suivre les variations de Ni et As dans les solutions et l'évolution de leur incorporation dans les phases solides au cours du temps.

Influence of trace level As or Ni on pyrite formation kinetics at low temperature

Baya C.¹, Le Pape P.¹, Baptiste B.¹, Brest J.¹, Landrot G.², Elkaïm E.², Noël V.³,
Blanchard M.⁴, Ona-Nguema G.¹, Juillot F.^{1,5}, Morin G.¹

1. Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS-Sorbonne Université-IRD-MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France.

2. Synchrotron SOLEIL, F-91192 Gif Sur Yvette, France

3. Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Road, MS 69, Menlo Park, CA 94025, USA

4. Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, CNES, 14, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

5. Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UMR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia

Published in Geochimica et Cosmochimica Acta (2021)

IV. 2. Abstract

Pyrite formation at low temperature during early diagenesis in (sub-)surface sediments is an essential step of Fe and S biogeochemical cycles and the presence of this ubiquitous mineral of surface environments is often used as an indicator of paleo-redox conditions. Pathways of pyrite formation are usually discussed in environmental settings by involving a variety of nanosized Fe-S mineralogical precursors as a function of the local geochemical conditions. However, the influence of trace element impurities such as Ni and As in the solution at the time of pyrite formation has been poorly studied, whereas specific chemical signatures of trace elements are commonly observed in sedimentary pyrites. A better understanding of the impact of Ni and As incorporation at trace levels on pyrite formation is essential to help refining the use of these elements as paleo-redox indicators and to evaluate the role of pyrite as a sink regulating the biogeochemical cycle of potentially toxic trace elements. In this study, we have performed syntheses of pyrite at low temperature by the polysulfide pathway using aqueous Fe(III) and H₂S in the presence of trace amounts of Ni(II) (0.001 mol%Fe) and As(III) (0.001 mol%Fe). Analysis of the solids collected at different time steps over the course of the experiments using X-Ray absorption spectroscopy at both the Fe and S *K*-edges shows that pyrite starts to precipitate within 5 days in presence of Ni(II) and within 32 days in presence of As(III), while the control experiment showed an intermediate precipitation rate of 14 days. Shell-by-shell analysis of Fe *K*-edge EXAFS data shows that the initial mineralogical precursors are the same whatever the experimental conditions and correspond to poorly-crystalline FeS (3.0 ± 0.1 Fe-S@2.25 Å; 1.7 ± 0.2 Fe-Fe@2.67 Å). In addition, XANES qualitative analysis suggests the incorporation of small amounts of Fe(III) within these FeS precursors. Synchrotron-based XRD and WAXS-PDF analysis of the starting solids show that in addition to S(0), the FeS precursors correspond to a continuum of FeS particles that ranges from tetragonal nanocrystalline FeS ($a = 3.70(2)$ Å, $c = 5.24(7)$ Å, $MCD_{ab} = 41 \pm 4$ Å $MCD_c = 21 \pm 2$ Å) to cluster-type FeS ($MCD_{abc} < 8.4 \pm 4.3$ Å). We propose that Ni(II) and As(III) have a different type of interaction with these FeS precursors, resulting respectively in an increase and a decrease in the rate of pyrite nucleation. While Ni(II) would incorporate within the structure of the FeS precursors, As would interact with (poly)sulfides in solution to form thio-As, possibly binding or precipitating onto FeS surfaces and thus slowing FeS transformation to FeS₂. Given that both Ni and As were introduced at trace levels in our experiments, these results suggest that the occurrence of trace amounts of impurities could have a strong influence on

pyrite precipitation kinetics in natural settings such as pore-scale microenvironments. In addition to emphasizing the importance of trace elements such as Ni or As on the persistence of mobile colloidal FeS species in anoxic conditions, the results of the present study also point to the importance of considering the actual nature of the impurities when using pyrite composition for ancient environments and past climates reconstruction.

Keywords: pyrite, nickel, arsenic, incorporation, kinetics, precursors, iron sulfides, mackinawite, paleo-environments, contaminants, trace elements.

IV. 3. Introduction

Pyrite (FeS_2) occurs frequently in marine and, to a lesser extent, continental sediments (Rickard and Morse, 2005; Rickard and Luther, 2007) and is known for its ability to trap trace elements such as Ni, As, Zn, Pb, Se and Co (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Zhang *et al.*, 2002; Thomas *et al.*, 2011; Large *et al.*, 2012, 2017). Thus, pyrite trace element composition have been used as indicator for trace element abundance in ancient environments, providing information on major past geological and climatic events that have affected Earth's history (Gregory *et al.*, 2017). Large *et al.* (2017) have proposed that trace element contents in marine pyrite could record the chemical composition of seawater at the time of precipitation, For instance, Large *et al.* (2014) have used the geochemical compositions of pyrite in sedimentary archives to propose that erosion of Ni- and Co-rich komatiitic Large Igneous Provinces (LIPs) from the Archean have contributed to the high levels of Ni and Co in the global ocean. Such reconstructions depend on the ability of pyrite composition to mirror that of the solution, which eventually depends on complex elemental partition coefficient at the solid-solution interface. Although conditional affinities of trace elements for pyrite can be derived from natural and experimental data (Large *et al.*, 2014), further elucidation of the actual mechanisms and parameters that control trace element incorporation in pyrite could help to improve the use of this mineral as a proxy for the paleo-chemistry of ancient sedimentary environments. Additionally, recent studies using machine learning algorithms suggest that patterns of trace element content in pyrite could be used as potential markers of biosignatures (Figuroa *et al.*, 2017), which can be a powerful approach to decipher among past biotic/abiotic processes.

Among the factors that are known to influence trace element incorporation in pyrite, Tribovillard *et al.* (2006) and Konhauser *et al.* (2011) have shown that the redox conditions that prevailed during pyrite formation can influence the incorporation of redox-sensitive elements, since homovalent substitution is favoured in the pyrite structure. Thus, variations in the abundance of redox-sensitive elements such as Se or Mo in pyrite have been used as markers of past changes in the oxygenation of ancient atmospheres and oceans (Mukherjee *et al.*, 2019). However, Tribovillard (2020)'s recent work has questioned the use of As as a redox proxy since the occurrence of sulfidic reducing conditions are not globally correlated with As enrichment in marine sediments. In this context, a better understanding of the mechanisms of trace element incorporation in pyrite is essential for refining paleo-environmental models. To this regard, recent experimental studies have highlighted that metal or metalloid impurities in the aqueous

medium can largely influence the kinetics of pyrite precipitation, with major effects on the solid to solution partition coefficient for these elements and on their modes of incorporation in the pyrite crystals. In particular, Morin *et al.* (2017) have shown that aqueous Ni in the synthesis solution accelerates pyrite formation at ambient temperature, via the nucleation of Ni-rich pyrite crystallites that forms the core of resulting pyrite nanocrystals. This process leads to a major enrichment in Ni over Fe in pyrite compared to the Ni/Fe ratio of the synthesis solution. Besides, Le Pape *et al.* (2017) have reported that the presence of aqueous arsenite, in the form of H_3AsO_3 arsenious acid, slows down pyrite formation at ambient temperature in acidic conditions and that arsenic is incorporated as $\text{As}^{\text{II,III}}$ and As^{-1} at the Fe(II) and S^{-1} sites, respectively, in the pyrite structure. Such kinetic effects are particularly significant at low temperature and may thus be relevant to early-diagenetic processes occurring in marine and continental sediments. However, further work is needed to elucidate the mechanisms that cause these kinetic effects and to evaluate their importance in natural media.

At the mechanistic level, primary issues to be addressed are the unknown relations between these kinetic effects and the possible mechanisms of pyrite nucleation and growth at low temperature. Different reaction pathways have been proposed, which may involve solid precursors such as amorphous iron monosulfide (FeS), mackinawite crystalline (FeS_m), greigite (Fe_3S_4) (Benning *et al.*, 2000; Rickard and Luther, 2007) and elemental sulfur, as well as aqueous precursors such as Fe_xS_x polymeric species, polysulfides (S_n^{2-}) and $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ (Rickard, 1975; Rickard and Luther, 2007). Iron monosulfide (FeS) is a classical precursor for pyrite in concentrated media used for experimental pyrite syntheses (Berner, 1970; Wilkin and Barnes, 1996; Benning *et al.*, 2000; Neretin *et al.*, 2004; Rickard and Luther, 2007). It is considered to be in equilibrium with dissolved/colloidal Fe_xS_x that may be the actual precursor of pyrite in natural dilute media (Rickard and Morse, 2005). Rickard (1975) and Rickard and Luther (2007) have also demonstrated that aqueous polysulfide species (*e.g.* H_2S_2 , HS_2^- , S_2^{2-} , S_n^{2-}), that can derive from dissolution of elemental sulfur in concentrated synthesis media, play a major role in pyrite formation. Thus, two main mechanisms involving the reaction of nano-crystalline FeS_m or dissolved/colloidal Fe_xS_x with polysulfides (Rickard, 1975; Luther, 1991) or with aqueous H_2S (Rickard, 1997; Rickard and Luther, 2007) are usually considered for the formation of pyrite. Despite decades of research, determining the actual nature of the pyrite precursors and the mechanisms of pyrite formation in both abiotic and biotic experimental systems remains an important objective (Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a, b; Picard *et al.*, 2018).

The complexity of pyrite formation mechanisms and the difficulty to identify and characterize the intermediate species, especially at low temperature, explain the gap of knowledge that remains to be filled to understand the molecular-level mechanisms that govern the incorporation of elemental impurities in pyrite, especially when these elements are present at environmental trace levels. Nevertheless, better understanding the mineralogical properties of the precursors and their potential interactions with trace elements is essential to evaluate the ability of pyrite to serve as a trace element pump during early diagenesis and burial of sediments. Indeed, interactions at the solid-solution interface have a particular importance when considering pyrite as a scavenger for toxic elements in reducing sub-surface environments (Morse, 1994). Although kinetic effects on pyrite nucleation have already been shown for contents of metal or metalloid impurity in the percent range, little is known in the case of elemental impurities at trace levels that are more relevant to natural systems. Addressing this latter issue is however mandatory to further consider such kinetics effects on pyrite formation during early-diagenesis of marine and continental sediment.

Ni and As are among the most frequent trace elements in sedimentary pyrite, in which they exhibit the highest average concentrations among trace elements, within the hundreds to thousand ppm wt. range, locally reaching a few wt% (Gregory *et al.*, 2015a). The objective of the present study was then to improve our understanding of the influence of these two trace elements on pyrite formation route and kinetics. To reach this goal, pyrite synthesis experiments were carried out at ambient temperature in presence of a thousand of ppm mol. of Ni(II) or As(III) in the starting solution. The mineralogical properties of the solid fractions were monitored over time by using synchrotron-based X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy analyses. We were thus able to determine precisely the evolution of the mineralogical sequence leading to pyrite formation and to further elucidate the mineralogical structure of the FeS precursor. In the three studied scenarios (*i.e.* a control synthesis aimed to form pure pyrite, Ni-doped synthesis and As-doped synthesis), our results revealed similar routes involving the same mineralogical pathway. However, our results also emphasized some different formation rates for pyrite, allowing us to draw hypotheses on Ni and As influence on pyrite nucleation mechanism.

IV. 4. Materials and Methods

IV. 4. a) Pyrite syntheses at ambient temperature under anoxic conditions

Three pyrite synthesis experiments were performed at room temperature (25 ± 3 °C): a control batch referred to as “Fe-S”, meant to form pure pyrite and two batches containing either Ni(II) or As(III), meant to form Ni- and As-doped pyrite, respectively, and referred to as “Fe-S:Ni” and “Fe-S:As”. In these latter batches, the starting solutions contained Ni(II) or As(III) at a Ni:Fe or As:Fe molar ratio of 0.001. The synthesis protocol, adapted from previous studies by Wei and Osseo-Asare (1997) and Noël *et al.* (2014, 2015), was similar to that reported by Morin *et al.* (2017) for “Fe-S” and “Fe-S:Ni”, and by Le Pape *et al.*, (2017) for “Fe-S:As”, but with 10 and 5 times lower Ni:Fe and As:Fe molar ratios, respectively, in the present study (Table IV-1). Each synthesis glass vial was sealed with a butyl rubber stopper and maintained under vigorous stirring for 1510 hours (\approx 63 days) for the kinetic study and until 520 days to collect a final product.

Solids and solutions were sampled, and pH was measured, at specific time-steps (*i.e.* 0, 0.5, 40, 60, 114, 156, 204, 228, 252, 288, 324, 492, 758, 860, 1510 hours.) over the course of the experiments. The corresponding samples were referred to as Fe-S_*Mh*, Fe-S:Ni_*Mh*, and Fe-S:As_*Mh*, for the three batch synthesis experiments, where *Mh* stands for the sampling time after start. One last sampling occurred after 520 days to collect the final product of the experiment. The corresponding samples were referred to as Fe-S_520days, Fe-S:Ni_520days and Fe-S:As_520days. At each sampling time, solids were collected by centrifuging 3 to 12 mL of the suspension at 6000 rpm during 5 to 7 minutes, washed twice with O₂-free milli-Q water and vacuum-dried in an evacuator within the glove-box following previously approved protocols (Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017). Supernatants were filtered through 0.2 μ m cellulose filters and stored for further elemental analysis. All these steps were carried out at ambient temperature.

Table IV-1. Synthesis protocol. Proportions of the reactants used for the Fe-S, Fe-S:Ni and Fe-S:As pyrite synthesis experiments. To prevent any atmospheric oxidation, the experiments were performed in an anoxic Jacomex™ glove box (< 1 ppm O₂) under a nitrogen atmosphere and using O₂-free milli-Q water, degassed by bubbling N₂ at 80°C for 45 min. Stock solutions were prepared from PROLABO™ salts in the glove box and were magnetically stirred for 72 hours before being used for the experiments. For the Fe-S synthesis experiment, 25.6 mL of the FeCl₃ stock solution was mixed with 348.8 mL of O₂-free milli-Q water under stirring. For the Fe-S-Ni and Fe-S-As doped experiments, appropriate volumes (*v*) of Ni or As stock solutions of concentration (*c*) were mixed with the 25.6 mL of the FeCl₃ stock prior to water addition. Afterwards, the solution was completed with 25.6 mL of Na₂S solution to reach 400 mL of total volume (*V*_{total}) in glass vials. These vials with initial concentrations of the reactants (*C*) were then sealed with butyl rubber stoppers and reacted at 25°C under constant stirring. Solution pH at the start and end of the synthesis experiments are also reported.

Reactants	<i>c</i> (M)	<i>v</i> (mL)	<i>n</i> (mmol)	<i>C</i> (mM)	pH
Fe-S					
FeCl ₃ .6H ₂ O	0.625	25.6	16	40	
O ₂ -free mQ water		348.8			
Na ₂ S.9H ₂ O	0.625	25.6	16	40	
<i>V</i> _{total}		400			
pH start					5.8
pH end					3.9
Fe-S:Ni with Ni:Fe = 0.001 mol/mol					
FeCl ₃ .6H ₂ O	0.625	25.6	16	40	
NiCl ₂	0.2	0.08	0.016	0.04	
O ₂ -free mQ water		348.8			
Na ₂ S.9H ₂ O	0.625	25.6	16	40	
<i>V</i> _{total}		400			
pH start					5.7
pH end					3.7
Fe-S:As with As:Fe = 0.001 mol/mol					
FeCl ₃ .6H ₂ O	0.625	25.6	16	40	
NaAsO ₂	0.1	0.16	0.016	0.04	
O ₂ -free mQ water		348.8			
Na ₂ S.9H ₂ O	0.625	25.6	16	40	
<i>V</i> _{total}		400			
pH start					5.6
pH end					4.5

IV. 4. b) X-ray Absorption Spectroscopy at the Fe and S K-edges

Iron and sulfur speciation in the solid samples corresponding to each time step of the batch synthesis experiments were determined by using synchrotron-based X-Ray absorption spectroscopy at the Fe and S K-edges. Fe K-edge data were collected both in transmission and

fluorescence detection modes at cryogenic temperature at 20 K in a liquid helium cryostat on the bending magnet SAMBA beamline at SOLEIL Synchrotron (Gif sur Yvette, France). The incoming beam energy was monitored by a Si(220) double-crystal monochromator equipped with sagittal focusing of the second crystal (Briois *et al.*, 2011). The incident beam energy was calibrated by measuring the Fe K-edge of a Fe(0) foil in double transmission mode and by setting its first inflection point to 7112 eV. Eleven to thirteen samples were analysed for each of the three synthesis experiments. The quantity of solid that could be obtained at each time step was of a few mg, which required the use of fluorescence detection for measuring most of the samples. The sample fluorescence signal was measured using a Canberra™ 36-elements Ge array detector. For these measurements, sample pellets were prepared by pressing a finely ground mixture of less than 1 mg of sample powder with 40 mg of cellulose, in a Jacomex™ glove box ($O_2 < 1$ ppm). The pellets were covered with Kapton® tape and sealed in strictly anoxic containers that were transported to the synchrotron facility according to previously approved protocols (Morin *et al.*, 2017; Le Pape *et al.*, 2017). Samples were then mounted on the cryostat sample rod in a Jacomex™ glove box at SOLEIL and immersed in a liquid N₂ bath before being transferred into the beamline cryostat. Between 5 and 10 scans were necessary to obtain an acceptable signal-to-noise ratio depending on the analysed sample. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) data at the Fe K-edge were averaged, normalized, deglitched and background subtracted using the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005).

Five samples from each batch synthesis experiments were further analysed at the S K-edge. X-ray Absorption Near-edge Structure (XANES) data were collected in fluorescence detection mode on beamline 4–3 at the Stanford Synchrotron Radiation Light Source (SSRL, California, United States of America). The energy of the incoming beam was monitored with a Si(111) double-crystal monochromator and the fluorescence signal was collected with a Hitachi™ HTA 4-element solid-state Si drift detector. Energy was calibrated by setting the energy position of the main edge of a thiosulfate reference at 2472 eV between each sample holder change during the experiment. A few mg of pure solid powders, shipped to SSRL within strictly anoxic containers, were spread over sulfur-free tape, mounted into sample holders in a COY™ glove box (H₂/N₂ atmosphere) onsite, and analysed at room-temperature in a sample chamber under He flow. Between 1 to 4 scans were collected for each sample. Data were calibrated and averaged using the SIXPACK software (Webb, 2005). Finally, averaged spectra were normalized using the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005).

IV. 4. c) EXAFS and XANES data analysis

EXAFS data at the Fe *K*-edge were analysed via a Linear Combination Least Squares (LC-LS) fitting procedure using a custom-built software (Noël *et al.*, 2014; Morin *et al.*, 2017; Merrot *et al.*, 2019) based on the Levenberg-Marquardt minimization algorithm. Goodness of fit was estimated by a reduced chi-squares, $\chi^2_{\text{R}} = N_{\text{ind}} / [(N_{\text{ind}} - N_p) N_{\text{points}} \varepsilon^2] \sum [k^3 \chi(k)_{\text{exp}} - k^3 \chi(k)_{\text{calc}}]^2$, where $N_{\text{ind}} = (2\Delta k \Delta R) / \pi$ is the number of independent parameters, N_p is the number of fitting components, N_{points} the number of data points and ε is the measurement uncertainty. The ε value was estimated as the root mean square of the Fourier back-transform of the data in the 15-25 Å *R*-range (Ravel and Newville, 2005). Uncertainty on each fitting parameter p was estimated to 99.7% confidence (3 sigma) by $3[\text{VAR}(p) \chi^2_{\text{R}}]^{1/2}$, where $\text{VAR}(p)$ is the variance of parameter p returned by the minimization routine for the lowest χ^2_{R} . The EXAFS spectra of samples Fe-S_0.5h (just after start) and Fe-S_1510h (end) samples of the control batch (Fe-S) were the two only components used to fit the whole set of Fe *K*-edge EXAFS data. This procedure yielded a quantitative description of the onset of pyrite formation in the three batch synthesis experiments.

Shell-by-shell fitting of the Fe *K*-edge EXAFS spectra were also performed to analyse the local structure around Fe atoms in the solids collected over the course of the three batch synthesis experiments. The fitting was performed using theoretical phase-shift and amplitude backscattering functions generated from the crystal structure of mackinawite (Lennie *et al.*, 1995) using the FEFF8.1 code (Ankudinov *et al.*, 1998). Selected backscattering paths were used to fit the unfiltered k^3 -weighted EXAFS spectra in *k*-space using the plane-wave formalism (Teo, 1986), with a custom-built least-squares fitting software (Maillot *et al.*, 2011, 2013) based on the Levenberg-Marquardt minimization algorithm. Fit quality and uncertainties on refined parameters were estimated using the same procedure as for the LC-LS fitting.

LC-LS fitting of the XANES spectra at S *K*-edge was performed using a custom-built program (Morin *et al.*, 2003) based on the Levenberg-Marquardt minimization algorithm. Fit quality was estimated by a R-factor, $Rf = \sum [\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}}]^2 / \sum y_{\text{exp}}^2$, where μ is the normalized absorbance. It was also estimated by a reduced chi-squares already proposed by Stetten *et al.* (2018) and Seder-Colomina *et al.*, (2018), $\chi^2_{\text{R}} = N_{\text{ind}} / (N_{\text{ind}} - N_p) \sum [\mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{calc}}]^2$, where N_p is the number of fitting components and N_{ind} is the number of independent parameters corresponding to the energy range divided by the natural width of the Fe *K*-level reported by Krause and Oliver

(1979). The uncertainty on the fitting components was estimated using the same procedure as for EXAFS fitting.

For LC-LS fitting of S *K*-edge XANES data, the set of model compound included mackinawite (FeS), elemental sulfur (S(0)) and synthetic pyrite (FeS₂). FeS refers to a biogenic mackinawite synthesized by incubating *Desulfovibrio capillatus* with Fe(III)-citrate during 1.5 months, designated as “bio-FeS 1.5 month” in Ikogou *et al.* (2017). Extensive mineralogical characterization of this sample by Ikogou *et al.* (2017) indicates that it consists of nano-mackinawite. A powder sample of alpha-sulfur S(0) was taken from the IMPMC chemical stocks, and FeS₂ was pure pyrite synthesized according to the protocol reported by (Morin *et al.*, 2017). As self-absorption was observed for the S(0) sample, the XANES spectrum was corrected using the ATHENA software to match the spectrum collected in transmission mode reported in (Phan *et al.*, 2019). The S *K*-edge XANES spectra of these references are shown in SI (Figure SI-IV-4).

IV. 4. d) Powder X-Ray Diffraction (XRD) and Wide Angle X-ray scattering – Pair distribution function (WAXS-PDF) data collection and analysis

Powder XRD patterns of the final samples taken at 1510 hours and 520 days were collected in Debye-Scherrer configuration using a Mo K α rotating anode as detailed in Figure SI-IV-2.

Powder XRD-WAXS pattern of the Fe-S_0.5h sample was collected at 24 keV (0.5141 Å) in Debye-Scherrer geometry up to $2\theta = 125^\circ$ ($Q_{\max} = 4\pi\sin\theta_{\max}/\lambda = 21.7 \text{ \AA}^{-1}$) on the 2-circle diffractometer of the CRISTAL beamline (SOLEIL synchrotron) equipped with a MYTHEN2 X 9K detector (DECTRIS). Finely ground powder was put in a borosilicate capillary and sealed in a glove box using a cyanoacrylate-based glue. Data were collected for 1 hour using a 2θ step of 0.004° and the background from the borosilicate capillary was subtracted prior to data analysis.

Rietveld analysis of the Fe-S_0.5h sample XRD pattern was performed over the 2-100° 2θ range with the xnd_1.3 code (Berar and Baldinozzi, 1998) using pseudo-Voigt line-shape profiles. The space groups, atomic positions and isotropic Debye-Waller factors were taken from Rettig and Trotter (1987) and Lennie *et al.* (1995) for α -elemental sulfur S(0) and mackinawite FeS structures, respectively. Anisotropic crystallite shape and size as well as isotropic strain effects were refined by combining Lorentzian and Gaussian line-shape functions, respectively. No preferential orientation parameters were used. The scale factors

retrieved from the Rietveld analysis were used to calculate relative weight fraction of the mineral phases in the sample. Line widths were used to calculate the mean coherent domain (MCD) size from the Scherrer equation. In the case of mackinawite, which is a platelet-type mineral, an anisotropic MCD shape was used.

PDF analysis was performed from the Fe-S_0.5h sample WAXS data. The PDF $G(r)$ gives the probability of finding a pair of atoms separated by a distance r . It is experimentally obtained from the sine Fourier transform of the scattering function $S(Q)$ (Egami and Billinge, 2003; Farrow and Billinge, 2009) as shown in the following equation : $G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin Qr \, dQ$

PDFgetX3 (Farrow *et al.*, 2007) was used to process the experimental powder diffraction intensity to generate the $G(r)$. For each sample, the experimental $G(r)$ was fitted with a one calculated from a crystal structure model using the PDFgui program (Farrow *et al.*, 2007), similar to a Rietveld refinement albeit performed in the direct space. Only scale factor, followed by unit cell parameters and atomic displacement parameters were refined. Gaussian resolution dampening factor ($Q_{\text{damp}} = 0.0039$) was refined from a LaB6 pattern measured in the same conditions. Spherical coherent domains were assumed for the Fe-S_0.5h sample and a σ diameter factor was adjusted to match the signal dampening of the PDF in the nanoparticle structure. The agreement between the calculated and the experimental PDF is characterized by

the following reliability factor: $R_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [G_{\text{obs}}(r_i) - G_{\text{calc}}(r_i; \vec{p})]^2}{\sum_{i=1}^N G_{\text{obs}}^2(r_i)}}$ where G_{obs} is the PDF extracted from the diffraction data, G_{calc} is the PDF calculated from the model and \vec{p} is the list of parameters refined in the model.

IV. 4. e) Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDXS)

SEM-EDX data were collected at IMPMC, with a GEMINI ZEISS™ Ultra55 Field Emission Gun Scanning Electron Microscope equipped with a Bruker™ Si-drift detector for EDXS. Prior to analysis, samples were deposited as ground powder on carbon tape in an anoxic glovebox.

IV. 5. Results

IV. 5. a) Kinetic of pyrite formation in the presence or absence of Ni or As

According to observations from previous pyrite synthesis experiments at room temperature (Noël *et al.*, 2015; Morin *et al.*, 2017; Le Pape *et al.*, 2017b), a change in colour of the batch suspension can be used to reveal the onset of pyrite formation. Indeed, the matt black colour of the suspension at the beginning of the experiment turns progressively to an anthracite grey colour when the FeS precursors convert to pyrite. In addition, the density and rate of flocculation of the particles changes drastically as they evolve from FeS to pyrite. When agitation is interrupted for a few minutes, particles tend to settle much faster in the presence of pyrite than in the presence of FeS. Moreover, the volume of nanoparticles accumulated at the base of the bottle seems much more compacted in the presence of pyrite: the initial volume of material seems to decrease by 2 to 3 times when the particles go from FeS to pyrite. In the present study, such a colour and volume change was observed after 5 days for Fe-S:Ni, 14 days for Fe-S and 32 days for Fe-S:As. These trends suggest that pyrite formed more rapidly in the presence of Ni and more slowly in the presence of As.

This difference in pyrite formation kinetics is further demonstrated by Fe *K*-edge EXAFS spectroscopy analysis of the solid samples formed over the course of the batch synthesis experiments, as detailed hereafter. The unfiltered k^3 -weighted Fe *K*-edge EXAFS spectra of the solids sampled over time in the Fe-S, Fe-S:Ni and Fe-S:As batch synthesis experiments are displayed in Figure IV-1, together with their corresponding Fast Fourier Transforms (FFT). These EXAFS data provide a time-course evolution of the local structure around Fe atoms in each of the three synthesis conditions (*i.e.* as a function of the presence or absence of Ni or As) and reveal the kinetics of pyrite formation in each case. The EXAFS spectra of all samples from the three batch synthesis experiments could be fitted with the spectra of the Fe-S_0.5h and Fe-S_1510h samples as sole LC-LS fitting components (Figure IV-1 and Table IV-2). This result indicates that Fe speciation over the course of our experiments can be represented as a combination of Fe speciation in the starting and end products. The starting product, represented by sample Fe-S_0.5h, contains Fe mostly in the form of poorly ordered FeS. Its Fe *K*-edge EXAFS spectrum is similar to that of starting samples in the pyrite synthesis reported by Morin *et al.* (2017). The end product, represented by sample Fe-S_1510h, consists of micro-crystalline pyrite. Its Fe *K*-edge EXAFS spectrum is similar to that obtained by Morin *et al.* (2017) and Le Pape *et al.* (2017) from comparable syntheses (Figure SI-IV-3). XRD

analysis confirmed that the Fe-S_1510h, Fe-S:Ni_1510h and Fe-S:As_1510h samples consisted of pyrite with trace amounts of α -sulfur and NaCl (Figure SI-IV-2). The same XRD pattern for pyrite is obtained for the samples collected after 520 days (Figure SI-IV-2), indicating that the crystallite size of pyrite did not significantly evolve after 1510h. The crystal shape and texture of the pyrite end product, as observed by SEM in the 520 days samples, was comparable for the three syntheses experiments (Figure IV-2). The submicron pyrite particles, approaching a cuboctahedral habitus, consist of aggregates of nanosized platelets, as previously observed by Le Pape *et al.* (2017). SEM-EDX spectra (Figure IV-2) and bulk XRF spectra (Figure SI-IV-6) indicated the presence of trace amounts of Ni or As in the Fe-S:Ni and Fe-S:As pyrite end products, respectively. This result is consistent with the incorporation of Ni or As in the pyrite structure in previous comparable synthesis experiments, as detailed by Morin *et al.* (2017) and Le Pape *et al.* (2017). According to the initial Ni:Fe and As:Fe molar ratio of 0.001 reported in Table IV-1, and assuming similar solid-liquid partition as those observed by Morin *et al.* (2017) and Le Pape *et al.* (2017), the molar fraction of Ni and As in the pyrite end product is estimated to 0.2 mol%, since half the initial Fe remains as aqueous Fe^{2+} .

Pyrite began to be observed in statistically significant proportions after 324 hours ($11 \pm 2\%$ at 14 days) in the Fe-S control experiment, and was the dominant Fe species after 492 hours ($76 \pm 5\%$ at 21 days) (Figure IV-1, Table IV-2). The occurrence of pyrite is typically visible in the FFT of the Fe *K-edge* EXAFS data, where the peak at $R + \Delta R = 3.6 \text{ \AA}$ (uncorrected for phase-shift) is due to Fe-Fe paths at 3.82 \AA (Morin *et al.*, 2017). In the Fe-S:Ni experiment, pyrite formed faster since it could be detected after 114 hours ($16 \pm 1\%$ at 5 days) and it was found as the major Fe species after 204 hours ($70 \pm 1\%$ at 8.5 days and $88 \pm 4\%$ at 9.5 days) (Table IV-2). It was found to constitute more than 85% of the final product at 1510 hours (63 days) (Table IV-2). In spite of this accelerated pyrite formation, a remaining proportion ($\leq 20\%$) of FeS was however observed after 492h and it could also be present after 1510 hours, given the uncertainty in the fitting of this latter sample spectrum (Table IV-2, Figure IV-1). In contrast, pyrite formation was slow in the Fe-S:As experiment, with a first pyrite occurrence detected after 758 hours ($48 \pm 1\%$ at 32 days) and a fraction of $90 \pm 1\%$ pyrite after 860 hours (36 days). In this experiment, the onset of pyrite formation occurred between 492 and 758 hours, since no pyrite was detected in the 492h sample (Figure IV-1, Table IV-2).

As shown by the LC-LS fitting results detailed above (Figure IV-1, Table IV-2), the Fe *K-edge* EXAFS spectrum of the Fe-S_0.5h sample matches that of the poorly-ordered FeS model compound in all the three batch experiments. This result suggests that the FeS precursors

are similar in the three batch synthesis experiments. In addition, the similarity of the Fe *K-edge* EXAFS spectra of the final samples indicates that the final product is the same in the three batch synthesis experiments (Figure IV-1).

Finally, pyrite formed 2.4 times faster than in the control in the presence of Ni, whereas it formed 1.5 times slower than in the control in the presence of As. These results indicate that Ni accelerated pyrite precipitation while As decelerated it, though these impurities were present at trace level (Ni:Fe = As:Fe = 0.001 mol/mol) in the initial solutions.

Table IV-2. Results of LC-LS fitting analysis of Fe K-edge EXAFS spectra of solid samples collected over the course of the Fe-S, Fe-S:Ni and Fe-S:As synthesis batch experiments. All spectra were least-squares fit using two components: i) the spectrum of the FeS precursor of pyrite in our experiments that corresponds to Fe_xS_x nano-clusters in mixture with poorly ordered mackinawite (see text), represented by sample Fe-S_0.5h (in grey in the table) and ii) the spectrum of pure pyrite, FeS_2 (see text) represented by sample Fe-S_1510h (in purple in the table). Fit quality is estimated by a reduced chi-squares χ^2_R and a R-factor (see text). Uncertainties on the reported values are reported for the last digit under bracket, with 99.7% confidence interval (see text).

Sample	FeS (%)	FeS ₂ (%)	Sum	χ^2_R	R-factor
Fe-S_0h	94(4)	0(3)	94	0.527	0.046
Fe-S_0.5h	100		100		
Fe-S_40h	99(5)	0(3)	99	0.722	0.025
Fe-S_60h	100(0)	0(2)	100	1.093	0.037
Fe-S_156h	100(0)	0(0)	100	1.368	0.034
Fe-S_204h	100(1)	0(0)	100	1.227	0.032
Fe-S_252h	100(0)	0(3)	100	1.550	0.097
Fe-S_288h	100(0)	3(2)	103	0.963	0.021
Fe-S_324h	100(0)	11(2)	111	0.918	0.077
Fe-S_492h	22(9)	76(5)	98	2.173	0.013
Fe-S_1510h		100	100		
Fe-S:Ni_0h	96(1)	1(5)	96	1.979	0.016
Fe-S:Ni_40h	100(4)	0(0)	100	0.639	0.029
Fe-S:Ni_60h	99(6)	2(1)	101	1.465	0.018
Fe-S:Ni_114h	87(13)	16(1)	104	6.240	0.089
Fe-S:Ni_156h	64(1)	32(4)	96	1.167	0.029
Fe-S:Ni_204h	44(7)	70(1)	114	0.949	0.139
Fe-S:Ni_228h	11(4)	88(4)	99	2.487	0.013
Fe-S:Ni_252h	10(3)	88(11)	98	11.312	0.014
Fe-S:Ni_492h	9(19)	89(1)	98	9.129	0.014
Fe-S:Ni_1510h	0(16)	86(2)	86	0.529	0.113
Fe-S:As_0h	95(5)	0(0)	95	1.364	0.016
Fe-S:As_40h	96(0)	0(0)	96	0.545	0.031
Fe-S:As_60h	95(1)	0(0)	95	1.321	0.020
Fe-S:As_252h	99(0)	1(3)	101	1.514	0.049
Fe-S:As_288h	100(5)	0(0)	100	0.827	0.028
Fe-S:As_324h	99(7)	0(0)	99	1.631	0.024
Fe-S:As_492h	93(1)	1(2)	94	0.668	0.042
Fe-S:As_758h	6(6)	86(2)	91	0.611	0.021
Fe-S:As_860h	1(5)	90(1)	90	0.528	0.027
Fe-S:As_1510h	0(8)	92(8)	92	0.701	0.051

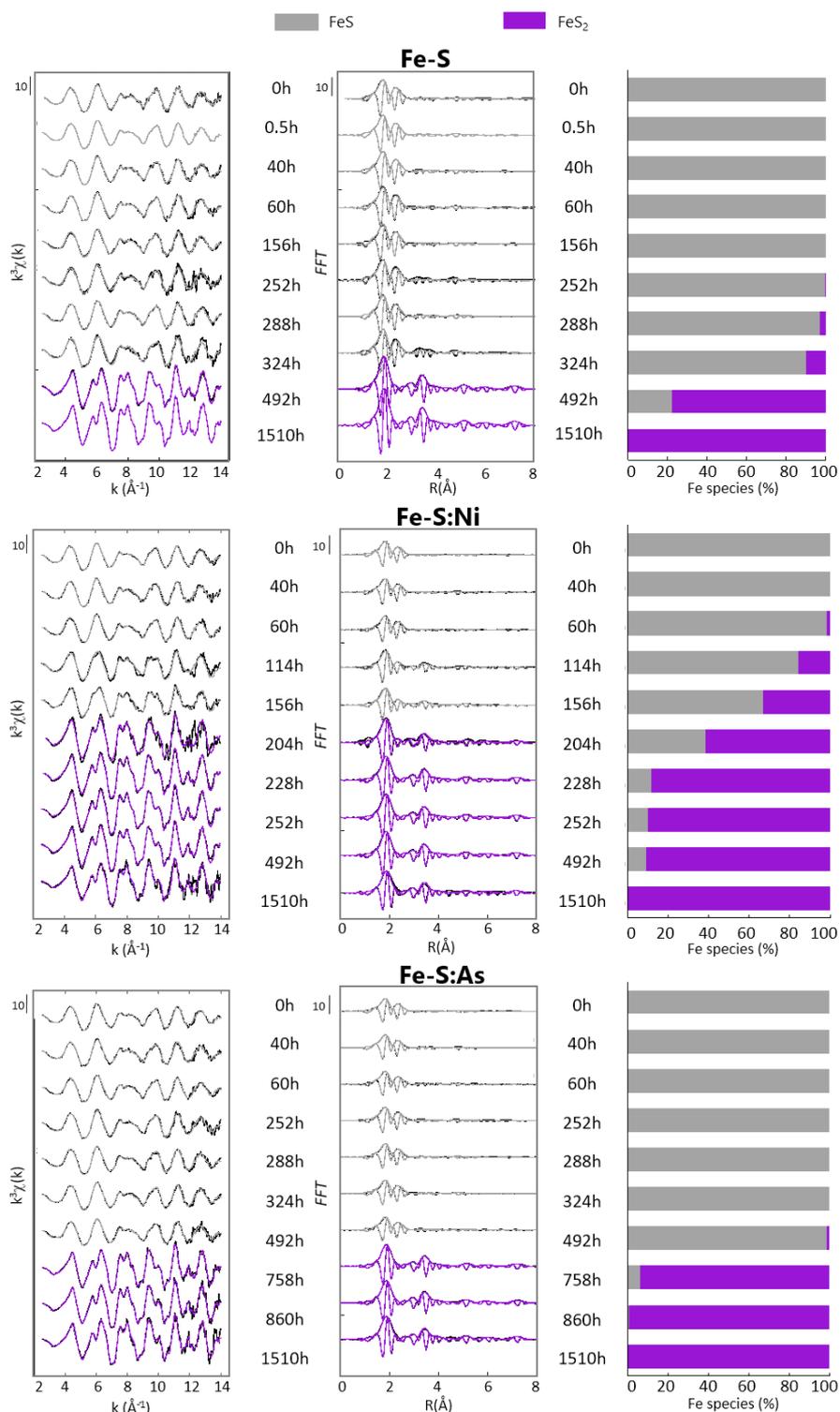


Figure IV-1. Time-course analysis of Fe speciation in the three pyrite synthesis experiments (Fe:S; Fe:S:Ni; Fe:S:As), as determined by LC-LS fitting of Fe K-edge data. From left to right, Fe K-edge k^3 -weighted EXAFS spectra, corresponding Fast Fourier transforms and normalized results of LC-LS fitting analysis showing the percentage of each Fe species occurring over time. Experimental data are displayed in black. LC-LS fits are shown in grey and purple, respectively for FeS and FeS₂, depending on the dominant compound in the sample. FeS is represented by the spectrum of the sample Fe-S_0.5h and FeS₂ is represented by the sample Fe-S_1510h. Results, uncertainties and fit quality are listed in Table IV-2.

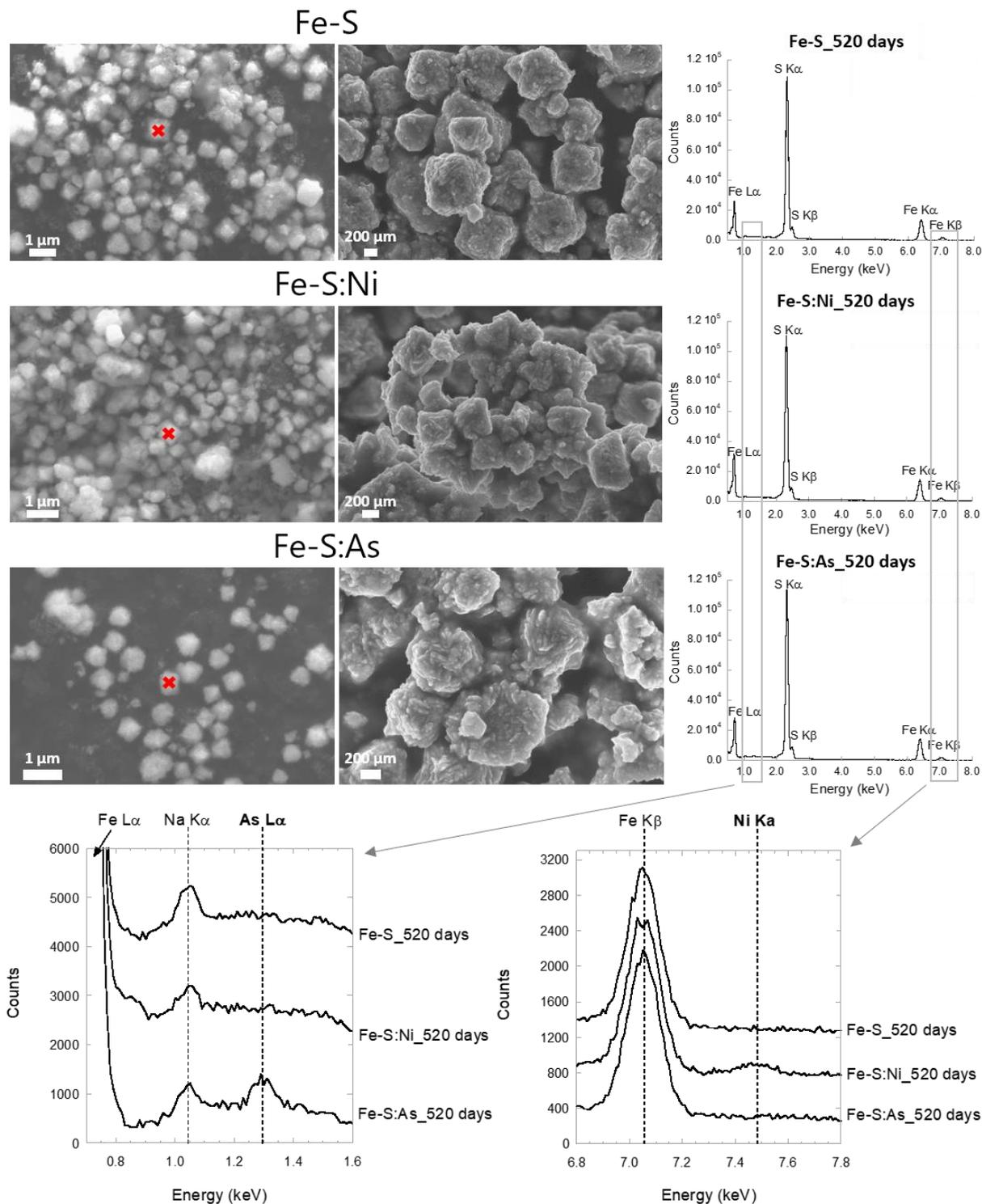


Figure IV-2. SEM data for final samples (520 days) for the three experiments (Fe:S; Fe:S-Ni; Fe:S:As). Left panel: secondary electron wide images (15kV and 120 μm diaphragm) and detailed images (5kV; 30 μm diaphragm). Right panel: EDX spectra showing the Fe-S ratio measured on the grains marked by a red cross. Bottom panel: detailed view of the EDX spectra zoomed around the As L α and Ni K α regions to emphasize the presence of detectable As and Ni in the As-doped (Fe-S:As_520 days) and Ni-doped (Fe-S:Ni_520 days) samples, respectively.

IV. 5. b) Evolution of solid-state speciation of sulfur over the course of pyrite synthesis

Solid samples from five main stages of each batch synthesis experiment were further analysed using XANES spectroscopy at the S *K*-edge: the start of the synthesis ($t = 0$ hr), three time steps encircling pyrite formation and the final sample ($t = 1510$ hr). Figure IV-3 shows the time course of the S *K*-edge XANES spectra for the three batch synthesis experiments Fe-S, Fe-S:Ni and Fe-S:As. As suggested by XRD analyses reported by Morin *et al.*, (2017) and Le Pape *et al.* (2017) for comparable synthesis experiments, nanocrystalline mackinawite (FeS), elemental sulfur (S(0)) and pyrite (FeS₂) were considered as the most relevant model compounds for representing S speciation in the samples (Figure SI-IV-4). These model compounds indeed gave the best LC-LS fits of the experimental S *K*-edge XANES spectra (Figure IV-3, Table IV-3). Fitting results show that FeS and S(0) formed first in the three batch synthesis experiments and transformed to FeS₂ with time. By the end of the experiment, the Fe-S_1510h, Fe-S:Ni_1510h and Fe-S:As_1510h samples contained $88 \pm 7\%$, $77 \pm 4\%$ and $95 \pm 3\%$ of S as FeS₂, respectively. No FeS was found in the Fe-S_1510h and Fe-S:As_1510h samples, whereas $21 \pm 2\%$ of S remained as FeS in the Fe-S:Ni 1510h sample. In this latter sample, only $2 \pm 3\%$ of elemental sulfur was detected, which indicated that, if present, it was below the typical detection limit of XANES analysis ($< 5\%$) (Morin *et al.*, 2003). Elemental sulfur accounts for $10 \pm 4\%$ and $6 \pm 3\%$ in the Fe-S_1510h and Fe-S:As_1510h samples (Table IV-3). These results are in agreement with XRD analysis performed in the final samples which confirmed they mainly consist of pyrite with residual traces of S(0) (Figure SI-IV-2). FeS was not detected by XRD in these samples likely because of its nanosized/amorphous character and low amount.

The LC-LS fitting of the S *K*-edge XANES data (Figure IV-3, Table IV-3) indicated the occurrence of pyrite at similar time steps than Fe *K*-edge EXAFS data (Figure IV-1, Table IV-2). In the Fe-S control synthesis experiment, pyrite appeared after 324 hours ($20 \pm 15\%$ of total S) and it was found as the major S species after 492 hours ($82 \pm 3\%$) (Figure IV-3, Table IV-3). In the Fe-S:Ni batch synthesis experiment, pyrite was observed in significant amounts after 114 hours ($29 \pm 3\%$) and it was found as the major S species after 228 hours ($52 \pm 6\%$). In the As-bearing batch synthesis experiment, pyrite was detected as the major S species after 758 hours ($88 \pm 3\%$) (Figure IV-3, Table IV-3).

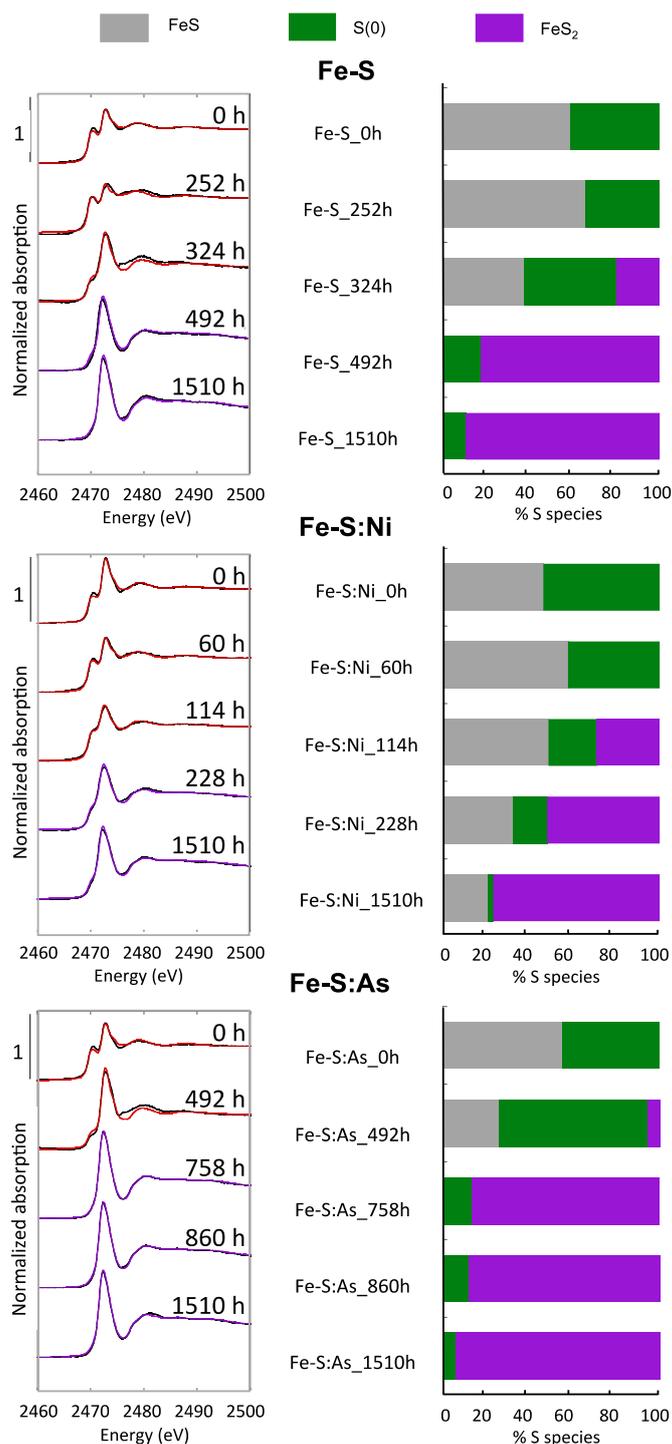


Figure IV-3. Time-course analysis of S speciation in the three synthesis experiments, as determined by LC-LS fitting analysis of S K-edge XANES data (Table IV-3). The three fitting components are: FeS, S(0) and FeS₂ with corresponding spectra reported in Figure SI-IV-4. Normalized percentages of each fitting component are displayed on the right panel. Experimental spectra are displayed in black. LC-LS fits are shown in red for the pyrite precursors (FeS and/or S(0)) and in purple for FeS₂. Results, uncertainties and fit quality are listed in Table IV-3.

Table IV-3. Results of LC-LS fitting analysis of S K-edge XANES spectra of the five chosen solid samples collected over the course of the Fe-S, Fe-S:Ni and Fe-S:As synthesis batch experiments. All spectra were least-squares fit using three components (see text and Figure SI-IV-4): (i) FeS, (ii) elemental sulfur S(0) and (iii) pyrite FeS₂. Fit quality is estimated by a reduced chi-squares χ^2_R and a R-factor (see text). Uncertainties on the reported values are reported for the last digit under bracket, with 99.7% confidence interval (see text).

Sample	FeS (%)	S(0) (%)	FeS ₂ (%)	Sum	Chi ² _R	R-factor
Fe-S_0h	59(1)	41(1)	0(0)	100	0.002	0.0003
Fe-S_252h	67(2)	35(2)	0(0)	101	0.005	0.0010
Fe-S_324h	39(7)	45(14)	20(15)	104	0.022	0.0039
Fe-S_492h	0(0)	17(3)	82(3)	99	0.002	0.0003
Fe-S_1510h	0(5)	10(4)	88(7)	101	0.004	0.0007
Fe-S:Ni_0h	46(1)	54(1)	0(0)	100	0.002	0.0004
Fe-S:Ni_60h	58(2)	42(2)	0(0)	100	0.022	0.0039
Fe-S:Ni_114h	49(1)	23(3)	29(3)	100	0.001	0.0003
Fe-S:Ni_228h	32(4)	16(6)	52(6)	100	0.003	0.0005
Fe-S:Ni_1510h	21(2)	2(3)	77(4)	100	0.002	0.0005
Fe-S:As_0h	55(1)	45(1)	0(0)	100	0.002	0.0004
Fe-S:As_492h	26(8)	70(17)	6(17)	101	0.022	0.0039
Fe-S:As_758h	0(2)	13(2)	88(2)	102	0.000	0.0001
Fe-S:As_860h	0(1)	11(2)	88(3)	100	0.001	0.0002
Fe-S:As_1510h	0(0)	6(3)	95(3)	101	0.002	0.0003

These results back up the Fe K-edge EXAFS analysis and confirm that the kinetic of pyrite formation significantly depends on the presence of Ni and As at trace levels. Overall, although pyrite is observed much earlier in the batch with Ni, the experiments performed without Ni seem to produce larger quantities of pyrite (i.e., 88±7% and 95±3% after 1510 hours in the Fe-S and Fe-S:As systems, respectively, compared to 80% in the Fe-S:Ni system). The experiments with As appear to be more efficient because after 758 hours, the major S species of the solids are only composed of S(0) and pyrite (95±3%) and there is no more FeS remaining (Table IV-3). In addition, S K-edge XANES analysis of S speciation reveals that both elemental sulfur S(0) and FeS progressively disappear at the expense of pyrite in the three batch synthesis experiments. This latter result suggests that both elemental sulfur S(0) and FeS are primary solid precursors for pyrite in presence or absence of Ni or As trace impurities. Interestingly, LC-LS fitting results of S K-edge XANES data indicate that no major component is lacking to reconstruct the experimental spectra. This latter point suggests that the only S species occurring in our synthesis experiments were elemental sulfur S(0), FeS and pyrite (FeS₂). However, regarding its intermediate energy position between those of S(-I) and S(0), the S K-edge for polysulfide S_n²⁻ anions might be matched by a combination of pyrite and α-sulfur fitting

components. Considering their possible contribution to pyrite formation (Rickard and Luther, 2007), the occurrence of polysulfides in our samples containing both α -sulfur and H_2S cannot be ruled out.

IV. 5. c) Mineralogy of the FeS precursors of pyrite

To better understand in which way the presence of trace amounts of Ni and As has influenced pyrite formation kinetics, we have determined the mineralogical characteristics of the FeS precursors of pyrite in our batch synthesis experiments. Shell-by-shell analysis of the Fe *K*-edge EXAFS spectra were carried out on the samples collected before the apparition of pyrite. These analyses indicated that the local structure of the FeS precursors to pyrite was identical in the three batches and did not vary significantly over the course of the synthesis experiments (Table SI-IV-2), being similar to that in the Fe-S_0.5h sample (Figure IV-4C, Table IV-5, Table SI-IV-2). The short-range crystal structure of these FeS precursors to pyrite was further investigated using synchrotron-based XRD (Figure IV-4A, Table IV-4) and WAXS-PDF (Figure IV-4B, Table IV-4) in addition to Fe *K*-edge EXAFS data.

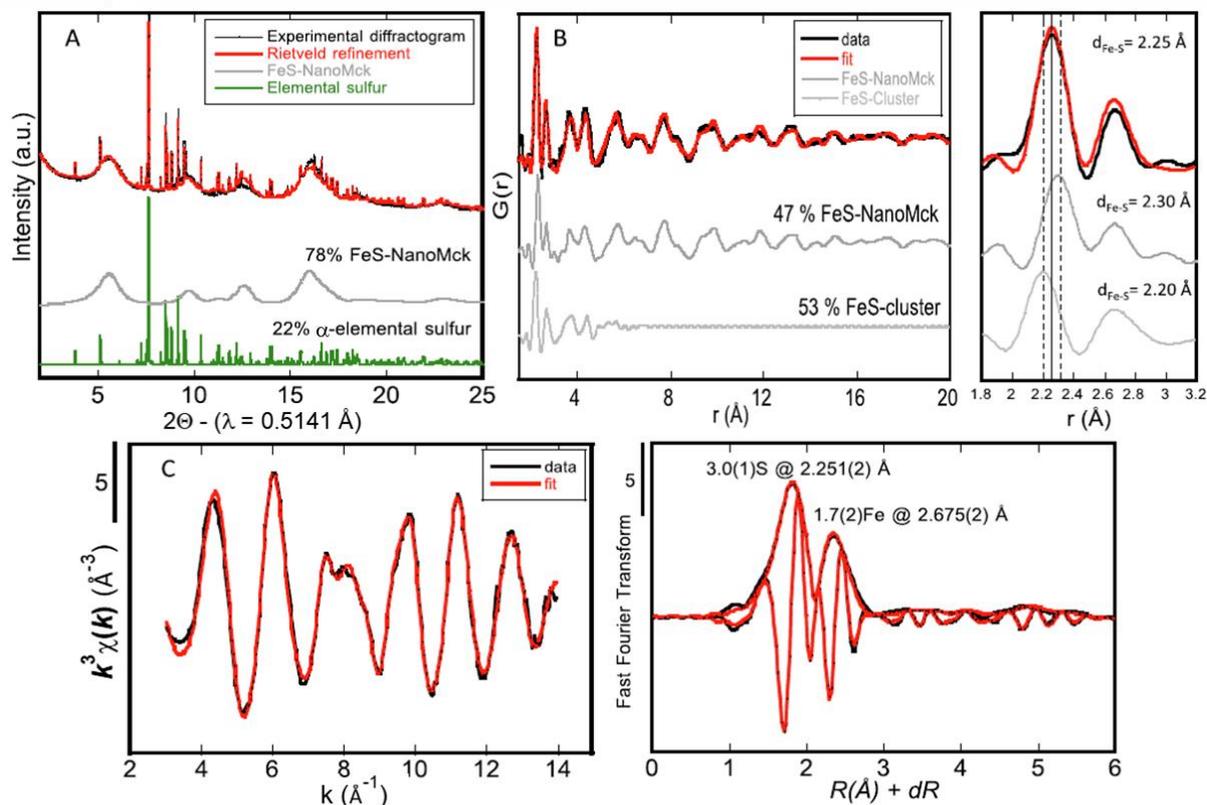


Figure IV-4. Detailed mineralogical analysis of the sample **Fe-S_{0.5h}**. Experimental and calculated curves are plotted in black and red colours, respectively. **A.** Rietveld refinement of the powder X-Ray diffraction pattern. The mineralogical phases observed are nanocrystalline mackinawite (78%) and α -elemental sulfur (22%); refined crystallographic parameters are reported in Table IV-4. **B.** Pair Distribution Function (PDF) analysis. The best-fit solution is obtained from the refinement in real space of two FeS populations with different coherent size domains: FeS-NanoMck (47%) and FeS-cluster (53%). Refined parameters are reported in Table IV-4. **C.** Results of the shell-by-shell fitting procedure applied to the Fe K-edge k^3 -weighted EXAFS spectrum over the 3-14 k -range using phase-shift and amplitude functions simulated using the *ab initio* Feff8.1 code (Ikogou *et al.*, 2017). Fitting parameters are given in Table IV-4 and compared to the theoretical parameters of crystalline mackinawite (Lennie *et al.*, 1995). Fitting parameters of the shell-by-shell fitting procedure are listed in Table IV-5.

Rietveld analysis of the synchrotron-based XRD powder pattern of the Fe-S_{0.5h} sample (Figure IV-4A) indicated that it contains two crystalline components: 78±1% of FeS and 22±1% of S(0). These results are in agreement with the results of S K -edge XANES analysis. The crystallographic parameters and mean crystallite sizes of the identified phases are reported in Table IV-4, in which they are compared with the crystal structures of S(0) (Rettig and Trotter 1987) and mackinawite (Lennie *et al.* 1995). The unit cell parameters of the S(0) compound observed in our experiment are consistent with those of α -sulfur (Rettig and Trotter 1987) (Figure IV-4A, Table IV-4). In contrast, the structure of the FeS species that was identified in our experiments does not perfectly match that of crystalline mackinawite (Lennie

et al. 1995). Indeed, the refined unit-cell parameters of the FeS phase in our sample ($a = 3.70 \pm 0.02$ Å and $c = 5.24 \pm 0.07$ Å; Table IV-4) are slightly larger than those of crystalline mackinawite (3.6735 ± 0.0004 Å and 5.0328 ± 0.0007 Å; Lennie *et al.* 1995; Table IV-4). In addition, since the Mean Coherent Domain (MCD) size of our FeS phase was as small as $MCD_c = 21 \pm 1$ Å and $MCD_{ab} = 41 \pm 2$ Å, we interpret this phase as nano-mackinawite, referred to as $FeS_{(nanoMck)}$ hereafter. In this phase, the Fe-S and Fe-Fe distances are both longer than those in crystalline mackinawite, with the first S neighbouring atom at 2.29 ± 0.02 Å and the first Fe neighbour at 2.61 ± 0.02 Å instead of 2.2558 ± 9 Å and 2.5976 ± 3 Å as reported by Lennie *et al.* (1995), respectively (Table IV-4). This longer distance and the small MCD measured for this FeS phase in our Fe-S_0.5h sample is consistent with the observed characteristics of nano-mackinawite or “freshly precipitated” mackinawite previously reported in the literature (Wolthers *et al.*, 2003; Ohfuji and Rickard, 2006; Jeong *et al.*, 2008). These previous studies emphasized the longer lattice spacings of their synthetic mackinawite compared to the crystalline mackinawite analysed by Lennie *et al.* (1995). According to Wolthers *et al.* (2003), this unit-cell expansion was ascribed to lattice relaxation due to decreasing crystallite size and to possible intercalation of water molecules.

Further analysis of the Fe-S_0.5h sample using WAXS-PDF yielded additional information on its mineralogical composition. As a matter of fact, two populations of FeS phases were necessary to reconstruct with the highest detail the distances of the first pairs of atoms in the PDF of the sample (Figure IV-4B, Table IV-4). However, refinement of the Fe-S_0.5h sample PDF data did not require to include S(0) as a mineral component, likely because the S-S pair scattering contribution to the PDF is lower than that of Fe-S and Fe-Fe pairs from the dominant FeS phases (78 ± 1 wt%). The two FeS phases used for the PDF refinement of the Fe-S_0.5h sample could be distinguished by their MCD sizes and their crystallographic parameters (Table IV-4). The first one was a nanocrystalline FeS phase with refined crystallographic parameters close to those of the $FeS_{(nanoMck)}$ phase identified by Rietveld analysis. Assuming isotropic MCD shape, PDF analysis indicated a MCD_{iso} of 27.7 ± 9.6 Å for this phase (*i.e.* lower but in the same range than that determined by Rietveld analysis $MCD_{ab} = 41 \pm 2$ Å and $MCD_c = 21 \pm 2$ Å). The second FeS phase, with slightly different crystallographic parameters, required to be fit with even smaller particle size (*i.e.* MCD_{iso} size of 8 ± 4 Å) and is further designated as $FeS_{(cluster)}$ in agreement with the predicted characters reported for this type of clusters by Rickard and Morse (2005). This latter MCD size for $FeS_{(cluster)}$ is comparable with the short range order < 7 Å reported by Csákberényi-Malasics *et al.* (2012) for FeS precipitated

from FeSO_4 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ mixing solutions. In a more recent study, Matamoros-Veloza *et al.* (2018b) reported FeS_{nano} precipitates of 0.46 ± 0.01 nm. In the present study, PDF fitting results indicate that the $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ phase accounts for 53 wt% of the total FeS in the Fe-S_0.5h sample, while $\text{FeS}_{(\text{nanoMck})}$ accounts for 47 wt% (Table IV-4). These respective fractions of both phases suggest that partial aggregation and crystallisation of FeS precursors has already occurred only 30 minutes after Fe(III) and H_2S mixing. The Fe-S distances determined by PDF analysis for $\text{FeS}_{(\text{nanoMck})}$ and $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ are 2.29 ± 0.05 Å and 2.19 ± 0.05 Å, respectively (Table IV-4). Mixture of both phases yields a peak at 2.25 Å in the PDF (Figure IV-4B). The Fe-Fe distance in $\text{FeS}_{(\text{nanoMck})}$ and $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ are 2.61 ± 0.04 Å and 2.70 ± 0.05 Å, respectively (Table IV-4). This short Fe-S bond length observed for the $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ component is close to that reported by Rickard and Morse (2005) for Fe_2S_2 and Fe_4S_4 (*i.e.* 2.20 and 2.22 Å, respectively). In this latter study, the Fe-Fe distance estimated for these two Fe_xS_x (*i.e.* 2.83 and 2.80 Å, respectively) is also clearly higher than the one of mackinawite, which is also the case for our $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$.

Table IV-4. Comparison of the crystallographic parameters of the mineralogical phases identified from XRD-Rietveld, WAXS-PDF, and EXAFS Fe K-edge analyses of Fe-S_{0.5h} (Figure IV-4). Crystalline phases determined by XRD-Rietveld were alpha-sulfur (22 wt%) and nanocrystalline mackinawite (78%, hereafter designed as FeS-NanoMck). MCD is the abbreviation for Mean Coherent Domain. Refined parameters obtained for the PDF calculation using the mackinawite (Lennie *et al.*, 1995) structure as starting model included two components: FeS-NanoMck (47 mol%) and FeS-cluster (53 mol%). Distances of first neighbours Fe-S and Fe-Fe are reported and compared as derived from each technique of measurement. Uncertainties in the refined parameters given in brackets refer to the last digit.

		a	b	c	MCDab (Å)	MCDc (Å)	MCDiso (Å)	Rwp (%)	dFe-S	dFe-Fe
XRD-Rietveld	α-sulfur (Rettig and Trotter 1987)	10.4646(1)	12.8660(1)	24.4860(3)						
	α-sulfur (22±1 wt%) this study	10.449(4)	12.849(5)	24.450(9)						
	Mackinawite (Lennie <i>et al.</i> 1995)	3.6735(4)		5.0328(7)					2.2558(9)	2.5976(3)
	FeS-NanoMck (78±1 wt%) this study	3.70(2)		5.24(7)	41(2)	21(1)		7.8	2.29(2)	2.61(2)
WAXS-PDF	FeS-NanoMck (47 mol%) this study	3.70(5)		5.2(2)			27.7(9.6)		2.29(5)	2.61(4)
	FeS-Cluster (53 mol%) this study	3.82(6)		4.1 (2)			8.4(4.3)	0.33	2.19(5)	2.70(5)
EXAFS Fe K-edge	Fe_S_0.5h This study								2.251(2)	2.675(2)

Shell-by-shell fitting of the Fe K-edge EXAFS data was performed to give additional information on the local structure around Fe in the Fe-S_{0.5h} sample. Best fits were obtained with 3.0±0.1 S at 2.251±0.002 Å as first neighbour atoms and 1.7±0.2 Fe at 2.675±0.002 Å as second neighbour atoms (Figure IV-4C, Table IV-5). These Fe-S and Fe-Fe distances are consistent with those obtained from XRD and PDF data. Indeed, each of these distances matches the average of the corresponding distances in FeS_(nanoMck) and FeS_(cluster) (Table IV-4 and Table IV-5). The lower number of Fe second neighbours atoms compared to that expected for theoretical crystalline mackinawite (*i.e.* N = 4; Table IV-5, Lennie *et al.* (1995)) confirms that the FeS precursors in the Fe-S_{0.5h} sample are nanosized. Indeed, for small particle sizes

a considerable dampening of the EXAFS signal is expected, as observed for instance for nano-Fe (oxyhydr)oxides by Maillot *et al.* (2011). Additionally, this lack of second neighbour contribution could also be attributed to vacancies within the FeS structure due to substituting Fe(III) (Bourdoiseau *et al.*, 2011). Indeed, our experiment starts with Fe(III) in solution, which could lead to the incorporation of small amounts of unreacted Fe(III) in FeS during its initial stage of formation, concomitantly to Fe(III) reduction by H₂S. Another notable result is the low number of neighbours found around 3.67 Å, corresponding to the theoretical positions of Fe atoms located at the corner of the *ab* plane. The lower number of Fe and of S neighbour atoms at 3.67 Å and 4.31 Å respectively compared to theoretical crystalline mackinawite could be due to a mixture of both FeS_(nanoMck) and FeS_(cluster) phases.

Table IV-5. Results of the shell-by-shell fitting procedure performed on the Fe K-edge data displayed in Figure IV-4. The S_0^2 value used for the Feff calculation of phase-shift and amplitude functions is 1. R is the interatomic distance between the absorbing atom and the neighbouring shell, N is the number of atomic neighbours in the shell, and ΔE_0 is the energy shift between the Feff8.1 threshold energy and the user-defined threshold energy. All parameter values followed by (a) and (b) are linked to the first parameter value placed above in the table. When using 8 phase-shift and amplitude functions, this approach gives 34 independent parameters and 19 free fitting parameters. The goodness of fit was estimated by a reduced chi-square indicator χ^2_R .

	paths	Fe-S	Fe-Fe	Fe-Fe	Fe-S	Fe-S- Fe-S	Fe-Fe	Fe-Fe- Fe	Fe-Fe	ΔE_0 (eV)	χ^2_R
Fe-S_0.5h This study	R (Å)	2.251 (2)	2.675 (2)	3.846 (9)	4.16 (2)	4.66 (2)	5.14 (2)	5.40 (2)	5.83 (3)		
	N	3.0 (1)	1.7 (2)	0.6 (2)	0.8 (3)	5 (2)	0.6 (3)	0.5 (2)	0.6 (3)		
	σ	0.064 (2) ^a	0.067 (3) ^b	^b	^a	^a	^b	^b	^b	1.3 (5)	16
Mackinawite (Lennie <i>et al.</i> 1995)	R (Å)	2.255	2.597	3.673	4.31	4.51	5.03	5.20	5.66		
	N	4	4	4	8	4	4	4	8		

Comparison of the Fe K-edge XANES spectra of the Fe-S_0.5h and Fe-S_1510h (*i.e.* final nanocrystalline FeS₂) samples with that of the nanocrystalline biogenic Fe^{II}-mackinawite from Ikogou *et al.* (2017) gives information about the oxidation states and coordination of Fe in our samples (Figure SI-IV-5). According to the analysis of the Fe K-edge XANES spectra of Fe sulfides provided by Matamoros-Veloza *et al.* (2018a), the position of the first maximum in the edge is related to the contributions of Fe(II) and Fe(III). This maximum is found at 7122 eV in our Fe-S_0.5h sample and at 7121 eV in FeS-mackinawite or FeS₂-pyrite. This 1 eV shift to higher energy might indicate the occurrence of a minor but significant Fe(III) contribution in the Fe-S_0.5h sample compared to crystalline Fe^{II}-sulfides (Figure SI-IV-5). Additionally, in agreement with the observations reported by Matamoros-Veloza *et al.* (2018a), a noticeable energy shift of the pre-edge centroid and peak intensity is observed between the Fe-S_0.5h sample and nanocrystalline mackinawite. These trends could be interpreted in our sample as both a contribution of Fe(III) and changes/distortions of the Fe site (Wilke *et al.*, 2001). Finally, a post-edge shoulder contribution is observed between 7130-7140 eV on the Fe K-edge XANES spectrum of our Fe-S_0.5h sample (Figure SI-IV-5). This feature is not observed on the Fe K-edge XANES spectra of our Fe-S_1510h sample and the nanocrystalline biogenic Fe^{II}-mackinawite from Ikogou *et al.* (2017), in agreement with the data reported by Matamoros-

Veloza *et al.* (2018a) for their “FeS_{nano}” sample and in data at the Fe *K*-edge published for greigite by Watson *et al.*, (2000).

Thus, XRD-Rietveld, WAXS-PDF and EXAFS analyses yield consistent and complementary information on the structure of the FeS precursors for pyrite in our batch synthesis experiments, giving evidence for at least two types of phases in approximately equal proportion (*i.e.* FeS_(nanoMck) and FeS_(cluster)) and probably containing significant amount of Fe(III). This model, here represented with two components in a binary system might be better envisaged as a continuum in size between Fe_xS_x-clusters and poorly ordered nano-mackinawite, as proposed by Theberge and Luther (1997) and Rickard and Morse (2005).

IV. 6. Discussion

IV. 6. a) Mineralogical precursors of pyrite

Fe *K*-edge EXAFS results shows that the local structure of the solid phase that forms during the first 30 minutes after reacting the acidic metal solutions with the Na₂S solution is similar for all samples collected prior to pyrite formation, regardless of the presence of Ni or As (Figure IV-1, Table SI-IV-2). Hence, the Ni:Fe or As:Fe ratio of 0.001 mol:mol we used did not significantly influence the mineralogical characteristics of the initial precursors of pyrite in our syntheses experiments. XRD-Rietveld and PDF-WAXS analyses performed on the Fe-S_0.5h sample indicate that this initial material actually corresponds to a mixture of compounds, that we modelled by two end-members (*i.e.* FeS_(nanoMck) and FeS_(cluster)). The FeS_(nanoMck) end-member is a nanocrystalline mackinawite that can be measured by XRD, while the FeS_(cluster) appears to be a colloidal form of FeS organised in domains smaller than 8 Å, as revealed by PDF-WAXS analysis.

Our observations on the structure of the FeS_(cluster) phase forming in our batch experiments (Table IV-4), together with previous descriptions by Rickard and Luther (2007) and Noël *et al.* (2020) point towards colloidal FeS clusters of Fe_xS_x type. One hypothesis is that such Fe_xS_x clusters could have a single sheet-like structure, as described by Csákberényi-Malasics *et al.* (2012). In our case, the occurrence of FeS clusters with such a single sheet-like structure would be supported by the lack of observable inter-sheet Fe-Fe contribution in the *ab* plane at 3.67 Å (uncorrected for phase shift) in the FFT of the Fe *K*-edge EXAFS data (Table IV-5). A large variability in the domain dimensions of these precursors can be noted from the XRD and PDF analysis of these early-stage solids. As these clusters are small (≤ 8 Å) and might

be interwoven, folded and curved, it is difficult to determine a single ideal crystal structure. Michel *et al.* (2005) suggested that different degrees of aggregation of uniform nanocrystalline FeS particles are responsible for this distribution of crystallite sizes and structure. Matamoros-Veloza *et al.* (2018b) also pointed aggregation processes and reported that the morphology of these FeS species might depend on pH and reaction rate. These findings could converge with those of Wolthers *et al.* (2003) who described disordered FeS precipitates as a mixture of two FeS phases: MkA and MkB. MkA was described as sheet-like precipitated aqueous FeS clusters that could be compared with our FeS_(cluster) phase, whereas MkB was likely more ordered such as our FeS_(NanoMck).

Recently, an early-forming solid in Fe-S systems has been identified as a new phase and designated as FeS_{Nano} by Matamoros-Veloza *et al.* (2018a). This FeS_{Nano} phase that was stabilized in conditions close to those of our study (*i.e.* under anaerobic conditions and at pH <4.5) is composed of monosulfides (62%), polysulfides (17%), and disulfides (14%), as indicated by Raman spectroscopy. XPS measurements indicated the occurrence of both Fe(II) and Fe(III) in this compound and the authors proposed that initial Fe(II) atoms was oxidized with time to Fe(III) and that the release of Fe(II) to solution was equilibrated with the oxidation of H₂S by Fe(III) atoms. This suite of reactions was considered to result in the production of polysulfides at the solid/solution interface that would have further intercalated within the layered Fe-S structure. Polysulfides together with S(0) species are indeed well-known as the first oxidation products of FeS in oxic conditions (Boursiquot *et al.*, 2001). In addition, these species have also been evidenced by XPS as a thin weathering film at the surface of particles of crystalline mackinawite by Mullet *et al.* (2002). In the case of the new FeS_{Nano} species observed in anoxic conditions by Matamoros-Veloza *et al.* (2018a), we infer that the acidic media would have stabilized the polysulfides together with the Fe(II)/Fe(III) ratio in the solid. Thus, given our Fe *K*-edge XANES results on our FeS precursors, the occurrence of mixed Fe(II)/Fe(III) species within the proposed FeS continuum is suspected (Figure SI-IV-5). Moreover, the observed centroid shift in the pre-edge Fe *K*-edge XANES data with respect to pure Fe^{II}-mackinawite suggests the possible occurrence of octahedral Fe, more likely in the FeS_{cluster} fraction of the FeS precursors. This latter hypothesis has to be considered with respect to the known occurrence of octahedral Fe(II)/Fe(III) and Fe(II) in greigite and pyrite, respectively (Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a).

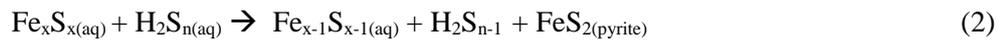
IV. 6. b) Mechanism of pyrite formation

At room temperature, the reactions that lead to pyrite formation generally involve a Fe monosulfide (FeS) precursor (Berner, 1970; Rickard, 1975). In our synthesis route, similar to that of Wei and Osseo-Asare (1997), Noël (2014), Morin *et al.*, (2017) and Le Pape *et al.* (2017), Fe(III) species rapidly react with $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ to form $\text{FeS}_{(\text{solid})}$, $\text{S}(0)_{(\alpha\text{-sulfur})}$ and remaining $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. The synthesis procedure starts from an acidic ferric solution that is mixed with an alkaline Na_2S solution, which prompts us to write the first step of the synthesis as follows, even if the working pH range of our experiments is pH 3.7 – 5.8 after the mixing of the reactants (*i.e.* above the first hydrolysis constant of $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ $\text{pK}_a = 2.0$):



The net proton release in reaction 1 explains the decrease in pH that is observed in the course of our batch experiments (Table IV-1, Table SI-IV-1, Figure SI-IV-1). However, our results show that the $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ and $\text{FeS}_{(\text{nanoMck})}$ phases, or a continuum between these two end-members, as well as $\text{S}(0)_{(\alpha\text{-sulfur})}$, are formed within the first 30 min of reaction (Figure IV-1, Figure IV-3 and Figure IV-4, Table IV-2, Table IV-3 and Table IV-4). This latter result questions the origin of the continuous pH decrease that is observed during our pyrite synthesis experiments (Figure SI-IV-1).

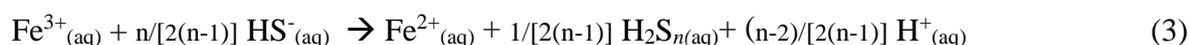
The $\text{FeS}_{(\text{cluster, nanoMck})}$ phases then react with $\text{S}(0)_{(\alpha\text{-sulfur})}$ to produce pyrite, likely via a polysulfide $\text{H}_2\text{S}_{n(\text{aq})}$ and $\text{Fe}_x\text{S}_{x(\text{aq})}$ pathway (Rickard, 1975; Luther, 1991; Theberge and Luther, 1997; Rickard and Morse, 2005; Rickard and Luther, 2007). More precisely, Fe_xS_x clusters, that can be in equilibrium with $\text{FeS}_{(\text{cluster, nanoMck})}$ phases (*i.e.* the $\text{FeS}_{(\text{solid})}$ precursors) in concentrated media, are oxidized by $\text{H}_2\text{S}_{n(\text{aq})}$ aqueous polysulfides (*i.e.* likely in equilibrium with $\text{S}(0)_{(\alpha\text{-sulfur})}$) and thus convert into FeS_2 :



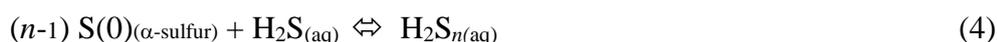
$\text{Fe}_x\text{S}_{x(\text{aq})}$ clusters may directly derive from the $\text{FeS}_{(\text{cluster, nanoMck})}$ phases within a continuous size distribution, as proposed by Rickard and Morse (2005), in agreement with the molecular-scale ($\leq 8 \text{ \AA}$) and colloidal-scale ($\leq 4 \text{ nm}$) sizes that we determined for the $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ and $\text{FeS}_{(\text{nanoMck})}$ phases, respectively. The fact that we collected the $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ phase by regular centrifugation (6000 rpm) from our synthesis experiment media is likely made possible by the

aggregation of these clusters in our high ionic strength suspensions (Cornwell and Morse, 1987).

As already mentioned, although not directly observed in our experiments, polysulfides cannot be excluded from S *K*-edge XANES analysis of the solid phase. These molecules are actually known as aqueous species (Rickard and Morse 2005 ; Rickard and Luther 2007) but they can also be associated with FeS surfaces (Boursiquot *et al.*, 2001; Mullet *et al.*, 2002; Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a). Although not analyzed in our batch suspensions and not firmly observed in the solid phase, aqueous polysulfide species ($\text{H}_2\text{S}_{n(\text{aq})}$) could potentially form via reduction of Fe(III) by HS^- at the start of the synthesis, as also proposed by Morin *et al.* (2017). Assuming the same conditions as for reaction 1, one may propose here the following reaction:



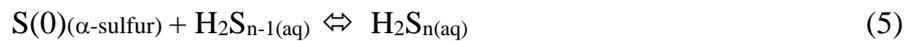
Accordingly, Avetisyan *et al.* (2019) proposed that in marine sediment at $\text{pH} > 7$, direct formation of polysulfides upon oxidation of hydrogen sulfide by Fe(III)-bearing minerals (similar to Reaction 3) is more likely than polysulfide production via reductive dissolution of $\text{S}(0)_{(\alpha\text{-sulfur})}$ by $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ (Reaction 4). Indeed, this latter reaction is as slow as 1.3 years under diagenetic conditions, and is not thermodynamically favoured in our acidic pH conditions (pH 3.7-5.8) (Boulègue and Michard, 1978; Rickard and Morse, 2005; Rickard and Luther, 2007):



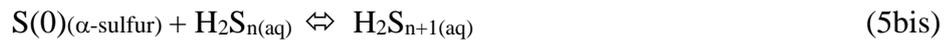
However, in our experiments, about half of the HS^- , introduced in equimolar concentrations with $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ in the medium is rapidly oxidized to $\text{S}(0)$ (Reaction 1), as observed by XRD (Figure IV-4A) and S *K*-edge XANES analysis (Figure IV-3). Meanwhile, almost all $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ is reduced to $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, which limits the formation of polysulfides through reaction 3, and *a fortiori* reaction 4. Nevertheless, a fraction of Fe^{3+} is likely incorporated within the instantaneously precipitated FeS solids (Figure SI-IV-5). Thus, it cannot be excluded that a fraction of the initial S(-II) and Fe(III) pool remains unreacted, and thus that a minor amount of polysulfides could be further produced via the reduction of the solid-bound Fe(III) by aqueous H_2S (similar to reaction 3), even after FeS precipitation. Such reaction could thus contribute to the pH decrease observed during the synthesis (Figure SI-IV-1). This route would

be in agreement with the mechanism proposed by Matamoros-Veloza *et al.* (2018a) for the formation of FeS_{Nano}.

Eventually, the formation of polysulfide species from reaction 4, is necessarily limited by the availability of S(-II), assumed to be quantitatively consumed by reactions 1 and 3. However, once initiated, the production of oxidized polysulfide species (high n) can be maintained by the reaction of S(0)_(α -sulfur) with reduced polysulfide species (low n) produced by pyrite formation (Eq. 2), as follows (Rickard and Morse, 2005):



Moreover, the availability of S(0)_(α -sulfur) may promote the formation of higher- n polysulfide species:



Hence, since the first pK_a of polysulfide species decreases with n (Schoonen and Barnes, 1988; Kamyshny *et al.*, 2004; Rickard and Morse, 2005), one may infer that, for $n \geq 2$ and pH > 5, $n \geq 3$ and pH > 4.2, $n \geq 4$ and pH > 3.8 or $n \geq 5$ and pH \geq 3.5, the higher- n polysulfide species may deprotonate in the pH range (pH 3.7 – 5.8) of our synthesis experiments :



Reactions (5, 5bis and 6) could then also explain the continuous decrease in pH we observe over the course of pyrite formation (Figure SI-IV-1). Hence, since polysulfides are suspected to be key drivers of the pH decrease in our batch synthesis experiments, one may suggest that pyrite nucleation from the FeS particles continuum could be activated by polysulfide species in solution and/or in contact with the FeS surfaces.

IV. 6. c) Influence of Ni and As on pyrite nucleation and growth

This study pursues Wolthers *et al.* (2007), Morin *et al.* (2017) and Le Pape *et al.* (2017) studies, which highlighted the accelerating influence of Ni and inhibiting influence of As on pyrite formation. However, in these former studies, the Ni and As aqueous concentrations were

higher than in the batch synthesis experiments conducted in the present study. To this regard, our results clearly confirm and define in time the antagonistic effects of Ni and As on pyrite formation kinetics, when these impurities occur at trace level (i.e. in the thousands of ppm range). The mineral sequence observed in our batch synthesis experiments indicates that the actual nature of the mineral phases formed before pyrite is the same without or with Ni or As. Indeed, a $\text{FeS}_{(\text{cluster, nanoMck})}$ continuum and $\text{S}(0)$ formed at the beginning of the batch synthesis experiments and their interactions lead to pyrite formation, likely in the presence of polysulfide species as suggested by the continuous pH decrease discussed in the previous section. Such unicity of the pyrite precursors phases implies that the incorporation of Ni and As into pyrite depends on the interaction of these impurities with the $\text{FeS}_{(\text{cluster, nanoMck})}$ precursors, the pyrite nuclei and/or the associated polysulfides. Indeed, some publications have suggested that trace elements can also interact locally with polysulfides (Morse *et al.*, 1987; Akiyama *et al.*, 2017).

Morse and Arakaki (1993) and Wilkin and Beak (2017) have shown that Ni is able to sorb at the mackinawite surface. However, in both studies, Ni was added in solution to the mackinawite previously formed, which differs from our experimental setup. Based on first principles calculations, Kwon *et al.* (2015) reported that Ni^{2+} for Fe^{2+} substitution in the mackinawite structure is energetically favourable, which is also consistent with their same valence and close ionic radius (Shannon, 1976). This substitution was recently evidenced in both abiotic (Wilkin and Beak 2017) and biogenic (Ikogou *et al.*, 2017) mackinawite. Wilkin and Beak (2017) also reported that the reaction between Ni-mackinawite and polysulfides led to pyrite formation with Ni retention in the solid phase, this process being detailed by Morin *et al.* (2017). These latter authors showed that Ni^{2+} ions in the initial solution accelerates pyrite formation by favouring the nucleation of Ni-rich pyrite nuclei that form the cores of the pyrite nanocrystals produced at room temperature. Conversely, Swanner *et al.* (2019) observed a partial inhibition of pyrite formation when Ni was initially present in FeS_m solids compared to similar experiments without Ni. These authors concluded that both Ni and Co substitution in FeS_m could slow down pyrite formation. This observed opposite behaviour could depend on the speciation of Ni associated to the FeS precursors and on their degree of crystallinity before transformation into pyrite. Indeed, under our experimental conditions at low temperature and with Fe^{3+} in the starting solution, Ni could be present both as amorphous NiS and Ni^{2+} substituting for Fe^{2+} in FeS, as shown by EXAFS analysis at the Ni K-edge by Morin *et al.* (2017) for similar conditions but with 10 times more Ni. It is also likely that NiS and (Fe,Ni)S particles would have remained nanosized all along the synthesis experiments. Indeed, although

ripening of $(\text{Fe,Ni})\text{S}_{(\text{mackinawite})}$ is accelerated by the presence of Ni, which could inhibit further transformation into pyrite, this process takes several weeks at ambient temperature (Ikogou *et al.* 2017). Hence, nucleation of Ni-rich pyrite from NiS may accelerate pyrite formation in our experiments (Morin *et al.* 2017), and ripening of $(\text{Fe,Ni})\text{S}_{(\text{mackinawite})}$ (Ikogou *et al.* 2017), albeit slow at ambient temperature, could explain the persistence of some FeS in the Fe-S:Ni synthesis end products (Figure IV-1 and Figure IV-3 ; Table IV-2 and Table IV-3). Under the experimental conditions at 65°C reported by Swanner *et al.*, (2019), mackinawite could have partly crystallized making it more recalcitrant than unsubstituted mackinawite to further transformation into pyrite.

Nonetheless, the present study confirms the accelerated formation of pyrite in Ni-doped solutions and unambiguously shows that this kinetic effect is still effective at trace levels. This latter point strongly suggests that Ni incorporation into the FeS precursors (Morin *et al.*, 2017) facilitates pyrite formation. Matamoros-Veloza *et al.* (2018b) have suggested that the expanded layered structure of the FeS_{Nano} phase they identified could facilitate the incorporation of trace metals in between the layers. Although the possible sorption or layer intercalation of Ni within nano-mackinawite (Kwon *et al.*, 2015) cannot be excluded, results from previous XAS studies at the Ni *K*-edge show that the major part of Ni is clearly substituting for Fe in the FeS precursors (Wilkin and Beak, 2017; Morin *et al.*, 2017). In particular, one may infer that Ni for Fe substitution in the colloidal $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ phase (*i.e.* aggregated Fe_xS_x clusters) may accelerate reaction (2), which also involves polysulfide species. The mechanisms of this acceleration is still unclear and it may either rely on ligand-exchange rates (Morse and Luther, 1999) and/or on enhanced electron transfers (Noël *et al.* 2020) due to the metallic character of FeS (Devey *et al.*, 2008). Indeed, local Ni incorporation in the Fe-rich *ab* plane could possibly increase the delocalization of *d* electrons from the valence to the conduction band (Vaughan and Ridout, 1971).

Several studies have shown that As can substitute for both S and Fe atoms in the pyrite structure (Savage *et al.*, 2000; Scholz and Neumann, 2007; Deditius *et al.*, 2008; Gregory *et al.*, 2015; Le Pape *et al.*, 2017; Manceau *et al.*, 2020). However, the mechanisms at the molecular level of this incorporation during pyrite formation at ambient temperature is still unclear. Some studies that have addressed solid-solution interactions of As with FeS suggested that As sorbs onto this phase rather than being incorporated in its structure (Kirk *et al.*, 2010; Saunders *et al.*, 2018). Saunders *et al.* (2018) proposed that sorption of As(III) involves inner-sphere complexation, inducing long-term arsenic retention. Farquhar *et al.* (2002) suggested outer-

sphere complexation of As on both mackinawite and pyrite surfaces and reported As_2S_3 precipitation in some of their experiments. In experiments performed in presence of As(III) and mackinawite, Niazi and Burton (2016) pointed out the formation of As_2S_3 -like species and the possible occurrence of As(V) under strict anoxia, which can be further interpreted as the result of a possible occurrence of thioarsenate species. Bostick and Fendorf (2003) reported the reduction of As(V) to As(III) on Fe-S surfaces and measured a Fe-As-S molecular association similar to that observed in arsenopyrite. Finally, in a recent study on the formation of synthetic As-bearing pyrite at temperature $> 80^\circ\text{C}$, Ma *et al.* (2020) proposed a three steps reaction with As sorption onto FeS, then As release upon FeS dissolution, and finally As incorporation into pyrite mainly as As(II/III). Thus, no clear mechanism can be easily extracted from the literature concerning As behaviour towards Fe-S surfaces in sulfidic conditions. This lack of consensus is probably related to the complex geochemical behaviour of As in such conditions because of the numerous possible, and still debated (Wilkin *et al.*, 2019; Planer-Friedrich, 2020), chemical forms of this element (Couture and Van Cappellen, 2011).

After showing that As can inhibit the formation of pyrite from mackinawite, Wolthers *et al.* (2007) proposed that As sorption sites must be crucial for further Fe(II) sulfide transformation mechanisms. The deceleration of pyrite formation that we observed in our study is in agreement with this hypothesis, even with trace amounts of As. Therefore, we could infer that As(III) species bound to $\text{FeS}_{(\text{nanoMck})}$ and $\text{FeS}_{(\text{cluster})}$ could hinder their reaction with polysulfide species. Also, As(III) could bind to pyrite nuclei and inhibit their growth, by shielding surface sites. Another possibility is that the local formation of amorphous As_2S_3 would passivate the mineral surfaces and thus slow down both the conversion of FeS into pyrite and/or pyrite crystal growth. An alternative explanation would be that As(III) could partly remain in solution after being sulfidized or oxidized by polysulfides or S(0), resulting in the formation of oxythio-As species (Couture and Van Cappellen, 2011). Such oxythio-As species could then sorb to the FeS surfaces, or possibly interact directly in solution with polysulfide species, thus inhibiting the nucleation mechanism. Finally, one can infer that under our conditions of synthesis that are sufficient to reduce aqueous As(III) to As(-I) when incorporated in pyrite (Le Pape *et al.*, 2017b), As could also be incorporated into polysulfide chains for instance as AsS_n^- ($5 \leq n \leq 8$; Zhang *et al.*, 2014), starting for instance by the formation of the As-S dianion pair, as it is finally observed in pyrite (Blanchard *et al.*, 2007). Such a process would possibly change the polysulfides access to the FeS surfaces and thus delay pyrite formation.

IV. 6. d) Environmental and geological implications

Since the present experiments were carried out at ambient temperature, our results may have implications on our understanding of the role of Fe sulfide transformations in the cycling of Ni and As in euxinic environments. The uptake of Ni or As by Fe sulfides has been described previously by Morse and Arakaki (1993) and Gallegos *et al.* (2007) respectively. Their works have pointed out the ability of FeS to withdraw these elements from natural environments under anoxic conditions *via* sorption and coprecipitation processes. Indeed, Ni and As sorption and As co-precipitation with FeS are known as efficient ways for removing these contaminants from solution (Farquhar *et al.*, 2002; Gallegos *et al.*, 2007; Gong *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2019). However, recent works by Noel *et al.* (2020) have demonstrated that FeS clusters could remain suspended during long periods of time in groundwater systems, enhancing the fluxes of Fe and S in these environments and thus affecting the dynamic of associated trace elements. In addition, the present study shows that the occurrence of trace amounts of Ni or As has a significant influence on the kinetics of the transformation of FeS clusters and nano-mackinawite into pyrite. This could mean that the persistence of mobile colloidal FeS species might depend on the actual nature of the trace elements occurring in the system. For instance, one may expect that the binding of As to colloidal FeS clusters or the co-occurrence of thio-As complexes would favour their persistence and thus facilitate As transport. Indeed, it has been shown that colloids can be the main vehicle for the transport of several pollutants in aqueous systems and soils (Pédrot *et al.* 2008). Wolthers *et al.* (2005) has successfully predicted the transport and immobilization of As in anoxic environments based on the measurements of sorption isotherms. Coupled with their findings, our results suggest that As sorption onto FeS clusters can slow down the sequestration of this pollutant into more stable pyrite and thus maintain its mobility. In contrast, the presence of Ni would accelerate the conversion of FeS clusters into pyrite and thus decrease the mobility of this pollutant. Nevertheless, changes in pH and redox potential could accelerate desorption, partitioning and oxidation of associated pollutants, depending on the sediment and environmental conditions (Eggleton and Thomas, 2004). Pollutants associated with pyrite at trace levels can be potentially released when pyrite is oxidized by resuspension of sediments or during seasonal changes in redox states. For instance Hatje *et al.* (2003) have shown that desorption occurred more often in seawater than in freshwater for some sorbed elements (Cd, Zn and Co), making it clear that pH, salinity and concentrations have major influence on the cycling of pollutants. As discussed by Holmes (1999), we cannot exclude different oxidation pathways in naturally occurring mackinawite. Especially, the larger surface

to volume ratio of mackinawite coatings could allow a faster oxidation than in synthesis experiments. In a study on the susceptibility of Ni(II)-bearing pyrite to oxidation, Liang *et al.* (2019) reported an increasing oxidation kinetics with increasing Ni(II) incorporation. This trend was considered to be related to specific sulfur defects. Conversely, these authors showed that Ni(II) sorption onto pyrite surface could yield a shielding effect on defect sites and decrease the oxidation susceptibility of pyrite.

IV. 6. e) Impact on paleo-reconstructions of ancient environments

In addition to these environmental implications, trace element patterns in sedimentary pyrite are often used to constrain the redox and compositional parameters of ancient environments (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Tribovillard *et al.*, 2006; Large *et al.*, 2014; Gregory *et al.*, 2015a; Large *et al.*, 2017). Here, we confirm that the presence of trace element impurities in the pyrite precipitation medium influences pyrite formation kinetics, which could have an influence on some environmental and/or geological paleo-reconstructions. As Algeo and Li (2020) and Algeo and Liu (2020) explained, proxies cannot be considered as universally reliable and should be used on a sediment- and formation-specific basis, with a re-calibration given for each studied system. We suggest that the chemical composition of the studied mineral also has to be taken into account, as it might accelerate or delay its formation rate in aqueous solutions. We can consider that kinetics of pyrite formation and its sequestration capacity towards trace elements could have an impact on their apparent partition coefficient between solid and solution in ancient sedimentary records. For instance, as suggested by Morin *et al.* (2017), rapid precipitation of Ni-rich pyrite in marine sediments could be responsible for the drastically lowered Ni/Fe ratio of the Archean ocean (Konhauser *et al.*, 2009). Another important point that has to be considered is the nature of the precursor phases of the studied mineral, which could be responsible for an enhanced mobilization of trace elements prior to its formation.

IV. 7. Conclusions

It is widely accepted that pyrite mainly forms by Fe monosulfide (FeS) oxidation. In this experimental study, we demonstrated that the pyrite precursors obtained from coprecipitation of Fe(III) with HS⁻ are not crystalline mackinawite but rather consist in a continuum between nanocrystalline mackinawite and FeS clusters, likely similar to the Fe₂S₂ to Fe₁₅₀S₁₅₀ continuum proposed by Rickard and Morse (2005).

In this study, Ni and As were introduced in the aqueous medium at trace concentration, which is roughly comparable to natural conditions that prevail in pore-scale micro-environments in diagenetic sulfidic (sub-)surface sediments. Yet, the impact of these trace elements on pyrite formation kinetics is significant in the thousand ppm range with a major acceleration of pyrite formation in the Ni-doped system and an inhibition in the As-doped one. Furthermore, under the light of previous studies by Morin *et al.* (2017), Le Pape *et al.* (2017) and Wilkin and Beak (2017), the results of the present study confirm that Ni and As interact with both the pyrite precursors and pyrite nuclei, possibly involving polysulfides and thus having a strong influence on pyrite nucleation.

Further investigations will be necessary to determine whether the mineralogical precursors identified in the present study are also found in sulfidic environments in diagenetic sediments. Such an uptake of Ni and As by pyrite precursors during diagenesis, as well as Ni-acceleration and As-deceleration on pyrite formation are expected to have a significant impact on the use of pyrite signal in (paleo-)environmental studies. From an environmental perspective, these mechanisms are indeed expected to decrease the concentration of these potentially toxic elements in aqueous solutions, which may have a major impact on the quality of anoxic waters. From a geological perspective, they might potentially drive the pyrite signature that is used for paleo-reconstructions. If confirmed, this latter influence should be further taken into consideration when pyrite composition is translated in terms of ancient environments and past climates.

Acknowledgements

We thank the SOLEIL and SSRL Synchrotrons for having provided beamtime. We are grateful to E. Fonda, G. Alizon, and A. Zitolo for their help in the EXAFS experiments at the SAMBA beamline and S. Blanchandin for her help in glove-box operation. The staff of the CRISTAL beamline is acknowledged for help during WAXS-PDF measurements. The authors are indebted to P. Rosier, for having designed dedicated cryogenic temperature EXAFS sample holders, L. Delbès for his help in XRD measurements. We also thank M. Latimer and E. Nelson for their assistance during XANES measurements at SSRL beamline 4-3. We also thank G. Tang for her assistance in laboratory experiments at SSRL. Use of the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, is supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-76SF00515. This work was supported by the Programme National de Planétologie (PNP) of CNRS/INSU, co-funded by CNES. This work has been conducted in the framework of the PhD thesis of C. Baya at ED 398 GRNE, Sorbonne University.

IV. 8. Supplementary Information

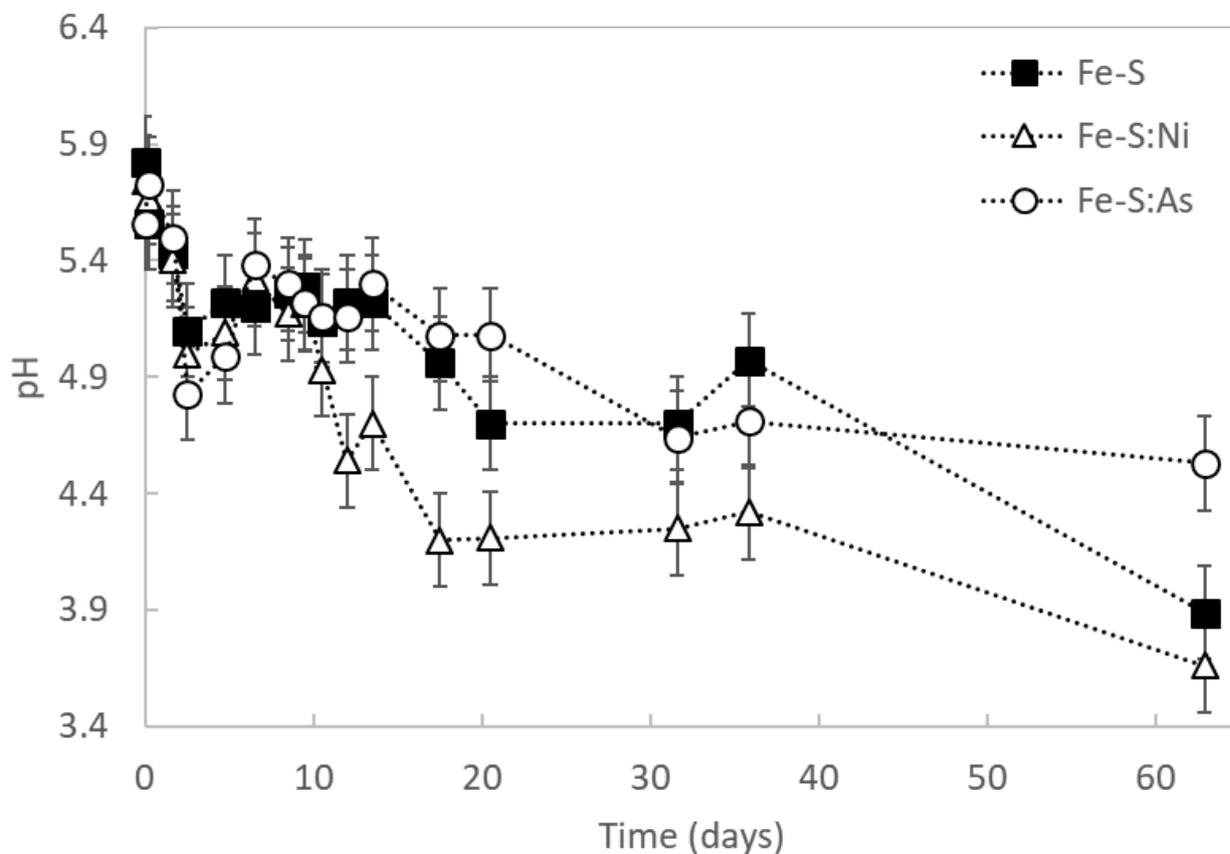


Figure SI-IV-1. Evolution of the pH in each experiment over time. Each data point corresponds to an independent pH measurement performed in the glove box. The pH of the Fe-S solution is represented by black squares, of the Fe-S:Ni solution by white triangles and of the Fe-S:As solution by white circles. The points are linked by dotted lines to help the reader's comprehension. The values are reported in Table SI-IV-1.

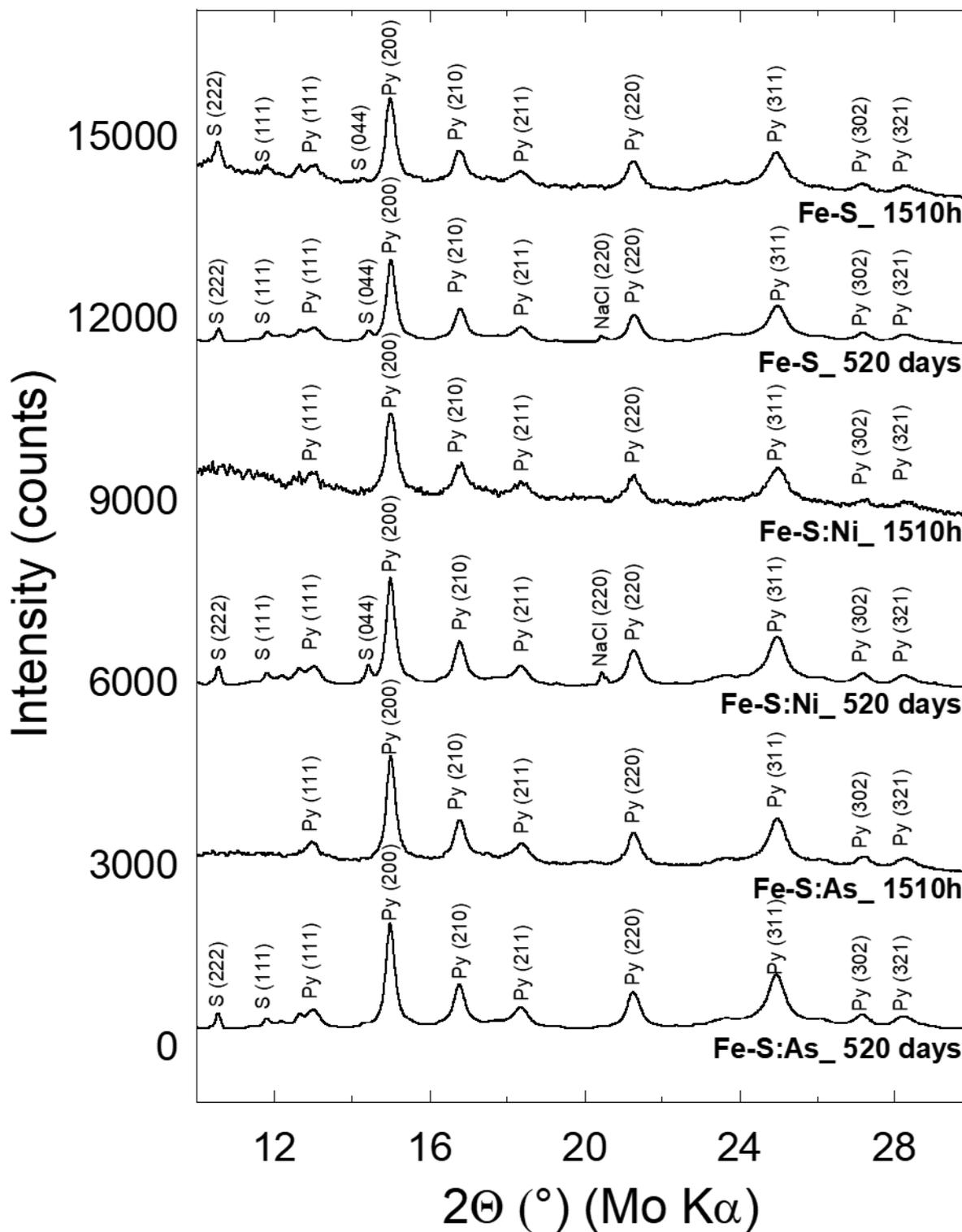


Figure SI-IV-2. XRD powder patterns of the solids collected at 1510 hours and at the end of the pyrite synthesis (520 days) in the absence or presence of aqueous Ni or As, with a Ni:Fe or As:Fe ratio of 0.001 mol:mol in the starting solution. S: α -sulfur; Py: pyrite. Note the similar line-width for pyrite at 1510h and 520 days, indicating that aging did not significantly affect the crystallites size.

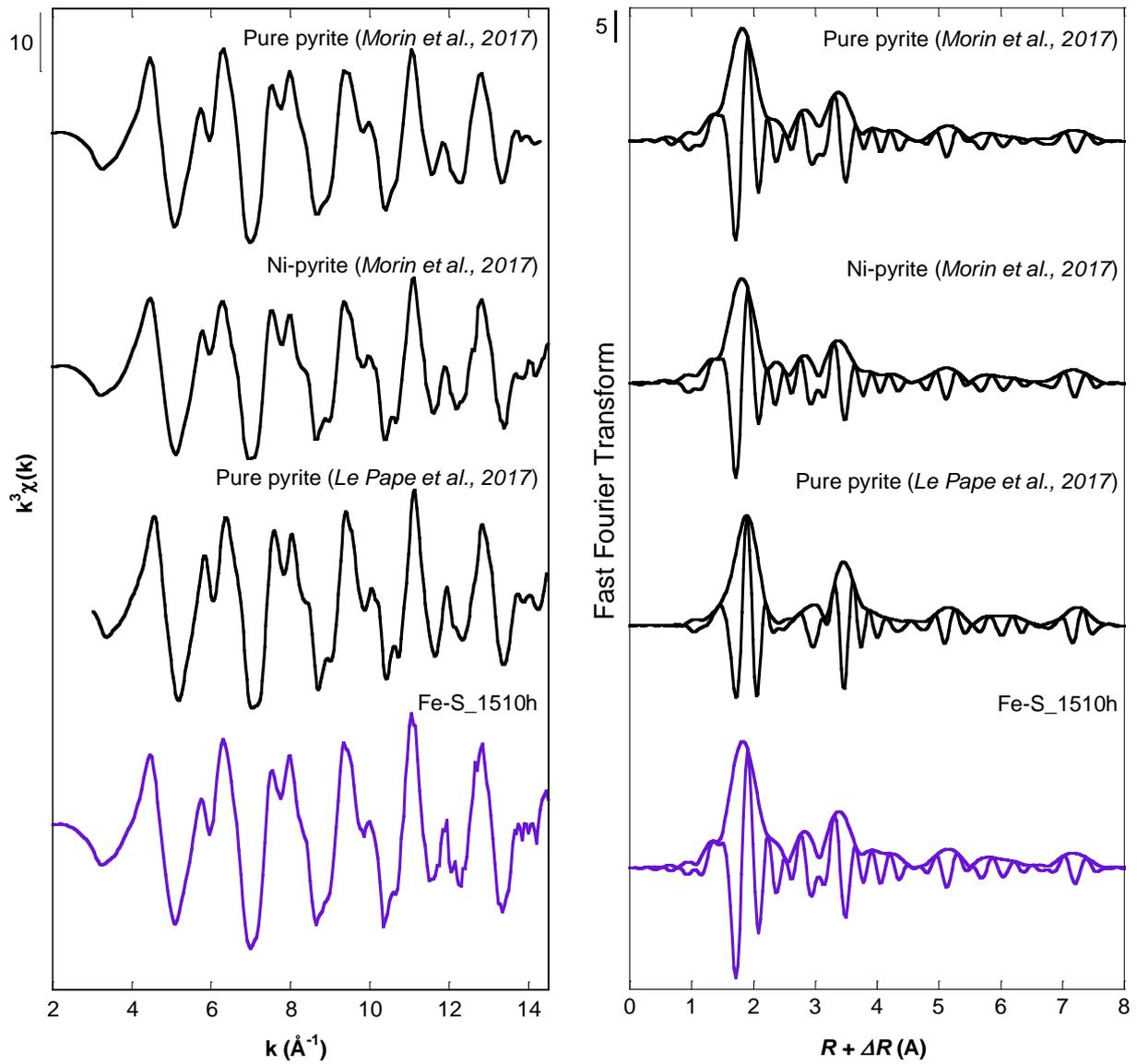


Figure SI-IV-3. Fe K-edge EXAFS spectra of pyrite samples taken from the literature (Morin et al., 2017; Le Pape et al., 2017b) with that of our Fe-S_1510h sample, confirming that this sample of the Fe:S control synthesis corresponds to pyrite

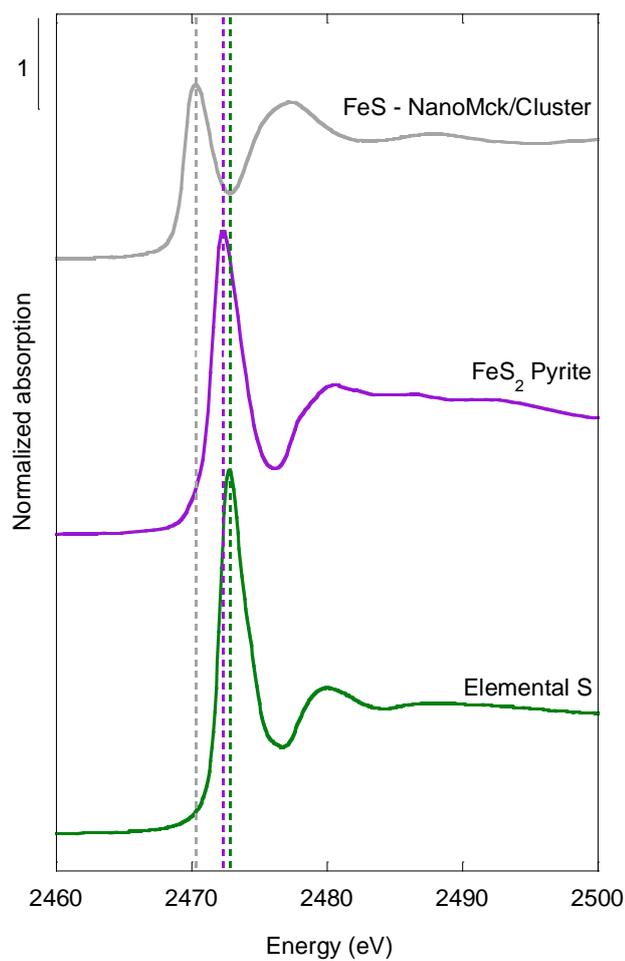


Figure SI-IV-4. S K-edge XANES spectra of the model compounds used to fit our experimental data (Figure IV-3). FeS – NanoMck/Cluster (in grey) corresponds to a sample fully described in Ikogou *et al.* (2017). FeS₂ Pyrite (in purple) and elemental S (S(0)) (in green) were measured at the 4-3 beamline at SSRL (CA, USA).

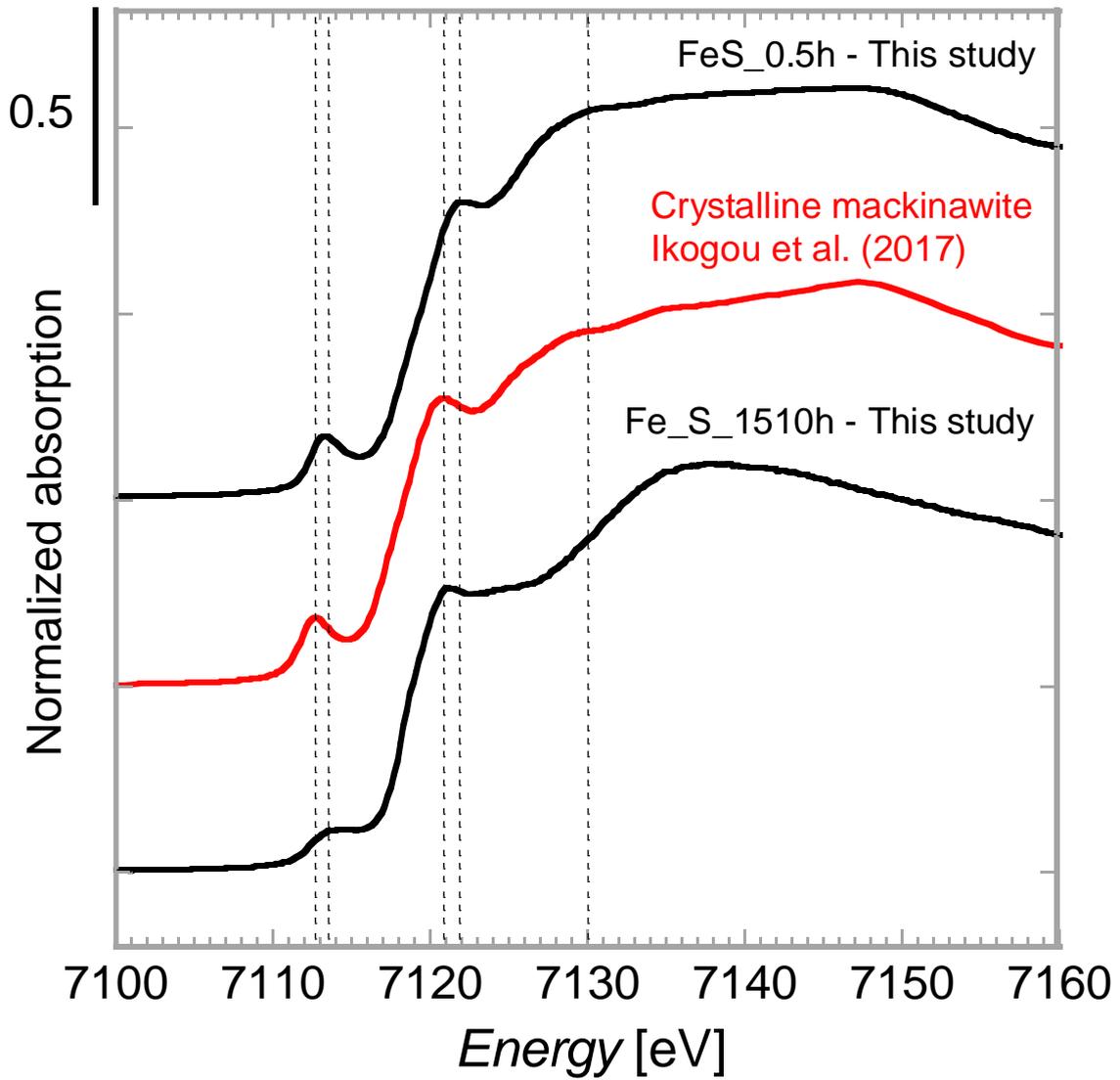


Figure SI-IV-5. Comparison of the Fe K-edge XANES spectra of Fe-S_0.5h (corresponding to FeS precursors, in black on the top), Fe-S_1510h (pyrite, in black on the bottom) and crystalline mackinawite (in red, “FeS + Ni – 3.5months“ sample in the study by Ikogou et al. (2017)).

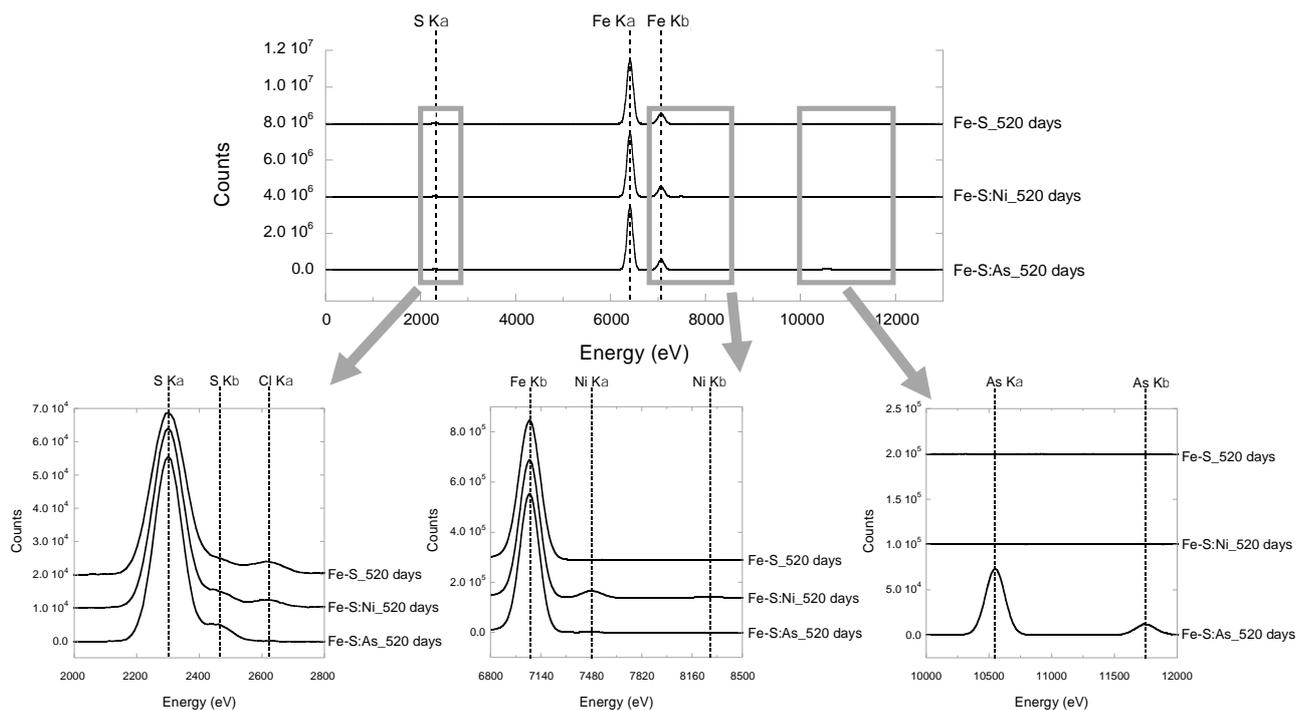


Figure SI-IV-6. X-Ray Fluorescence (XRF) spectra from the final samples from each synthesis over the 0–13000 eV energy range. Below, zoomed-in sections of these XRF spectra show the signals around the S $K\alpha$ and $K\beta$, Ni $K\alpha$ and $K\beta$ and As $K\alpha$ and $K\beta$ emission lines (from left to right). These analyses were performed to estimate the Fe, S, Ni and As contents of the final samples. In the Ni-doped sample (Fe-S:Ni_520 days) and As-doped sample (Fe-S:As_520 days), an increase of the corresponding element's characteristic peaks is detectable. Data were collected at ambient temperature in air with a Si-drift KETEK™ detector using a Mo rotating anode source ($\lambda K\alpha 1=0.709319 \text{ \AA}$, $\lambda K\alpha 2=0.713609 \text{ \AA}$) equipped with Varimax focusing optics. The beam size was set to 100 μm on pure 3mm-diameter pellets and the acquisition lasted 1 hour per sample.

Table SI-IV-1. pH values in each synthesis over time. Uncertainties are estimated to be 0.2 pH units of the measurement at maximum.

Time (days)	Fe-S	Fe-S:Ni	Fe-S:As
0	5.8	5.7	5.6
0.02	5.6	5.7	5.7
1.6	5.4	5.4	5.5
2.5	5.1	5	4.8
4.75	5.2	5.1	5
6.5	5.2	5.3	5.4
8.5	5.3	5.2	5.3
9.5	5.3	5.2	5.2
10.5	5.1	4.9	5.2
12	5.2	4.5	5.2
13.5	5.2	4.7	5.3
17.5	5	4.2	5.1
20.5	4.7	4.2	5.1
31.5	4.7	4.2	4.6
36	5	4.3	4.7
63	3.9	3.7	4.5

Table SI-IV-2. Results of the shell-by-shell fitting procedures performed on the Fe K-edge data for the two first shells of atom (Fe-S and Fe-Fe), and for all the samples prior to pyrite formation (see Figure IV-1 main text). *d* stands for the interatomic distance between the absorbing atom and the neighbouring shell, *N* is the number of atomic neighbours in the shell, *n* is the number of samples used to average the interatomic distances and number of atomic neighbours. The goodness of fit was estimated by a reduced chi-square indicator χ^2_R . For this particular analysis, the Debye-Waller factors were fixed on the basis of the best fit obtained on sample Fe-S_0.5h (DWFeS=0.064 and DWFeFe=0.067).

	Sample	dFeS	NFeS	dFeFe	NFeFe	χ^2_R	
n = 7	Fe-S_0h	2.250(1)	2.8(1)	2.680(1)	1.68(2)	25.88	
	Fe-S_0.5h	2.251(1)	2.98(5)	2.675(2)	1.74(4)	13.83	
	Fe-S_40h	2.248(1)	3.01(3)	2.671(1)	1.74(2)	21.71	
	Fe-S_60h	2.250(1)	3.17(2)	2.673(1)	1.9(2)	18.23	
	Fe-S_156h	2.246(1)	2.91(3)	2.673(1)	1.81(3)	20.5	
	Fe-S_252h	2.244(1)	2.97(4)	2.671(1)	1.88(4)	95.7	
	Fe-S_288h	2.246(1)	3.32(3)	2.664(1)	1.82(3)	20.3	
	Fe-S average	2.248(1)	3.02(3)	2.672(1)	1.80(3)		
	Fe-S standard deviation	0.003(0)	0.17(1)	0.005(0)	0.080(9)		
n = 3	Fe-S:Ni_0h	2.25(1)	3.01(5)	2.67(1)	1.61(5)	18.7	
	Fe-S:Ni_40h	2.251(1)	2.99(2)	2.672(1)	1.71(2)	17.48	
	Fe-S:Ni_60h	2.251(1)	3.14(5)	2.668(1)	1.85(5)	23.33	
		Fe-S:Ni average	2.251(1)	3.05(4)	2.670(1)	1.72(4)	
		Fe-S:Ni standard deviation	0.000(1)	0.08(2)	0.002(1)	0.12(2)	
		Fe-S:As_0h	2.253(1)	2.86(3)	2.677(1)	1.70(3)	10.9
		Fe-S:As_40h	2.248(1)	2.97(2)	2.670(1)	1.60(2)	15.1
	Fe-S:As_60h	2.247(2)	2.87(6)	2.674(2)	1.60(5)	38.9	
	Fe-S:As_252h	2.247(1)	2.98(5)	2.674(1)	1.75(4)	55.01	
	Fe-S:As_288h	2.249(1)	3.04(3)	2.667(1)	1.80(2)	19.53	
	Fe-S:As_324h	2.248(1)	3.04(4)	2.666(1)	1.77(4)	18.6	
	Fe-S:As_492h	2.252(1)	2.83(4)	2.672(1)	1.73(3)	55.31	
	Fe-S:As average	2.249(1)	2.94(4)	2.671(1)	1.71(3)		
	Fe-S:As standard deviation	0.002(0)	0.09(3)	0.004(0)	0.08(1)		

n=17		Average on all samples	Standard deviation on all samples
		dFeS	2.248
NFeS	2.9	0.1	
dFeFe	2.671	0.004	
NFeFe	1.74	0.09	

Chapitre V : Fractionnement solide-liquide de V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se et Mo lors de la pyritisation par la voie des polysulfures : cinétique et mécanismes d'incorporation

V. Fractionnement solide-liquide de V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se et Mo lors de la pyritisation par la voie des polysulfures : cinétique et mécanismes d'incorporation

V. 1. Résumé

En plus du nickel et de l'arsenic, de nombreux autres éléments traces potentiellement toxiques sont associés à la pyrite (Large *et al.*, 2014; Marin-Carbone *et al.*, 2014; Gregory *et al.*, 2015b, a; Li *et al.*, 2017; Mukherjee and Large, 2020; Chen and Campbell, 2021). Parmi eux, le vanadium, le manganèse, le cobalt, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le sélénium et le molybdène (Gregory *et al.*, 2015). L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre a été de compléter les connaissances acquises dans le chapitre précédent (Baya *et al.*, 2021) en examinant l'influence de ces autres éléments traces sur la formation de la pyrite à température ambiante. L'étude a aussi pour but de déterminer directement l'affinité des ETM pour la pyrite, *i.e.* déterminer les coefficients de partition entre liquide et solide, afin de mieux contraindre le rapport entre signature des pyrites en ETM et composition des eaux au moment de sa précipitation, ce qui est un champ de recherche actuellement actif (Large *et al.*, 2014; Marin-Carbone *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2017; Gregory *et al.*, 2019; Mukherjee and Large, 2020; Gregory, 2020; Chen and Campbell, 2021). De plus, l'étude des mécanismes d'incorporation propres à chaque élément permettrait de jauger le potentiel de cette phase minérale pour piéger ces éléments de manière durable dans cadre de remédiation de milieux contaminés.

Dans cette étude, des synthèses de pyrite ont été réalisées en présence de chacun des éléments décrits ci-dessus avec des ratios ETM/Fe de 0.5 mol%. Comme précédemment, ces synthèses ont été réalisées en solution à température ambiante, et par conséquent tentent de se rapprocher des conditions de type diagénèse précoce, lorsque les premiers grains de pyrite précipitent dans la couche de surface des sédiments. Un suivi des solides et liquides a été réalisé au cours du temps. Des analyses de minéralogie par diffraction des rayons X et de composition chimique par fluorescence X ont été effectués sur les solides et les concentrations en ETM ont été mesurées en fonction du temps par ICP-OES. A la fin de l'expérience (t=3100h), certaines pyrites (Fe-S:Co, Fe-S:Zn, Fe-S:Se et Fe-S:Mo) ont été analysées par STEM-EDXS pour déterminer la distribution des éléments traces dans les cristaux formés. Les premières données

de microscopie ont confirmé que les éléments Co, Zn, Se et Mo sont bien incorporés aux grains de pyrite de leurs synthèses respectives.

En fonction de l'élément ajouté dans la solution de départ, l'ordre d'apparition de la pyrite est le suivant : Fe-S:Ni > Fe-S:Mn = Fe-S:Co > Fe-S:Cu = Fe-S:Zn = Fe-S:Se > Fe-S:V = Fe-S (Témoin) > Fe-S:As = Fe-S:Mo. L'analyse de la distribution des éléments entre les phases solides et liquides au cours du temps a montré que les éléments ont des comportements géochimiques variés : Mn reste dans la phase liquide tout au long de la synthèse ; Zn précipite rapidement avant d'être relargué en solution après la formation de la pyrite ; Ni, Co, Cu, V et Se précipitent très rapidement (avant $t=70h$ pour Ni et Co et seulement une demi-heure après le lancement des synthèses pour les autres éléments) et restent piégés dans les phases solides pendant toute la durée de l'expérience ; Mo et As ne sont que partiellement incorporés au solide final, avec une importante concentration résiduelle en solution. Les coefficients de partition pyrite-liquide obtenus s'ordonnent ainsi de la façon suivante : $Cu \geq Ni \geq Co > Se/Mo \gg As > Zn \gg Mn$.

Ainsi, les ETM forment des groupes en fonction de leur affinité avec la pyrite, qui diffèrent parfois des groupes d'éléments co-occurents dans les pyrites sédimentaires naturelles (Li *et al.*, 2017; Gregory *et al.*, 2019; Chen and Campbell, 2021), ce qui permet de discuter les paramètres de contrôle de piégeage des ETM en contexte naturel. Par ailleurs, les rapports de partition des ETM entre solide et solution à la fin de l'expérience sont calculés et comparés à ceux existants dans la littérature en conditions de formation réelles des pyrites lors de la diagenèse précoce en milieu marin (Large *et al.*, 2014; Gregory *et al.*, 2019; Mukherjee and Large, 2020). Des hypothèses sont formulées pour expliquer les différences observées et des perspectives sont dégagées sur la base du très fort potentiel de la méthodologie développée et validée au cours de cette première étude.

Solid-liquid partition of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Mo during pyritization *via* the polysulfide pathway: kinetics and mechanisms of incorporation

Baya C.¹, Le Pape P.¹, Baptiste B.¹, Delbes L.¹, Menguy N.¹, Ona-Nguema G.¹,
Rouelle M.², Aubry E.², Morin G.¹

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS – Sorbonne Université – IRD – MNHN, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France.

² Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols (METIS), UMR 7619, Sorbonne Université – CNRS – EPHE, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.

To be submitted to *Chemical Geology*

V. 2. Abstract

Sedimentary pyrite links the biogeochemical cycles of Fe, S and C to those of trace elements (TE) such as As, Ni, Cu, Co, Mn, Zn, Se and Mo in reducing environments. The scavenging modes of such impurities in pyrite are keys for evaluating to which extent pyrite can immobilize the most toxic of these TE under varying subsurface conditions. Furthermore, determining the fate of TE during the pyritization process is a prerequisite to determine the ability of pyrite to record the chemical signature of ancient ocean or lake waters. Here, we examined the incorporation of TE in pure pyrite upon laboratory syntheses performed *via* the polysulfide pathway. The syntheses were conducted by reacting a FeS precursor with elemental sulfur – both readily obtained by reducing FeCl₃ with Na₂S in solution under strict anoxia – at ambient temperature and in the presence of aqueous V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Mo in a TE/Fe molar ratio of 0.5 mol%. These experiments aimed at mimicking the early formation of pyrite in sediments before late diagenetic aging phases. Solids and liquids were sampled over time, up 3100h, and analysed by ICP-OES, XRD, XRF and STEM-HAADF-EDXS to monitor the kinetics of pyrite formation and the incorporation of TE in the solid phase, during and after the complete conversion of FeS to FeS₂. The pyrite formation kinetic was found to be strongly influenced by the identity of the added TE, with nucleation rates decreasing in the order Ni >> Mn/Co > Cu/Zn/Se > Control/V >> As/Mo. During the precipitation of FeS and its conversion to FeS₂, Mn remained in the liquid phase, Ni, Co, V, and Cu quickly precipitated and remained sequestered overtime, Zn and Mo precipitated and were further released into solution, and As was partially incorporated in the solid. STEM-EDXS attested that the TE associated to the solids were sequestered in pyrite and allowed us to observe their distribution at the nanocrystal scale. The solid-liquid partition coefficients of each TE during our pyritization experiments is determined and ranks as follows Cu ≥ Ni ≥ Co > Se/Mo >> As > Zn >> Mn. These partitions are discussed under the light of values reported in the literature from natural settings. Differences observed reveal the complexity to predict TE pyrite-seawater partition in sedimentary environments and suggest it may be controlled by multifactorial processes including the local biogeochemistry of micro-environments within the sediment, as well as the partial sequestration of TE by non-sulfide minerals such as authigenic clays and carbonates.

V. 3. Introduction

Authigenic pyrite is widely observed in surface environments, both in marine and continental settings. As the more thermodynamically stable endmember of the iron sulfides (Berner, 1967; Rickard and Luther, 2007), this mineral presents an exceptional capacity to persist in surface post-depositional environments (*e.g.* Wacey *et al.*, 2011), making it a major geochemical proxy of depositional conditions (Raiswell and Canfield, 1998; Rouxel *et al.*, 2005; Marin-Carbonne *et al.*, 2014). Several studies have shown that numerous metallic and metalloid ions have strong affinities for sedimentary pyrite (FeS₂) (Dill and Kemper, 1990; Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Large *et al.*, 2014; Gregory *et al.*, 2015a; Noël *et al.*, 2015; Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017; Baya *et al.*, 2021). For instance, nickel, arsenic and selenium ions are able to sorb at the pyrite surface or to substitute for iron and/or sulfur ions in the pyrite structure (Raiswell and Plant, 1980; Jean and Bancroft, 1986; Dill and Kemper, 1990; Morse and Arakaki, 1993; Savage *et al.*, 2000; Farquhar *et al.*, 2002; Bostick and Fendorf, 2003; Scholz and Neumann, 2007; Deditius *et al.*, 2008; Diener and Neumann, 2011; Diener *et al.*, 2012; Gregory *et al.*, 2015a; Le Pape *et al.*, 2017b; Manceau *et al.*, 2020; Baya *et al.*, 2021). In addition, traces of other metallic and metalloid elements such as vanadium, manganese, cobalt, copper, zinc and molybdenum are observed in pyrite (Large *et al.*, 2009, 2014; Gregory *et al.*, 2015a; Parnell *et al.*, 2018; Mukherjee *et al.*, 2019). Thus, pyrite constitutes both a sink and a source for these elements (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Zhang *et al.*, 2002; Thomas *et al.*, 2011; Large *et al.*, 2012), some of which (such as As and Ni) being particularly harmful to humans and ecosystems (*e.g.* Denkhaus and Salnikow, 2002; Ratnaike, 2003). Since pyrite is the most abundant sulfide mineral on Earth (Rickard and Luther, 2007), it is essential to understand the mechanisms that control the scavenging of minor and trace elements by this mineral that can impact their mobility and bio-availability in the environment.

The chemical composition of sedimentary pyrite is currently used as a geochemical indicator of geological and climatic events from the past, notably because this mineral records trace element signature in oceanic paleo-environments (Large *et al.*, 2014; Gregory *et al.*, 2015; Mukherjee and Large, 2020). For instance, recent works from Mukherjee *et al.* (2019) have concluded that the concentrations of Se and Mo in pyrite can be used as redox-sensitive markers of oxygenation levels in ancient oceans and atmosphere. Indeed, the abundance and distribution of trace elements in sedimentary pyrites and complex pyrite nodules is documented from LA-ICPMS and EPMA analyses (Large *et al.*, 2014, 2017; Marin-Carbonne *et al.*, 2014; Gregory

et al., 2015b; Li *et al.*, 2017; Mukherjee and Large, 2020; Chen and Campbell, 2021) and is used to estimate the chemical composition of ancient oceanic water-bodies and to discuss the phasing of the different diagenetic steps. In Large *et al.* (2014), estimates are based on a positive log relationship that has been observed between the trace elements compositions of mean modern oceanic water and of actively forming pyrite in the Cariaco Basin on the Venezuela shelf (Large *et al.*, 2014, 2017). Other studies have analysed the composition of some trace elements in pyrite nodules, possibly presenting a complex diagenetic history, and discuss how the chemical composition of pyrite cores can reflect incorporation from surrounding waters at the time of deposition (Marin-Carbonne *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2017; Chen and Campbell, 2021). Although these approaches are helpful for assessing past ocean trace element compositions, further understanding of trace element incorporation and partitioning processes in low temperature pyrite could contribute to refine these reconstructions.

Indeed, recent works have shown that the presence of metal and metalloid impurities in the formation medium can affect pyrite formation kinetics and solid/solution partition coefficient for these elements. For instance, Morin *et al.* (2017) and Baya *et al.* (2021) have demonstrated that minor to trace concentration levels of Ni in solution accelerates pyrite nucleation at ambient temperature, which can lead to a Ni concentration factor relative to solution ($CF = [Ni]_{aq} \text{ (ppm wt.)} / [Ni]_{py} \text{ (ppm wt.)} \sim 583333$) more than 500 fold higher than the value ($CF = 1043$) used by Large *et al.* (2014, 2017). In contrast, Baya *et al.* (2021) have shown that As(III) delays pyrite formation at room temperature likely via sorption on the precursor and/or pyrite nuclei or complexation with polysulfides. More generally, pyrite formation mechanisms at low temperature are complex and multiple lines of explanation have been proposed (Berner, 1964, 1984; Rickard, 1975; Luther, 1991; Wilkin and Barnes, 1996, 1997; Benning *et al.*, 2000; Butler and Rickard, 2000; Rickard and Luther, 2007; Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a; Baya *et al.*, 2021). Recently, Baya *et al.* (2021) have confirmed the nanosize and mixed Fe(II)/(III) valence form of the main FeS_{nano} precursor of pyrite (Wolthers *et al.*, 2003; Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a, b) and propose that the interaction of Ni and As with this precursor as well as with the pyrite nuclei and polysulfides influence the pyrite formation kinetic and determine the affinity of these trace elements for pyrite. Therefore, investigating the influence of a larger panel of elemental impurities on pyrite formation kinetic under controlled laboratory conditions, close to early diagenetic environments, could help to better understand the mechanisms that control the solid-liquid partition of trace elements in pyrite. To this regard, trace elements such as V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Mo are frequently associated to

sedimentary pyrite, in which they appear in concentrations eventually reaching the thousand ppm wt. range, and locally reaching a few wt% (Large *et al.*, 2009; Gregory *et al.*, 2015a).

Based on these considerations, the main objective of the present study was to determine to which extent a wide set of metallic and metalloid trace elements are sequestered by pyrite during its precipitation at ambient temperature and whether they have an influence on pyrite formation kinetics. Additionally, we aimed at drawing hypotheses on their mode of association with the FeS precursors or only with pyrite. For this purpose, we have performed pyrite syntheses at ambient temperature via the polysulfides pathway, i.e. Fe(III) plus H₂S immediately reacting to yield FeS plus S(0) that slowly converts into FeS₂, in the presence of aqueous Fe²⁺ (Noël, 2014; Noël *et al.*, 2015; Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017; Baya *et al.*, 2021). This pyrite synthesis protocol leads to $Fe_T = Fe_{Py} + Fe^{2+}$ and yields a ratio $Fe_{py}/Fe_{HR(=FeT)} = 0.5$, which is relevant to ferruginous early diagenetic conditions as described by Poulton and Canfield (2011). The synthesis experiments were conducted in the presence of each of the selected metal and metalloid ions in the starting solution. Thanks to detailed time-course analyses of solids and liquids, we were able to determine that pyrite formation was differently affected by each of the trace elements, with kinetics fluctuating as a function of the added element. We discuss the modes and rates of incorporation of the studied trace elements during early pyrite precipitation as it occurs in the water column or bottom sediments and compare the solid-liquid partition obtained with values provided by the literature.

V. 4. Materials and Methods

V. 4. a) Pyrite syntheses in the presence of trace elements

Ten distinct batch pyrite syntheses were carried out at room temperature (25 ± 3 °C) within an anoxic glovebox: nine batches with addition of either V(V), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), As(III), Se(II) or Mo(VI) meant to form pyrite doped in the respective trace element (TE), and a control synthesis referred to as “Fe-S”, devoid of other elements and meant to form pure pyrite. The synthesis protocol was adapted from previous studies by Morin *et al.* (2017), Le Pape *et al.* (2017), and Baya *et al.* (2021), as the initial synthesis solutions were added with a single trace element (TE) at a TE/Fe molar ratio of 0.5% (Table V-1).

Table V-1. Proportions of the reactants used for the pyrite synthesis experiments conducted with various trace elements in 100mL anoxic glass vials with a total liquid volume of 50.16 mL.

Reactants	Stock solutions		Reaction vials (50 mL)	
	C (M)	v (mL)	n (mmol)	c (mM)
FeCl ₃ .6H ₂ O	0.625	6	3.75	75
Trace element salt*	0.1	0.19	0.019	0.38
O ₂ -free milli-Q water		38		
Na ₂ S.9H ₂ O	0.625	6	3.75	75

Notes: * Trace element salt for each synthesis experiments referred to as Fe-S, Fe-S:V, Fe-S:Co, Fe-S:Ni, Fe-S:Cu, Fe-S:Zn, Fe-S:As, Fe-S:Se and Fe-S:Mo was the following : none, Na₃VO₄, CoCl₂.6H₂O, NiCl₂, CuCl₂, ZnCl₂, NaAsO₂, Na₂SeO₃ and Na₂MoO₄.2H₂O, respectively; C, v and c value for Fe-S:V were 0.14 mol.L⁻¹, 0.16 mL and 0.44 mmol.L⁻¹, respectively

In this synthesis pathway (Wei and Osseo-Asare, 1997; Noël, 2014; Noël *et al.*, 2015; Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017), aqueous sulphide immediately reduces ferric iron and form nanosized iron monosulfide precursors “FeS_(cluster,nanoMck)” (Baya *et al.* 2021), together with S(0), polysulfides and aqueous Fe²⁺. Subsequently, Fe_xS_{x(aq)} species related to the iron monosulfide precursor react with polysulfides in solution and fully convert to pyrite, as detailed by Morin *et al.* (2017) and Baya *et al.* (2021). Moreover, the final solid iron product is pure pyrite that coexists with aqueous Fe²⁺ at a Fe_{py}/Fe_{HR(=FeT)} ratio of 0.51 (and 0.59 for the V-doped synthesis), which is relevant to ferruginous early diagenetic conditions (Poulton and Canfield, 2011).

In order to avoid any oxidation of the synthesis suspensions, the experiments were performed in a Jacomex™ glove box (< 2 ppm O₂) under a nitrogen atmosphere and using O₂-free milli-Q water, degassed by bubbling N₂ at 80°C during 45 min. Stock solutions of Na₃VO₄, CoCl₂.6H₂O, NiCl₂, CuCl₂, ZnCl₂, NaAsO₂, Na₂SeO₃ or Na₂MoO₄.2H₂O were prepared in the glove box and were magnetically stirred for 3 days before the launch of the experiments. For the control synthesis (Fe-S), 6 mL of the FeCl₃ stock solution was mixed with 38 mL of O₂-free milli-Q water under stirring. For the trace elements-doped syntheses, appropriate volumes (v) of stock solutions of Na₃VO₄, CoCl₂.6H₂O, NiCl₂, CuCl₂, ZnCl₂, NaAsO₂, Na₂SeO₃ or Na₂MoO₄.2H₂O were mixed with the initial 6 mL of FeCl₃. Afterwards, 38 mL of water was added to the mixture. Then, 6 mL of Na₂S solution were added, reaching a final volume (V_{total}) in glass vials. Details about the synthesis protocols are given in Table V-1.

The syntheses suspensions were kept under constant stirring during 3100 hours (≈ 129 days) using magnetic stir bars placed in the glass vials before sealing them with butyl rubber stoppers. Over the course of the experiments, solids and solutions were sampled within the anoxic glove box at specific time-steps (*i.e.* 0.5, 70, 118, 170, 235, 330, 409 and 3100 hours.) and pH measurements were carried on at each sample collection. As described by Baya *et al.* (2021), when pyrite formation occurs, the matt black colour of the suspension turns to anthracite grey, which has helped determine the timesteps for sample collection. The samples were referred to as Fe-S_Nh, for the control experiment and Fe-S:TE_Nh, for the nine batch synthesis experiments, where TE stands for the corresponding trace element and Nh stands for the sampling time after start. At each sampling time, the solid phase was sampled by centrifuging 2.7 mL of the solution at 15000 rpm during 3 to 5 minutes. Afterwards, the solids were washed twice with O₂-free milli-Q water and vacuum-dried in a desiccator within the glove-box (Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017). In the meantime, supernatants were filtered through 0.2 µm cellulose filters.

V. 4. b) Mineralogical and chemical analysis of the solid phases

Powder X-Ray Diffraction (XRD) patterns of the solid samples were collected in Debye-Scherrer configuration using a Rigaku MM007HF Mo rotating anode source ($\lambda_{K\alpha 1}=0.709319 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2}=0.713609 \text{ \AA}$), Varimax focusing optics and a RAXIS4++ image plate detector. For measurements, the detector was installed at a distance of 205 mm. For each sample, XRD powder patterns were collected between 0° and 47° 2θ during 30 minutes to 2 hours at 25°C. The beam size was fixed to 80 µm. A few tens of mg of solid were recovered by

centrifugation at each sampling time, which was suitable for analysis with the focused beam (~100 µm diameter). Prior to data collection, these powder samples were mounted between two 50µm-thick layers of Kapton® Tape within the glove box to avoid potential changes in the mineralogy due to redox reactions with air during the analysis.

The same samples were analysed using X-Ray Fluorescence (XRF) using the same setup on the Rigaku MM007HF Mo equipped with Si-drift KETEK™ detector with an acquisition time of 30 minutes to 1 hour per sample. These measurements allowed us to determine the presence of Fe, S, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Mo in the solid samples over the course of the synthesis experiment.

Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) was performed at the IMPMC on the final 3100h samples from Fe-S:Co, Fe-S:Zn, Fe-S:Se and Fe-S:Mo for chemical mapping on a JEOL 2100F microscope operating at 200kV with a field emission gun. Qualitative elemental compositions were determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) using a JEOL detector to identify the added elements in the pyrite particles.

V. 4. c) Chemical analysis of the liquid phases

After 0.2µm filtration, supernatants were diluted 100 times in HNO₃ solution (1%), within the anoxic glovebox. The diluted supernatants were then analysed by inductively-coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) (IRIS Intrepid II XXDL) to determine the concentrations of V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Mo, in each of the liquid samples collected over the course of the experiment. Ten blanks were submitted to the same treatment for method control. The detection limits of V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se and Mo were 0.5, 1.7, 12.6, 1.1, 1.2, 3.0, 10.8, 8.0, 10.0 and 3.0 ppb, respectively. Measurement accuracies were controlled using standard references of each element with concentrations of 0-4-8-16-32-50-100-200 and 400 ppb.

V. 5. Results

V. 5. a) Kinetic evolution of the solids mineralogy during the syntheses

The timing of pyrite onset was found to significantly differ as a function of the TE added in the starting solution (Figure V-1), as revealed by powder XRD analyses of the solids collected over the course of the syntheses (Figure V-2 and Figure SI-V-1 to Figure SI-V-10). Pyrite was detected after 235 hours in the control experiment (Fe-S) and was fully formed after 330 h (Figure SI-V-1) similar to the Fe-S:V experiment (Figure SI-V-2). In contrast, in agreement with previous studies (Morin *et al.*, 2017; Baya *et al.*, 2021), the presence of Ni dramatically accelerated the formation of pyrite that was first detected after only 70 hours (Figure SI-V-5). Mn and Co in the initial solution also lead to an acceleration of pyrite formation, as the first pyrite grains were observed at 118 hours (Figure SI-V-3 and Figure SI-V-4, respectively). Cu, Zn and Se appeared to induce a slight acceleration in pyrite formation, with first pyrite detection at 170h (Figure SI-V-6, Figure SI-V-7 and Figure SI-V-9, respectively). Finally, As and Mo significantly slowed down pyrite precipitation with respect to the control, since the first pyrite grains were detected after 3100 hours (Figure SI-V-8 and Figure SI-V-10, respectively). In these latter cases, pyrite formation occurred between 409 hours and 3100 hours. This effect of As is consistent with the previous study by Baya *et al.* (2021). Figure V-1 summarizes these results from XRD analysis, showing that the various TE investigated distinctly impact the kinetics of pyrite formation in our experiments. Since the experiments were performed at the same time, in the same conditions and with similar TE/Fe molar ratio, the observed formation rates can be considered as depending only on the identity of the added TE in the initial solution.

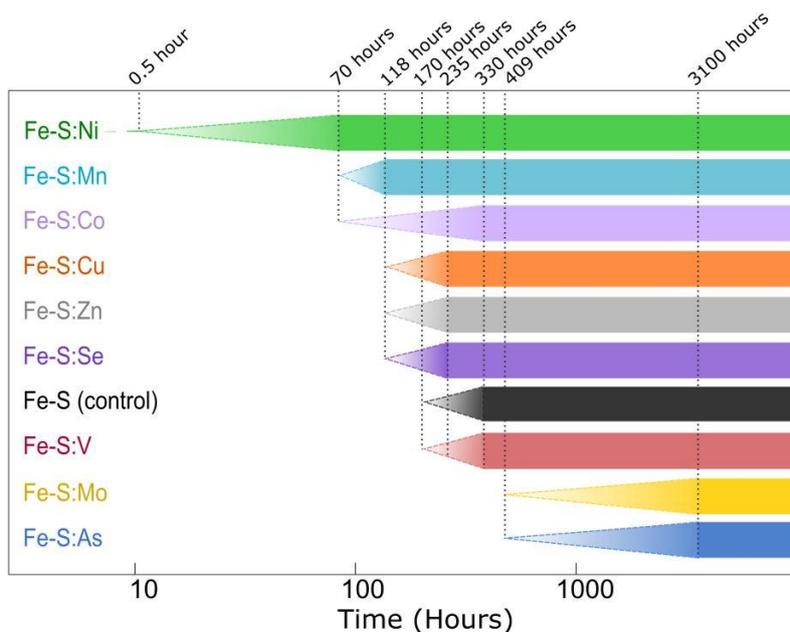


Figure V-1. Onset of pyrite formation as a function of the added trace element, as determined by XRD analysis (Figure V-2, and Figure SI-V-1 to Figure SI-V-10). The elongated triangles represent the time-lapse between the last XRD pattern showing no pyrite and the first XRD pattern in which pyrite is the dominant iron-sulfide mineral. Thus, pyrite nucleation occurred between the tip and the base of the triangles for each experiment.

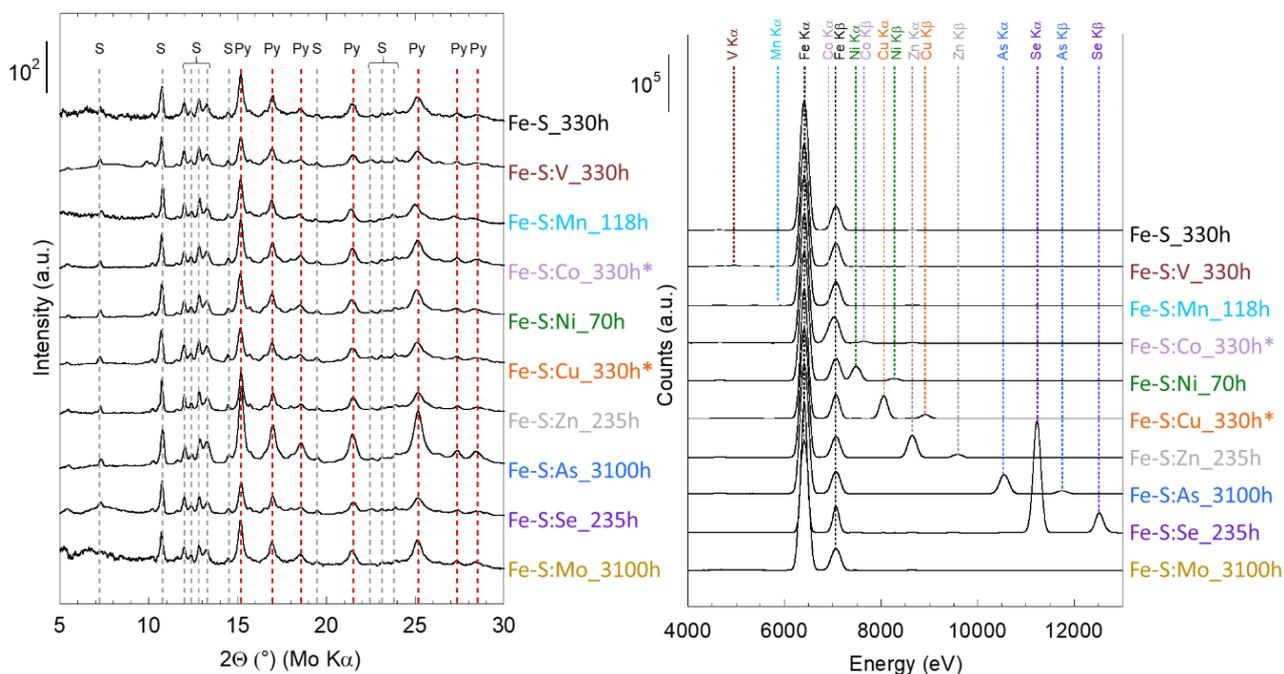


Figure V-2. Mineralogical and chemical composition of the solids at the onset of pyrite formation. Left: XRD patterns showing Py = Pyrite, S = zero-valent α -sulfur. Right: XRF spectra normalized to the Fe K α emission line for the same samples. Notes: *The Fe-S:Co and Fe-S:Cu samples already displayed weaker pyrite peaks at 118 and 170 hours respectively (Figure V-1; Figure SI-V-4 and Figure SI-V-6, respectively). Mo K α and K β lines could not be observed using our Mo K α X-ray source and Mo L lines were fully absorbed in air at such Mo dilution.

Figure V-2 displays, for each synthesis experiment, the powder XRD pattern of the first time-step sample, in which pyrite is the dominant iron-sulfide mineral phase. At these time-steps the FeS precursor was fully converted to pyrite, as shown by the complete time-course series of XRD patterns for each TE experiment (Figure SI-V-1 to Figure SI-V-10). Such complete conversion of the FeS precursor into pyrite is consistent with previous syntheses experiments conducted using a similar protocol (Le Pape *et al.*, 2017b; Morin *et al.*, 2017; Baya *et al.*, 2021). Nevertheless, residual elemental α -sulfur was also observed in the samples of the present study (Figure V-2, Figure SI-V-1 to Figure SI-V-10), suggesting that the FeCl₃ and Na₂S reactants were not added in exact equimolar concentrations as expected from Table SI-V-1. This result could indicate that a slight degassing of the H₂S solution might have occurred prior to the start of the syntheses and/or that the Na₂S·9H₂O salt was more hydrated than expected. This implies that starting H₂S concentrations were finally lower than expected, leading to less initial FeS production, leading to more elemental sulfur and aqueous Fe²⁺ remaining after full conversion of FeS to pyrite. Hence, this deviation from the ideal reaction stoichiometry did not affect the nature of the iron sulfide produced and was strictly similar for all experiments that were conducted at the same time using the same reactants.

V. 5. b) Variations of total Fe and pH during the syntheses experiments

Chemical composition of the filtered suspensions collected during the syntheses experiments are reported in Table SI-V-1 and are plotted for pH and Fe in Figure SI-V-11 and Figure SI-V-12. The amount of Fe in the liquid fraction decreased from 3.75 mmol to around 1.9 mmol (1.87 to 1.98 mmol) at the last time-step (3100h) for every experiment, which attested that pyrite was produced in similar amount whatever the trace element used and that despite the initial inputs of Fe and S were not exactly equimolar. The time profiles are relatively similar and show that most of the iron precipitation occurred between 70h and 409h.

The pH values measured from 0.5 hours to 3100 hours show variations over time in the 5.8 to 3.8 range. At 0.5h after Fe(III) and Na₂S mixing, the initial pH was distributed between 5.3 (control Fe-S, Fe-S:Mn, Fe-S:Co, and Fe-S:Zn experiments) and 5.6 (Fe-S:As). For all experiments, the pH was relatively stable during the lag phase before pyrite nucleation, slightly increasing in some experiments, especially to 5.8 in the Fe-S:Mo and Fe-S:As experiments, and decreasing for others, especially in the Fe-S:Mn experiment. Pyrite formation then coincided with a significant pH drop to reach final values within the 4.4. to 4.8 range. The lag phase pH value was the highest in the Fe-S:As and Fe-S:Mo experiments where pyrite formation was

slowed down, which suggests that the presence of Mo and As presence may have limited the H^+ production that was reported to accompany pyrite formation (Baya *et al.*, 2021).

V. 5. c) Solid/liquid partition of the trace elements

The results of ICP-OES analyses of the filtered supernatants and XRF analyses of the solids collected gave clues about the distribution of TE between the liquid and solid phases over the course of the pyrite syntheses. XRF spectra for the complete series of samples are displayed in Figure SI-V-1 to Figure SI-V-10. Selected spectra reported in Figure 2 correspond to the first time-step at which the FeS precursor was fully converted to pyrite and thus yield direct information on the incorporation of TE in this phase. Manganese was non-detectable in the solids formed suggesting that incorporation of Mn in the solid phase was negligible, if any (Figure V-3). Molybdenum emission lines analysis was not achievable with our XRF setup because it uses incident Mo *K* radiation (Figure SI-V-10). Apart from these two latter elements, every other element (Ni, Co, Cu, Zn, Se, V and As) was detected in the solids by XRF. Variations observed in the intensity of trace element emission lines as a function of time may result from different TE enrichments of the mineral phases composing the solids, mostly FeS, followed by FeS₂ over time. In addition, possible heterogeneities in the samples may account for part of the observed variations, even if measurements were performed in the same conditions. Nevertheless, the presence of each TE in pyrite, but Mn (and Mo) was attested by XRF spectra after full conversion of the FeS precursor into pyrite (Figure V-2).

The aqueous TE and Fe concentrations were monitored over time in the liquid phase (Figure V-3, left), allowing us to derive the TE content in the solid phase, which can be expressed as TE/FeS₂ wt% (Figure V-3, right). This ratio represent the TE concentration associated to the pyrite phase after the whole Fe pool in the solid is converted to pyrite (Figure V-1 and Figure V-2), as indicated by a coloured region in Figure V-3, right.

With the exception of Mn and As, every added element was quickly sequestered by the solid phase (Figure V-3). Indeed, despite the slight acceleration of pyrite formation in the presence of Mn, this element remained mostly in solution from the beginning to the end of the synthesis. Conversely, As, which slows down pyrite formation (Figure V-1) (Wolthers *et al.*, 2007; Baya *et al.*, 2021), partially associated with the solid phase. All other elements investigated, i.e. V, Co, Ni, Cu, Co, Ni, Cu and Se, rapidly precipitate from solution and remained sequestered in the solid until and after complete conversion of FeS to FeS₂.

Interestingly, Mo and Zn are trapped in the solid phase at first, and are further partially released over time (Figure V-3).

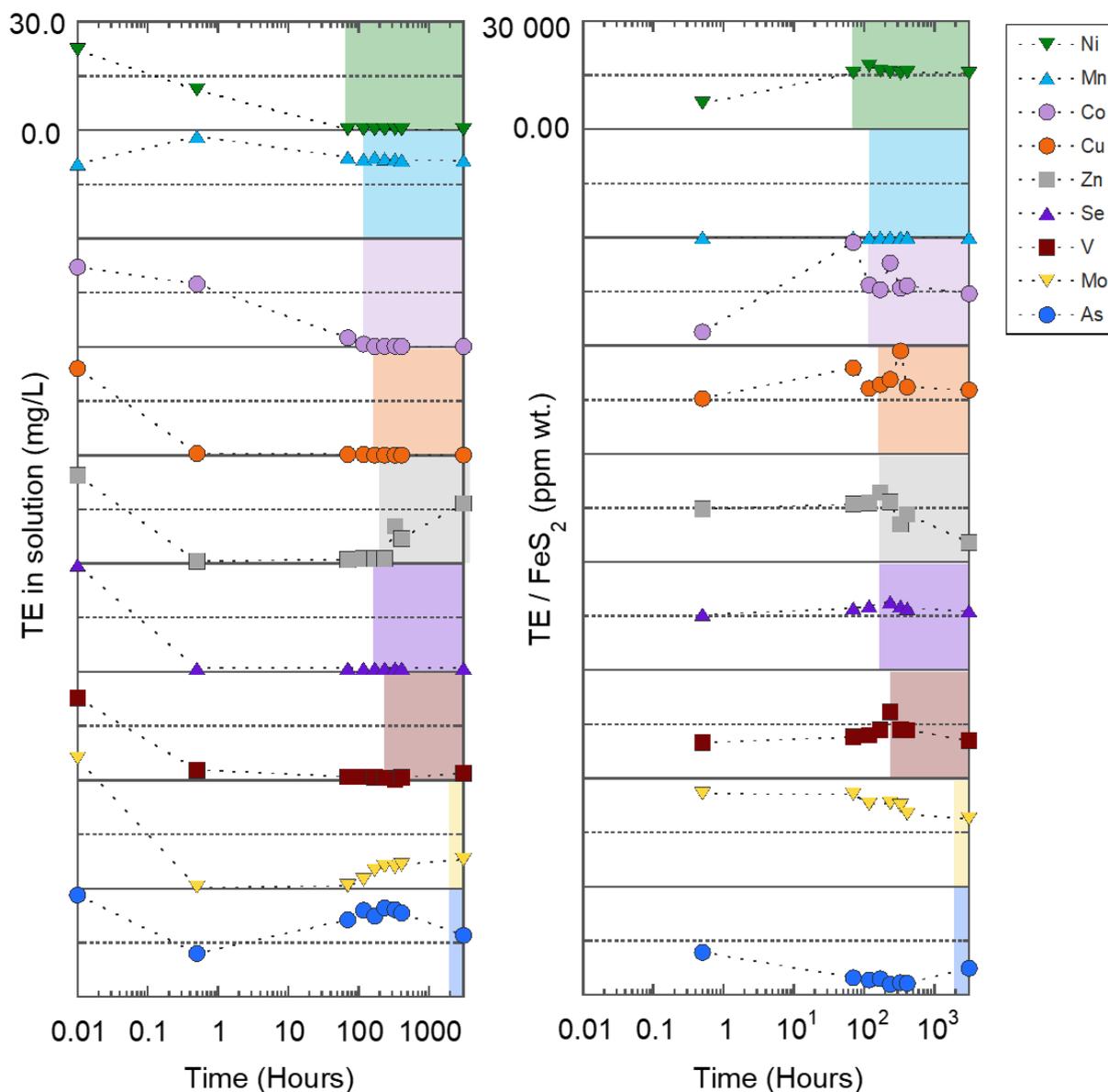


Figure V-3. Time-course evolution of the trace elements concentrations in the aqueous and solid phases. Left: aqueous concentrations of trace elements (ppm), as measured by ICP-OES, but the starting point that corresponds to the added TE. Right: TE/FeS₂ ratio (ppm wt.) in the solid phase calculated by difference between the initial and measured aqueous concentrations. The coloured sections correspond to the onset of pyrite formation (Figure V-1). Corresponding data are reported in Table SI-V-1.

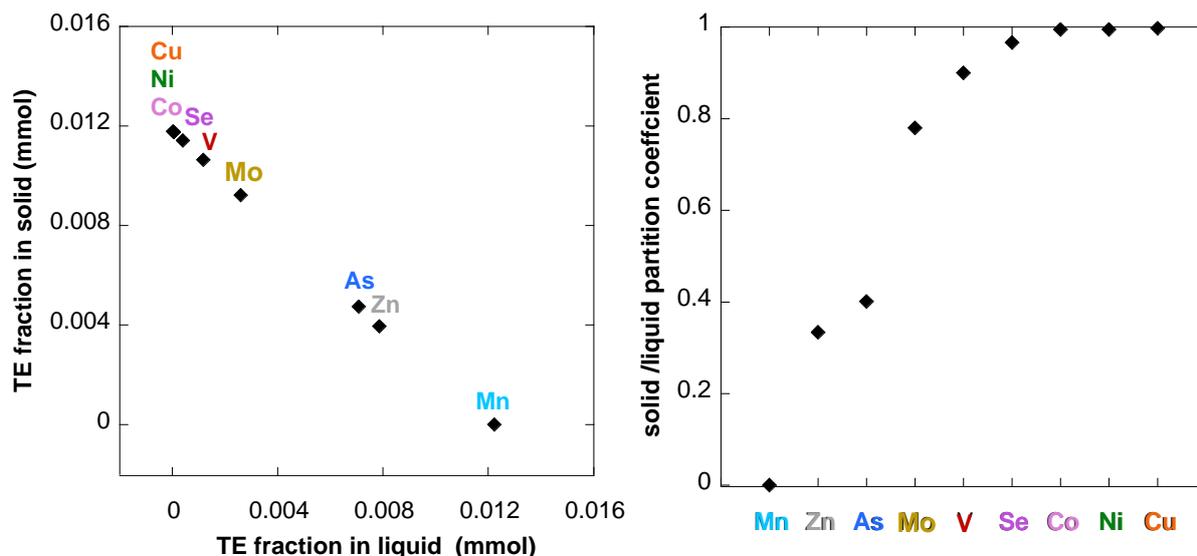


Figure V-4. Solid-liquid partition of the trace elements (TE) at the end of our pyrite syntheses (3100 h). Left : TE quantity (mmol) in the solid phase as a function of TE quantity (mmol) in the liquid phase (mmol). Right : solid-liquid partition coefficient = $TE_{solid} / [TE_{solid} + TE_{liquid}]$ (mol/mol).

Finally, the partition coefficients between the solid and liquid phase could be determined from the measured TE concentrations in the liquid phase at the end of the pyrite synthesis (Figure V-3), by difference to the initial amount of TE added in the synthesis medium (Figure V-4). The results show that Cu, Ni and Co are fully (> 99%) sequestered by pyrite, followed by Se, V and Mo that are preferentially associated to pyrite (~80-90%), while As and Zn are preferentially retained in the aqueous phase (<40% in pyrite). As already shown by XRF data (Figure V-2), Mn is not associated to the solid and fully remained in the aqueous phase.

V. 5. d) Trace elements distribution at the nanoscale

STEM-EDXS analyses of the final samples from Fe-S:Co, Fe-S:Zn, Fe-S:Se and Fe-S:Mo bring information on the size and morphology of the pyrite after 3100 hours of experiment (Figure V-5, Figure V-6, Figure V-7 and Figure V-8) as well as on the spatial distribution of the TE at the pyrite nano-crystals scale. The four samples analysed presented a mix of pyrite crystals of different shapes and size in the submicron range, with an overall average size for each sample increasing in the order Mo < Co < Zn < Se. Cuboctahedral, octahedral and spheroidal particles were found to coexist, these distinct shapes being possibly attributed to an increasing degree of supersaturation at room temperature, when shifting from a surface nucleation growth regime to a continuous growth processes (Wang and Morse, 1996). For the four samples analysed by STEM-EDX, repartition of the trace elements in the final pyrite grains

collected at 3100 hours is homogeneous at the scale of the pyrite submicron crystals, suggesting that, in each experiment, the pyrite solids derived from the same solid and/or aqueous precursors.

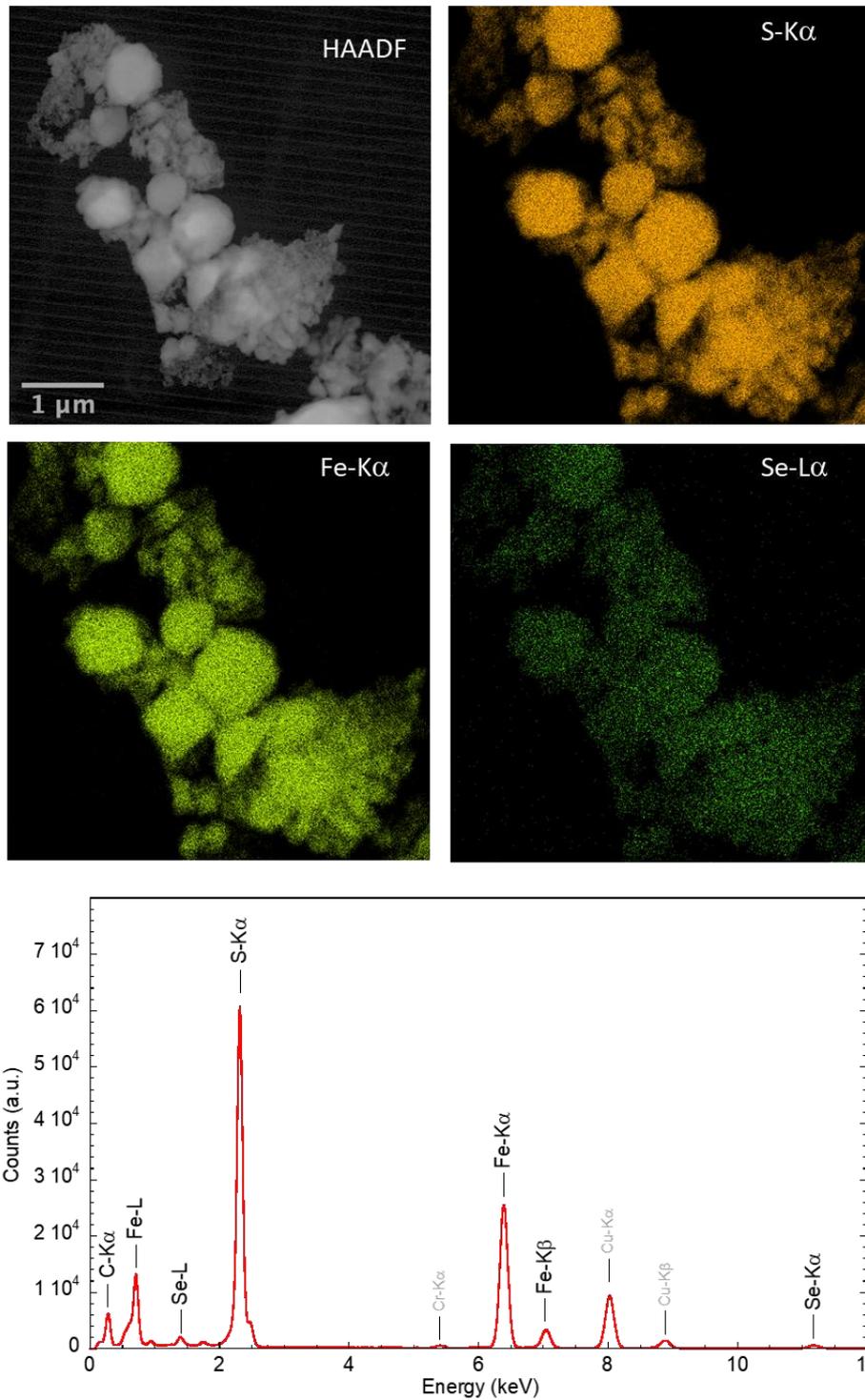


Figure V-5. STEM-HAADF image and EDXS maps of the pyrite end-product of the Fe-S:Se experiment. The elemental map shows that Se is homogeneously distributed in the entire pyrite crystals.

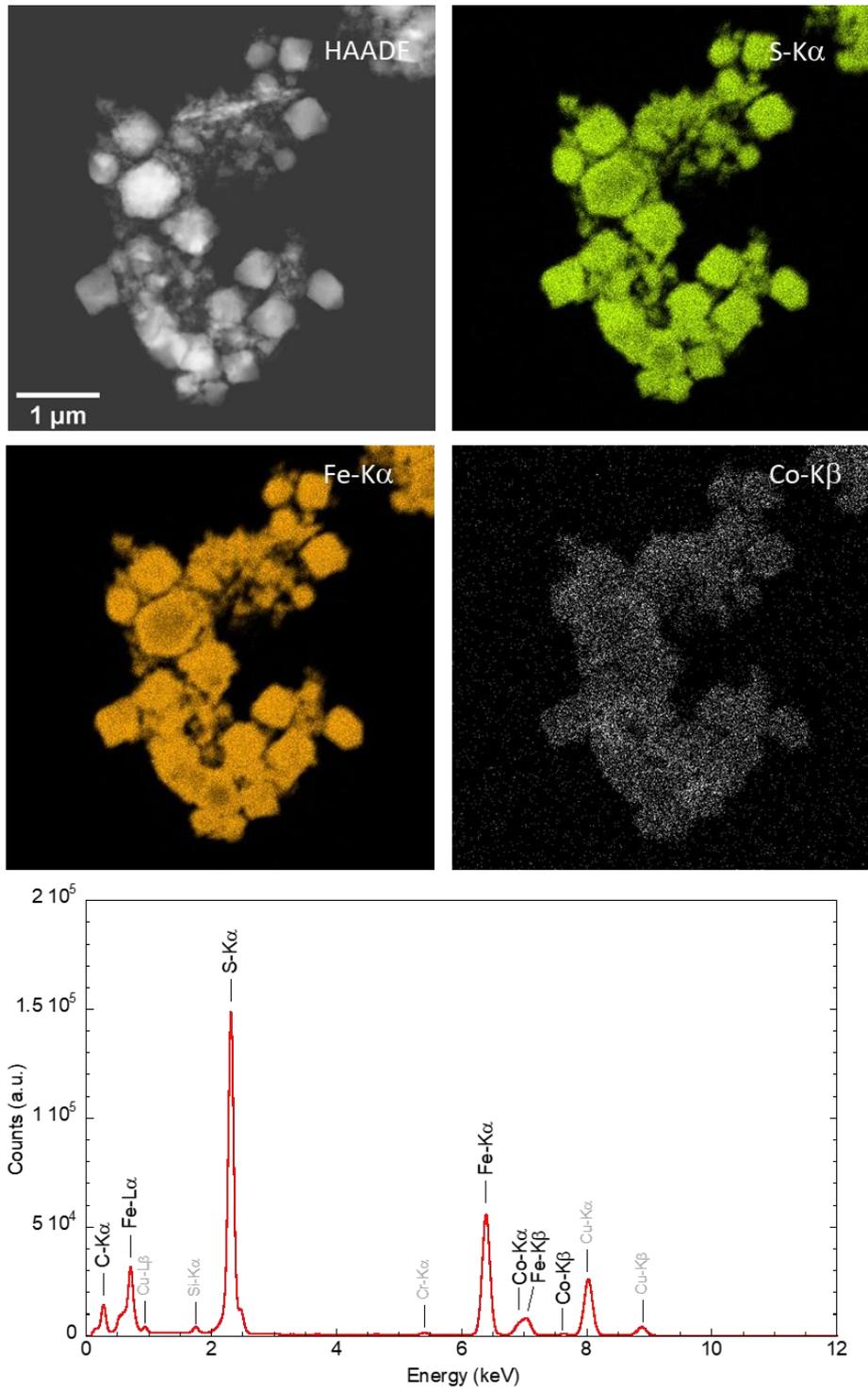


Figure V-6. STEM-HAADF image and EDXS maps of the pyrite end-product of the Fe-S:Co experiment. The elemental map shows that Co is homogeneously distributed in the entire pyrite crystals.

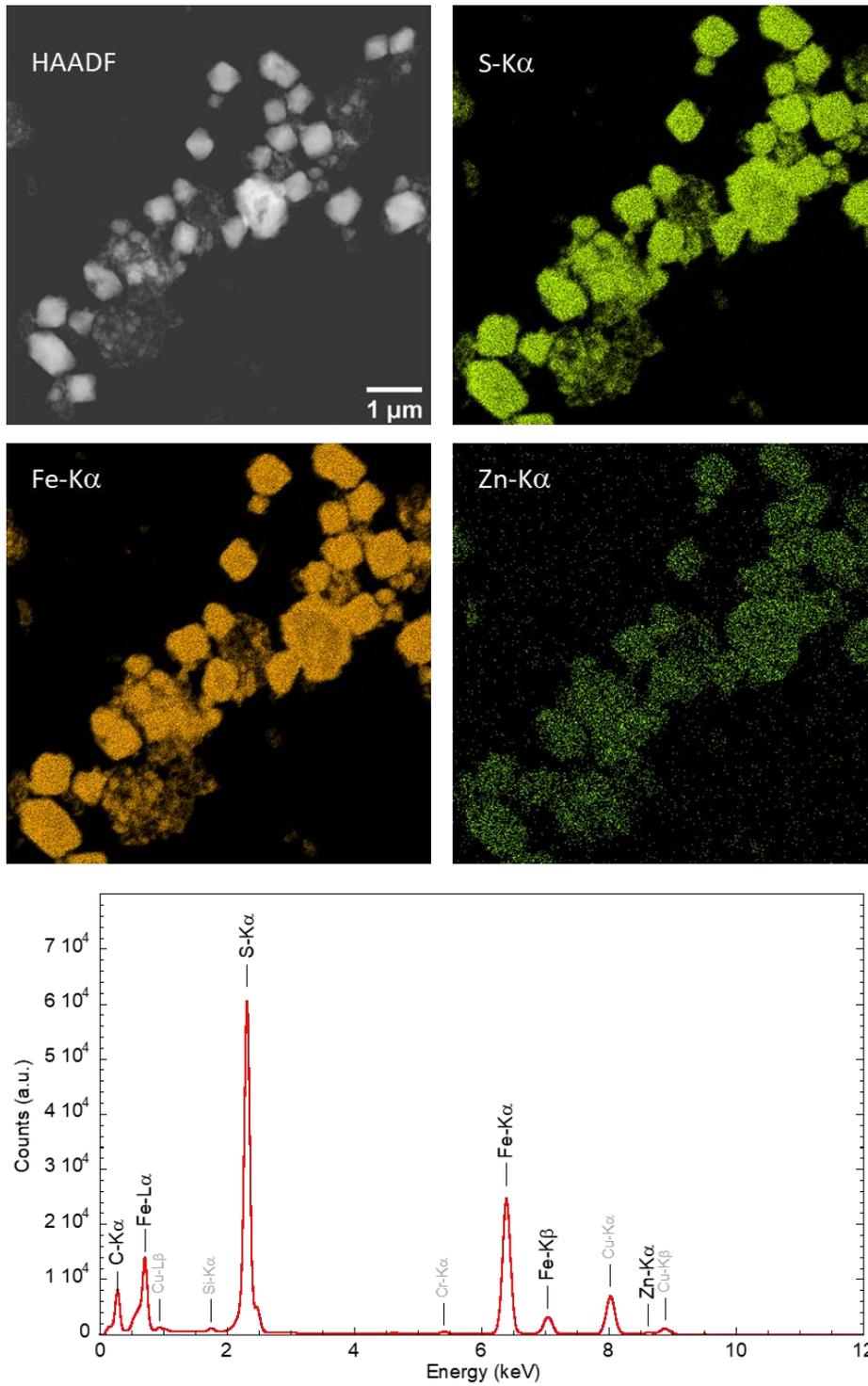


Figure V-7. STEM-HAADF image and EDXS maps of the pyrite end-product of the Fe-S:Zn experiment. The elemental map shows that Zn is homogeneously distributed in the entire pyrite crystals.

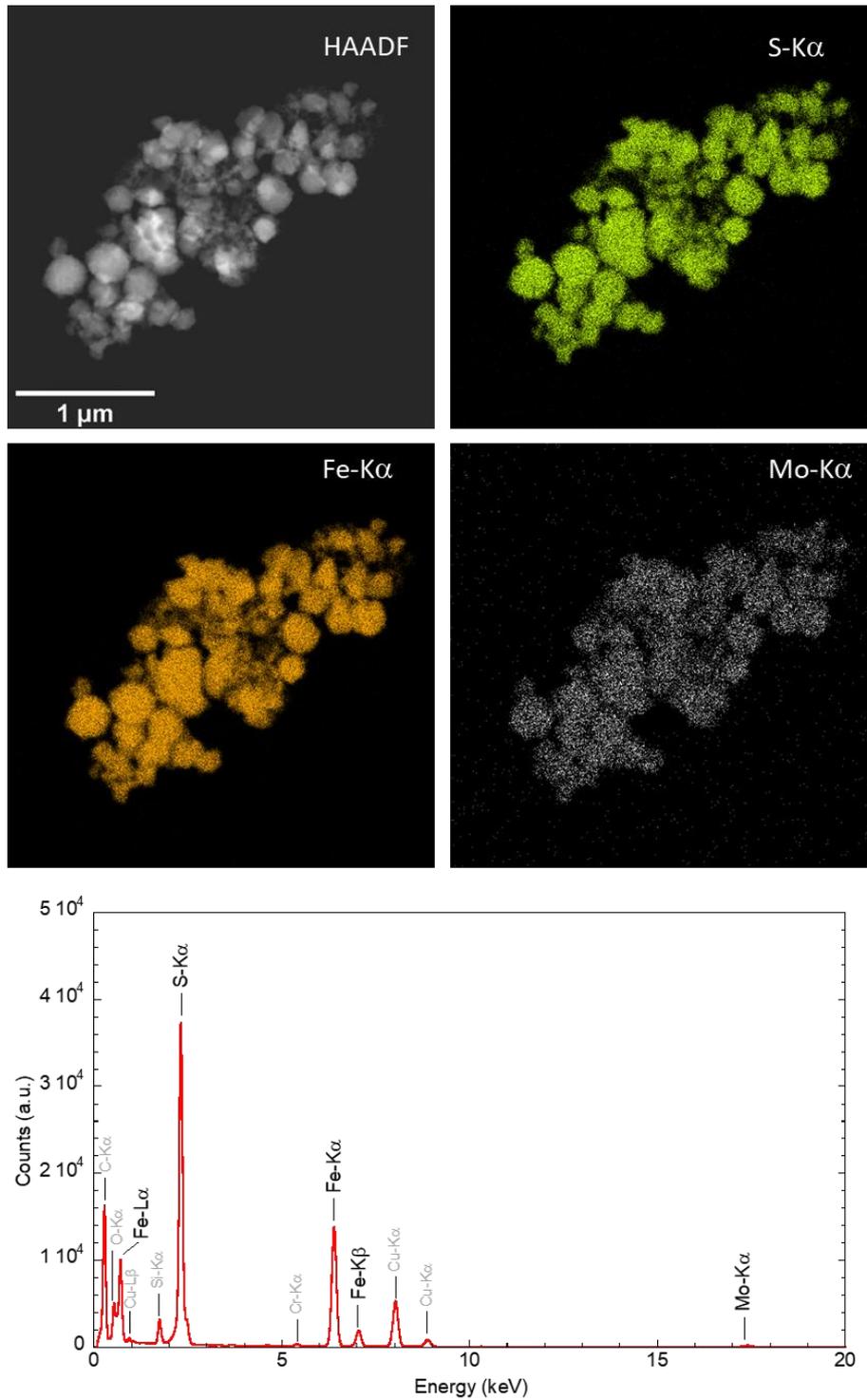


Figure V-8. STEM-HAADF image and EDXS maps of the pyrite end-product of the Fe-S:Mo experiment. The elemental map shows that Mo is homogeneously distributed in the entire pyrite crystals.

V. 6. Discussion

V. 6. a) Role of trace elements on the kinetics of pyrite formation

Cu, Zn, Se and V did not exert a significant effect on pyrite formation kinetic (Figure V-1). In contrast, Ni, Mn and Co accelerated pyrite formation, whereas As and Mo slowed it down. The antagonistic effects of Ni and As on pyrite formation confirm those of previous studies by Morin *et al.*, (2017) and Baya *et al.*, (2021) and reinforce the interest for evaluating the possible role of such kinetic effects in the geochemical behaviour of these two elements in sulfidic systems. The differences between the rates of pyrite formation observed from one study to another are likely due to differences in the concentrations of each element in the initial solutions (also influencing the initial pH). In this study, Ni was efficiently sequestered in the solids from the beginning of the syntheses whereas a non-negligible portion of As remained in solution by the end of the experiment. This could be due to the fact that As can form thio-As molecules or can bind to polysulfides (Le Pape *et al.*, 2017b; Baya *et al.*, 2021).

As suggested by Michel *et al.* (1994) and Deditius *et al.* (2008), Co^{2+} substitutes for Fe^{2+} in the pyrite structure. Preliminary syntheses performed by Noël (2014) in conditions close to the present study showed an acceleration of pyrite formation in the presence of aqueous Co^{2+} , which was not observed in the present study. Our results however agree with those of Noël (2014) on the fact that Co^{2+} was captured in the FeS solid fractions from the beginning of the reaction and was efficiently sequestered by pyrite. In analogy with the Ni^{2+} case (Noël 2014 ; Morin *et al.* 2017), it was hypothesized that Co^{2+} quickly forms Co-rich $(\text{Co,Fe})\text{S}_2$ nuclei, progressively followed by FeS_2 growth. However, according to STEM-EDXS mapping performed in the present study, the Co-doped pyrites grains cores did not display any enrichment in Co, which would have confirmed this two-step nucleation hypothesis, as it was found for Ni (Morin *et al.*, 2017).

Several works have investigated the removal of Mo from aqueous solutions via iron sulfides formation (Sugawara *et al.*, 1961; Bertine, 1972). For instance, Bostick *et al.* (2003) have determined that MoS_4^{2-} can be adsorbed irreversibly at the pyrite surface at $\text{pH} < 6$ in the form of stable Mo-Fe-S cubane clusters. Moreover, Mo exhibit an affinity with FeS as observed by Vorlicek *et al.* (2004) and Helz *et al.* (2004), although Mo might be expelled from the solids a few hours after its uptake, as polysulfides are consumed during recrystallization of FeS into mackinawite/greigite (Helz *et al.*, 2004). Such sorption of Mo onto both FeS and FeS_2 could explain the inhibition exerted by Mo on pyrite formation, as observed in our Fe-S:Mo synthesis

experiment (Figure V-1). The progressive release of Mo observed into the solution at the end of the lag phase could have finally permitted FeS into pyrite conversion (Figure V-3, Table SI-V-1).

Although we did not observe any effect of Cu on the pyrite formation rate in our experiments, a recent study reported that pyrite syntheses in the presence of copper at temperatures higher than 150°C had faster reaction rates at higher Cu(I) concentrations in the initial solution (Zhang *et al.*, 2021). While hardly comparable to our findings concerning kinetics due to the temperature difference, this latter study suggested that the mineral sequence was essentially regulated by the solution pH (Zhang *et al.*, 2021).

Although pyrite crystals formed in the presence of Se appeared to have larger sizes than with the other end-products investigated, by STEM-HAADF and STEM-EDXS, we did not observe any effect of Se on pyrite formation rate, and Se was homogeneously distributed in the pyrite sub-micron crystals. This result contrasts with the finding of Diener and Neumann (2011) who have reported a zoning of Se in their synthetic micro-size pyrite grains, as observed by FIB-TEM-EDX. This difference could be attributed to difference in Se/Fe ratio in their syntheses, with initial Se molarity up to 1 mM.

Previous works from Arakaki and Morse (1993) have investigated the adsorption of Mn on mackinawite, which dominates over coprecipitation. In the present study, Mn did not associate with the solid phases at any time of the synthesis, neither with the FeS precursor, nor with pyrite. However, in our synthesis, the presence of Mn in the initial solution accelerated pyrite formation, which has not been documented yet. Especially, Noël (2014) did not observe this kinetic effect in their pyrite synthesis in the presence of Mn^{2+} , which behaved similarly as the control experiment. Since Mn happens to be among the elements frequently associated to sedimentary pyrite (Gregory *et al.*, 2015a), further studies will be required to understand these unexpected results, and to better characterize the status of Mn in sedimentary pyrite nodules.

V. 6. b) Pyrite formation process and trace elements incorporation mechanisms

The STEM-EDXS analyses performed on the 3100h samples for Fe-S:Se, Fe-S:Co, Fe-S:Zn and Fe-S:Mo did not display any heterogeneity nor core enriched in the added TE (Figure V-5 to Figure V-8). The absence of chemical zonation implies that pyrite crystallites grew from aqueous species with a constant amount of TE incorporated in their structures over time. Such aqueous species could include pyrite clusters with size smaller than the critical precipitation nucleus (Wang and Morse, 1996). Then the nucleus would precipitate to give birth to crystallites

that could further connects through oriented attachment (Zhu *et al.*, 2015). Indeed, SEM images from our previous studies (Le Pape *et al.*, 2017b; Baya *et al.*, 2021) showed that our pyrites sub-micron crystals are constituted of aggregated of crystallites of smaller size. The absence of chemical zonation in the pyrites produced in the Fe-S:Se, Fe-S:Co, Fe-S:Zn and Fe-S:Mo experiments is consistent with the fact that the TE/FeS₂ ratio in the solids remain virtually unchanged after the onset of pyrite. This latter result is also observed here for the Fe-S:Ni experiment.

These results contrast with our previous results on pyrite synthesis in the presence of Ni, which showed that the core of the submicron pyrite crystals consisted of a Ni-rich (Ni,Fe)S₂ solid-solution, surrounded by a Ni-depleted overgrowth (Morin *et al.*, 2017). TEM-EDX observation of the pyrite end-product of the present Fe-S:Ni experiment would be useful to confirm only the singular and extreme acceleration of pyrite formation by Ni is able to generate a zonation the pyrite submicron crystals.

The association of copper with pyrite has mostly been described in the literature by chemical adsorption of cupric ions, by the formation of Cu(I)-S species on pyrite's surface, and not by an exchange between Fe(II) and Cu(II) (von Oertzen *et al.*, 2007). However, works from Chouinard *et al.*, (2005), Deditius *et al.* (2011) and Tardani *et al.* (2017) have shown that Cu could substitute to Fe by isovalent substitution in pyrite's octahedral sites in geothermal systems. Further analyses of Cu speciation will be required to determine whether substitution or adsorption have occurred in our Cu-doped synthesis.

Vessey (2019) and Vessey and Lindsay (2020) have conducted experiments to study the aqueous uptake and removal of vanadate H₂V^VO₄ (100 μM) by iron(II)-bearing phases (magnetite, siderite, mackinawite and pyrite) by sorption in anoxic conditions. Mackinawite was found efficient for removing V while the uptake was poor with pyrite. Conversely, in our syntheses experiments, in which coprecipitation can occur, vanadium is quickly removed from solution and associated to the solid phases. Hence, our results show that vanadium could possibly interact with FeS precursors, prior to pyrite formation and could be scavenged by the solid after full conversion to pyrite. Consequently, we show that V interaction with iron sulfides may be an important process limiting the mobility of this element in anoxic environments. It also questions the actual mode of incorporation and redox state of this element in natural sedimentary pyrites.

In our experiment, Zn is rapidly captured by the solid phase, which could suggest coprecipitation with FeS or precipitation of ZnS. However, this scavenging step is followed by a

partial release in solution upon pyrite formation, and little incorporation in this mineral. Such a behaviour again questions the actual status of Zn in natural sedimentary pyrites in which this element is ubiquitous (Gregory *et al.*, 2015a).

Diener and Neumann (2011) have conducted experiments in which 98% of the added selenium (10^{-3} to 10^{-6} mol/L in the initial solution) was captured in iron sulfide minerals. Due to their close radii and equal charge, selenide is likely to replace sulfide in the structure of pyrite (Diener and Neumann, 2011). This assumption was confirmed by Diener *et al.* (2012) reporting Se^- substitutes for S^- in pyrite adopting a FeSSe local structure that slightly distort the pyrite structure. Previous works have shown that selenium could also be easily adsorbed onto pyrite via surface redox reactions (Naveau *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008). Our results and particularly the absence of selenium in solution from an early stage of the synthesis imply that selenium is effectively removed from solution by pyrite's precursors, as already pointed out by Diener and Neumann (2011, 2012).

The observed release of Mo upon the onset of pyrite, is consistent with the fact that the main capture of dissolved Mo is reported to occur via FeS (Dahl *et al.*, 2013). However, even though pyrite is not the primary sink for Mo in most natural environments, its role as a mineral host for Mo is non negligible (Chappaz *et al.*, 2014). Mo removal appears to be more efficient under an excess of H_2S (Dahl *et al.*, 2010), and its reduction is expected to occur after thiomolybdate formation, which emerges from reactions with zero-valent sulfur (Dahl *et al.*, 2013). Vorlicek *et al.* (2004) suggested that Mo-bearing complexes could potentially be sorbed to pyrite surfaces which would favour cuboidal shapes.

V. 6. c) Extent of trace element incorporation and comparison with natural pyrites.

In studies focusing on the chemical composition and zonation of pyrite nodules, Ni is systematically found to be enriched in the nodule core that is hypothesized to be the initial early diagenetic precipitate (Marin-Carbonne *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2017). Recently, enrichment in trace elements such Ni and As were also observed in the core of pyrite nodules of Kapii Slate shales from western Australia (Chen and Campbell, 2021). These authors propose that the nodule core records the water concentration at the time of pyrite formation, and rank groups of elements as a function of their affinity with pyrite: $\text{Bi} > \text{Te} > \text{Sb} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} \approx \text{As} > (\text{Co}, \text{Zn}, \text{Se}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{W}) > \text{Tl} > \text{Mo}$. Besides, Gregory *et al.* (2015a) reported the following ranking of TE abundance in sedimentary pyrites: $\text{As} \geq \text{Ni} > \text{Pb} \geq \text{Cu} \geq \text{Co} \geq \text{Mn} > \text{Sb} \geq \text{Zn} \geq$

$Se \geq Mo > Ag \geq Bi > Te \geq Cd > Au$. In the present study, the affinity of trace elements with pyrite can be drawn as $Cu \geq Ni \geq Co > Se/Mo \gg As > Zn \gg Mn$ (Figure V-4). Thus, dramatic differences can be noted in elemental compositions among natural sedimentary pyrites as well as with compositions expected from the affinity determined in our laboratory experiments. This is particularly true for the geochemical behaviour of As, Mn and Mo.

While Mo harbours relatively high concentration in the oceanic water (Large *et al.*, 2014), low concentrations (<1ppm) are measured in the pyrite core nodules comparatively to Ni (1000-1500 ppm) and As (up to around 1000 ppm) (Chen and Campbell, 2021). In our study, we show that a part of Mo remained in solution, in particular after having first precipitated, even if a large amount is incorporated into the solids (~ 20000 ppm; Table SI-V-1). One possible bias is that in our case Mo can incorporate into pyrite in lower concentration than estimated because of local precipitation of individual Mo-sulfides, although such phases could not be detected by STEM-EDX (Figure V-8).

In our case, As is found to have a moderate affinity for pyrite while it is widely observed in sedimentary pyrite and is the most concentrated element reported by (Gregory *et al.*, 2015a). Two hypotheses can be raised to explain this difference. First, high concentration of As such as in our experiments can potentially inhibit the dynamics of pyrite nucleation mediated by polysulfides, for instance by forming dissolved thio-As species (Baya *et al.*, 2021). Second, in natural waters, it could be inferred that the concomitant presence of accelerating elements such as Ni can help As to enter in the pyrite structure. Indeed, both elements are widely observed in sedimentary pyrites, and sometimes present correlation in their enrichment, for instance in organic matter rich shales (Dill and Kemper, 1990).

Finally, the difference observed with Mn is striking. In our experiment, pyrite is devoid of Mn that fully remains in solution, while Mn is typically observed in the ~1000-2000 ppm range in sedimentary pyrite nodules (Large *et al.*, 2014).

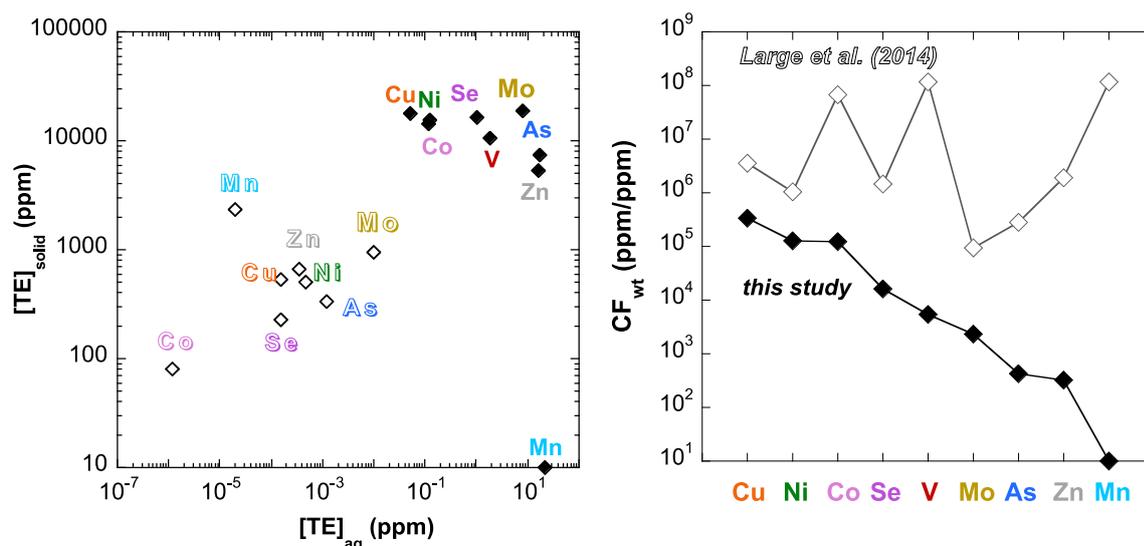


Figure V-9. Comparison of our experimental solid-solution partition results with those reported by Large *et al.* (2014) for natural pyrites vs. seawater. Left: TE concentration in the solid phase ($[TE]_{\text{solid}}$ in ppm wt.) as a function of TE concentration in the aqueous phase ($[TE]_{\text{aq}}$ in mg.L-1). Right: Concentration Factor (CF) calculated as the ratio of $[TE]_{\text{solid}} / [TE]_{\text{aq}}$ (in ppm/ppm). The CF values measured in this study are compared to those reported by Large *et al.* 2014. Note: In their study, Large *et al.* 2014 have reported the same CF values, but divided by a factor of 104.

Furthermore, in order to directly evaluate our results within the frame of a solid-solution partition between natural waters and pyrite, we calculated the concentration factors of the trace elements in our synthetic pyrites solids using the equation of Large *et al.* (2014), without dividing by 10⁴, which simply yields: $CF_{\text{wt}} = [TE]_{\text{py}} / [TE]_{\text{aq}}$ (ppm wt. / ppm wt.). We thus compare the concentration factors in our final solids (Figure V-9) to those obtained by Large *et al.* (2014) between seawater and sedimentary pyrites from the Cariaco Basin pyrites, in Figure V-9.

While Cu and Ni exhibit comparable concentration factors in both studies (Figure V-9, right) albeit with one order of magnitude difference, the concentrations factors of the other elements do not match those of Large *et al.* (2014) that are several orders of magnitude higher than in the present study. A main factor that likely explains the dramatic mismatch between our experimental results and the enrichment factors calculated from natural setting is that our final aqueous TE concentrations are about 3 to 6 orders of magnitudes higher than those in ocean waters (Figure V-9, left). However, the amounts of TE incorporated in pyrite in our experiments are only 1 to 2 orders of magnitude higher than in natural sedimentary pyrites, which yields the large mismatch in the concentration factors (Figure V-9, right). Our study might thus, at most, be rather considered as representative of the solid-solution partition between pyrite and sediment pore-waters than with ocean or lake water columns. Lowering the initial amount of

TE added in the synthesis medium of one or two orders of magnitude would obviously allow to better match such natural micro-environments. Nevertheless, the present study already yields a reliable methodological frame to directly measure pyrite-water TE partition at room temperature in conditions relevant to early diagenesis. Another apparent limitation of the applicability of our results to natural environments could be the relatively acidic pH of our synthesis media. However, it is likely that local pH conditions that permit pyrite nucleation in sediment micro-environments might be actually acidic (Wang and Morse, 1996). Eventually, our experiments did not account for possible the combined effect of trace element on their mutual incorporation in pyrite, as discussed above for Ni and As.

Besides, approaches based on direct comparison of modern sedimentary pyrite composition with that of ocean water, as proposed by Large *et al.* (2014), may also be limited since the TE composition of seawater is actually not only controlled by pyrite but also by other phases especially clays, oxyhydroxides and carbonates. For instance, Baldermann *et al.* (2015) have shown the importance of green-clay authigenesis in the sequestration of Fe in modern deep-sea sediments. Moreover, (Merrot *et al.*, 2019) reported that such a process can also largely control the fate of Ni in lagoon sediments, while carbonates play a key role in sequestering Mn in the same environments (Merrot *et al.*, 2021). Additionally, recent works from Chen and Campbell (2021) have shown that the enrichment factors depicted by Large *et al.* (2014) and Mukherjee and Large (2020) entail significant uncertainty such as the values of mean ocean concentrations, and the high variability of Cariaco pyrite chemical composition.

Here, we provide for the first time values of solid-liquid partition for trace elements for pyrite synthesized via the polysulfide pathway in laboratory-controlled conditions. We aimed at mimicking early diagenetic conditions representative of the formation of first grains of pyrite as it possibly occurs within newly deposited sediment. Thus, our work helps to classify the affinities of each individual trace element with pyrite, which is not directly feasible with natural pyrites as precipitating solution is complex and its chemical composition can only remain hypothetical (Chen and Campbell, 2021).

V. 7. Conclusion

The aim of this work was to give a first comparative insight in the affinities of some trace metals and metalloids for pyrite in low-temperature environments and to evaluate the kinetic effects of a wide series of TE on pyrite formation at room temperature. The major findings of this study are that the addition of Ni, Mn, Co accelerate pyrite formation, V Cu, Zn and Se have no significant effect, and As and Mo slow it down. Additionally, we depict the geochemical behaviour of trace elements in the liquid phase during pyrite formation: while Ni, Co, Cu and Se are quickly scavenged within the solids and remained as is until the end of the experiment. Mn is observed to mainly remain in solution. Arsenic is only partly sequestered from the beginning while Zn and Mo are first sequestered and then partly released in solution. The STEM-EDXS analysis of the Co-, Se-, Zn- and Mo-bearing final pyrites show an homogeneous TE distribution at the submicron scale, most likely attesting that pyrite formation has not been favoured by the formation of TE-rich nuclei as previously observed for Ni (Morin *et al.*, 2017). In the literature, most works on pyrite associations to these elements have been performed at high temperatures and/or via adsorption experiments on previously-formed FeS or FeS₂. The particularity of our syntheses is that they were performed at low temperatures, in conditions, which could be comparable to early diagenesis in continental or marine sediments. Better matching to natural conditions would imply to investigate similar systems with largely lower TE initial concentrations in order to better mimic solid-solution partition occurring during pyrite formation in sedimentary environments. Such further studies may however benefit of methodological framework developed here as well as of the results of the present work concerning kinetic effects of TE on pyrite formation. To pursue this work, it would also be enriching to perform syntheses in the concomitant presence of two or more TE in order to see how they interact and whether the kinetic effects attributed to some TE may affect the incorporation of other ones.

Acknowledgements

The authors are indebted to Sorbonne University Licence Students, Chaïma Bentabet, Heloïce Mukuna and Abdramane Traoré who have prepared the syntheses solutions during their internship at the IMPMC. The authors also thank Vincent Noël, Farid Juillot and Cyril Marchand for their participation to pioneering works conducted at IMPMC during V. Noël PhD, and which have partly inspired the aim of this study.

V. 8. Supplementary Information

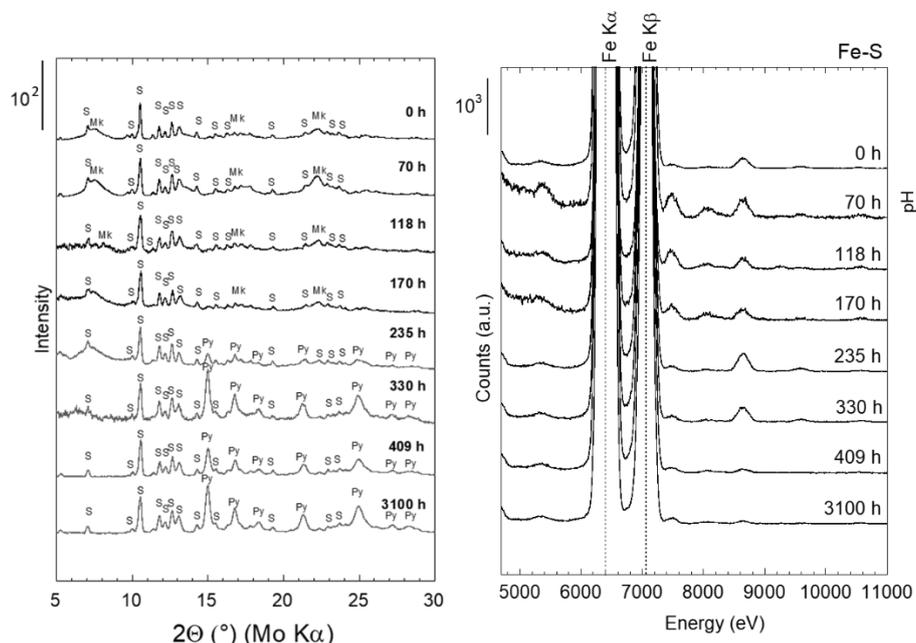


Figure SI-V-1. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S (control) synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite. Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

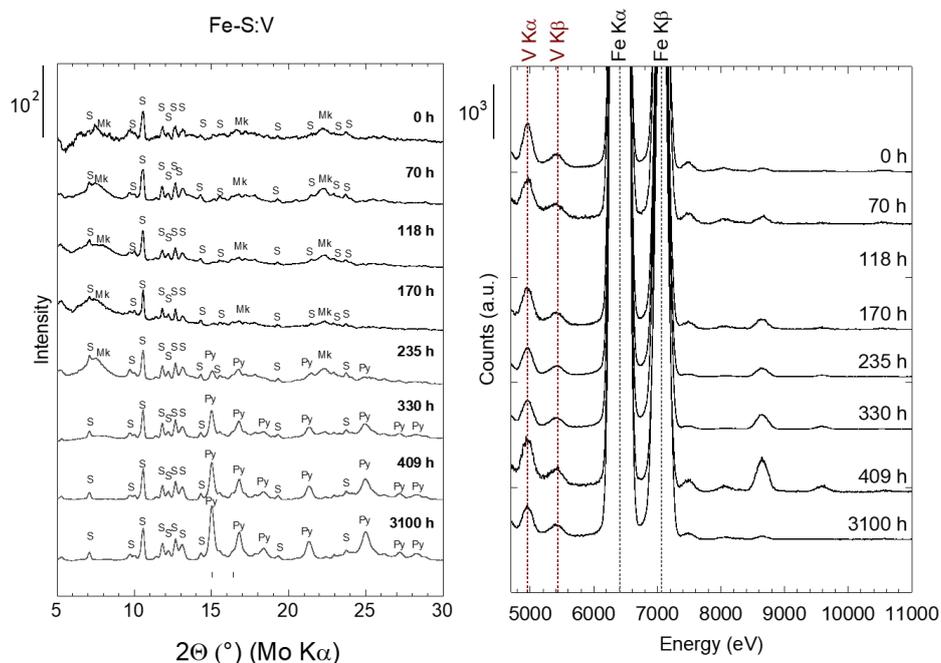


Figure SI-V-2. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:V synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite. Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

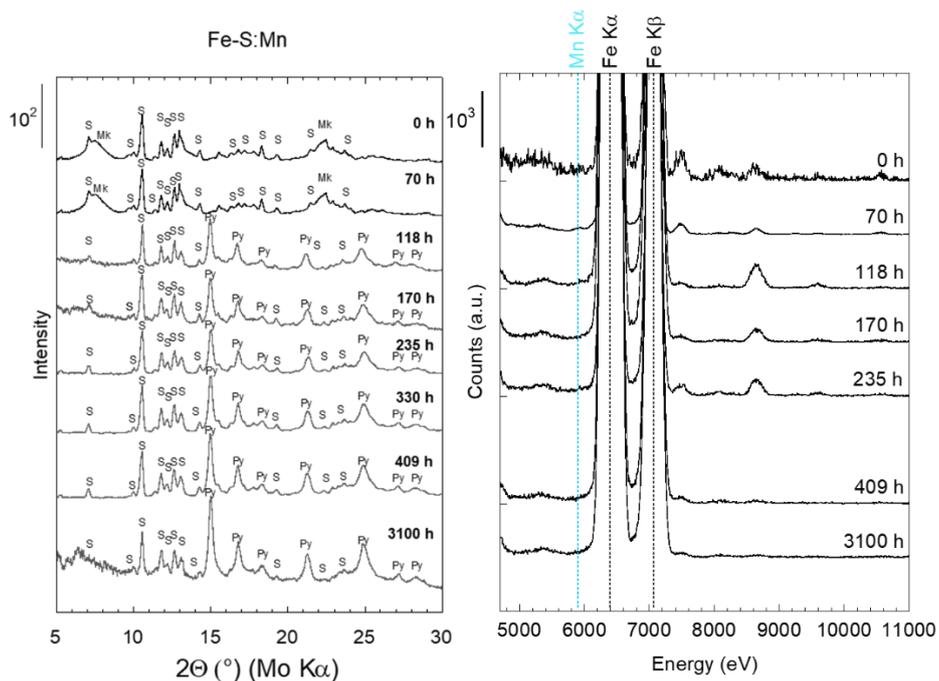


Figure SI-V-3. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:Mn synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nanomackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite. Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

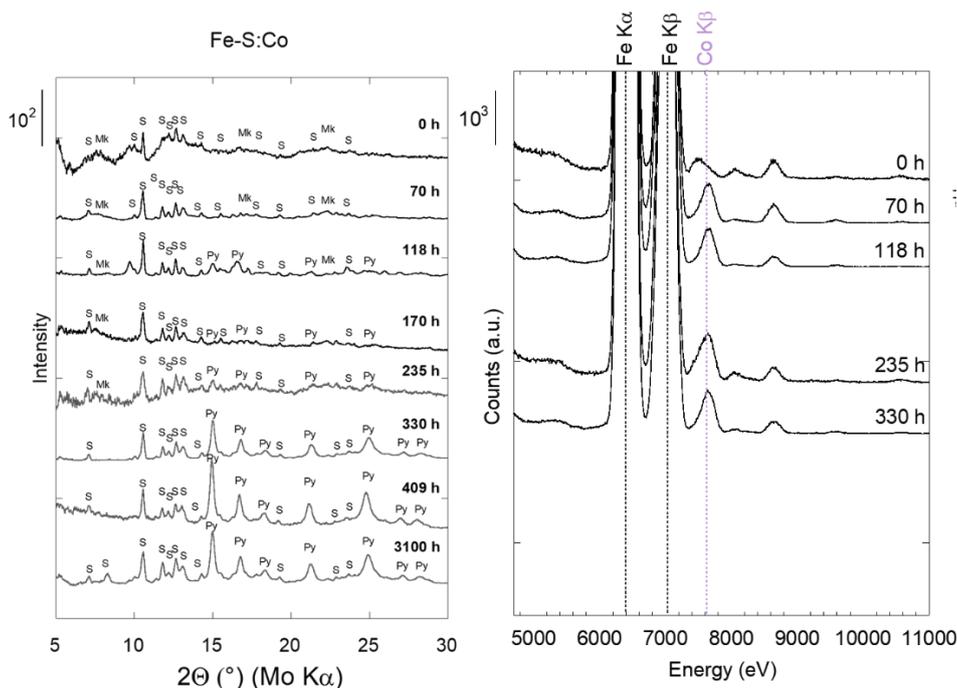


Figure SI-V-4. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:Co synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nanomackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite; Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

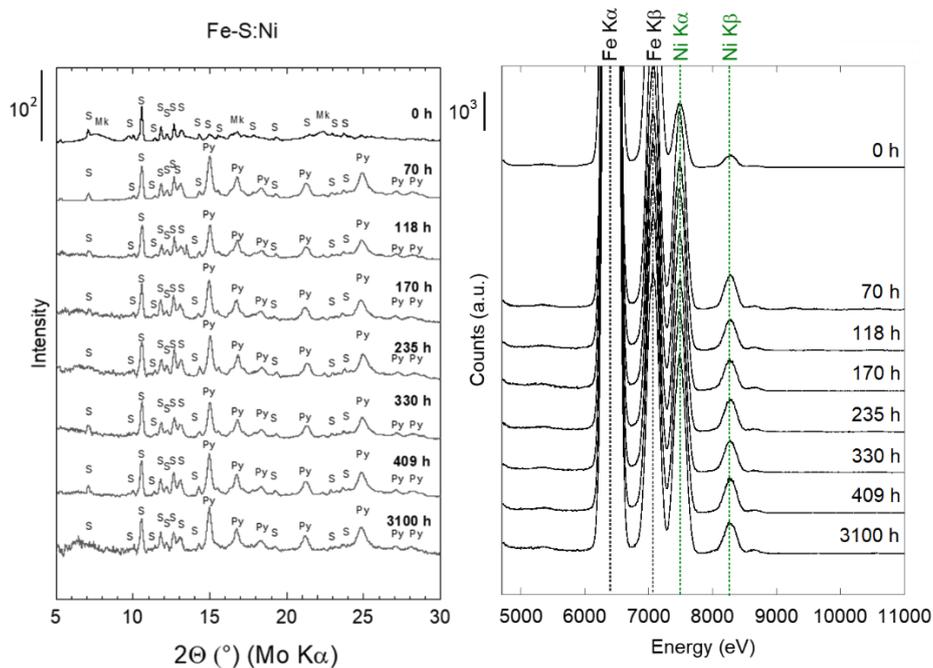


Figure SI-V-5. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:Ni synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite; Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

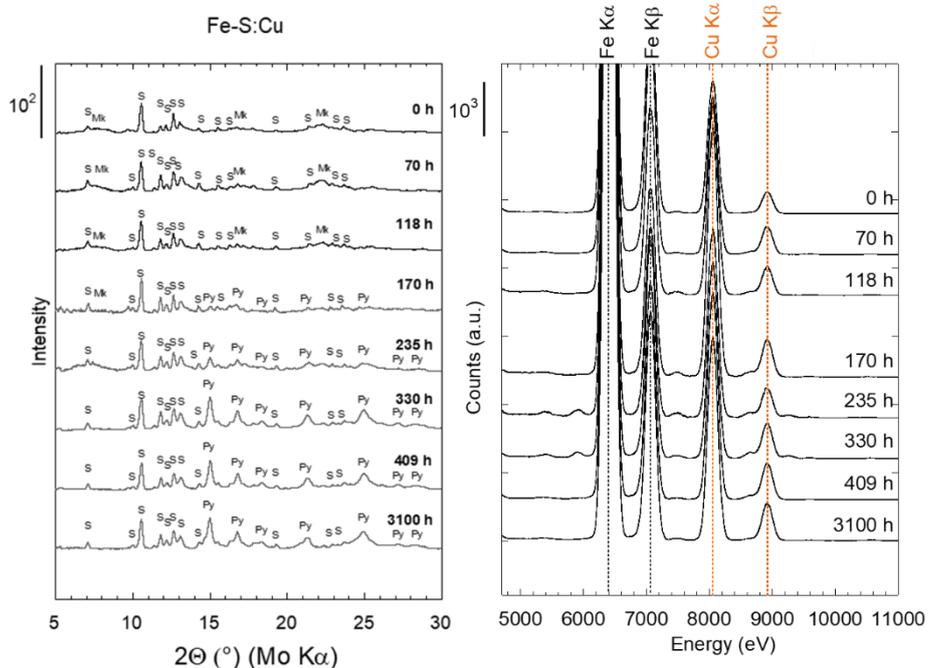


Figure SI-V-6. Time-course data for the Fe-S:Cu synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite; Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

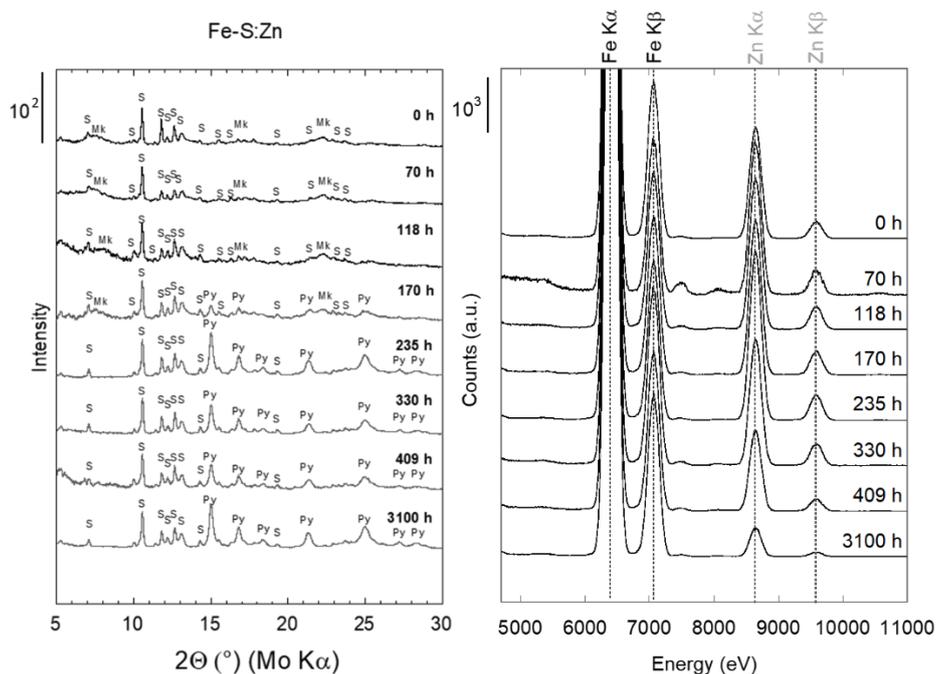


Figure SI-V-7. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:Zn synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite; Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

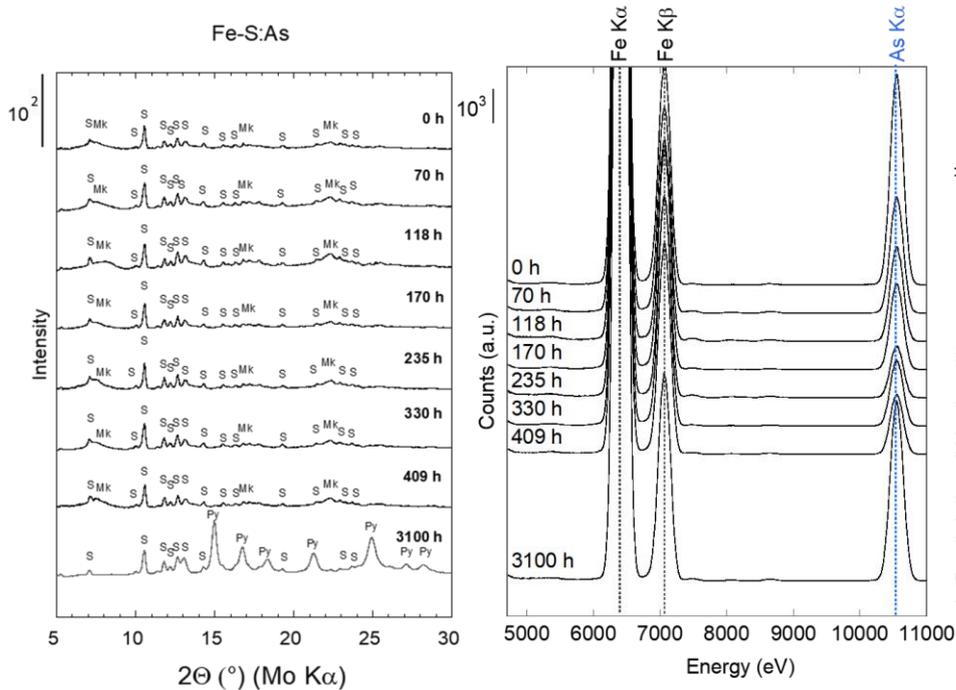


Figure SI-V-8. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:As synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite; Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

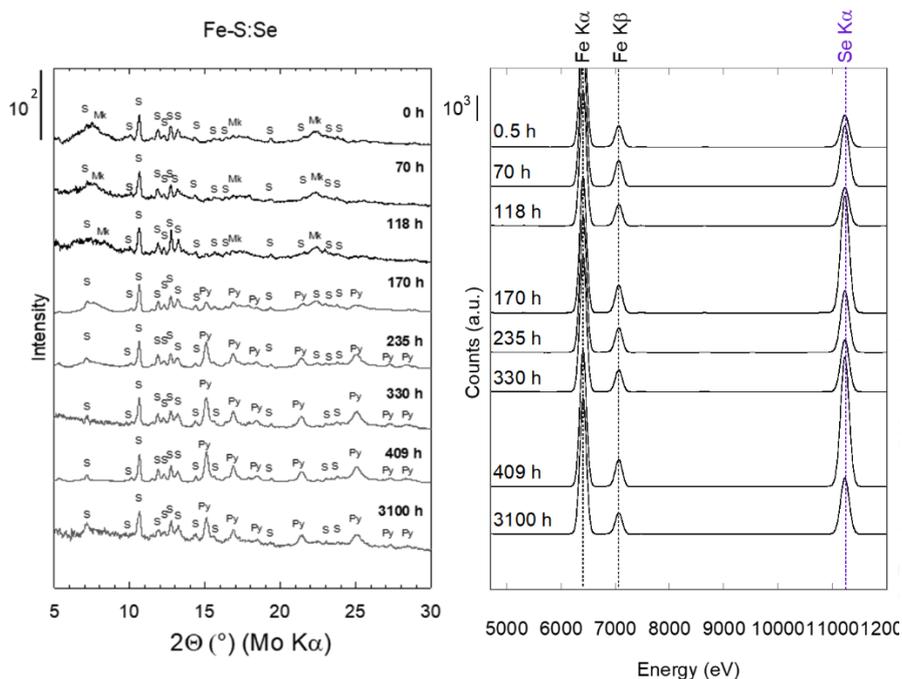


Figure SI-V-9. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:Se synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite; Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples.

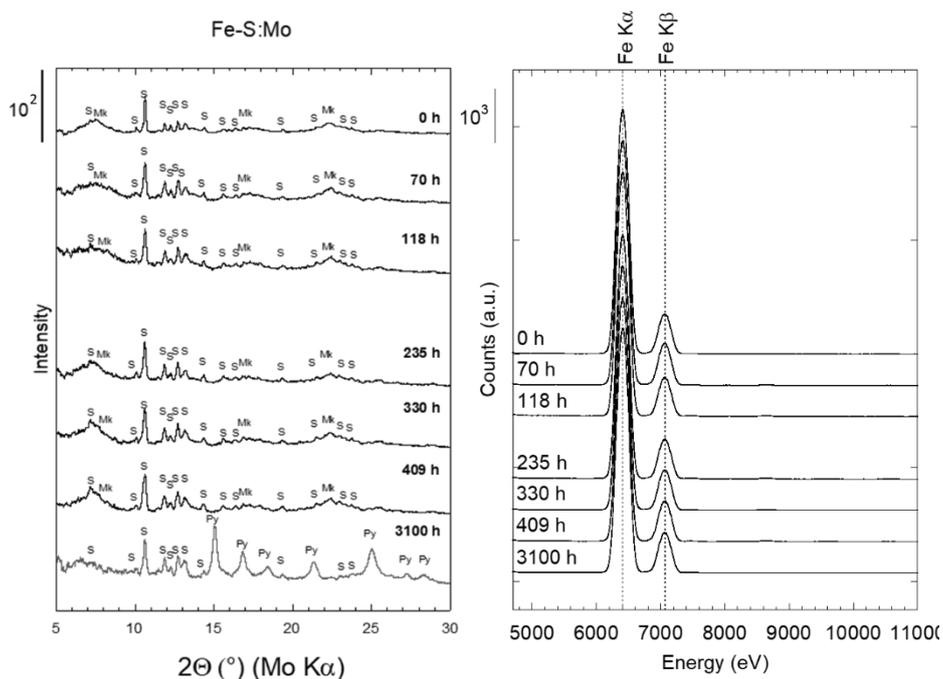


Figure SI-V-10. Time-course XRD and XRF data for the Fe-S:Mo synthesis experiments. Left: powder XRD patterns of the solids collected over the course of the syntheses at room temperature. Mk: nano-mackinawite; S: α -sulfur; Py: pyrite; Right: XRF spectra of the solids collected on the same samples. Mo K-lines could not be measured using our Mo anode X-ray source and Mo L-lines emission energy is too low for detecting minor amounts of Mo with our setup in air.

Table SI-V-1. Chemical composition of the liquid and solid fractions over the course of the experiments. Solid compositions were obtained by difference to the start compositions scaled to the remaining volumes after each time-step sampling.

Sample	Vol (mL)	pH	Fe _{aq} (ppm)	Fe (mM)	Fe _{liquid} (mmol)
Fe-S start	50.0		4200	75.00	3.75
Fe_S_Tm_0.5h	50.0	5.3	3847	68.89	3.44
Fe_S_Tm_70h	47.3	5.3	3679	65.89	3.12
Fe_S_Tm_118h	44.6	n.m.	3527	63.17	2.82
Fe_S_Tm_170h	41.9	5.1	3532	63.26	2.65
Fe_S_Tm_235h	39.2	5.0	3420	61.26	2.40
Fe_S_Tm_330h	36.5	5.3	3597	64.42	2.35
Fe_S_Tm_409h	33.8	4.6	3541	63.41	2.14
Fe_S_Tm_3100h	31.1	4.5	3443	61.65	1.92

Sample	Vol (mL)	pH	V _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	V _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	V _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	V _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	V _{solid} (ppm)	CF _{wt} (ppm/ppm)
Fe-S:V start	50.0		19.4	4200	0.3800	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_V_0.5h	50.0	5.6	2.8	3412	0.0551	61.11	0.00276	3.06	0.01624	0.694	9942	3540
Fe_S_V_70h	47.3	5.7	0.9	3442	0.0180	61.64	0.00085	2.92	0.01712	0.632	11512	12544
Fe_S_V_118h	44.6	n.m.	0.9	3466	0.0175	62.07	0.00078	2.77	0.01617	0.577	11917	13404
Fe_S_V_170h	41.9	5.6	0.8	3545	0.0165	63.48	0.00069	2.66	0.01523	0.483	13412	15973
Fe_S_V_235h	39.2	5.5	0.6	3712	0.0117	66.48	0.00046	2.61	0.01444	0.334	18381	30950
Fe_S_V_330h	36.5	5.5	0.2	3525	0.0032	63.14	0.00012	2.30	0.01375	0.433	13498	81596
Fe_S_V_409h	33.8	5.0	0.7	3537	0.0146	63.34	0.00049	2.14	0.01235	0.394	13313	17858
Fe_S_V_3100h	31.1	4.8	1.9	3411	0.0378	61.09	0.00118	1.90	0.01064	0.432	10457	5424

	Vol (mL)	Vol (mL)	Mn _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	Mn _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	Mn _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	Mn _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	Mn _{solid} (ppm)	CF _{wt} (ppm/ppm)
Fe-S:Mn start	50.0		20.9	4200	0.38000	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_Mn_0.5h	50.0	5.3	28.2	4354	0.51336	77.97	0.02567	3.90	0.00000	0.000	0	0
Fe_S_Mn_70h	47.3	4.9	22.4	3574	0.40771	64.01	0.01928	3.03	0.00000	0.520	0	0
Fe_S_Mn_118h	44.6	4.6	21.9	3490	0.39871	62.50	0.01778	2.79	0.00000	0.557	0	0
Fe_S_Mn_170h	41.9	4.2	22.5	3559	0.40846	63.73	0.01711	2.67	0.00000	0.472	0	0
Fe_S_Mn_235h	39.2	4.0	22.1	3493	0.40097	62.56	0.01572	2.45	0.00000	0.488	0	0
Fe_S_Mn_330h	36.5	4.0	21.9	3474	0.39820	62.22	0.01453	2.27	0.00000	0.467	0	0
Fe_S_Mn_409h	33.8	3.8	21.8	3474	0.39570	62.22	0.01337	2.10	0.00000	0.432	0	0
Fe_S_Mn_3100h	31.1	4.6	21.6	3401	0.39311	60.91	0.01223	1.89	0.00000	0.438	0	0

	Vol (mL)	Vol (mL)	Co _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	Co _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	Co _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	Co _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	Co _{solid} (ppm)	EF _{wt} (ppm/ppm)
Fe-S:Co start	50.0		24.130	4200	0.38000	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_Co_0.5h	50.0	5.3	17.399	3574	0.29540	64.01	0.01477	3.20	0.00423	0.550	3777	217
Fe_S_Co_70h	47.3	5.5	2.525	3865	0.04287	69.21	0.00203	3.27	0.01595	0.274	28600	11327
Fe_S_Co_118h	44.6	n.m.	0.758	3591	0.01287	64.31	0.00057	2.87	0.01637	0.477	16861	22235
Fe_S_Co_170h	41.9	5.5	0.123	3520	0.00209	63.05	0.00009	2.64	0.01583	0.501	15518	125872
Fe_S_Co_235h	39.2	5.3	0.129	3735	0.00219	66.90	0.00009	2.62	0.01481	0.318	22892	177393
Fe_S_Co_330h	36.5	5.3	0.164	3541	0.00279	63.41	0.00010	2.31	0.01377	0.423	15973	97321

Chapitre V

Fe_S_Co_409h	33.8	4.7	0.109	3565	0.00185	63.84	0.00006	2.16	0.01278	0.377	16636	152725
Fe_S_Co_3100h	31.1	4.5	0.117	3468	0.00199	62.11	0.00006	1.93	0.01176	0.401	14390	122985
	Vol (mL)	Vol (mL)	Ni _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	Ni _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	Ni _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	Ni _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	Ni _{solid} (ppm)	CF _{wt} (ppm/ppm)
Fe-S:Ni start	50.0	50.0	22.180	4200	0.38000	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_Ni_0.5h	50.0	5.4	11.086	3461	0.18886	61.98	0.00944	3.10	0.00956	0.651	7181	648
Fe_S_Ni_70h	47.3	5.5	0.241	3528	0.00411	63.19	0.00019	2.99	0.01778	0.559	15571	64505
Fe_S_Ni_118h	44.6	n.m.	0.147	3599	0.00251	64.46	0.00011	2.87	0.01684	0.470	17516	118784
Fe_S_Ni_170h	41.9	5.0	0.153	3549	0.00260	63.55	0.00011	2.66	0.01581	0.480	16128	105696
Fe_S_Ni_235h	39.2	4.8	0.121	3537	0.00206	63.34	0.00008	2.48	0.01482	0.457	15850	130779
Fe_S_Ni_330h	36.5	4.9	0.212	3522	0.00361	63.08	0.00013	2.30	0.01374	0.435	15450	72975
Fe_S_Ni_409h	33.8	4.6	0.150	3535	0.00255	63.30	0.00009	2.14	0.01276	0.395	15781	105268
Fe_S_Ni_3100h	31.1	4.4	0.121	3521	0.00206	63.07	0.00006	1.96	0.01175	0.371	15490	127806
	Vol (mL)	Vol (mL)	Cu _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	Cu _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	Cu _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	Cu _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	Cu _{solid} (ppm)	CF _{wt} (ppm/ppm)
Fe-S:Cu start	50.0	50.0	24.020	4200	0.38000	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_Cu_0.5h	50.0	5.5	0.473	3470	0.00745	62.14	0.00037	3.11	0.01863	0.643	15333	32413
Fe_S_Cu_70h	47.3	5.6	0.205	3721	0.00322	66.65	0.00015	3.15	0.01782	0.395	23866	116553
Fe_S_Cu_118h	44.6	n.m.	0.177	3572	0.00279	63.97	0.00012	2.85	0.01682	0.492	18096	102006
Fe_S_Cu_170h	41.9	5.6	0.052	3603	0.00083	64.53	0.00003	2.70	0.01589	0.439	19164	365288
Fe_S_Cu_235h	39.2	5.4	0.057	3645	0.00089	65.27	0.00004	2.56	0.01486	0.381	20621	362692
Fe_S_Cu_330h	36.5	5.4	0.051	3795	0.00079	67.97	0.00003	2.48	0.01384	0.257	28529	564929
Fe_S_Cu_409h	33.8	5.0	0.051	3582	0.00079	64.15	0.00003	2.17	0.01282	0.367	18495	366231
Fe_S_Cu_3100h	31.1	4.6	0.052	3556	0.00082	63.68	0.00003	1.98	0.01179	0.352	17725	338827
	Vol (mL)	Vol (mL)	Zn _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	Zn _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	Zn _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	Zn _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	Zn _{solid} (ppm)	CF _{wt} (ppm/ppm)
Fe-S:Zn_0h	50.0	50.0	24.852	4200	0.38000	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_Zn_0.5h	50.0	5.3	0.656	3420	0.01003	61.26	0.00050	3.06	0.01850	0.687	14671	22362
Fe_S_Zn_70h	47.3	5.7	1.075	3501	0.01643	62.70	0.00078	2.97	0.01720	0.582	16114	14995
Fe_S_Zn_118h	44.6	n.m.	1.332	3521	0.02037	63.07	0.00091	2.81	0.01604	0.532	16422	12329
Fe_S_Zn_170h	41.9	5.3	1.345	3619	0.02058	64.82	0.00086	2.72	0.01506	0.427	19241	14301
Fe_S_Zn_235h	39.2	4.8	1.372	3530	0.02098	63.23	0.00082	2.48	0.01407	0.461	16621	12118
Fe_S_Zn_330h	36.5	4.6	10.309	3541	0.15766	63.41	0.00575	2.31	0.00812	0.423	10454	1014
Fe_S_Zn_409h	33.8	4.2	6.853	3556	0.10480	63.68	0.00354	2.15	0.00930	0.383	13249	1933
Fe_S_Zn_3100h	31.1	4.4	16.539	3470	0.25292	62.14	0.00787	1.93	0.00395	0.400	5387	326
	Vol (mL)	Vol (mL)	As _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	As _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	As _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	As _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	As _{solid} (ppm)	CF _{wt} (ppm/ppm)
Fe-S:As start	50.0	50.0	28.500	4200.0	0.38000	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_As_0.5h	50.0	5.6	12.013	3536	0.16039	63.32	0.00802	3.17	0.01098	0.584	11750	978
Fe_S_As_70h	47.3	6.0	21.332	3479	0.28481	62.31	0.01347	2.95	0.00450	0.600	4687	220
Fe_S_As_118h	44.6	n.m.	23.929	3675	0.31948	65.81	0.01425	2.94	0.00270	0.410	4118	172
Fe_S_As_170h	41.9	5.8	22.276	3535	0.29740	63.30	0.01246	2.65	0.00346	0.490	4412	198
Fe_S_As_235h	39.2	5.8	24.626	3568	0.32878	63.90	0.01289	2.50	0.00201	0.435	2883	117
Fe_S_As_330h	36.5	5.8	24.140	3580	0.32230	64.11	0.01176	2.34	0.00211	0.397	3313	137
Fe_S_As_409h	33.8	5.5	23.269	3426	0.31067	61.37	0.01050	2.07	0.00234	0.461	3178	137
Fe_S_As_3100h	31.1	4.4	17.043	3461	0.22754	61.98	0.00708	1.93	0.00474	0.405	7319	429
	Vol (mL)	Vol (mL)	Se _{aq} (ppm)	Fe _{aq} (ppm)	Se _{aq} (mM)	Fe _{aq} (mM)	Se _{liquid} (mmol)	Fe _{liquid} (mmol)	Se _{solid} (mmol)	Fe _{solid} (mmol)	Se _{solid} (ppm)	CF _{wt} (ppm/ppm)

Chapitre V

Fe-S:Se start	50.0		30.020	4200	0.38000	75.00	<0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_Se_0.5h	50.0	5.5	<1.010	3318	0.01279	59.43	<0.00064	2.97	>0.01836	0.779	>15526	15373
Fe_S_Se_70h	47.3	5.7	<1.010	3402	0.01279	60.93	<0.00061	2.88	>0.01737	0.665	>17183	17013
Fe_S_Se_118h	44.6	n.m.	<1.010	3430	0.01279	61.44	<0.00057	2.74	>0.01638	0.605	>17824	17648
Fe_S_Se_170h	41.9	5.4	<1.010	3889	0.01279	69.65	<0.00054	2.92	>0.01539	0.224	>45172	44725
Fe_S_Se_235h	39.2	5.3	<1.010	3474	0.01279	62.22	<0.00050	2.44	>0.01439	0.501	>18909	18721
Fe_S_Se_330h	36.5	5.5	<1.010	3426	0.01279	61.37	<0.00047	2.24	>0.01340	0.498	>17730	17554
Fe_S_Se_409h	33.8	4.5	<1.010	3401	0.01279	60.91	<0.00043	2.06	>0.01241	0.476	>17161	16991
Fe_S_Se_3100h	31.1	4.4	<1.010	3365	0.01279	60.26	<0.00040	1.87	>0.01142	0.458	>16403	16240
	Vol	Vol	Mo _{aq}	Fe _{aq}	Mo _{aq}	Fe _{aq}	Mo _{liquid}	Fe _{liquid}	Mo _{solid}	Fe _{solid}	Mo _{solid}	CF _{wt}
	(mL)	(mL)	(ppm)	(ppm)	(mM)	(mM)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(ppm)	(ppm/ppm)
Fe-S:Mo start	50.0		36.480	4200	0.38000	75.00	0.01900	3.75	-	-	-	-
Fe_S_Mo_0.5h	50.0	5.5	0.303	3533	0.00316	63.28	0.00016	3.16	0.01884	0.586	25728	84910
Fe_S_Mo_70h	47.3	5.9	0.680	3538	0.00709	63.35	0.00034	3.00	0.01764	0.551	25617	37667
Fe_S_Mo_118h	44.6	n.m.	2.448	3495	0.02552	62.59	0.00114	2.79	0.01581	0.553	22860	9337
Fe_S_Mo_170h	41.9	5.8	5.042	4051	0.05255	72.54	0.00220	3.04	0.01372	0.103	106575	21138
Fe_S_Mo_235h	39.2	5.8	6.096	3576	0.06354	64.04	0.00249	2.51	0.01241	0.430	23103	3790
Fe_S_Mo_330h	36.5	5.8	5.866	3553	0.06114	63.63	0.00223	2.32	0.01164	0.415	22427	3823
Fe_S_Mo_409h	33.8	5.6	6.556	3496	0.06833	62.61	0.00231	2.12	0.01053	0.419	20129	3070
Fe_S_Mo_3100h	31.1	4.5	8.011	3483	0.08350	62.38	0.00260	1.94	0.00922	0.393	18792	2346

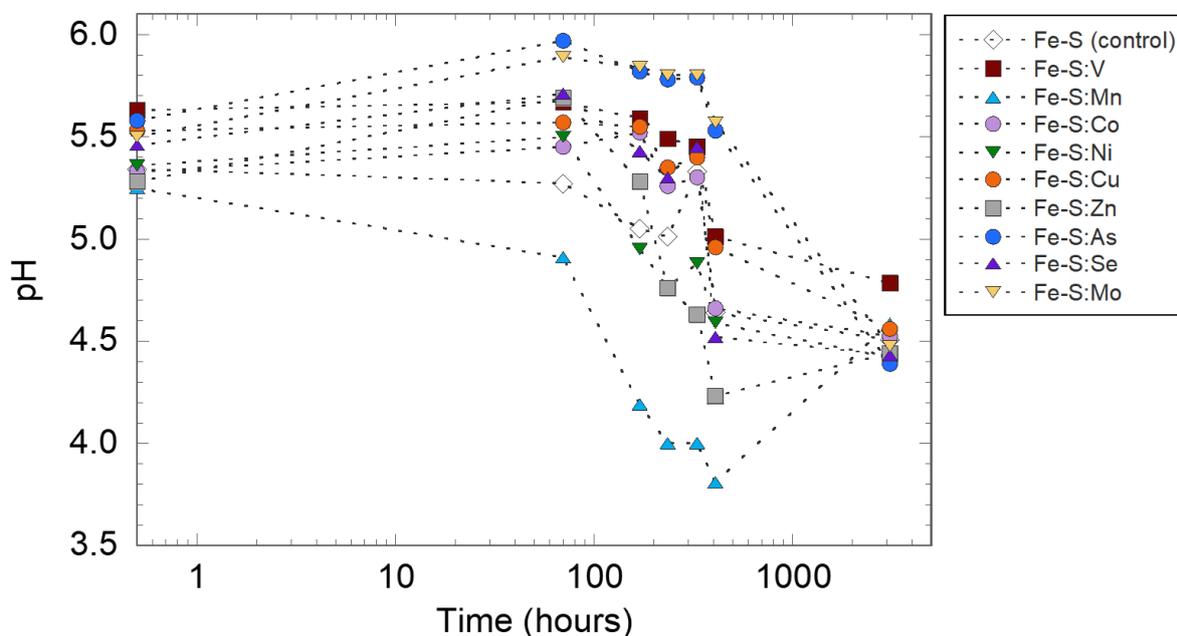


Figure SI-V-11. Time-course evolution of the pH for each experiment. Maximum uncertainty is estimated to 0.2 pH unit. Data are reported in Table SI-V-1.

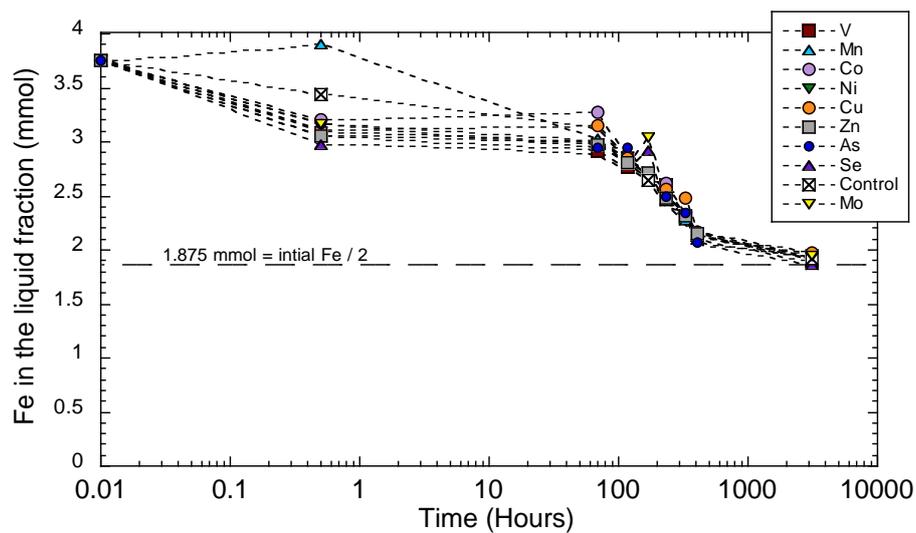


Figure SI-V-12. Amount of Fe the liquid phase (mmol) as a function of time for each experiment. Related Fe concentrations and corresponding reaction volumes are reported in Table SI-V-1.

Chapitre VI : Etude de la diagenèse des sulfures dans les sédiments du lac de Tignes

VI. Etude de la diagenèse des sulfures dans les sédiments du lac de Tignes

VI. 1. Résumé

Les deux précédents chapitres portent sur des expériences de synthèse en laboratoire. Ce chapitre présente quant à lui l'étude de la diagenèse des sulfures dans un site naturel en milieu continental, permettant de comparer nos observations en conditions contrôlées à celle des environnements sédimentaires. Le Lac de Tignes est un lac alpin riche en sulfates car il repose sur une nappe de gypse. Cet environnement est donc propice à la production de sulfures par sulfato-réduction. Des données préliminaires fournies par notre partenaire EDYTEM ont indiqué de fortes concentrations en Fe et S dans les sédiments de ce lac. Par des analyses en diffraction des rayons X associées à la microscopie électronique à balayage, nous avons pu y détecter et observer des pyrites framboïdales, présumées authigènes, dans les sédiments. A l'aide d'une microsonde électronique, certaines de ces pyrites ont été analysées et des enrichissements en arsenic ou en manganèse y ont été identifiés. Ces données préliminaires ont légitimé une mission de prélèvement de carotte en conditions anoxiques pour analyser ces sédiments en les préservant de l'oxydation, notamment pour pouvoir identifier par observations directes, sans extraction chimique, la nature et la morphologie des AVS (acid volatile sulfides).

Les nouvelles carottes obtenues (octobre 2019) ont été découpées et conservées en anoxie, puis ont été analysées par diffraction des rayons X, ICP-MS, et MEB-EDXS. La diffraction des rayons X a révélé une minéralogie comprenant du quartz, de la calcite, de la dolomite, des phyllosilicates (chlorite, micas, talcs) et dans certaines zones, qui correspondent aux étages les plus sombres de la carotte, de la pyrite (> 1% wt). Les observations au MEB ont montré que les pyrites sont majoritairement framboïdales et organisées en amas de plusieurs dizaines de microns. De plus, des sulfures de fer autres que la pyrite (stœchiométries et morphologies différentes) ont été observés en microscopie dans les étages enrichis en sulfures. L'observation directe de phases FeS est relativement rare, notamment en contexte continental. Les enrichissements en sulfures de fer dans ces zones sombres pourraient être le reflet d'épisodes saisonniers et des conditions de dépôt des sédiments. Les analyses XANES aux seuils *K* du fer et du soufre sur l'ensemble de la colonne sédimentaire ont permis de déterminer les variations entre les différentes phases et la distribution du fer entre les sulfures de fer (FeS/Fe₃S₄ et FeS₂), et les phyllosilicates d'une part, et entre les sulfures de fer et les sulfates

d'autre part. Les variations de concentrations entre ces différentes composantes en fonction de la profondeur, avec une abondance en AVS en sommet de carotte, témoignent des apports détritiques initiaux, de l'intensité des processus de diagenèse (bioréduction de Fe(III) et sulfates), et de la maturation des phases minérales au cours de l'enfouissement. Dans cette colonne de sédiments, la maturation se manifeste par une pyritisation progressive avec la profondeur, principalement observée dans les cavités de débris végétaux sous forme de larges amas de pyrites. La morphologie en framboïdes des pyrites et l'importante proportion d'AVS observée suggèrent que ces phases sont authigènes, c'est à dire qu'elles ont probablement précipité dans les sédiments du lac, grâce au Fe(II), aux composés soufrés et à la matière organique disponibles. A ce stade, cette étude reste préliminaire et une analyse plus approfondie des données est encore nécessaire pour mieux interpréter les processus de la diagenèse des sulfures dans cet environnement grâce à nos analyses directes (XANES Fe et S *K*-edge, observations MEB). Par ailleurs, il sera question de compléter le jeu de données par une étude des concentrations en ETM dans les sulfures de fer de la carotte. Les informations sur les processus d'enrichissements en ETM dans les pyrites framboïdales associées aux informations sur la diagenèse des sulfures dans les sédiments du lac, permettra ainsi de mieux comprendre les échanges qui s'opèrent entre les phases porteuses de soufre et de fer et les eaux porales au cours du temps dans les milieux anoxiques continentaux où des enrichissements en ETM sont observés.

VI. 2. Contexte de l'étude

Au cours des dernières décennies, la pyrite sédimentaire a fait l'objet d'études pour retracer l'évolution de la chimie des océans anciens et leur état rédox (Butler *et al.*, 2004; Rouxel *et al.*, 2005; Guilbaud *et al.*, 2011). Cela est lié à sa présence ubiquiste dans les sédiments, et à sa bonne conservation au cours des temps géologiques, par exemple lors de la diagenèse. Différentes études, à la suite de l'étude pionnière de Raiswell *et al.* (1988) utilisent l'abondance de ce minéral pour distinguer les conditions sulfurées, ferrugineuses ou euxiniques à partir de l'indicateur du « degré de pyritisation », apportant ainsi des informations sur l'oxygénation des océans au cours des temps géologiques. De plus, la composition chimique des pyrites, *i.e.* sa teneur en impuretés, reflèterait des éléments sur le rédox et les teneurs des environnements dans lesquels la pyrite s'est formée (Tribovillard *et al.*, 2006).

Cependant, les voies et les différents acteurs minéraux permettant la formation de la pyrite à basse température en fonction des conditions du milieu restent à déterminer, notamment

à l'échelle moléculaire (Rickard and Luther, 2007; Matamoros-veloza *et al.*, 2018, Baya *et al.*, 2021). En effet, les précurseurs de type Fe-S qui interviennent dans la formation de la pyrite et leurs interactions sont encore discutés (Schoonen and Barnes, 1991; Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a, b; Baya *et al.*, 2021). Au début, la formation de pyrite était attribuée à l'oxydation de FeS en tant que mackinawite telle que décrite par Lennie *et al.* (1995) (Rickard and Luther, 2007; Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a, b). Graduellement, les travaux réalisés sur les précurseurs diagenétiques de la pyrite ont permis de proposer des précurseurs FeS nanocristallins de type cluster et contenant possiblement du Fe(III) (Rickard and Luther, 2007; Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a, b; Baya *et al.*, 2021).

Dans la littérature, ces espèces ont été décrites majoritairement lors d'expériences en laboratoire (Rickard, 1975; Benning *et al.*, 2000; Matamoros-Veloza *et al.*, 2018a) ou dans des contextes marins et côtiers (Kraal *et al.*, 2013; Merrot *et al.*, 2019). Dans les environnements continentaux fluviaux et lacustres, ces précurseurs n'ont que rarement été observés directement sans faire intervenir d'extractions chimiques. De plus, ces espèces sont extrêmement sensibles à l'oxydation, ce qui requiert un échantillonnage et un traitement des échantillons en anoxie stricte. Ainsi, l'objectif de l'étude sur ce site naturel est double : démontrer l'existence directe des précurseurs de la pyrite et préciser leur nature, et comprendre la dynamique géochimique des éléments traces en association avec la diagenèse des sulfures dans des conditions naturelles. Dans cette optique, l'étude du lac de Tignes, qui présente une diagenèse des sulfures, a été envisagée.

C'est lors d'échanges avec des chercheurs du laboratoire EDYTEM (Pierre Sabatier) dans le cadre d'une autre étude que l'analyse des sédiments du lac de Tignes a été évoquée. En effet, des analyses effectuées par ce laboratoire par fluorescence X au core scanner sur des carottes de sédiments prélevés dans le lac en 2017, dans le cadre d'autres travaux, ont permis de mettre en lumière de fortes teneurs en soufre et en fer dans les sédiments. Cet enrichissement a laissé présager que des processus de sulfato-réduction se produisaient dans cet environnement. Suspectant la présence de sulfures dans les sédiments du lac, Pierre Sabatier a mis à notre disposition de premiers échantillons afin d'évaluer l'intérêt de ce lac alpin pour notre étude sur les sulfures de fer.

VI. 2. a) Présentation du lac de Tignes

- **Informations sur le lac de Tignes**

Le lac de Tignes est situé dans la commune de Tignes, dans le département de Savoie en région Auvergne-Rhône-Alpes, à proximité de la frontière italienne (Figure III-4). Ce lac se trouve dans les Alpes Occidentales, dans la partie orientale du Massif de la Vanoise, à une altitude de 2100 m. Il a une superficie de 25 ha (0,25km²) et sa profondeur maximale est de 45 m (Mouthon, 1986). Au niveau géologique, on rappelle que le lac est situé sur une nappe de gypse, dite « couche savon » (voir chapitre III. 2. a).

Les données antérieures disponibles concernant la chimie des eaux du lac correspondent à des prélèvements réalisés le 14 août 1979 par (Mouthon, 1986). Le pH est supérieur à 7,7, indiquant que l'eau du lac est fortement carbonatée. La conductivité est supérieure à 840 µS et augmente avec la profondeur, essentiellement contrôlée par la concentration en HCO₃⁻. Le caractère oxique de l'eau est démontré par son taux de saturation en O₂ décroissant avec la profondeur, qui atteint 75% à 37,5m de profondeur. Le Tableau VI-1 permet également de constater une concentration en sulfates particulièrement élevée (entre 450 et 650 mg/L), probablement lié à la dissolution du gypse qui constitue le substratum du lac au niveau géologique.

Tableau VI-1. Chimie des eaux : prélèvements du 14 août 1979 dans le Lac de Tignes. Source : Mouthon (1986)

Eléments	Lac								Ruisseau	Ruisseau	Egout
	Surface	5 m	10 m	15 m	25 m	30 m	35 m	37,5 m	du « Golf »	de « Valclaret »	afférent du « Valclaret »
Température ° C	9,9	8,6	7,5	4,8	4,4	4,4	4,4	4,3	7	3	10
Ph	7,7	7,9	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,9	7,8	7,5
Conductivité μ s	840	890	1050	1090	1100	1100	1100	1100	680	1050	540
O ₂ dissous mg/l (saturation)	8,7	8,9	8,9	9,8	9,9	9,9	9,9	10			
O ₂ dissous mg/l (terrain)	9,9	11,2	9,7	8,1	7,2	7,4	7,2	7,5			
Taux de saturation %	114	126	109	83	73	75	73	75			
Oxydabilité mg/l	0,00	0,03	0,11	0,21	0,29	0,19	0,29	0,36	0,31	0,09	7,93
Azote ammoniacale mg/l N	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	4,88
Azote nitreux mg/l N	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Azote nitrique mg/l N	0,15	0,14	0,13	0,15	0,15	0,15	0,16	0,18	0,15	0,18	0,01
Orthophosphates mg/l P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,5
Hydrophosphates mg/l P	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
Silice soluble SiO ₂ mg/l	4,40	4,60	4,90	6,00	6,30	6,40	6,40	6,40	4,80	5,20	7,60
HCO ₃ ⁻ mg/l	98	98	98	98	98	98	104	98	98	92	177
Cl ⁻ mg/l	1,50	1,00	1,50	1,20	1,50	1,30	1,30	1,50	1,00	1,10	10,5
SO ₄ mg/l	450	500	600	650	600	650	650	650	350	600	150
Ca ⁺⁺ mg/l	176	192	232	244	244	248	248	248	136	232	72
Mg ⁺⁺ mg/l	29,7	28,0	35,9	35,9	37,6	26,7	26,5	26,5	15,8	24,9	8,1
Na ⁺⁺ mg/l	1,40	1,90	2,40	2,5	2,6	2,4	2,4	2,5	1,7	2,4	12,8
K ⁺ mg/l	0,40	0,40	0,40	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,3	0,4	5,2

VI. 2. b) Approche

Afin de savoir si le lac de Tignes était un bon candidat pour l'étude de la diagenèse des sulfures, la première étape de cette étude a été d'analyser les données de fluorescence X obtenues au core-scanner sur la carotte de sédiments TIG17-P2X. Les ratios des pics de fluorescence obtenus semblaient présager la présence de sulfures de fer. Des analyses préliminaires ont donc été effectuées pour étudier la minéralogie de la colonne sédimentaire. Ces carottes n'ayant pas été prélevées en conditions anoxiques, les sulfures de fer potentiellement présents dans les sédiments avaient été exposés à l'air et avaient par conséquent pu subir une oxydation. Une série d'analyses préliminaires a alors été entreprise pour définir si une mission de prélèvement en conditions anoxiques était envisageable et pertinente.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées, ainsi que des analyses au microscope électronique à balayage sur les échantillons. Les résultats ont confirmé la présence de pyrite, dont l'observation au MEB a montré qu'elles étaient essentiellement framboïdales, et donc probablement authigènes. Ces résultats ont ainsi confirmé l'intérêt de poursuivre l'étude à l'aide d'une analyse de ces échantillons à la microsonde électronique afin de déterminer la présence éventuelle d'éléments traces.

VI. 2. c) Résultats de l'étude préliminaire

- **Observation de la carotte de sédiments TIG17-P2X et mesures au core-scanner**

Les échantillons des analyses préliminaires proviennent de la carotte TIG17-P2X, prélevée par les équipes du laboratoire EDYTEM dans le cadre d'une autre étude. A partir des photos prises à la sortie du carottier, nous avons observé des alternances noires et grises sur l'ensemble de la longueur de la carotte de 70 cm (Figure VI-1). Certaines zones noires sont beaucoup plus étendues que les autres (entre 11 cm et 23 cm puis entre 58 cm et 61 cm par exemple). Les analyses de fluorescence X au core-scanner (Figure VI-2) réalisés par les équipes d'EDYTEM ont permis de localiser des zones enrichies en fer et en soufre dans les sédiments. La comparaison de ces zones avec les photographies de la carotte reflète un lien entre ces enrichissements et les larges zones noires dans la carotte. C'est par ces informations que la présence de sulfures de fer a été suspectée dans ces dépôts.

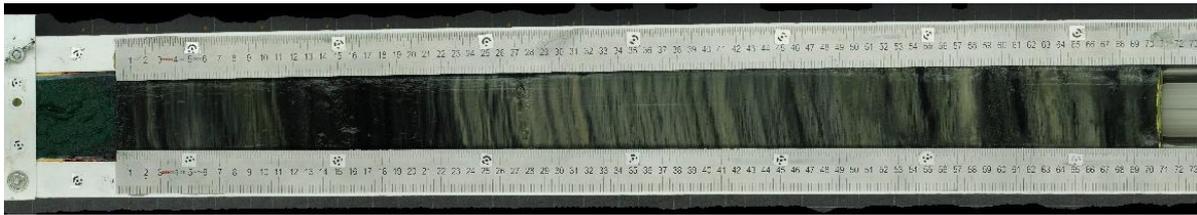


Figure VI-1. Photographie de la carotte de sédiments TIG17-P2X étudiée (Source : EDYTEM)

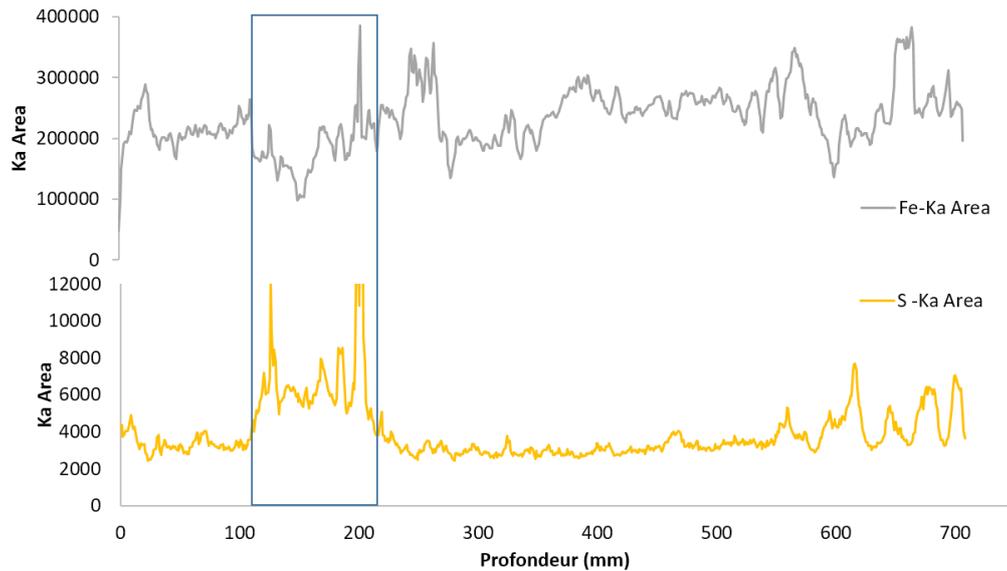


Figure VI-2. Résultats de l'analyse au core-scanner (XRF à pas resserrés) de la carotte TIG1– P2X, pour les signaux du Fe et du S. (ETYDEM) Les signaux semblent corrélés entre 10 et 21 cm.

- **Diffraction des rayons X (DRX)**

Pour vérifier l'hypothèse de la présence de sulfures de fer dans ces sédiments, des analyses par DRX ont été réalisées sur poudres. Cette méthode d'analyse a permis d'identifier les différentes phases minérales constituant chaque échantillon. Les principales phases identifiées sont la dolomite, la calcite, le quartz, le gypse, et différents phyllosilicates (Figure VI-3). Dans trois échantillons situés entre 13,5 et 21,5 cm de profondeur, la pyrite a également été identifiée grâce à la réflexion de Bragg principale (200). Ces échantillons correspondent à la zone noire considérée comme potentiellement enrichie en sulfures. Bien qu'en faible quantité par rapport aux autres phases identifiées, ces résultats confirment la présence de sulfures dans ces échantillons.

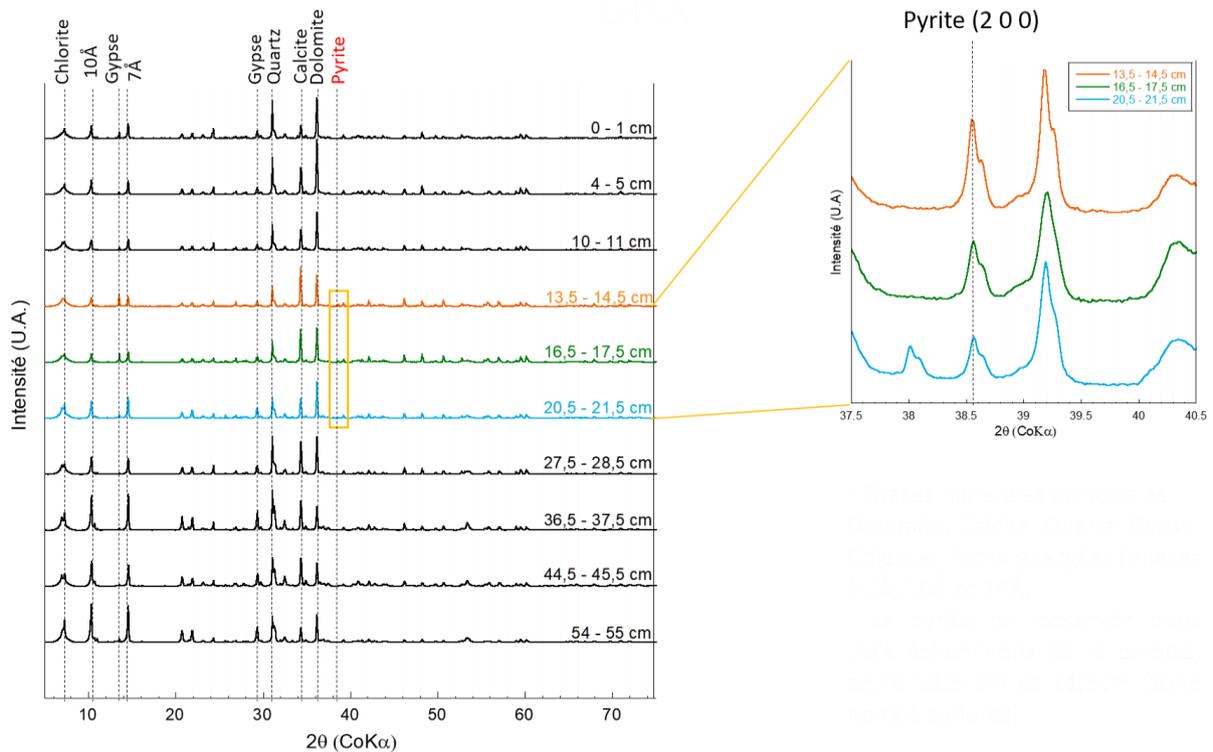


Figure VI-3: Diffractogrammes des différents échantillons de la carotte TIG17-P2X. On observe de la pyrite dans les échantillons 13,5-14,5 cm, 16,5-17,5 cm et 20,5-21,5 cm

- **Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

Après l'identification de la pyrite dans les échantillons de la zone sombre de la carotte, des observations au MEB ont permis de décrire sa morphologie. Ainsi, l'analyse des échantillons situés à 16,5-17,5 cm et à 20,5-21,5 cm a été réalisée au microscope électronique à balayage (Figure VI-4). L'analyse a permis d'observer des pyrites agrégées sous forme de framboïdes, de tailles diverses, allant de 5 à 30 μm (Figure VI-4). Par ailleurs, des groupes de framboïdes sont souvent observés, témoins de microenvironnements aux conditions favorables pour le développement des sulfures.

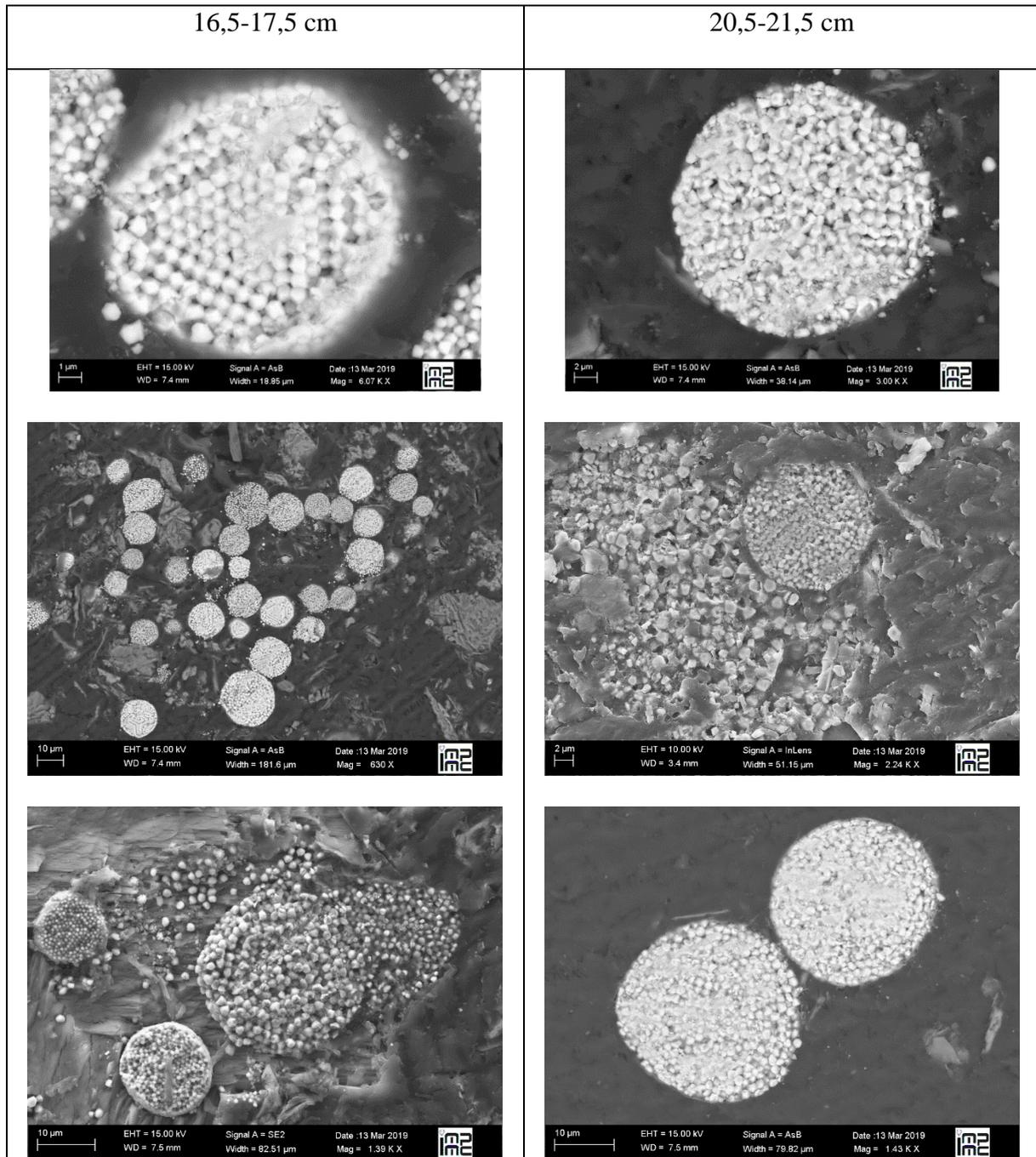


Figure VI-4. Images des pyrites framboïdales contenues dans la carotte de sédiments du lac de Tignes obtenues au microscope électronique à balayage sur les échantillons à 16,5-17,5cm et 20,5-21,5cm.

- **Concentrations en éléments traces dans les sédiments**

Les teneurs relatives de certains éléments traces étaient aussi disponibles grâce aux analyses au core-scanner. Parmi les éléments traces les plus abondants dans la carotte se trouvent le manganèse, le nickel, le cuivre et le zinc (Figure VI-5).

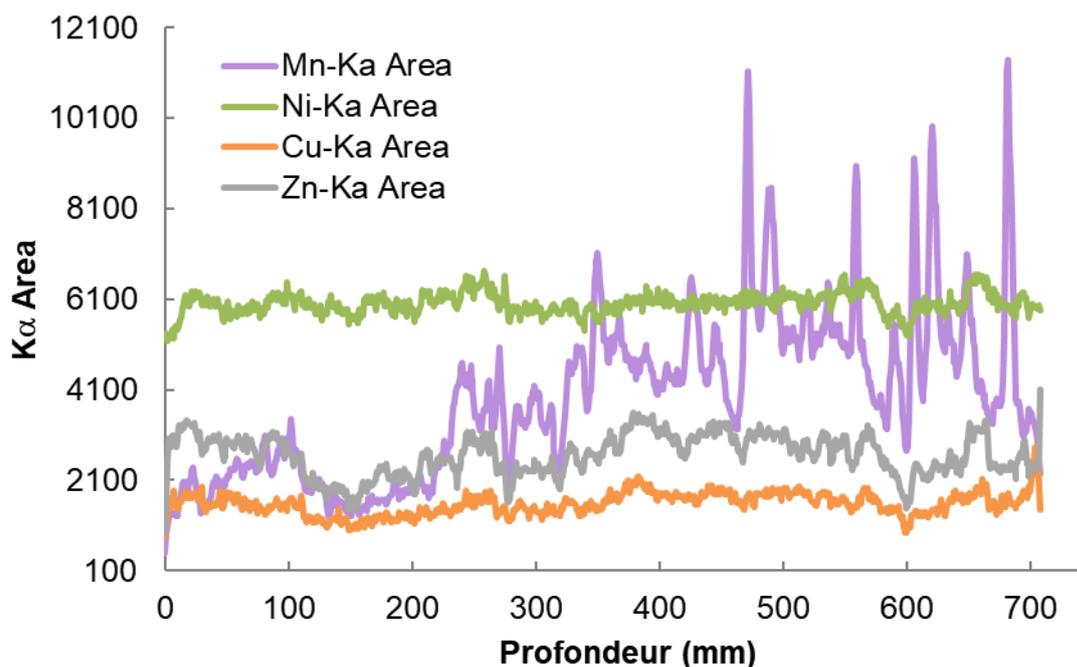


Figure VI-5: Signaux XRF du Mn, Ni, Cu et Zn obtenus à partir du core-scanner de la carotte de sédiments du lac de Tignes. L'échelle des ordonnées représente le nombre de coups du pic des raies d'émission $K\alpha$.

La Figure VI-5 montre une teneur croissante en Mn dans les sédiments en fonction de la profondeur et d'une abondance en Ni plus ou moins constante tout le long de la carotte. Les signaux obtenus pour le Cu et Zn sont moins élevés mais semblent globalement corrélés.

- **Microsonde Electronique (EPMA) et teneurs en ETM des pyrites framboïdales**

Des analyses à la microsonde électronique ont été menées sur les échantillons les plus enrichis en pyrite (16,5-17,5cm et 20,5-21,5cm) afin de déterminer les teneurs en éléments traces des framboïdes. Dans l'échantillon 16,5-17,5 cm, 10 pyrites framboïdales ont été sondées, contre 7 dans l'échantillon à 20,5-21,5 cm. Sur chaque framboïde, dix mesures ont été effectuées à la microsonde afin d'obtenir une moyenne cohérente des teneurs en éléments traces (Figure VI-6). La comparaison des teneurs recueillies sur les framboïdes d'un même échantillon a mis en lumière des variations conséquentes en éléments traces au sein d'un même échantillon. Les résultats mettent en évidence un enrichissement prépondérant en Mn dans les pyrites de l'échantillon de 16,5-17,5cm (1043 ppm en moyenne) et en As dans celles de l'échantillon de 20,5-21,5 cm (526 ppm en moyenne) (Figure VI-7). Dans les deux échantillons, les

concentrations en Ni sont relativement faibles et comparables (52 ppm et 41 ppm en moyenne dans les pyrites des échantillons respectifs). Des teneurs moyennes en cobalt un peu plus élevées (environ 93 ppm dans chaque échantillon) ont également été mesurées. Les variations entre les deux échantillons sont également marquées par des teneurs bien plus élevées en cuivre dans l'échantillon à 16,5-17,5 cm, avec des pyrites contenant en moyenne 91 ppm de cuivre contre 18 ppm dans l'échantillon à 20,5-21,5 cm. Il en va de même pour le Zn avec 67 ppm à 16,5-17,5 cm et un peu moins de la moitié quelques centimètres plus en profondeur. Ces résultats ont été considérés comme très prometteurs car ils posent la question des mécanismes et phénomènes à l'origine de ces enrichissements différenciés en éléments traces dans des couches de sédiments très proches. Ces différences représentent-elles des variations de la chimie des eaux du lac à différentes périodes de dépôts ? Une différence dans les apports détritiques contrôlant la chimie des eaux porales ? Des circulations de fluides post-déposition ?

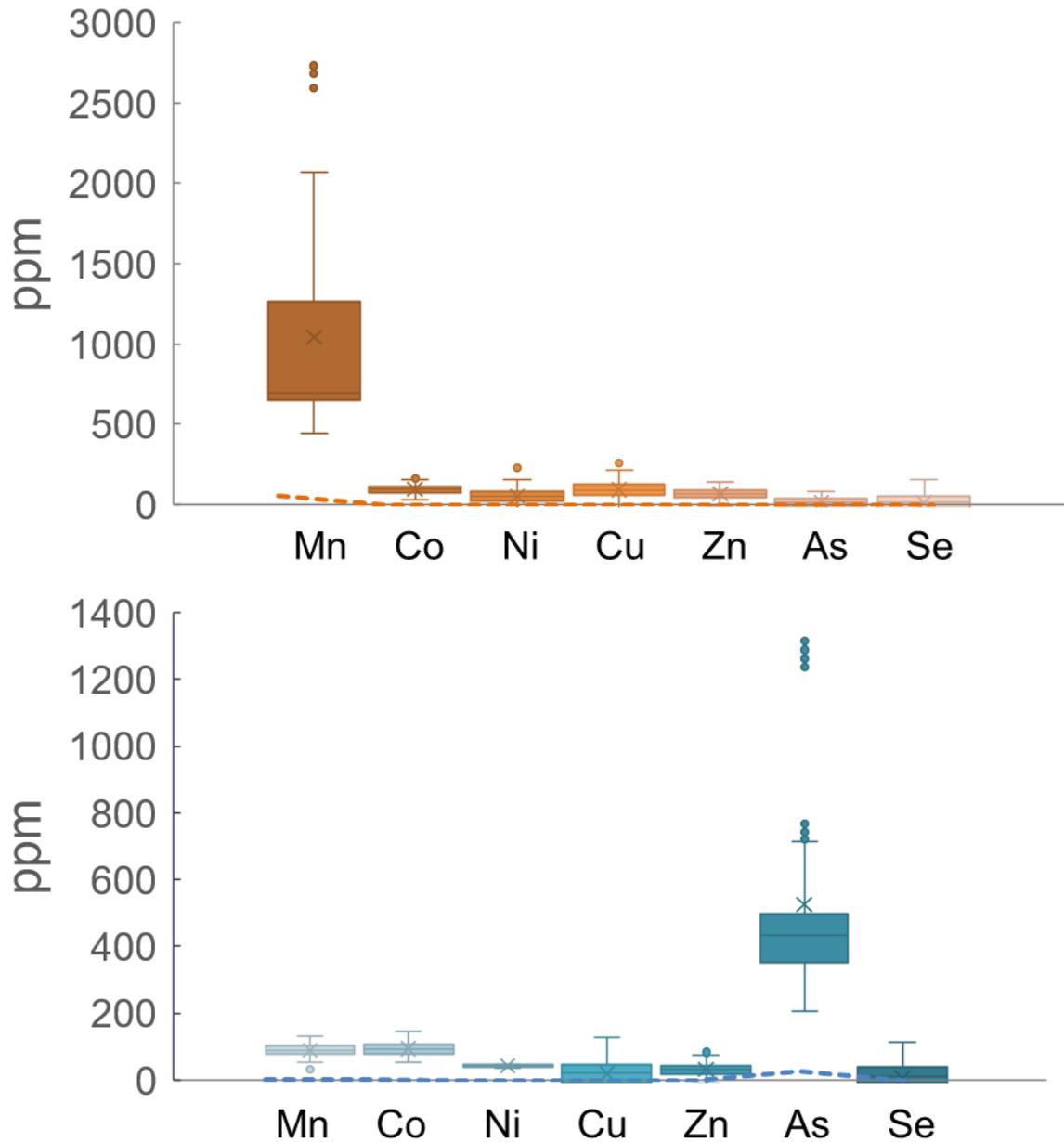


Figure VI-6. Teneurs en éléments traces mesurés dans les framboïdes de pyrite analysés à la microsonde électronique. En haut : données pour l'échantillon à 16,5-17,5cm de profondeur sur la carotte TIG17-P2X. En bas : données de l'échantillon de 20,5-21,5 cm de profondeur sur la carotte TIG17-P2X. Les limites de détection, représentées par les courbes en pointillés sont toujours inférieures aux teneurs mesurées dans les framboïdes.

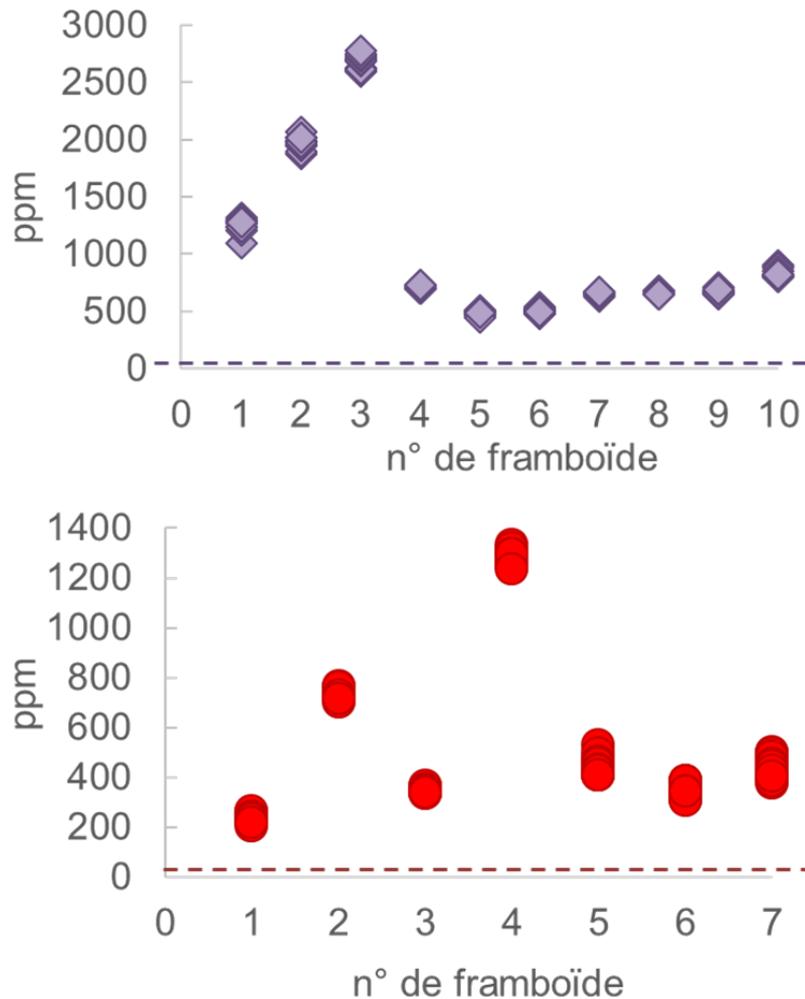


Figure VI-7: En haut : variations des teneurs en Mn au sein des framboïdes de l'échantillon 16,5-17,5cm ; En bas : Variations des teneurs en As au sein des framboïdes de l'échantillon 20,5-21,5cm. Les limites de détection, représentées par les courbes en pointillés sont toujours inférieures aux teneurs mesurées dans les grains de pyrite.

VI. 2. d) Echantillonnage de la carotte de sédiments TIG19_2

Un prélèvement de carottes de sédiments en conditions anoxiques dans le lac de Tignes a été effectué en octobre 2019 (2 carottes destinées au prélèvement d'échantillons + 1 carotte destinée au prélèvement d'eaux porales, voir chapitre III en partenariat avec Pierre Sabatier. Après le retour des carottes au laboratoire, les échantillons ont été prélevés, puis ont été conservés en anoxie en boîte à gant de manière à ne pas les exposer à l'oxygène. La carotte TIG19_2 (Figure VI-8) a été utilisée pour procéder à diverses analyses sur des échantillons sélectionnés (Figure VI-9). Des échantillons d'une deuxième carotte de sédiments (TIG19_1) plus courte ont aussi été prélevés mais n'ont pas été analysés dans le cadre de cette thèse. Une troisième carotte (TIG19_3) a été exclusivement utilisée pour le prélèvement des eaux porales sur le terrain (voir chapitre III. 2.).

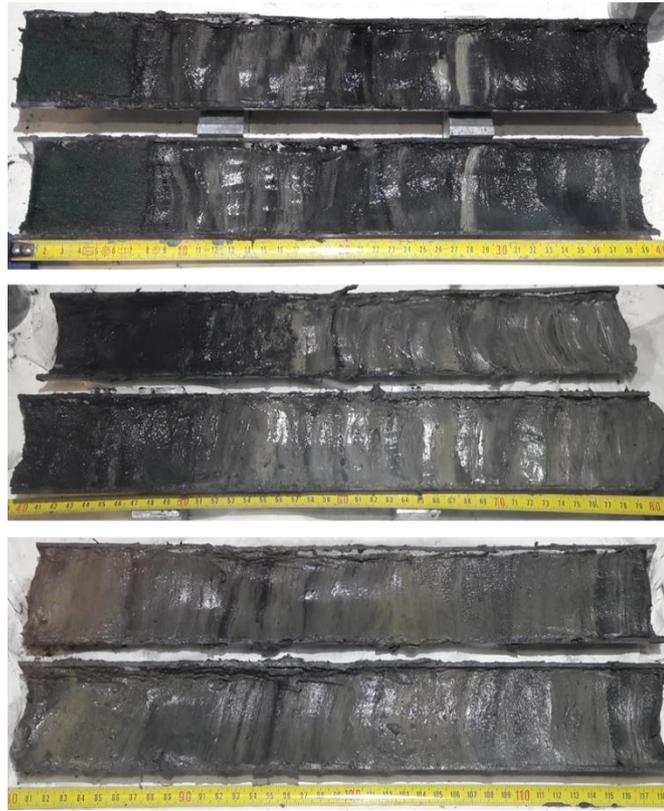


Figure VI-8. Photographies de la carotte de sédiments TIG19_2 après sa découpe en boîte à gants.

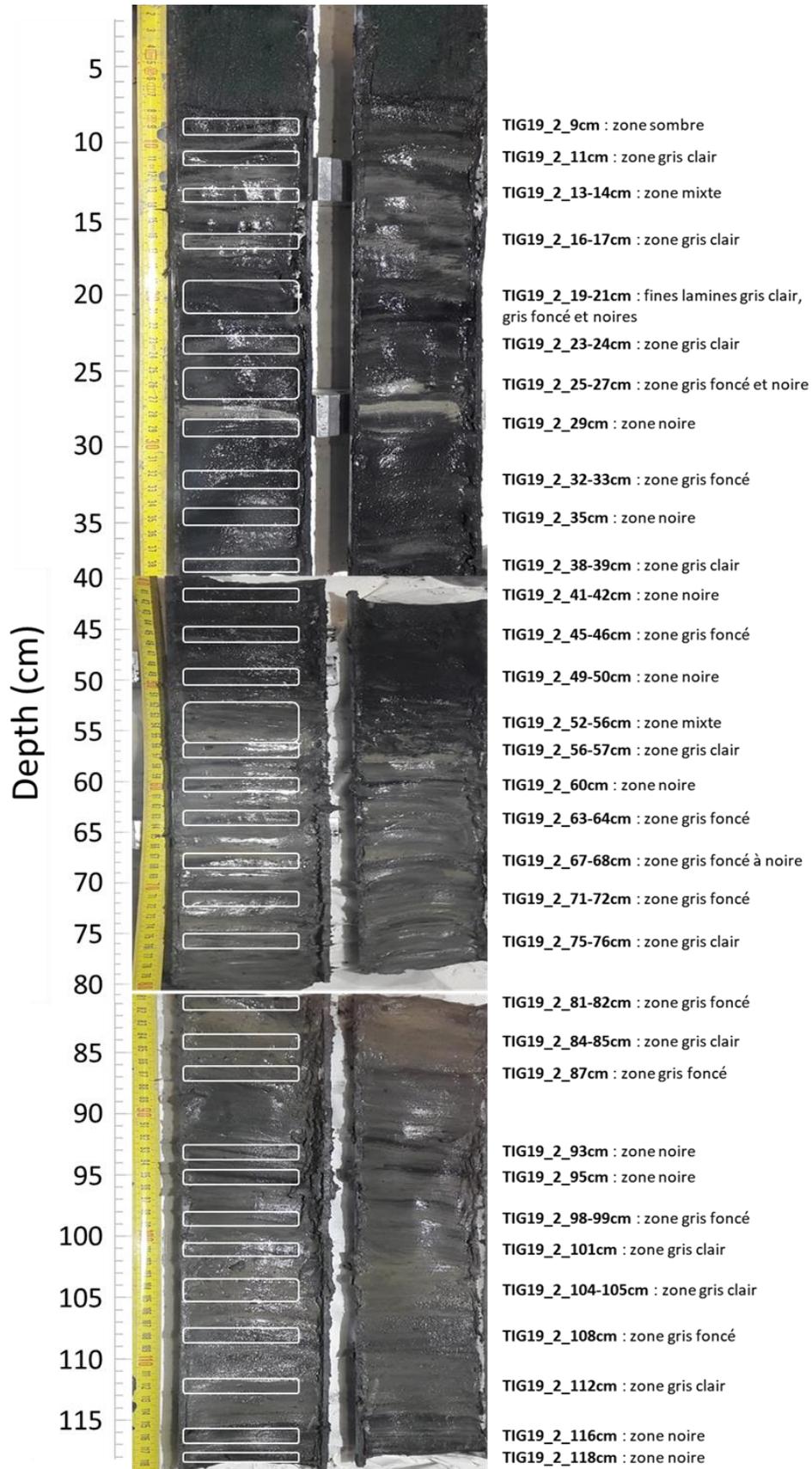


Figure VI-9. Photographie de la carotte TIG19_2 avec le détail des points de prélèvement des échantillons ainsi que leur description lithostratigraphique.

VI. 2. e) Objectifs de l'étude

Les objectifs de cet axe de recherche sont de comprendre les processus minéralogiques impliqués lors de la diagenèse des sulfures dans la colonne de sédiments du lac de Tignes. Ensuite, dans un second temps, l'étude des compositions en ETM des pyrites framboïdales des sédiments permettra de comprendre les processus d'enrichissement en ETM dans les pyrites sédimentaires en milieu continental récent. Cette étape permettra aussi de comparer les résultats obtenus dans la nature aux analyses réalisées en laboratoire dans le cadre de ce doctorat (chapitres IV et V).

VI. 3. Résultats

VI. 3. a) Analyses chimiques des liquides et solides des sédiments du lac de Tignes

L'analyse des eaux porales mesurées sur la carotte TIG19-3 est présentée dans la Figure VI-10. Les eaux porales le long de la colonne de sédiments présentent de très faibles concentrations en Fe(II) et sulfures, respectivement entre 0.013 et 0.129 mg/L et entre 0.001 et 0.003 mg/L (Figure VI-10). A 55cm de profondeur, une concentration exceptionnellement élevée en Fe(II) de 0.63 mg/L est mesurée. Dans ces échantillons, le pH est situé entre 8 et 8.4. Il s'agit d'eau très carbonatées, comme l'avait déjà observé Mouthon (1986) (Tableau VI-1). La saturation en O₂ varie davantage, allant de 2 à 40 % dans les eaux porales. Cependant, nous ne pouvons exclure une potentielle entrée d'air lors du prélèvement par les drains des Rhizons, bien que des précautions aient été prises pour le prélèvement (voir chapitre III. 2.).

Les eaux de surface et du fond du lac ont aussi été prélevées. En surface, le pH était de 8, la saturation en O₂ atteignait 112,5 % pour une température de 13,5°C et la conductivité était de 924 Ω/cm. Les eaux récupérées au sommet de la carotte de sédiments (à 35 mètres de profondeur) présentaient un pH de 7,06, une saturation en O₂ de 87,3 % pour une température de 8,7°C et une conductivité de 749 Ω/cm. Cependant, les mesures sur les eaux de profondeur ont été réalisées 30 minutes après leur prélèvement, ce qui a pu occasionner une augmentation de la saturation en O₂ dans les eaux en profondeur.

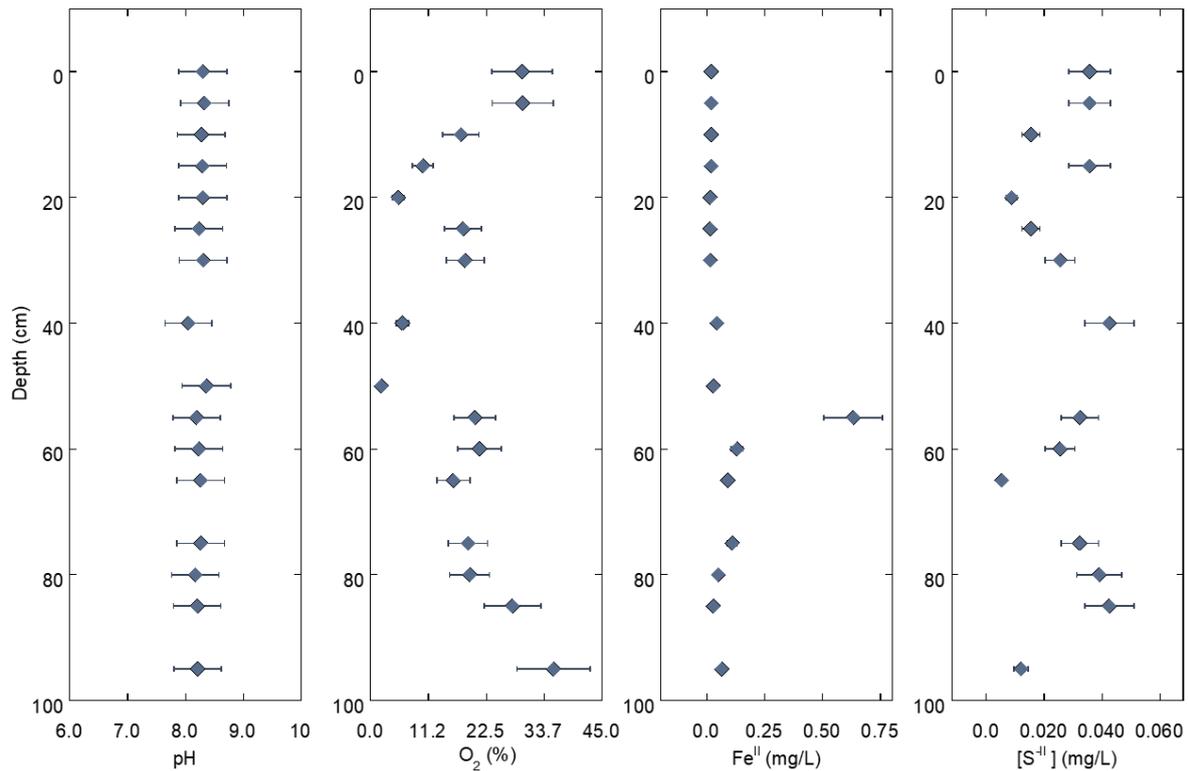


Figure VI-10. De gauche à droite : pH, saturation en O₂, concentration en Fe(II) et concentration en S(-II) dans les eaux porales le long de la colonne de sédiments de la carotte TIG19_1.

Les échantillons de sédiments sélectionnés dans la carotte TIG19_2 ont été analysés au SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux) de Nancy par ICP-MS (Figure VI-11 et Tableau VI-2) pour déterminer leur composition chimique. Les concentrations sont données en pourcentages d'oxydes sauf pour le soufre total exprimé en % massique : SiO₂, NaO, CaO, MgO, Al₂O₃ et Fe₂O₃. Les analyses des concentrations en soufre sont entre 0.11 et 1.1 % et celles du fer entre 3.19 et 5.16 % du poids des échantillons. Les données de chimie du soufre le long de la colonne montrent des variations avec une zone particulière d'enrichissement entre 20 cm et 60 cm suivi d'une zone d'appauvrissement entre 60 cm et 85 cm. Deux nouveaux pics d'enrichissement en soufre sont ensuite enregistrés à 93 cm puis à 108 et 112 cm de profondeur. Les concentrations en soufre dans les sédiments du Lac de Tignes sont relativement comparables aux données de lacs canadiens étudiés par Nriagu and Soon (1985) concernant les lac Kelley (0.11 à 1.9 wt%), McFarlane (0.3 à 3.9 wt%) et Batchawana (0.11 à 0.38 wt%) et les sédiments de lacs du sud-ouest québécois atteignant des concentrations de 0.2 à 3.4 wt% (Carignan and Tessier, 1988).

Les mesures de concentrations en Fe₂O₃ indiquent un enrichissement autour de 20-22 cm, puis à 60 cm de profondeur, à 75 cm, entre 95 et 104 cm puis à nouveau à partir de 116 cm

(Figure VI-11). Ces dernières zones d'enrichissement en fer coïncident avec les zones où les concentrations en SiO_2 , Al_2O_3 et MgO sont les plus élevées (Figure VI-12), pointant possiblement un enrichissement en phyllosilicates riches en fer. Inversement, il semblerait que les concentrations en CaO (Figure VI-12) soient inversement proportionnelles à celles de Fe_2O_3 et corrélées à celles du soufre (Figure VI-11).

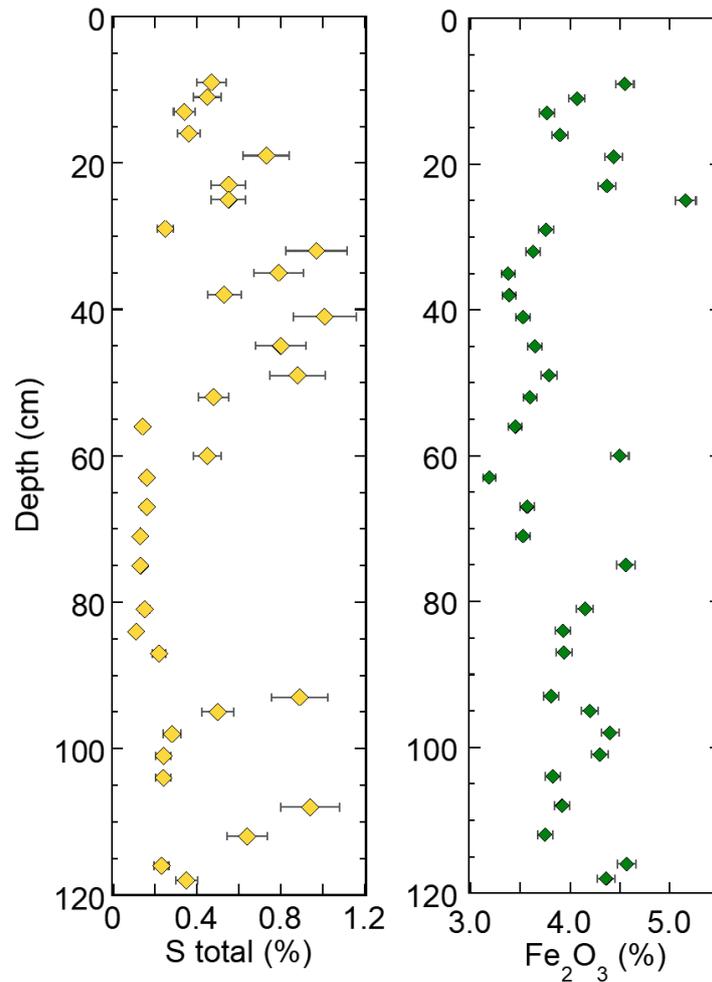


Figure VI-11. Concentrations en S total et en Fe_2O_3 le long de la colonne de sédiments. Les valeurs sont reportées dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2. Concentrations en Fe_2O_3 et S total (en pourcentages de masse) dans les échantillons de la carotte TIG19_2.

Échantillon	Fe_2O_3 %	S %
TIG19_2_9cm	4.55	0.47
TIG19_2_11cm	4.07	0.45
TIG19_2_13-14cm	3.77	0.34
TIG19_2_16-17 cm	3.90	0.36
TIG19_2_19-21 cm	4.44	0.73
TIG19_2_23-24 cm	4.37	0.55
TIG19_2_25-27 cm	5.16	0.55
TIG19_2_29 cm	3.76	0.25
TIG19_2_32-33 cm	3.63	0.97
TIG19_2_35 cm	3.38	0.79
TIG19_2_38-39 cm	3.39	0.53
TIG19_2_41-42 cm	3.53	1.01
TIG19_2_45-46 cm	3.65	0.80
TIG19_2_49-50 cm	3.79	0.88
TIG19_2_52-56 cm	3.60	0.48
TIG19_2_56-57 cm	3.45	0.14
TIG19_2_60 cm	4.50	0.45
TIG19_2_63-64 cm	3.19	0.16
TIG19_2_67-68 cm	3.57	0.16
TIG19_2_71-72 cm	3.53	0.13
TIG19_2_75-76 cm	4.56	0.13
TIG19_2_81-82 cm	4.15	0.15
TIG19_2_84-85 cm	3.93	0.11
TIG19_2_87 cm	3.94	0.22
TIG19_2_93 cm	3.81	0.89
TIG19_2_95 cm	4.20	0.50
TIG19_2_98-99 cm	4.40	0.28
TIG19_2_101 cm	4.30	0.24
TIG19_2_104-105 cm	3.83	0.24
TIG19_2_108 cm	3.92	0.94
TIG19_2_112 cm	3.75	0.64
TIG19_2_116 cm	4.57	0.23
TIG19_2_118 cm	4.36	0.35

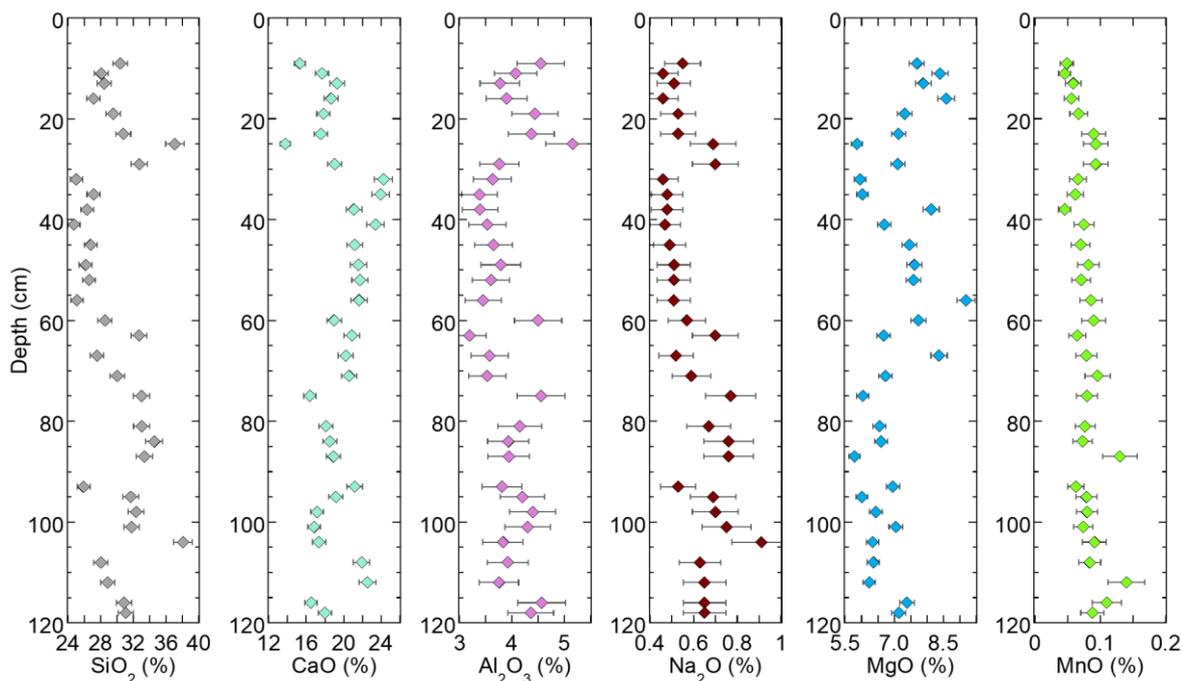
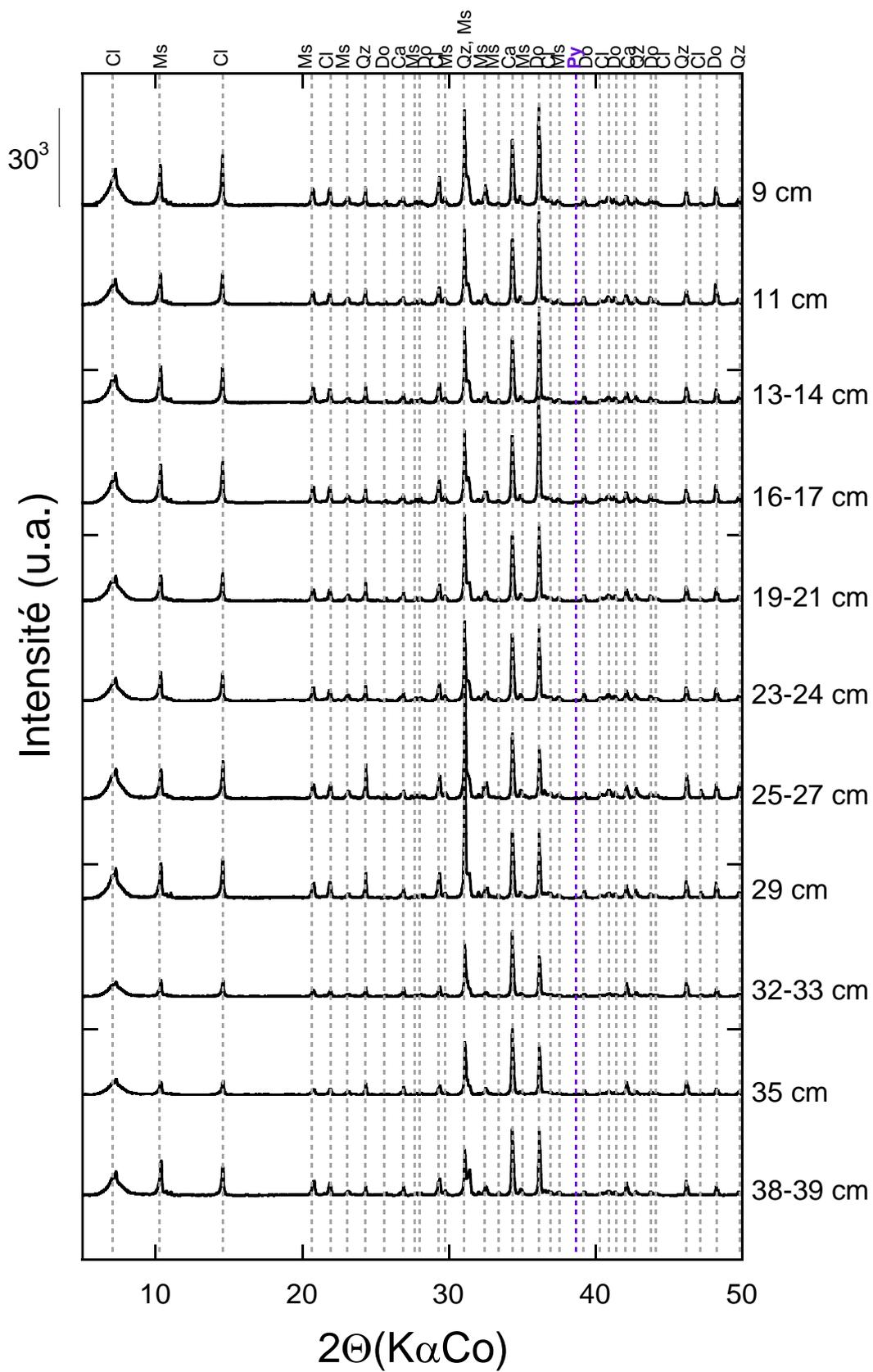
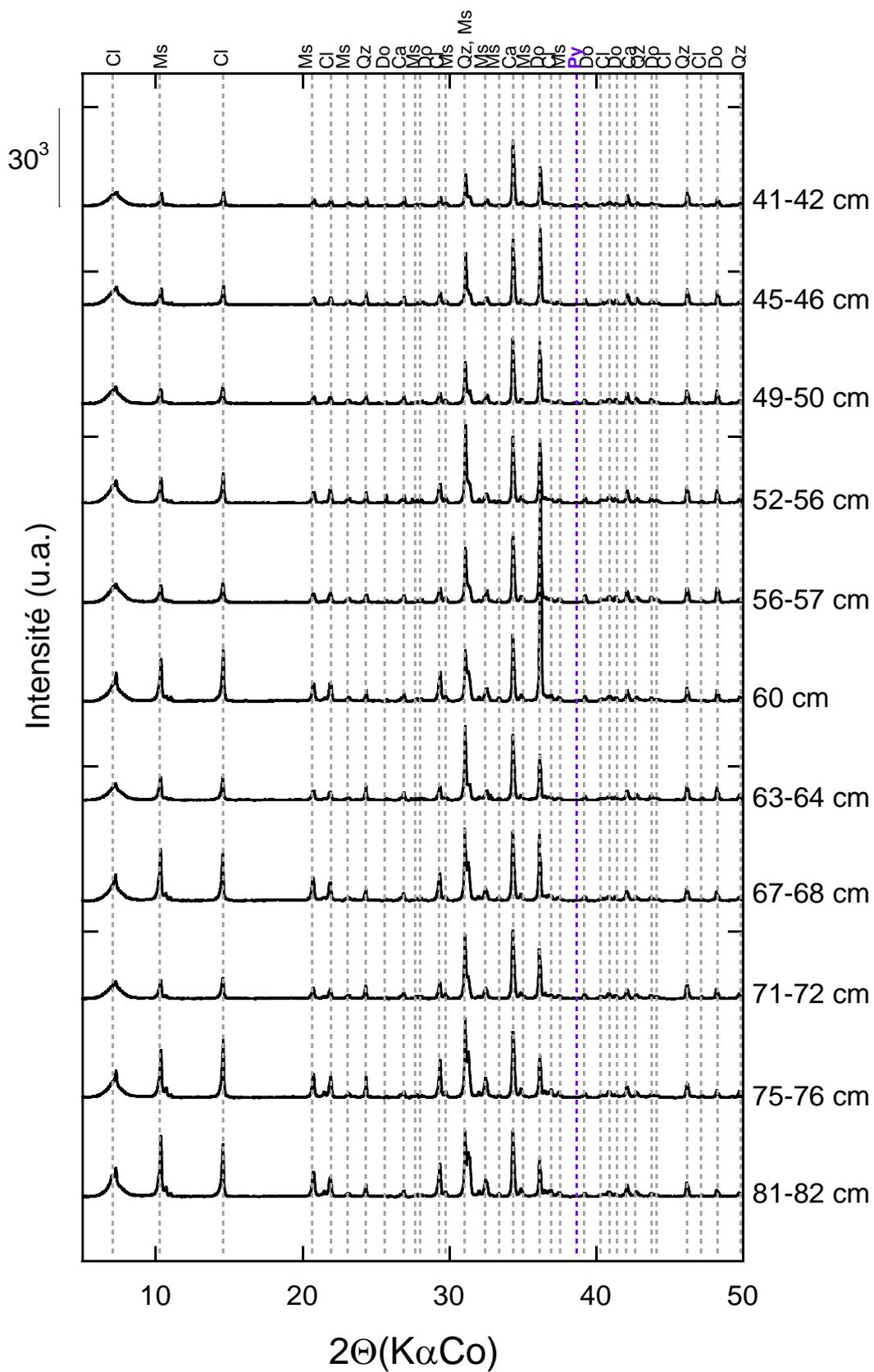


Figure VI-12. Concentrations en SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Na_2O , MgO et MnO le long de la colonne de sédiments. Ces analyses ont été effectuées au SARM (Nancy).

VI. 3. b) Analyses minéralogiques de la colonne de sédiments TIG19_2

Les échantillons de sédiments prélevés ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) (Figure VI-13 et Figure VI-14). L'analyse par DRX a permis d'identifier les différentes phases minérales constituant les échantillons de sédiments du lac. Il s'agit principalement de carbonates (dolomite et calcite), de quartz, et de phyllosilicates (Figure VI-13). En plus de quantités importantes de chlorite dans la plupart des échantillons, la minnesotaïte et le talc ont également été identifiés, comme en témoigne la Figure VI-14. Dans plusieurs échantillons, il est également possible d'identifier de la pyrite (Figure VI-14), ce qui montre que cette phase représente plus de 1% en masse dans les échantillons, témoignant d'un enrichissement important. C'est préférentiellement dans les échantillons que nous présumons enrichie en sulfures et/ou matière organique localisés dans les zones les plus sombres que la pyrite a été identifiée : 41-42 cm, 93 cm, 108 cm et 112 cm (Figure VI-14).





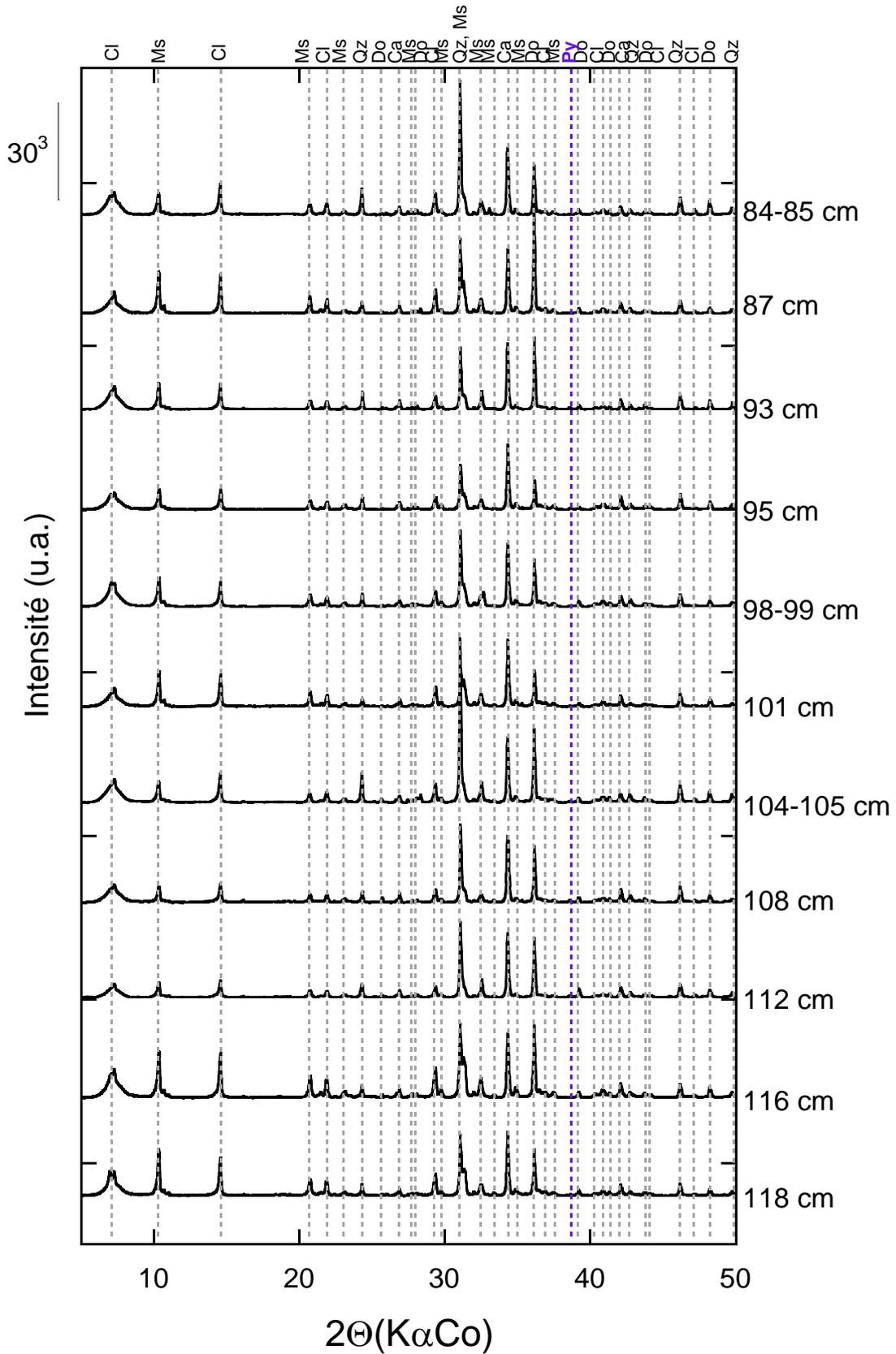


Figure VI-13. Résultats des analyses des phases minérales en DRX à partir des poudres provenant des échantillons de la colonne de sédiments du Lac de Tignes (TIG19_2). Cl : Chlorite ; Ms : Muscovite ; Qz : Quartz ; Do : Dolomite ; Ca : Calcite ; Py : Pyrite.

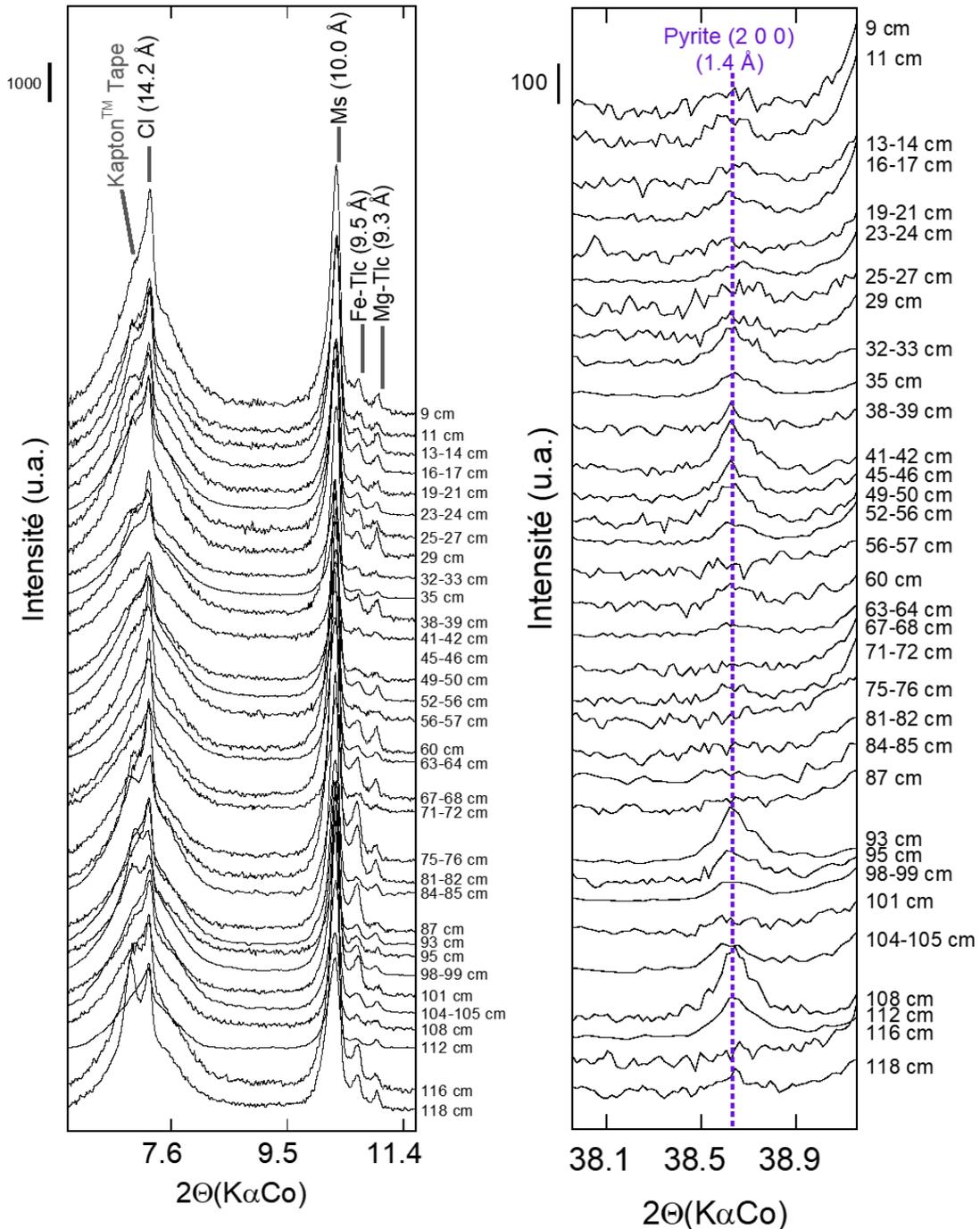


Figure VI-14. A gauche : Zoom sur les réflexions basales (001) des phyllosilicates. Le pic de chlorite (Cl) est observable à 14.2 (type clinocllore), ainsi que les pics de minnesotaïte (Fe-Talc) et talc (Mg-Talc) à 9.5 et 9.3 Å respectivement. Dans certains échantillons, une autre réflexion est également visible ($d = 15-17$ Å) au niveau du pic de diffusion du Kapton de la cellule anoxique utilisée pour les mesures. A droite : Zoom sur le pic de pyrite des diffractogrammes de l'ensemble de la carotte TIG19_2. On observe des pics particulièrement importants pour les échantillons à 41-42cm, 93cm, 108cm et 112cm.

Au final, les analyses de géochimie et de minéralogie mettent en évidence certaines couches de sédiments particulièrement enrichies en pyrite (32-33cm, 41-42cm et la séquence 41-50cm au sens large, 93cm, 108cm et 112cm). Ces niveaux présentent les plus fortes valeurs de soufre (>0.5%) mais des concentrations modérées en fer (<4%). Par ailleurs, ces niveaux sont marqués par de plus faibles concentrations en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$, particulièrement représentatifs des phyllosilicates, et de plus fortes concentrations en CaO et MgO, marqueurs des carbonates déterminés ici comme étant majoritairement la calcite et la dolomite (même si Mg est également un marqueur des phyllosilicates, notamment de la chlorite). Ces niveaux à pyrites ne présentent pas de corrélation visible avec le Mn. En ce qui concerne les traces (données en Annexes - *Tableau A-1*), ces niveaux sont particulièrement associés à un enrichissement en As et Mo et U, éléments présentant différents états rédox, qui peuvent potentiellement s'immobiliser sous leur forme réduite, ce qui leur vaut d'être utilisés comme marqueurs paléorédox.

Bien que nous ne disposons pas des analyses de carbone organique, lorsque l'on retranche les carbonates à la perte au feu, on observe que les niveaux de surface de la carotte (9 à 27cm) présentent les valeurs les plus élevées, ce qui pourrait témoigner d'un enrichissement en matière organique de ces étages. Cela serait également corroboré par les plus fortes concentrations en soufre, en phosphore et en éléments traces sur cette section de surface.

VI. 3. c) Spéciation du fer et du soufre dans les des sédiments du lac de Tignes

Pour mieux comprendre la diagenèse des sulfures dans notre colonne de sédiment, les échantillons des mêmes étages stratigraphiques que pour les analyses chimiques et minéralogique (*i.e.* prélevés à l'échelle centimétrique, Figure VI-13 et Figure VI-14) ont été analysés par spectroscopie XANES au seuil *K* du soufre au synchrotron SSRL (CA, Etats-Unis) sur la ligne 4-3 de manière à déterminer avec une haute résolution spatiale le degré d'oxydation et les phases porteuses du soufre le long de la carotte. Grâce à des affinements aux moindres carrés par combinaisons linéaires des spectres de référence pour reconstruire les spectres expérimentaux, il est possible de revenir aux proportions de chacune des phases pour représenter la spéciation du soufre. (Figure VI-15 et Tableau VI-3). Des tests de fits par combinaisons linéaires ont été effectués avec différentes espèces de références. Grâce à ces tests préliminaires et en couplant ceux-ci avec les observations MEB, les résultats de diffraction des rayons X et la géochimie élémentaire, un set de références de synthèse a été sélectionné

pour représenter la spéciation du soufre dans la carotte de sédiment du lac : il s'agit de FeS, FeS₂, S(0) et CaSO₄ (Figure VI-15).

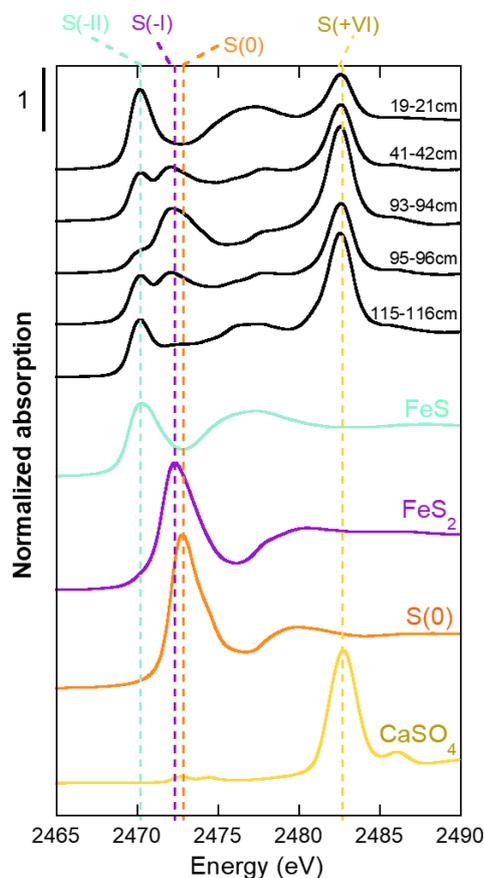


Figure VI-15. Spectres XANES au seuil K du soufre. Exemples de spectres obtenus pour les échantillons de la carotte et composés de référence (FeS, FeS₂, S(0) et CaSO₄) utilisés pour estimer les proportions des différentes espèces sulfurées grâce à des combinaisons linéaires de spectres de référence.

Ici, l'emploi de ce jeu simple de référence permet de quantifier en première approche les proportions des différentes espèces en fonction de la profondeur. Le spectre de FeS utilisé correspond à un échantillon de l'étude de Ikougou *et al.* (2018). Il s'agit de FeS nanocristallin contenant possiblement des traces de Fe(III), qui diffère fortement d'un spectre de mackinawite cristallisée. Une indétermination importante à ce niveau est que nous n'avons pas de spectre de greigite au seuil K du soufre, et que les spectres présents dans la littérature sont sujets à caution, car ce sulfure de fer est très instable et est très difficile à synthétiser à basse température. Ainsi, nous considérerons ici que le spectre de FeS utilisé pour les affinements représente un mélange de précurseur de type FeS/Fe₃S₄ nanocristallins. De même nous avons choisi d'utiliser CaSO₄ comme proxy des sulfates, sachant que, dans les échantillons, ce signal peut aussi bien représenter des sulfates adsorbés.

L'emploi de ce nombre limité de références présente des approximations car il ne considère pas la contribution des polysulfures, et de certaines formes organiques (thiol, sulfonates et sulfoxides). Les polysulfures, légèrement plus réduits que le soufre élémentaire (chaînes de soufre avec un atome chargé négativement en bout de chaîne), ont une signature spectrale très proche de celle du soufre élémentaire (Vairavamurth *et al.*, 1995). Ainsi, le spectre de la pyrite, qui contient le soufre dans un degré d'oxydation S(-I) est en partie superposé avec celui du soufre élémentaire et des polysulfures (Vairavamurth *et al.*, 1995). Par ailleurs, les composés de type thiol (*e.g.* cysteine, *i.e.* S(+I), Morgan *et al.*, 2012) présentent une bande d'absorption confondue sur une partie de celle de la pyrite et du S(0). Les espèces organiques du soufre telles que les sulfonates (S(+V), Vairavamurthy *et al.*, 1994), présentent un maximum d'absorption juste avant les sulfates (Vairavamurthy *et al.*, 1994; Takemoto *et al.*, 2016; Couture *et al.*, 2016; Skyllberg *et al.*, 2021), et les sulfoxides entre le soufre élémentaire et les (thio)sulfates (Vairavamurth *et al.*, 1995). Généralement, les sulfonates sont d'origine biologique, mais peuvent aussi être générés en milieux riches en matière organique par interactions des composés insaturés avec les sulfites et thiosulfates, ou par oxydation des thiols (Vairavamurthy *et al.*, 1994). Ces molécules sont observées plutôt à la surface des sédiments (*e.g.* 10 premiers centimètres) alors que les sulfures et polysulfures sont générés plus en profondeur (Vairavamurthy *et al.*, 1994; Vairavamurth *et al.*, 1995). Dans notre cas, des traces de ces molécules semblent être visibles par un pic de faible amplitude juste avant la bande d'absorption des sulfates, dans les couches de sédiments de surface en particulier, qui sont sans doute plus riches en matière organique.

Les résultats des fits par combinaisons linéaires présentés dans la Figure VI-16 montrent que la spéciation du soufre peut être en première approche décrite par un mélange de précurseurs à la pyrite au sens large FeS/Fe₃S₄ (généralement rassemblés sous le terme AVS) de pyrite FeS₂ et de sulfates. On observe que les quantités de FeS diminuent avec la profondeur (de 84% TIG19-19-21cm à 25% dans TIG19-112cm). Inversement, les quantités de FeS₂ sont à leur minimum (5±2%) dans l'échantillon TIG19_2_19-21cm et à leur maximum (52±3%) dans l'échantillon TIG19_2_112cm (Tableau VI-3). Les quantités de sulfates présentent une amplitude moins large, avec des contributions variables ne semblant pas dépendre de la profondeur (Tableau VI-3). Ces analyses confirment un enrichissement important en pyrite dans les échantillons 32-33cm, 41-42cm, 93cm, 108cm et 112cm, qui sont les plus concentrés en S total. Partout ailleurs, et notamment dans les échantillons moins riches en soufre, on observe une spéciation dominée par les AVS. Par ailleurs, la présence de traces de sulfates tout

au long de la carotte suggère que ces composés ne sont pas limitants pour les processus de sulfato-réduction dans ces conditions. Cela suggérerait que les composés limitant dans la production de sulfures de fer seraient plutôt le fer et/ou la matière organique.

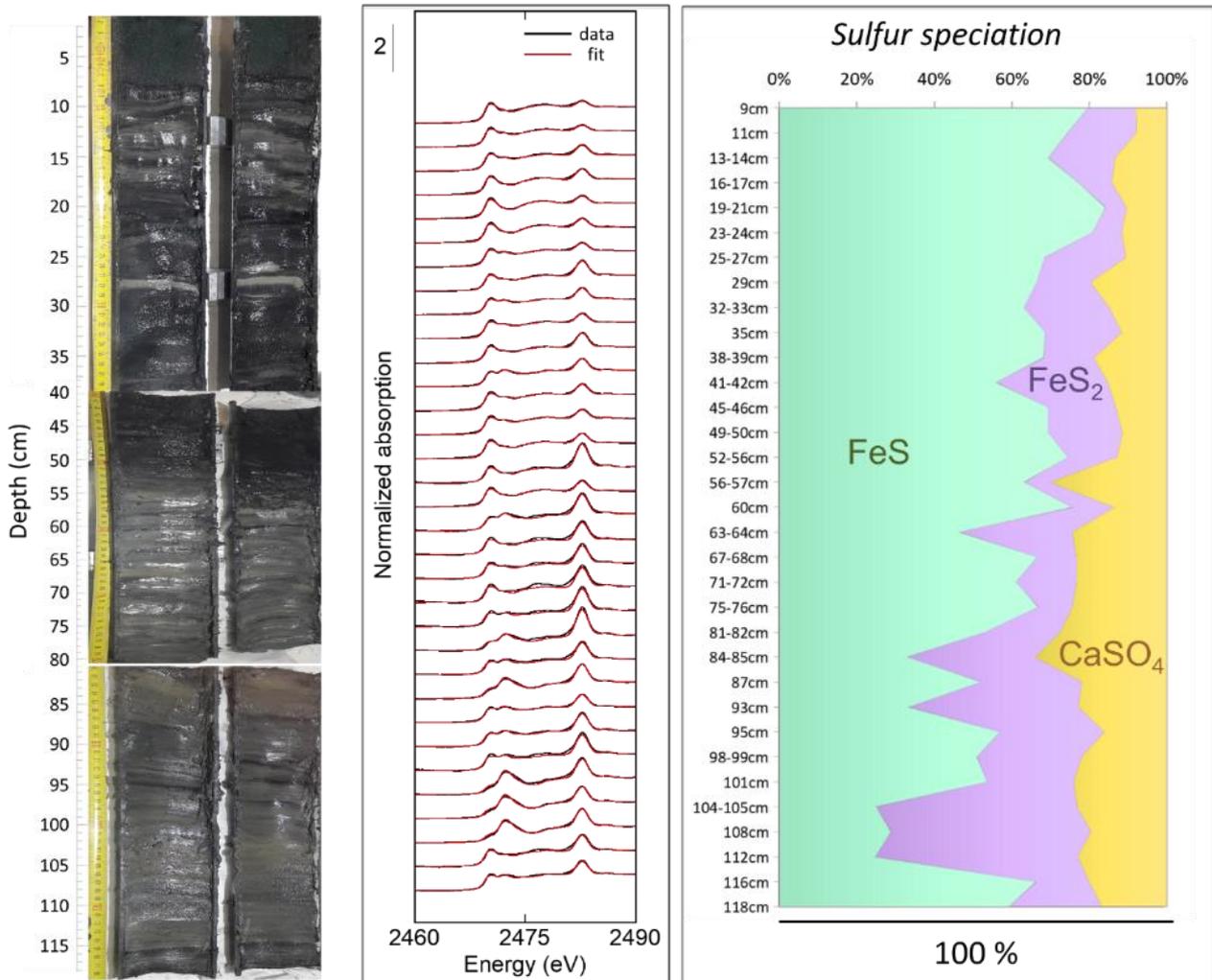


Figure VI-16. Résultats d'analyses par combinaisons linéaires sur les spectres XANES au seuil K du soufre sur les échantillons sélectionnés. A gauche, photographie de la carotte de sédiments sur toute sa longueur. Au milieu, le graphe présente les spectres d'absorption des échantillons mesurés (en noir) avec leurs affinements (en rouge). A droite, le graphique présente la distribution des différentes espèces de soufre (FeS, FeS₂ et CaSO₄) normalisées à 100%. Les valeurs des contributions de chaque composant sont reportées dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3. Proportions des différentes contributions de FeS, FeS₂ et CaSO₄ le long de la colonne de sédiments et leurs incertitudes à partir des données XANES au seuil du soufre.

Depth (cm)	FeS	FeS ₂	CaSO ₄	R-factor	Chi-square
9	80(3)	12(3)	8(1)	0.001	0.005
11	74(2)	18(2)	8(1)	0.001	0.003
13-14	69(2)	17(2)	13(1)	0.001	0.005
16-17	77(2)	9(3)	14(1)	0.001	0.004
19-21	84(2)	5(2)	10(1)	0.001	0.003
23-24	81(2)	8(2)	12(1)	0.001	0.003
25-27	68(2)	21(2)	11(1)	0.000	0.002
29	66(3)	14(3)	20(2)	0.001	0.005
32-33	63(2)	22(2)	15(1)	0.000	0.002
35	69(2)	20(2)	12(1)	0.001	0.003
38-39	68(3)	13(3)	19(2)	0.001	0.005
41-42	56(2)	29(2)	15(1)	0.000	0.002
45-46	69(2)	18(2)	13(1)	0.001	0.003
49-50	69(2)	19(2)	12(1)	0.001	0.003
52-56	75(2)	13(2)	13(1)	0.001	0.003
56-57	63(5)	7(5)	30(4)	0.003	0.017
60	76(2)	11(2)	13(1)	0.001	0.003
63-64	47(6)	29(5)	24(4)	0.003	0.020
67-68	67(6)	10(6)	23(4)	0.004	0.021
71-72	61(5)	16(5)	23(4)	0.004	0.019
75-78	67(8)	9(8)	24(5)	0.010	0.055
81-82	53(6)	19(5)	27(5)	0.005	0.026
84-85	33(8)	33(6)	34(6)	0.006	0.031
87	52(5)	26(4)	22(3)	0.003	0.015
93	33(4)	44(3)	23(3)	0.001	0.005
95	57(2)	27(2)	16(1)	0.000	0.002
98-99	51(4)	27(3)	22(3)	0.002	0.009
101	54(7)	22(6)	24(4)	0.006	0.033
104-105	25(6)	52(5)	23(3)	0.002	0.014
108	29(4)	52(3)	20(2)	0.001	0.004
112	25(5)	52(3)	23(3)	0.001	0.005
116	66(4)	14(4)	20(3)	0.002	0.013
118	59(3)	24(3)	17(2)	0.001	0.007

Des analyses XANES et EXAFS au seuil *K* du fer ont été effectuées sur les mêmes échantillons afin de comprendre la distribution du fer entre les différentes phases porteuses dans la colonne de sédiments. L'ensemble des échantillons a été analysé sur la ligne SAMBA au

synchrotron SOLEIL. Ici ne seront présentées que les données XANES. Pour mieux différencier visuellement la spéciation du fer dans ce système où les sulfures de fer sont généralement une part minoritaire du mélange, les données sont représentées selon la dérivée de l'absorption. Selon une démarche similaire à celle employée précédemment, des analyses par combinaisons linéaires de spectres de références ont été effectuées. Compte tenu du système minéralogique en présence, et suite à des tests avec une base de données importante de références au seuil du fer (*e.g.* Wang *et al.*, 2018), nous avons sélectionné des références de phyllosilicates contenant du fer, et des sulfures de fer pour les affinements. La question de la signature spectrale du fer incorporé dans les argiles au seuil K du fer est complexe. En effet, selon le type d'argile (TO/TOT), l'abondance du fer dans les feuillets, et son degré d'oxydation, il est possible d'obtenir une large gamme de signatures spectrales. Ici, puisqu'une importante fraction de chlorite est présente dans les échantillons, nous avons choisi une chlorite Fe-Mg provenant de Cauterets (Pyrénées, France ; Mathian *et al.* (2018)) comme référence (Figure VI-17). Ensuite, la présence de TOT de type micas et talcs prouvée par DRX est représentée par des talcs de synthèse : un talc pur Fe(II) et un talc pur Fe(III) (Zeyen *et al.*, 2019) afin de balayer toute la gamme Fe(II)/Fe(III) possible (Figure VI-17). Pour les sulfures, nous avons considéré comme références FeS_{nano} (Baya *et al.*, 2021) et une greigite nanocristalline synthétisée à température ambiante pour les AVS. Le spectre de pyrite utilisé est celui de Baya *et al.* (2021), correspondant à nos pyrites de synthèse micrométriques.

Dans la Figure VI-17, le graphe de gauche présente deux spectres d'échantillons (TIG19_2_56cm et TIG19_2_116cm) dans lesquels la part de sulfures est faible compte tenu de leur faible teneur en soufre par rapport au fer total. Ces spectres présentent 3 pics caractéristiques des argiles Fe(II) correspondant à 3 inflexions visibles sur le saut de seuil, et peuvent être reconstruits avec une bonne précision à l'aide des 3 composantes présentées. Le graphe de droite présente deux échantillons dans lesquels la présence de pyrite est avérée (TIG19_2_41cm et TIG19_2_108cm). Ainsi, on peut voir que la contribution de la pyrite est clairement visible par deux nouveaux pics, un dans le pré-seuil et un dans le seuil ; dans le cas des AVS, une troisième contribution additionnelle est visible sur le pic à 7121 eV, qui se superpose avec le premier pic des argiles-Fe(II). Les données présentées dans la Figure VI-17 attestent donc qu'il est possible de quantifier les sulfures dans le mélange par spectroscopie XANES avec une bonne précision au seuil K du Fe.

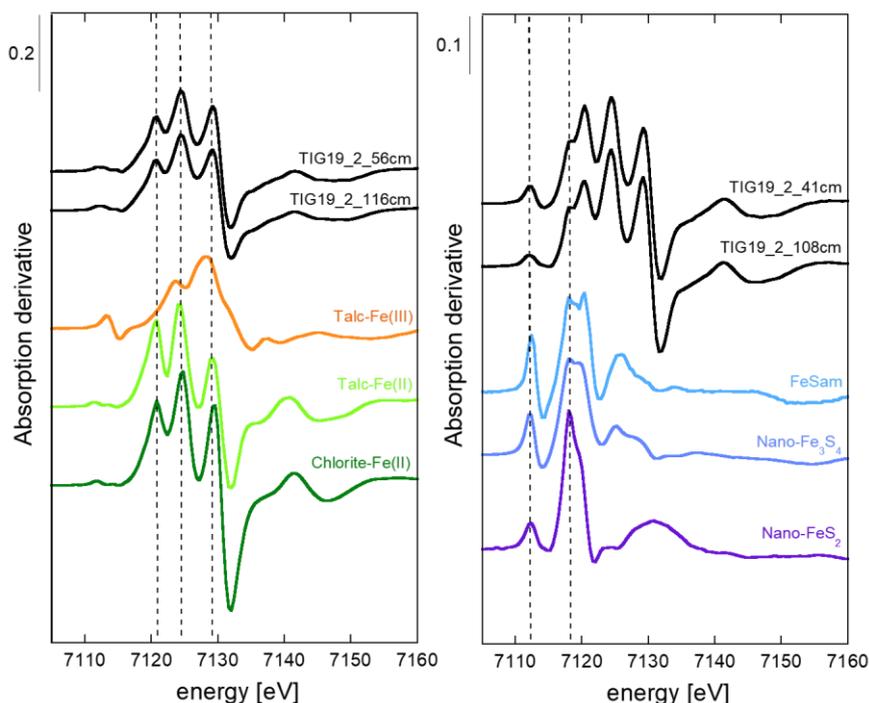


Figure VI-17. Composés de synthèse de référence ($Fe(III)$ -talc, $Fe(II)$ -talc, chlorite- $Fe(II)$, $FeSam$, Fe_3S_4 et FeS_2) utilisés en absorption des rayons X au seuil K du fer pour définir les contributions par combinaisons linéaires dans les échantillons des sédiments de la carotte du lac de Tignes analysés.

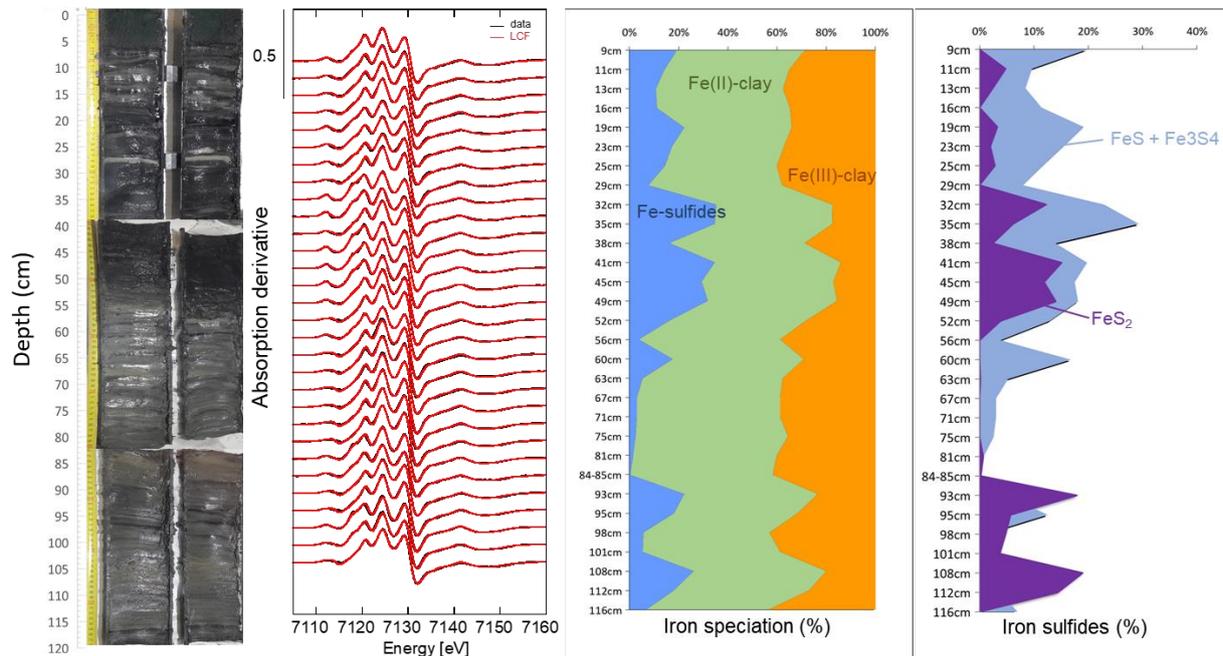


Figure VI-18. Ensemble des résultats d'analyses EXAFS au seuil K du fer sur les échantillons sélectionnés. A gauche, photographie de la carotte de sédiments sur toute sa longueur. A milieu, le graphe représente les spectres d'absorption des échantillons mesurés (en noir) avec les fits de combinaisons linéaires juxtaposés (en rouge). A droite, distribution des différentes spéciations du fer dans chaque échantillon et distribution des sulfures le long de la colonne. Les valeurs des contributions de chaque composant le long de la carotte sont reportées dans le Tableau VI-4.

La Figure VI-18 présente un bilan des contributions des espèces de références dans la spéciation du fer dans nos échantillons le long de la carotte de sédiments. On retrouve bien des contributions de pyrite importantes, souvent associées à une mineure fraction d'AVS dans les échantillons 32-33cm, 41-42cm, 93cm, 108cm et 112cm. On observe que les échantillons les plus riches en sulfures de fer sont aussi ceux qui présentent les plus petites contributions en argiles-Fe(III). Cela témoignerait, si les apports détritiques étaient constants en termes d'argiles Fe(II)/Fe(III), d'une possible réduction des argiles-Fe(III) dans la colonne de sédiments lors de la diagenèse. Cette réduction pourrait alors être attribuée aux sulfures produits par les microorganismes sulfato-réducteurs.

On peut diviser la colonne de sédiments en quatre groupes d'échantillons :

- 0 – 29 cm : une zone riche en AVS (8 ± 6 à $19\pm 4\%$) avec une faible quantité de FeS_2 (0 à $5\pm 2\%$)
- 29 – 56 cm : zone riche en AVS ($13\pm 4\%$ à $29\pm 5\%$) et en FeS_2 ($0\pm 2\%$ à $15\pm 1\%$). Cette zone est particulièrement sombre comme l'attestent les photos de la carotte
- 56 – 81 cm : zone dépourvue de FeS_2 (moins de $1\pm 3\%$) et contenant des quantités faiblement significatives d'AVS $1\pm 6\%$ à $5\pm 7\%$, à l'exception de TIG19_2_60cm.
- 81 – 116 cm : zone relativement riche en pyrite par rapport aux AVS ($0\pm 6\%$ à $12\pm 6\%$) présentant des niveaux particuliers d'enrichissement en FeS_2 (93, 108 et 112 cm)

Tableau VI-4. Proportions des différentes contributions de FeS, Fe₃S₄, FeS₂, chlorite-Fe(II), Fe(II)-talc et Fe(III)-talc le long de la colonne de sédiments et leurs incertitudes à partir des données XANES au seuil du fer.

Depth (cm)	FeS	Fe ₃ S ₄	FeS ₂	Chlorite	Fe(II)-talc	Fe(III)-talc	R-factor	Chi-square
9	0(3)	19(4)	0(2)	21(1)	31(1)	29(1)	0.003	0.002
11	0(4)	10(5)	5(2)	27(2)	23(2)	35(1)	0.005	0.003
13-14	0(4)	8(5)	2(2)	29(2)	22(2)	38(1)	0.005	0.003
16-17	0(3)	11(5)	0(2)	25(2)	29(2)	35(1)	0.005	0.003
19-21	2(3)	17(4)	3(2)	25(1)	19(2)	34(1)	0.004	0.002
23-24	0(3)	15(5)	2(2)	26(1)	20(2)	37(1)	0.005	0.003
25-27	0(4)	12(6)	3(2)	30(2)	16(2)	40(1)	0.006	0.003
29	0(4)	8(6)	0(3)	33(2)	21(2)	38(1)	0.006	0.004
32-33	0(3)	23(4)	12(2)	19(1)	28(1)	18(1)	0.003	0.001
35	0(4)	29(5)	6(2)	16(2)	32(2)	17(1)	0.007	0.003
38-39	0(3)	14(4)	2(2)	26(1)	29(2)	29(1)	0.003	0.002
41-42	2(3)	17(4)	15(1)	22(1)	29(1)	14(1)	0.003	0.001
45-46	8(2)	10(3)	12(1)	29(1)	25(1)	17(0)	0.003	0.001
49-50	0(3)	18(4)	14(2)	25(1)	27(2)	16(1)	0.004	0.002
52-56	0(3)	13(4)	4(2)	31(1)	24(2)	28(1)	0.003	0.002
56-57	0(3)	4(5)	0(2)	33(1)	24(2)	39(1)	0.003	0.002
60	0(3)	18(4)	0(2)	29(1)	24(2)	29(1)	0.003	0.001
63	0(5)	5(7)	0(3)	28(2)	29(3)	38(1)	0.008	0.005
67-68	0(4)	3(6)	0(2)	29(2)	29(2)	39(1)	0.006	0.004
71-72	0(4)	3(5)	0(2)	29(2)	29(2)	39(1)	0.004	0.003
75-76	0(4)	3(6)	0(2)	31(2)	31(2)	35(1)	0.006	0.004
81-82	0(4)	1(6)	1(3)	30(2)	29(2)	40(1)	0.006	0.004
84-85	0(4)	0(6)	0(3)	30(2)	28(2)	42(1)	0.006	0.004
93	0(3)	5(5)	18(2)	29(1)	25(2)	23(1)	0.005	0.003
95	0(4)	12(6)	6(3)	25(2)	25(2)	32(1)	0.008	0.004
98-99	0(3)	1(5)	5(2)	36(1)	15(2)	43(1)	0.004	0.002
101	0(4)	2(6)	4(2)	37(2)	18(2)	39(1)	0.005	0.003
108	0(5)	7(7)	19(3)	34(2)	20(3)	20(1)	0.009	0.005
112	0(5)	4(7)	14(3)	34(2)	21(3)	27(1)	0.008	0.005
116	0(3)	7(5)	0(2)	31(2)	18(2)	43(1)	0.005	0.003

Dans le futur, il est prévu de renforcer l'analyse présentée ici pour mieux faire apparaître les processus à l'œuvre. En particulier, il est nécessaire de normaliser les données de spéciation aux concentrations afin de procéder à un bilan de masse pour vérifier que nos estimations spectroscopiques sont suffisamment robustes pour bien quantifier AVS et pyrite dans nos échantillons de sédiments.

VI. 3. d) Observations des échantillons de sédiments du lac de Tignes au MEB-EDXS

Cinq échantillons ont été sélectionnés pour des observations au microscope électronique à balayage associé à la microanalyse EDXS : TIG19_2_35cm, TIG19_2_41cm, TIG19_2_56-57cm, TIG19_2_95cm et TIG19_2_116cm. Ces analyses permettent d'observer la morphologie et la composition chimique des phases minérales. Pour les échantillons TIG_2_35cm, TIG19_2_41cm, et TIG19_2_95cm, on s'attend à la présence relativement importante de pyrite, visible en contributions significatives aux seuils *K* du soufre et du fer, ainsi que d'AVS. Dans les échantillons TIG19_2_56-57cm et TIG19_2_116cm, les concentrations en soufre total sont faibles (<0.23% wt), les AVS majoritaires en spéciation du soufre, et faiblement détectables au seuil *K* du fer.

- Échantillon TIG19_2_35cm :

La Figure VI-19 présente différents types de sulfures de fer observés en électrons rétrodiffusés. On relève une pyrite framboïdale, un amas de sulfures de fer à particules bien délimitées, et une particule plutôt de type coating pour laquelle le rapport Fe/S dans le spectre EDS semble plus élevé. Cela suggère, avec l'argument morphologique, qu'il s'agit d'une phase contenant du FeS/Fe₃S₄ plutôt que FeS₂. Les Figure VI-20, Figure VI-21 et Figure VI-22 présentent des cartographies EDXS. Sur ces cartes, on observe des phases de sulfures de fer ne présentant pas les morphologies typiques de la pyrite (cube, octaèdres, dodécaèdres, sphérulite et framboïdes (Wang and Morse, 1996), qui sont interprétées comme étant des AVS. La cartographie EDX présentée Figure VI-22 présente un agglomérat complexe (120x60 microns) qui semble contenir des phyllosilicates (Al), des oxyhydroxides de fer (Fe, O), et quelques framboïdes de pyrites (S).

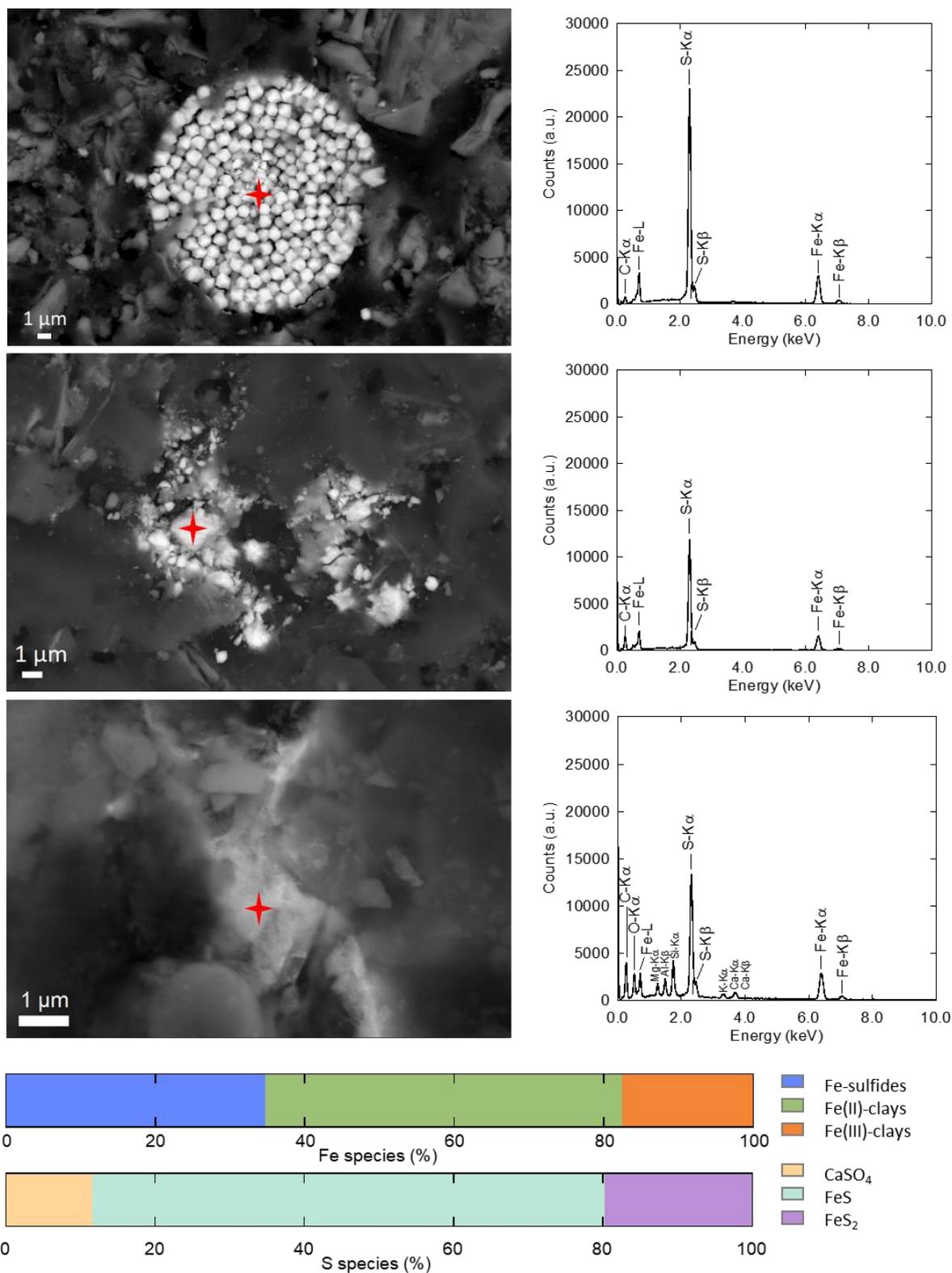


Figure VI-19. Planche analytique de l'échantillon TIG19_2_35cm. Trois images MEB de sulfures de fer sont représentées à gauche. La première est une pyrite framboïdale et les deux du bas correspondent à des phases FeS identifiées en EDXS (à droite). Les spectres d'émission de rayons X correspondent aux points en rouge sur les images MEB correspondantes. En bas, deux histogrammes représentent les résultats d'analyse d'absorption des rayons X au seuil du Fer et du Soufre respectivement de haut en bas dans l'échantillon concerné.

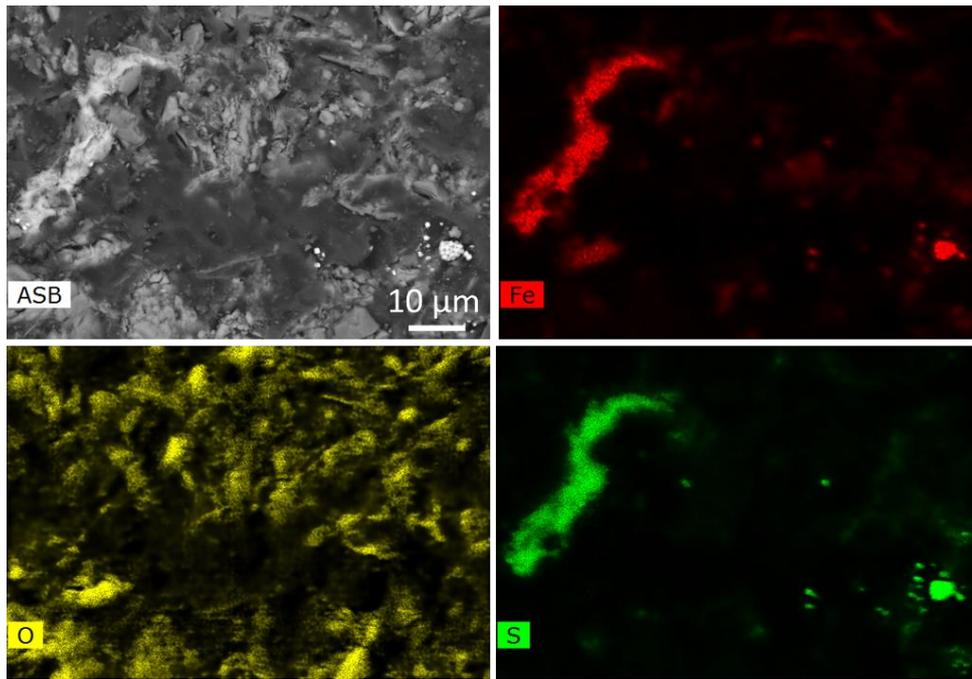


Figure VI-20. Cartographie réalisée sur une zone de l'échantillon contenant un revêtement de composition FeS dans l'échantillon TIG19_2_35cm.

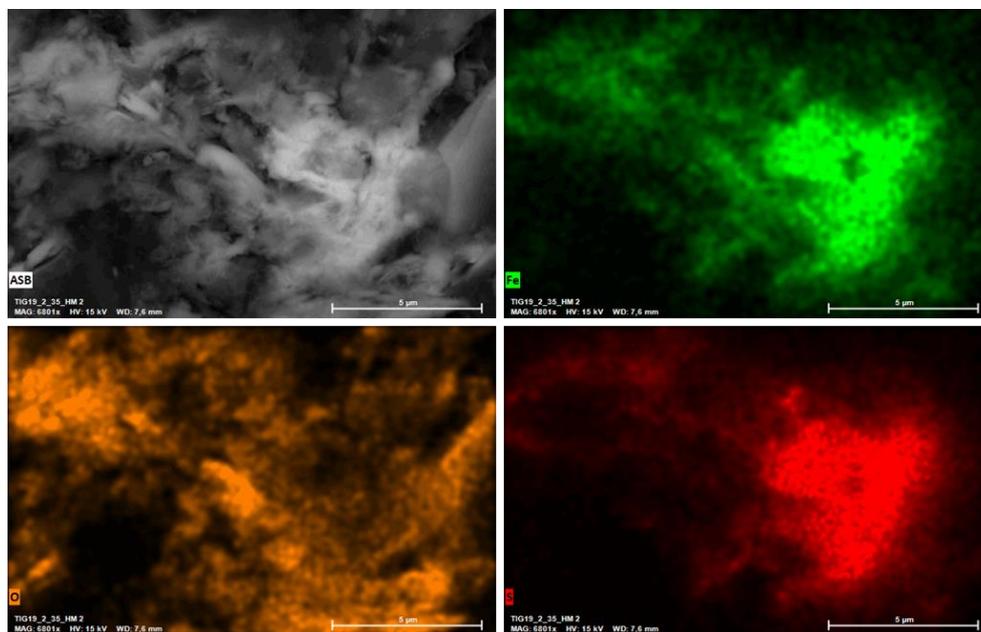


Figure VI-21. Cartographie MEB du revêtement de composition Fe-S identifié dans l'échantillon TIG19_2_35cm

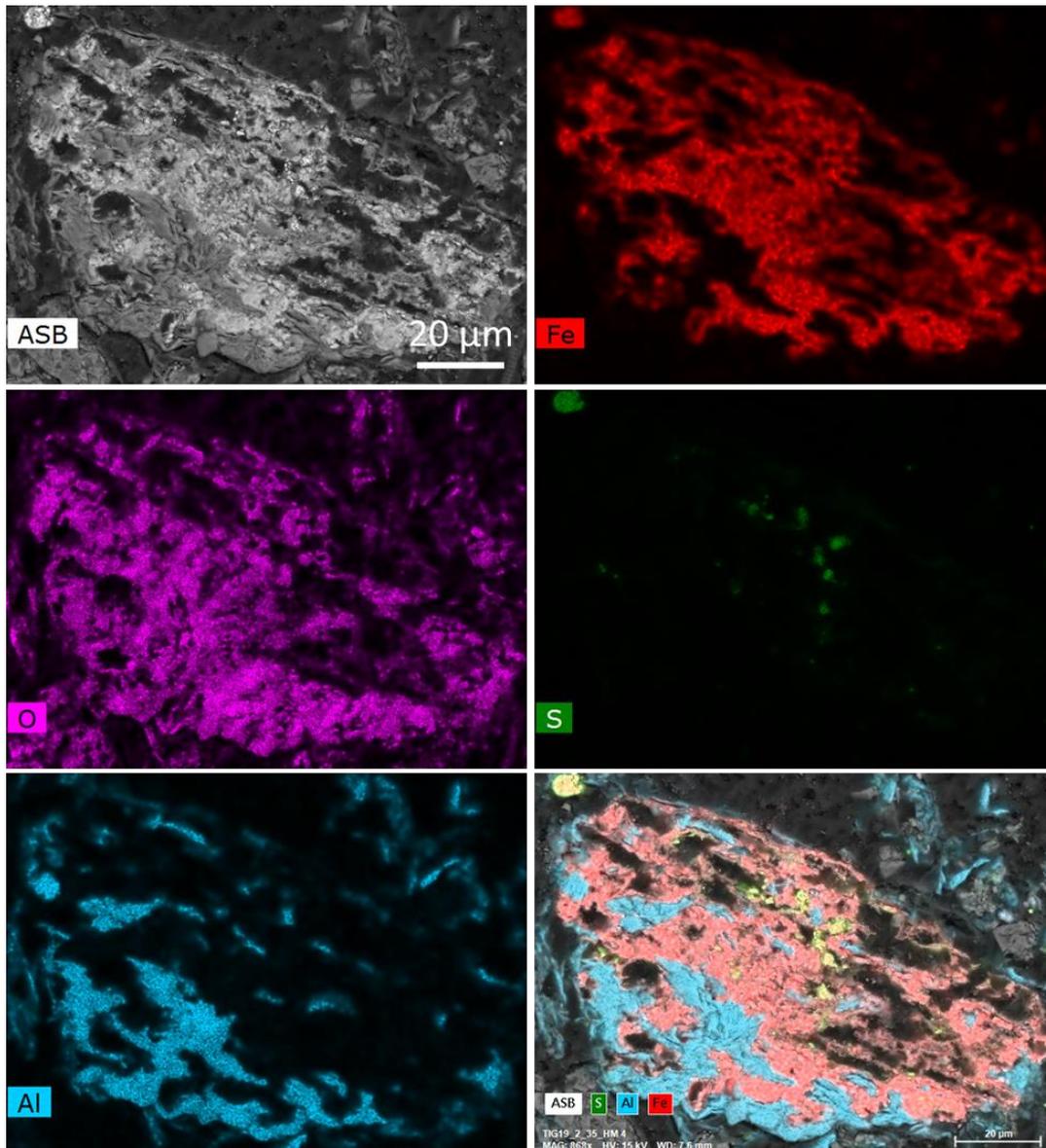


Figure VI-22. Cartographie MEB d'un oxyde de fer avec des inclusions de pyrite observé dans l'échantillon TIG19_2_35cm.

- Echantillon TIG19_2_41_42cm :

La Figure VI-23 présente 4 images avec des microanalyses associées. Les deux premières images présentent les structures que nous interprétons comme étant des AVS, présentant des spectres EDXS avec des ratio Fe/S plus élevés (analyses 1 et 2) que ceux des pyrites des framboïdes (analyses 3 à 8) ; la troisième image présente un amas (100x40 microns) de framboïdes entremêlés dans lesquels les unités de pyrites ont des tailles différentes. La dispersion de certaines particules de pyrite au sein des framboïdes peut être dues au polissage. La dernière image présente des framboïdes individualisés avec tailles de particules différentes,

dans une matrice présentant des grains de phyllosilicates contenant du Fe (analyse 13), de calcite (analyses 12 et 14) et de quartz (analyse 15). Dans cet échantillon riche en pyrite (XRD, Fe ans S *K*-edge), nous avons observés d'autres amas de framboïdes (Figure VI-24). Les microanalyses (ratios Fe/S) attestent qu'il s'agit de pyrite, et une particule de dolomite est documentée (analyse 12). Dans cet échantillon, les amas de framboïdes semblent combler des pores de grande taille dans le sédiment.

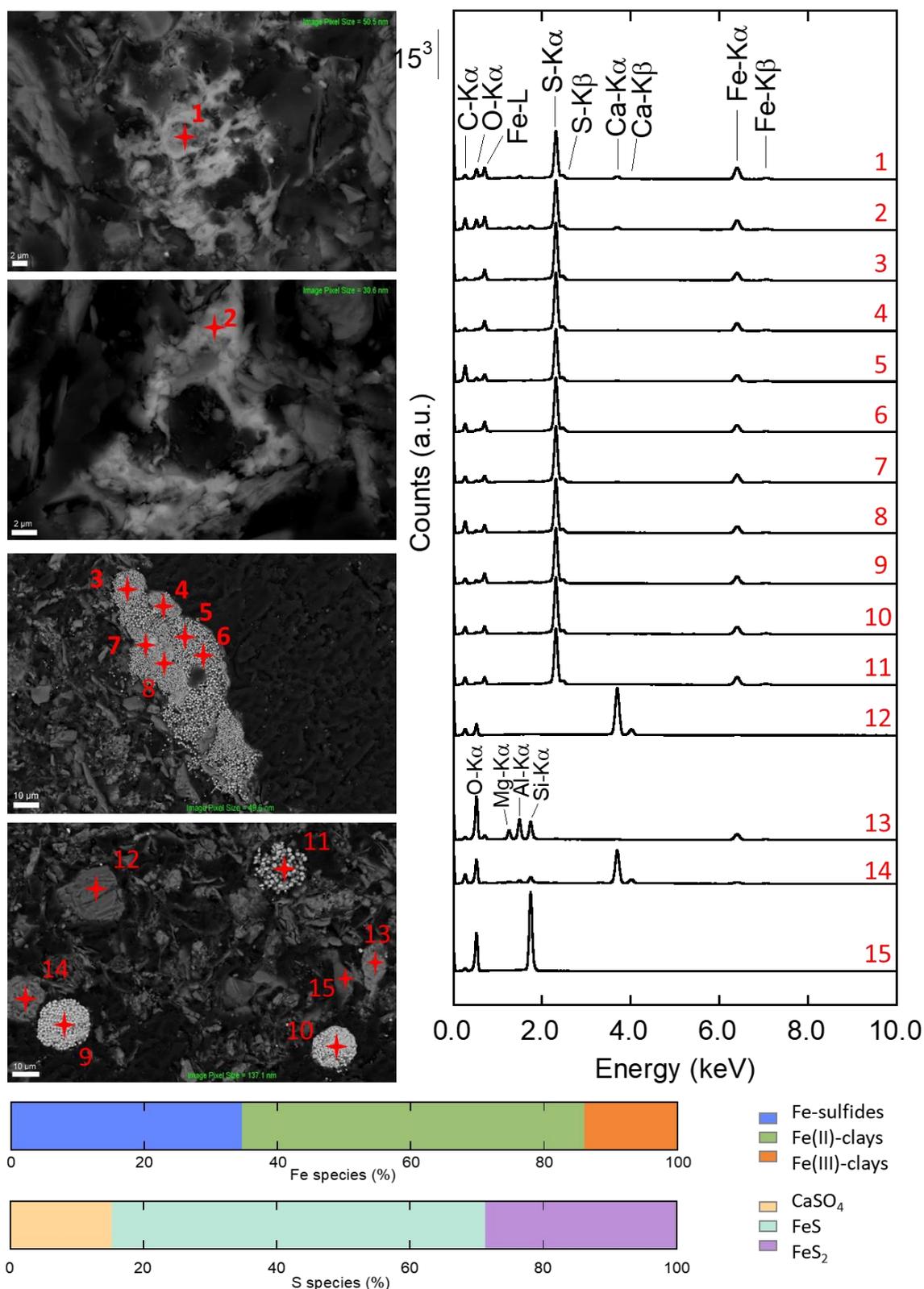


Figure VI-23. Planche analytique de l'échantillon TIG19_2_41-42cm. Les deux images du haut représentent des phases FeS et les deux du bas montrent des zones plus globales où l'on peut observer un amas de pyrites et des pyrites framboïdales disséminées. Les spectres d'émission de fluorescence X correspondent aux points numérotés en rouge sur les images MEB correspondantes. En bas, deux histogrammes représentent les résultats d'analyse d'absorption des rayons X au seuil du Fer et du Soufre respectivement de haut en bas dans l'échantillon concerné.

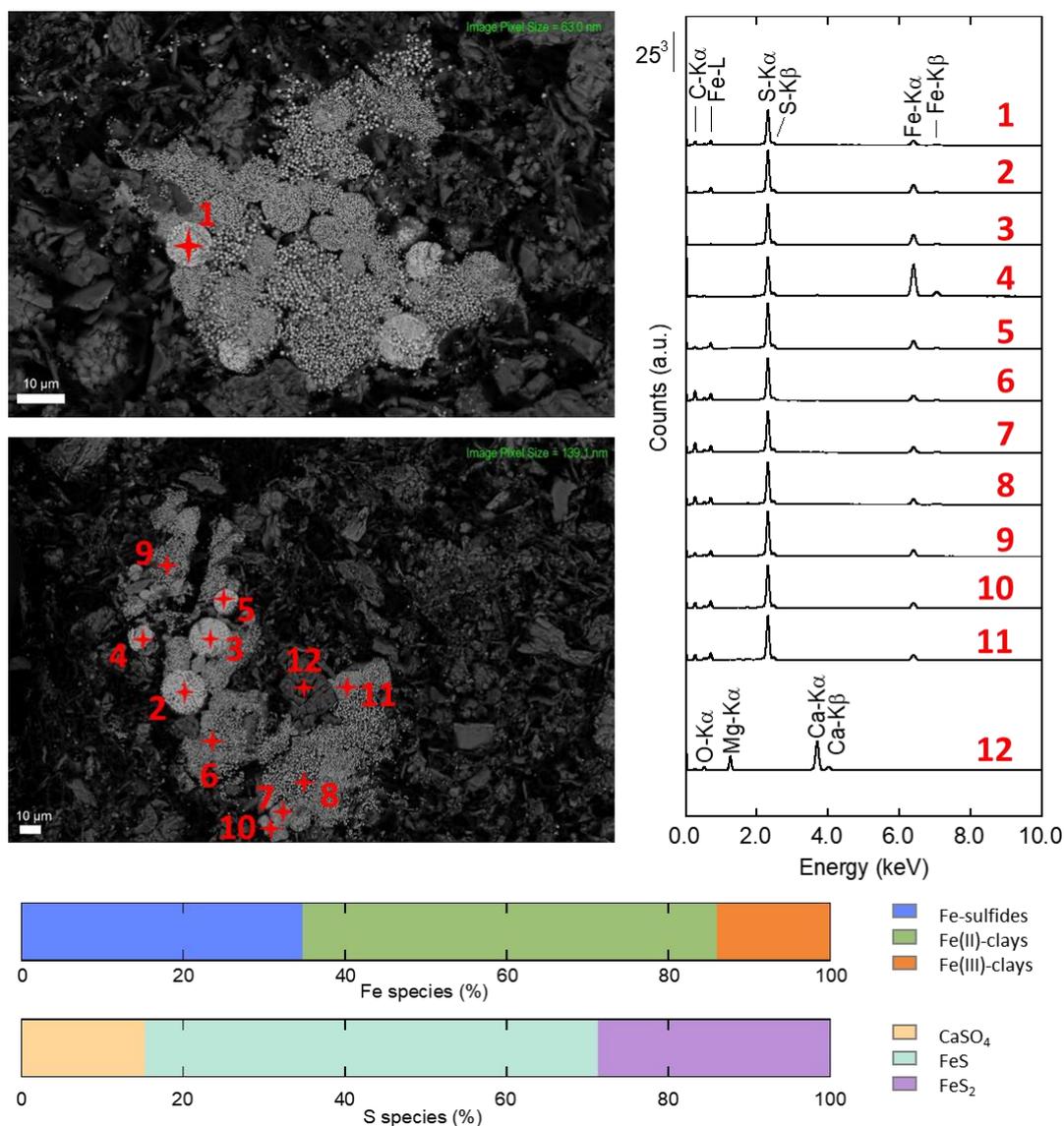


Figure VI-24. Planche analytique de l'échantillon TIG19_2_41-42cm (suite). Quatre images MEB sont représentées. Les deux du haut correspondent à des phases FeS et les deux du bas représentent des pyrites framboïdales identifiées en Fluorescence X (à droite). Les spectres d'émission de fluorescence X correspondent aux points numérotés en rouge sur les images MEB correspondantes. En bas, deux histogrammes représentent les résultats d'analyse d'absorption des rayons X au seuil du Fer et du Soufre respectivement de haut en bas dans l'échantillon concerné.

- Echantillon TIG19_2_95cm :

Cet échantillon est relativement riche en pyrite, et, comme dans les deux précédents échantillons, nous avons observé des amas de framboïdes (Figure VI-25) ainsi qu'une structure que nous interprétons comme des dépôts de type AVS (Figure VI-25 et Figure VI-26). Comme

précédemment, les ratios Fe/S sont supérieurs pour les AVS (analyses 1 à 5) que pour les grains des framboïdes de pyrite (analyses 6 à 11).

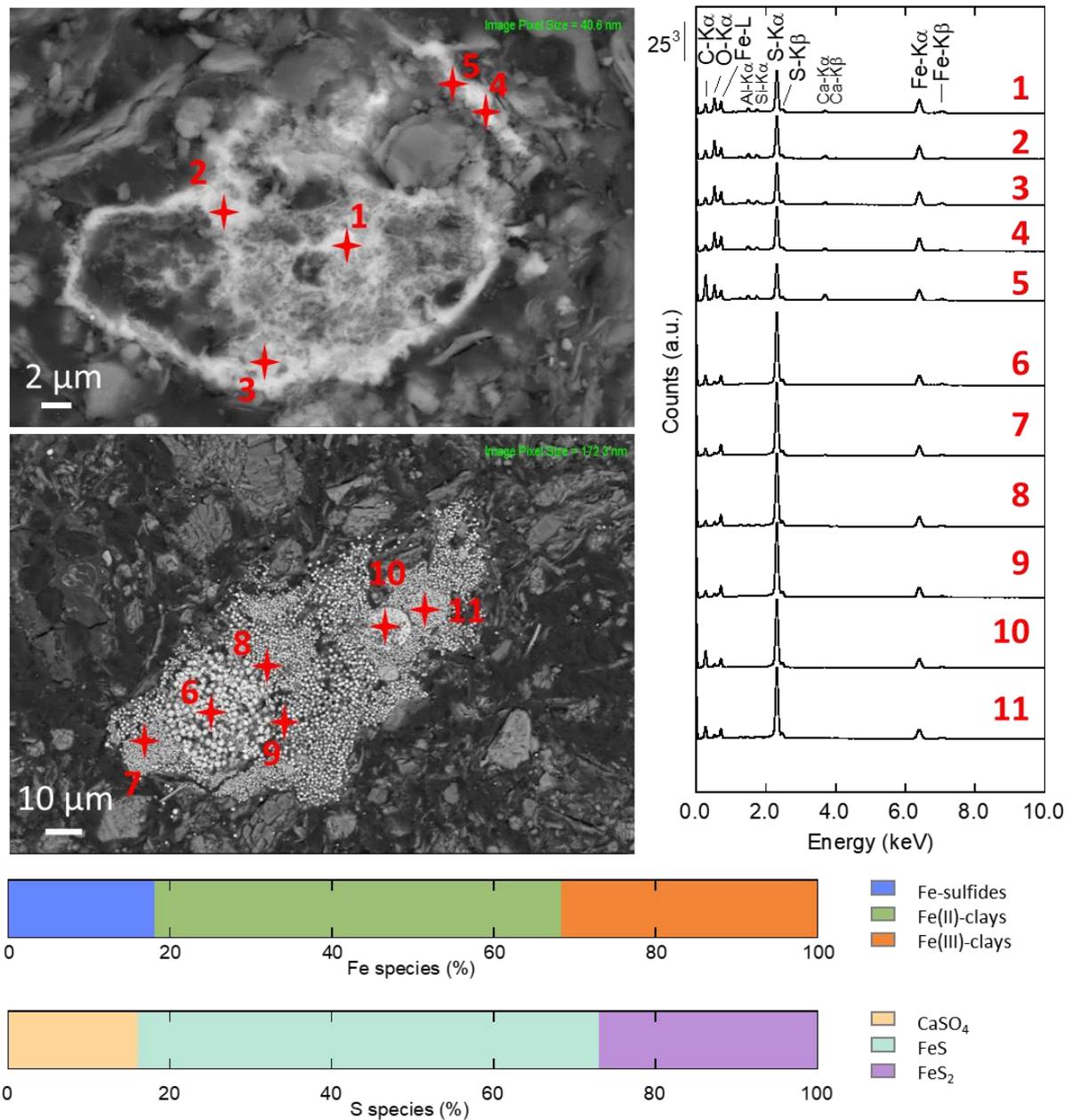


Figure VI-25. Planche analytique de l'échantillon TIG19_2_95cm. Deux images MEB sont représentées avec en haut une phase FeS et en bas un amas de pyrites framboïdales identifiées en Fluorescence X (à droite). Les spectres d'émission de fluorescence X correspondent aux points numérotés en rouge sur les images MEB correspondantes. En bas, deux histogrammes représentent les résultats d'analyse d'absorption des rayons X au seuil du Fer et du Soufre respectivement de haut en bas dans l'échantillon concerné

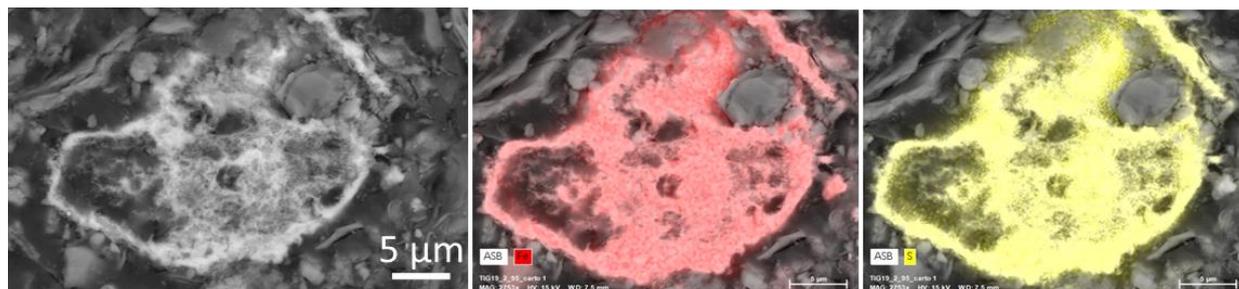


Figure VI-26. Cartographie MEB-EDXS de la phase FeS identifiée dans l'échantillon TIG19_2_95cm.

- Echantillon TIG19_2_56-57cm :

Contrairement aux échantillons précédents, cet échantillon est pauvre en soufre (0.14%wt), et la pyrite n'est pas significativement détectée par spectroscopie d'absorption des rayons X. Sur la Figure VI-27, différents types de minéraux sont identifiés qualitativement sur la base de leur spectre EDX : un phyllosilicate de type mica (analyse 1), un oxyde de titane (analyse 2), un phosphate de calcium (analyse 3), un carbonate de calcium (calcite, analyse 4) et un carbonate de calcium et magnésium (dolomite, analyse 12). Des traces de pyrite sont identifiées localement (analyse 7), et quelques structures présentant des signatures d'AVS (analyses 5, 6, et 8 à 11). Sur la dernière image, les AVS semblent être présents en revêtements de parois de structures préexistantes, qui pourraient servir de matrice pour leur précipitation ou pour la maturation d'amas de framboïdes de pyrite. De même, l'image 2, dont la cartographie EDXS est présentée Figure VI-28, présente une structure recouverte de minéraux de type AVS, qui ressemble fortement aux restes de la couverture au-dessus d'un amas minéral ou organique. Enfin, la Figure VI-29 présente la cartographie d'une particule d'oxyde de fer qui contient un cœur de sulfure de fer. On peut faire l'hypothèse qu'il s'agit d'une pyrite altérée (Mahoney *et al.*, 2019). Vu sa taille importante par rapport aux pyrites framboïdales authigènes observées dans les sédiments, on peut faire l'hypothèse que cette particule est géogène et a été oxydée lors de son transport.

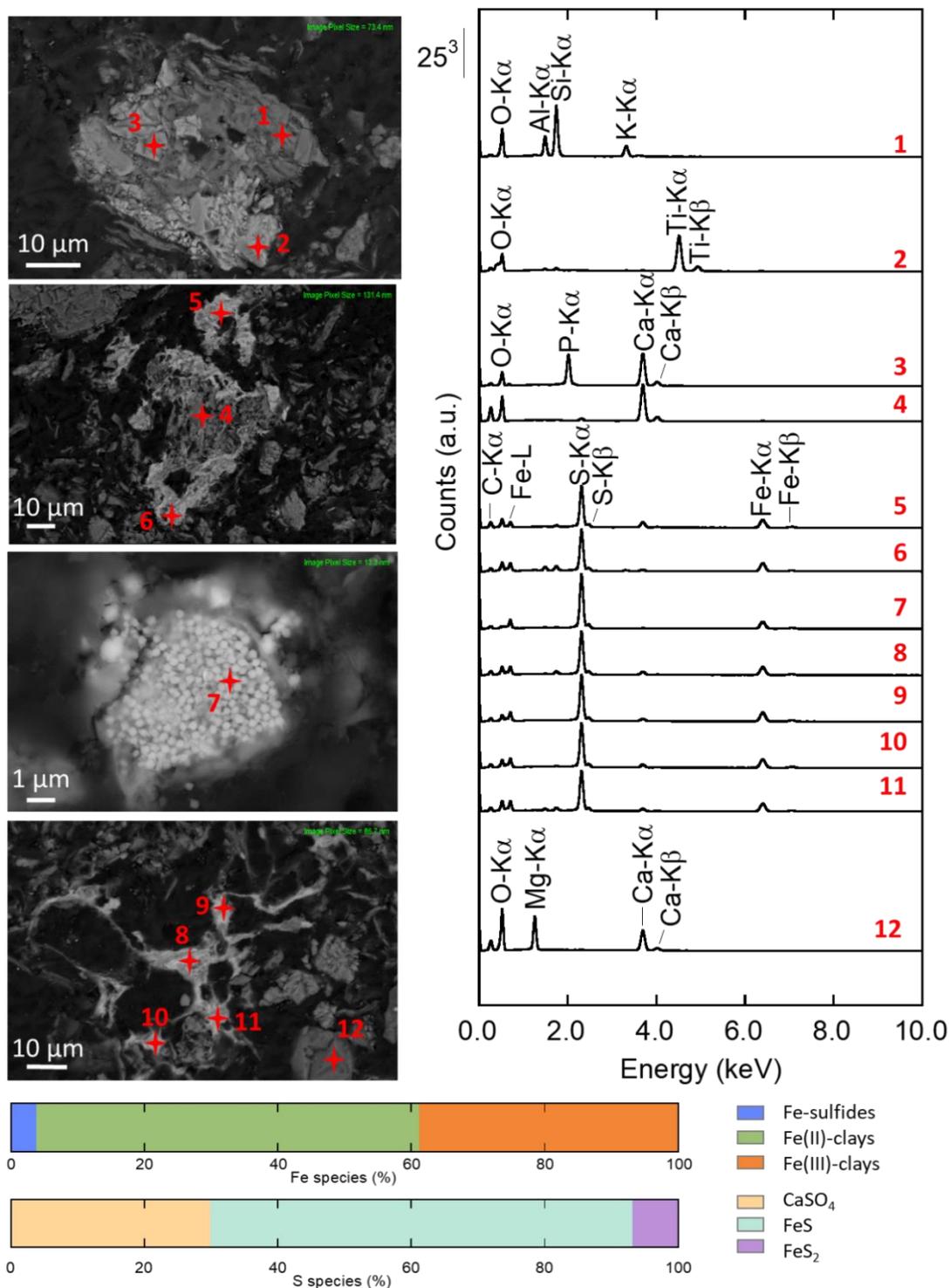


Figure VI-27 Planche analytique de l'échantillon TIG19_2_56-57cm. Quatre images MEB sont représentées à gauche. De haut en bas, on observe différents types de minéraux identifiées dans cet échantillon : les spectres d'émission de fluorescence X correspondent aux points numérotés en rouge sur les images MEB correspondantes et indiquent la présence de (1) muscovite, (2) rutile (3) apatite (4) calcite, (5-11) sulfures de fer, (12) dolomite. En bas, deux histogrammes représentent les résultats d'analyse d'absorption des rayons X au seuil du Fer et du Soufre respectivement de haut en bas dans l'ensemble de l'échantillon.

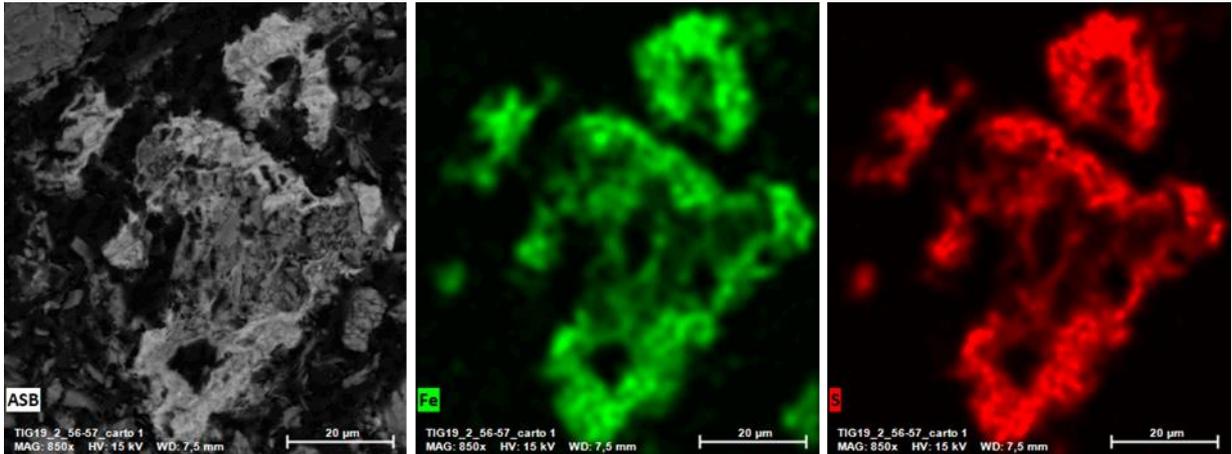


Figure VI-28. Cartographie MEB du revêtement de composition Fe-S identifié dans l'échantillon TIG19_2_56-57cm (Figure VI-27).

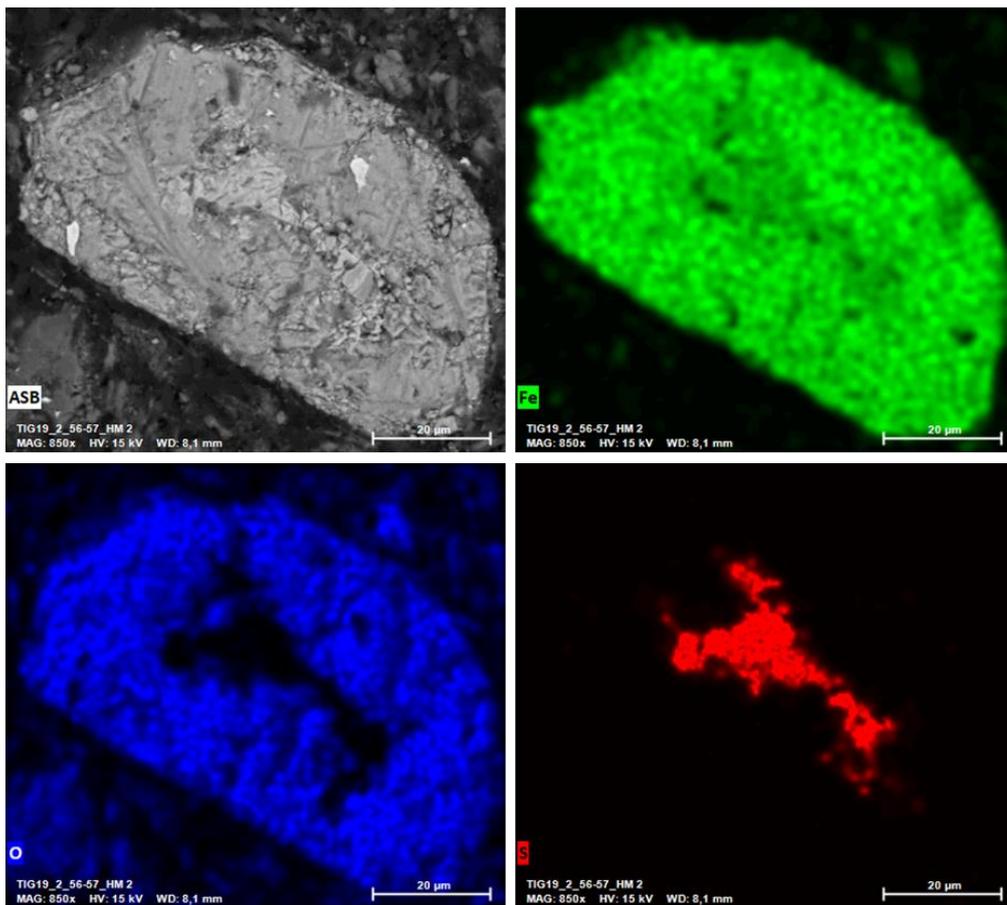


Figure VI-29. Cartographie MEB d'une particule d'oxyde de fer contenant un cœur de composition Fe-S dans l'échantillon TIG19_2_56-57cm.

- Echantillon TIG19_2_116cm :

De même que l'échantillon précédent, TIG19_2_116cm est pauvre en soufre, riche en fer, et présente relativement peu de pyrite. De rares framboïdes sont observés (Figure VI-30, image 2, analyse 3), et un sulfure de fer contenu dans une matrice d'oxyde, matérialisant possiblement une pyrite oxydée (Figure VI-30, image 1, analyse 1 et 2, et Figure VI-31).

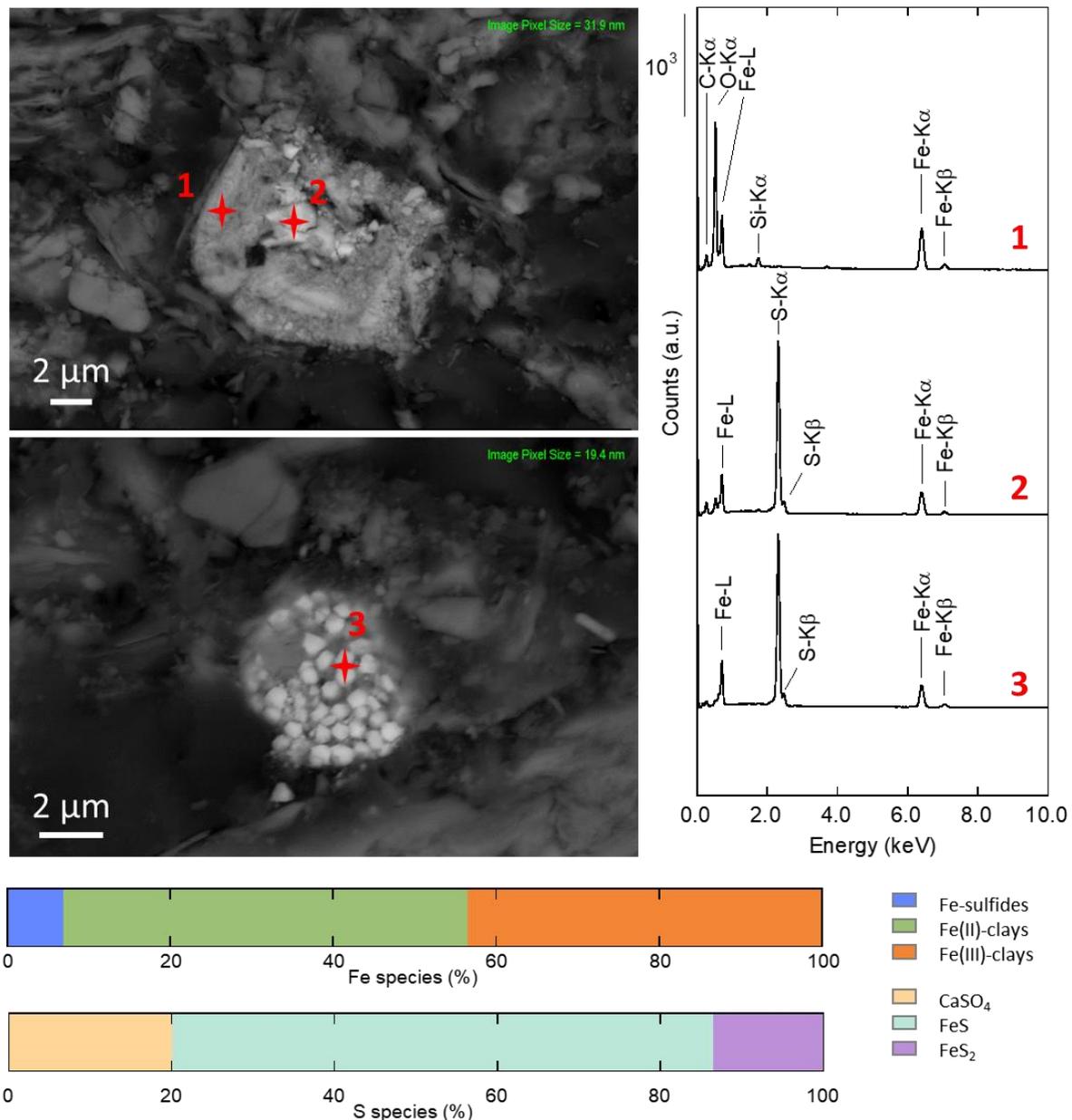


Figure VI-30. Planche analytique de l'échantillon TIG19_2_116cm. Deux images MEB sont représentées. En haut, on observe un grain d'oxyde de fer dont le cœur a une composition de type FeS₂. En bas, l'image correspond à une pyrite framboïdale identifiée en Fluorescence X. Les spectres d'émission de fluorescence X correspondent aux points numérotés en rouge sur les images MEB correspondantes. En bas, deux histogrammes représentent les résultats d'analyse d'absorption des rayons X au seuil du Fer et du Soufre respectivement de haut en bas dans l'ensemble de l'échantillon.

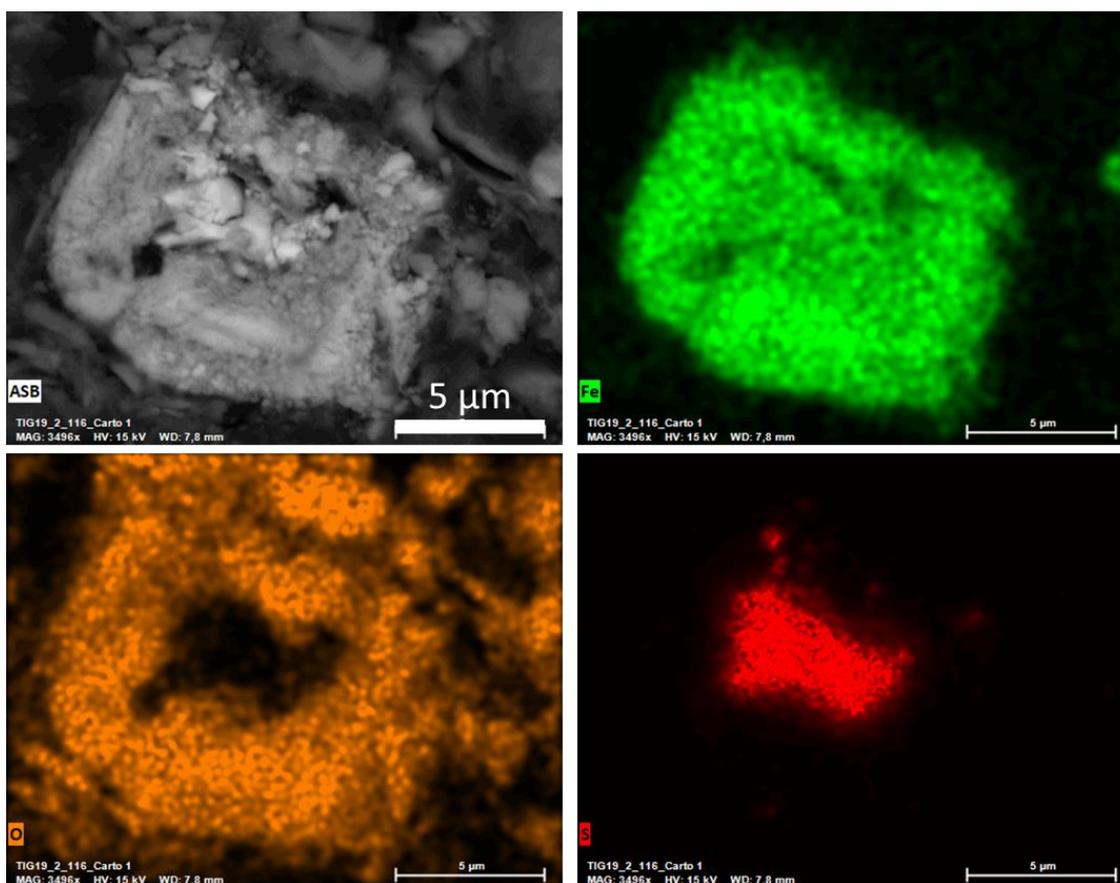


Figure VI-31. Cartographie MEB de la particule d'oxyde de fer contenant un cœur de composition Fe-S de l'échantillon TIG19_2_116cm (présentée sur la planche Figure VI-30).

A ce stade de l'étude, les observations ont permis d'identifier des phases minérales majoritaires (dolomite, calcite, quartz, phyllosilicates riches en Fe) et bon nombre de sulfures de fer. Parmi ces sulfures de fer, d'importants amas de pyrites framboïdales, des pyrites framboïdales isolées, et des minéraux de type FeS aux contours mal définis ont été observés (Figure VI-19, Figure VI-20, Figure VI-21, Figure VI-23, Figure VI-24, Figure VI-26 et Figure VI-28). La morphologie de ces phases Fe-S semble témoigner d'un remplissage de zones contenant des débris organiques, avec les revêtements de FeS aux contours indistincts (Figure VI-19, Figure VI-20, Figure VI-21, Figure VI-24, Figure VI-26 et Figure VI-28) et aux grands amas de framboïdes qui s'étendent sur des surfaces relativement larges (Figure VI-23, Figure VI-24, Figure VI-25).

VI. 4. Discussion

VI. 4. a) Les processus de pyritisation en milieux naturels

Dans la carotte de sédiments TIG19_2, on observe une transformation progressive des précurseurs de la pyrite (AVS) en FeS_2 en fonction de la profondeur (Figure VI-16, Figure VI-18, Tableau VI-3, Tableau VI-4). Les phases minérales de type Fe-S/AVS identifiées dans les échantillons par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K du soufre et du fer et au MEB pourraient ainsi s'avérer être des précurseurs de la formation de la pyrite, confirmant l'intérêt de ce site d'étude pour mieux comprendre les processus de la diagenèse des sulfures de fer en contexte continental. Pour comprendre les phénomènes s'opérant dans le lac de Tignes, nous avons recherché dans la littérature d'autres sites présentant des conditions similaires.

- Dans le Sud-Ouest de la Chine, les lacs de Hongfeng, Caohai et Dianchi ont été étudiés par Jingfu *et al.* (2016). L'étude de la spéciation du soufre dans les sédiments de surface (<10 cm) de ces lacs a montré que 60 à 90% des composés soufrés étaient sous forme de sulfates et de FeS, soit des valeurs relativement proches de celles du Lac de Tignes (Tableau VI-3). En profondeur, les concentrations en FeS_2 , en thiols et en thiosulfates augmentent au détriment du FeS et des sulfates. La présence de ces espèces intermédiaires du soufre est interprétée comme une réoxydation des AVS et sulfures en profondeur. Pour former les sulfures de fer, le SO_4^{2-} subirait une réduction microbienne générant les sulfures dissous, ce qui aurait permis la rétention de Fe^{2+} dans les eaux interstitielles par précipitation des sulfures de fer (Raiswell and Canfield, 2012). Dans notre cas, une augmentation des concentrations FeS_2 au détriment des AVS avec la profondeur a également été observée.

- Le Jellyfish lake est un lac marin méromictique situé sur une île du Pacifique, avec une productivité organique élevée, et dont la colonne d'eau présente une faible teneur en Fe réactif et des eaux de fond anoxiques (Bates *et al.*, 1993). Dans cet environnement limité en Fe (< 22 nM dans la colonne d'eau du lac et moins de 0.19% en poids dans les sédiments) et riche en matière organique, des sulfures organiques sont majoritairement formés au détriment des sulfures de fer. Une grande partie du S organique présent dans le système peut provenir de la réaction du H_2S avec les débris organiques détritiques, comme cela a été documenté dans les tourbes marines et d'eau douce (Casagrande *et al.*, 1977; Given and Miller, 1985; Orem *et al.*, 1991). Les paramètres tels que le fer accessible dit « réactif », et la quantité de matière

organique, exercent ainsi un contrôle majeur sur la quantité et la distribution des composés soufrés (Burnett *et al.*, 1989; Landing *et al.*, 1991; Orem *et al.*, 1991; Bates *et al.*, 1993). Selon Berner (1984), la quantité de monosulfures produits est limitée par la quantité de sulfates et par la disponibilité de matière organique pour que la réduction bactérienne s'opère. En revanche, si on considère un excès de H₂S dans le milieu, la formation de pyrite à partir de FeS serait limitée par la disponibilité en Fe accessible dans les eaux porales ou à la surface des minéraux. Comme vu précédemment dans l'étude de Bates *et al.* (1993), lorsque le fer est peu disponible, H₂S aura plutôt tendance à réagir avec les composés organiques, produisant ainsi des composés organosulfurés (Vairavamurthy *et al.*, 1995; Berner, 1984; Tuttle *et al.*, 1990). En effet, on considère généralement que le Fe(II) a une affinité plus forte avec les sulfures que la matière organique, ce qui rend la précipitation des sulfures de fer cinétiquement prépondérante en présence de fer (Vairavamurth *et al.*, 1995).

- Dans les bassins euxiniques marins modernes comme dans la zone euxinique de la Mer Noire (Goldhaber and Kaplan, 1974; Leventhal, 1983; Calvert and Karlin, 1991; Wijnsman *et al.*, 2001), la formation de pyrite serait limitée davantage par l'apport de fer plutôt que par l'apport ou le type de carbone organique. Suite à des observations d'une unité particulière de sédiments de la Mer Noire, Neretin *et al.* (2004) ont proposé deux voies de formation des précurseurs de la pyrite : (1) dans les eaux porales, les sulfures dissous réagissent avec le Fe(II) en solution et en phase solide (principalement le fer ferreux des carbonates et silicates), et (2) la réaction des sulfures avec les oxydes de Fe(III) et les minéraux argileux génère du S(0) et des AVS. Dans cette étude, les sulfures de fer ainsi précipités ont une composition chimique de FeS_{1,10-1,29}, et représentent probablement un mélange de mackinawite et de greigite stœchiométriques. Au final, dans les sédiments de la Mer Noire, deux processus de pyritisation ont été identifiés : (1) la précipitation de pyrite à partir de l'accumulation de précurseurs (mackinawite et greigite) de composition chimique FeS_{1,10-1,29} qui réagissent avec S(0)/S_n²⁻ formés par interaction des sulfures avec les oxydes de Fe(III), et (2) la pyrite précipiterait directement suite à l'exposition prolongée des minéraux contenant du Fe(II) avec des sulfures dissous. En effet, des études montrent que la pyrite peut précipiter directement à partir de la solution par sulfuration de nanosulfures de fer colloïdaux (Wang and Morse, 1996; Benning *et al.*, 2000). On peut suggérer un phénomène similaire dans la colonne sédimentaire du lac de Tignes.

- L'étude de Gagnon *et al.* (1995) sur les sédiments du fjord du Saguenay (Canada), où des contributions importantes d'AVS ont été recensées, montre que contrairement à la mer

Noire, la formation de pyrite dans les sédiments anoxiques est limitée par les sulfures alors que le Fe(II) dans l'eau interstitielle des sédiments est en excès. Ainsi, les AVS sont stabilisés et la conversion en pyrite est retardée.

- Les travaux réalisés sur le lac Wallenpaupack aux Etats-Unis, Luther *et al.* (2003) ont montré que, dans ce milieu où le fer est abondant, la réduction de Fe(III) en Fe(II) est plus intense que la réduction de sulfate en sulfures. Le Fe(II) soluble forme des complexes de stœchiométrie $\text{Fe}_2\text{SH}^{3+}$ empêchant l'élimination des sulfures via la formation de FeS_2 . Ces complexes solubles seraient en équilibre avec le FeS et particulièrement stables en l'absence d' O_2 .
- En milieu estuarien, Kraal *et al.* (2013) ont observé des processus intenses de réduction dans les sédiments alors que la colonne d'eau sus-jacente reste oxygène. Une abondance en FeS métastable a été observée dans des sédiments à grains fins dans des stratifications en-dessous desquelles la pyrite est l'espèce dominante. Dans ces couches riches en AVS, une inhibition des processus permettant la conversion de FeS en FeS_2 est observée. Selon Kraal *et al.* (2013), l'enfouissement du FeS dans des sédiments où la matière organique est abondante limite la dissolution ainsi que et la disponibilité du soufre oxydé ($\text{S}(0)/\text{S}_n^{2-}$), ce qui limite la formation de pyrite via la voie des polysulfures. Une quantité trop importante de Fe réactif ou de matière organique pourrait ainsi être à l'origine d'une inhibition de la formation de pyrite authigène.
- Dans la péninsule antarctique, Chen *et al.* (2020) ont suggéré que l'abondance en matière organique dans certains niveaux pouvait aussi contrôler la transformation des AVS en pyrite. En combinant l'étude de la spéciation du fer et du soufre par méthodes chimiques à l'analyse moléculaire de la fraction de matière organique des sédiments, Hartgers *et al.* (1997) ont observé que la sulfuration de la matière organique intervient dans les premiers stades de la diagenèse lorsque les sulfures produits sont en excès par rapport au fer.
- Dans le Lop Nur, lac salin situé en Chine, les variations en teneurs de sulfures de fer authigènes seraient liées aux changements des apports sédimentaires. La pyritisation y serait favorisée par des apports suffisants en matière organique, en sulfates et par de faibles taux de sédimentation. Dans les sédiments de ce lac, lorsque la pyritisation n'était pas complète, des AVS de type greigite ont été observés (Wen *et al.*, 2019). L'enrichissement de la matière organique en soufre est un phénomène courant dans les sédiments de lacs. L'exposition des sédiments à l'oxygène et l'enfouissement rapide de la matière organique en conditions anoxiques affectent à la fois l'enrichissement en soufre et les composés organiques soufrés produits (Urban *et al.*, 1999).

- Les travaux de Morgan *et al.* (2012) ont aussi démontré que le S peut s'accumuler dans les sédiments estuariens eutrophes riches en matière organique sous forme de monosulfures de Fe peu réactifs grâce à l'abondance en carbone organique dissous.

Ces nombreux exemples où la diagenèse des sulfures est très variable d'un milieu à un autre témoignent de la complexité de ces systèmes. Pourtant, la compréhension des facteurs à l'origine de la conversion des AVS en pyrite est essentielle car la pyrite est un puits de soufre et de métaux traces plus stable que les monosulfures (Gagnon *et al.*, 1995). Le long de la carotte de sédiments, on observe deux types de zones : les zones à sulfures et les zones dépourvues de sulfures. Dans les zones enrichies en sulfures de fer, on observe une concentration plus élevée en sulfures dissous. Dans ces zones, les AVS pourraient être issus de la réaction de sulfures dissous avec le Fe en solution ou provenant des phases solides (phyllosilicates, oxydes de fer, carbonates) qui génèrent du S(0) et des AVS (Neretin *et al.*, 2004). Selon Berner (1964), leur formation serait dépendante de la quantité de sulfates et de matière organique disponible. Une autre hypothèse serait que les minéraux porteurs de Fe(II) réagiraient avec les sulfures dissous (Neretin *et al.*, 2004). L'accumulation de ces AVS et leur réaction avec S(0) serait par la suite à l'origine de la formation de la pyrite.

Dans la colonne sédimentaire, les zones riches en sulfures de fer sont corrélées à une faible abondance en argiles-Fe(III) et à l'augmentation de la concentration en pyrite avec la profondeur. Dans les zones riches en AVS et pauvres en pyrite, les concentrations en Fe(II) dans les eaux interstitielles étant relativement faibles, la stabilisation des AVS dans certains étages semble s'être opérée. Les AVS peuvent être stabilisés en cas d'excès de Fe(II) (Gagnon *et al.*, 1995; Luther *et al.*, 2003), or nos concentrations en Fe dissous sont relativement faibles dans les eaux porales de la carotte. Ici, on peut suggérer que cette stabilisation serait liée à la formation de complexes de type $\text{Fe}_2\text{SH}^{3+}$ (Luther *et al.*, 2003). Comme dans le Jellyfish Lake (Bates *et al.*, 1993). Une autre hypothèse à la stabilisation des AVS serait qu'il s'agisse de couches où la matière organique abondante limite la disponibilité de $(\text{S}(0)/\text{S}_n^{2-})$ (Kraal *et al.*, 2013). Ainsi, on peut supposer qu'un enfouissement de FeS en présence abondante de matière organique pourrait limiter la formation de pyrite (*e.g.* (Kraal *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2020).

La différence entre les zones à AVS et les zones à pyrite semble résider dans le temps de maturation des AVS puisque la pyrite s'observe davantage en profondeur.

VI. 4. b) Stratifications et saisonnalité des dépôts

Après analyses de spéciation au seuil *K* du soufre, il semblerait que les strates sombres soient associées à la présence d'AVS (Figure VI-15). Dans le Lac Titicaca en Amérique du Sud, la spéciation du soufre dans les fines alternances claires est principalement représentée par des sulfates inorganiques substitués dans la calcite (Bostick *et al.*, 2005). Les variations de spéciation du soufre reflètent les conditions de dépôt des sédiments. En effet, en été, des précipitations de calcite incorporant les sulfates dissous sont observées dans les eaux de surface oxygènes formant in fine les couches claires. Davantage de matière organique (biomasse) est produite dans la colonne d'eau et se décompose pendant les mois d'hiver, ce qui occasionne une consommation accrue de l'oxygène et des dépôts sédimentaires enrichis en MO au fond du lac. En se décomposant, la matière organique dans les eaux pauvres en oxygène conduit à la production de matière organique enrichie en soufre réduit (Bostick *et al.*, 2005). De manière similaire, les stratifications de la colonne de sédiments du lac de Tignes pourraient témoigner d'événements de dépôts à l'échelle annuelle. Des travaux sur le lac Nylandssjön dans le Nord de la Suède (Gälman *et al.*, 2009) ont démontré que les couches noirâtres contenaient bien du FeS tandis que les zones gris-brunes étaient plus enrichies en oxydes de Fe(III). Les études réalisées sur les sédiments de lacs ayant des teneurs élevées en SO_4^{2-} ont montré que les AVS formés par la diagenèse du soufre sont des phases instables qui se dissolvent en permanence, ce qui peut être à l'origine d'une réduction des (oxy-)hydroxydes de Fe et de la formation de pyrite (Couture *et al.*, 2016). Selon cette étude, les couches d'hydroxydes de Fe(III) de couleur claire sont des dépôts du printemps et de l'automne alors les couches sombres de FeS sont formées en été et en hiver lors de la stagnation des eaux de surface. Cependant, ces alternances ne se produiraient pas systématiquement, puisque les conditions redox peuvent différer d'une année à l'autre, produisant des quantités variables de précipitations de FeS et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les modélisations chimiques de Gälman *et al.* (2009) montrent qu'en été et hiver, si l'on suppose que le potentiel redox est contrôlé par les espèces $\text{FeS}/\text{SO}_4^{2-}$, on peut alors observer dans les couches une coexistence de Fe^{2+} , FeS, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et SO_4^{2-} . Au printemps et à l'automne, alors que les conditions sont moins anoxiques, les espèces principales de Fe et S recensées seraient donc $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et SO_4^{2-} . Les sédiments du bassin anoxique d'Orca, dans le golfe du Mexique, présentent des stratifications noires enrichies en carbonates de calcium (19 contre 15 %), de carbone organique (1,8 contre 0,7 %) et de sulfures de fer (0,7 contre 0,4 %) par rapport aux lamines gris clair. Dans ces lamines claires, une importante partie du FeS est convertie en FeS_2 . D'autres lamines de composition et de couleurs intermédiaires ont aussi été observées. Ces

couches seraient principalement le reflet des variations annuelles d'apports en matière organique (Sheu and Presley, 1986). Au vu des caractéristiques de la colonne sédimentaire du lac de Tignes, on peut suggérer que les différentes couches de couleurs différentes témoignent de variations annuelles lors de la sédimentation (Figure VI-8 et Figure VI-9).

VI. 4. c) Morphologie des phases observées dans les échantillons

Les données obtenues sur la carotte TIG19_2 nous montrent que la conservation en anoxie est indispensable pour observer et analyser les AVS, qui n'avaient pas été identifiées dans la carotte TIG_17-P2X (Figure VI-16). Les observations au MEB sur les échantillons de la carotte suggèrent que les précipitations de phases FeS ont lieu dans et autour de potentiels débris végétaux (Figure VI-19, Figure VI-20, Figure VI-21, Figure VI-26 et Figure VI-28). D'après la littérature, la formation de cristaux de pyrite sous forme de framboïdes (Figure VI-19, Figure VI-23 et Figure VI-24) pourrait refléter l'association entre ce minéral et la matière organique dans des microenvironnements durant la diagenèse précoce des sédiments.

Dans les sédiments du lac de Tignes, nous observons la pyrite majoritairement sous forme framboïdale, ce qui suggère, selon Wilkin *et al.* (1997), que celle-ci est authigène. De plus, l'importante contribution des AVS dans nos sédiments, semblant recouvrir des structures de débris végétaux, suggère également une précipitation dans la colonne d'eau ou les sédiments du lac. En contexte marin, Lyons and Berner (1992) proposent que la majorité des grains de pyrite dans les sédiments se seraient formés au niveau ou au-dessus de l'interface sédiment-eau. Pour Wilkin *et al.* (1997), les propriétés de la pyrite framboïdale concordent avec une nucléation et une croissance directement dans la colonne d'eau, suivie d'un transport vers l'interface eau-sédiment et d'un arrêt de cette croissance par l'épuisement du fer disponible. Ces framboïdes sont ensuite enfouies progressivement et peuvent être reprises par des phases de croissances dans certains contextes particuliers (Marin-Carbonne *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2017; Chen and Campbell, 2021). Selon Wilkin *et al.* (1997), la taille des framboïdes dans les roches sédimentaires anciennes serait un outil prometteur pour évaluer les conditions redox des eaux, plus particulièrement lorsque la croissance secondaire de la pyrite est limitée (i.e. lorsque la texture framboïdale initiale est préservée sans remplissage ni prolifération de pyrite en couronnes post-dépôt).

Selon Maclean *et al.* (2008), la formation de framboïdes est liée au développement de compartiments « creux » avant que des grains de pyrite ne viennent s'y former. La matrice organique contrôlerait donc l'arrangement des microcristaux, d'où l'organisation des

framboïdes sous formes de grappes (Figure VI-23, Figure VI-24 et Figure VI-25). Avec le vieillissement, les «protoframboïdes» contenant les microcristaux de pyrite pourraient s'étendre et se développer en dehors des compartiments d'origine. Lors de la précipitation de pyrite, les contours de la matrice organique pourraient être conservés, piégeant potentiellement des informations chimiques sur les conditions de dépôt des sédiments (*e.g.* Baumgartner *et al.*, 2019). Bien que peu comprise à ce jour, la formation de pyrite dans les cellules végétales contribue à leur préservation par fossilisation (Rickard *et al.*, 2007). Cependant, selon cette dernière étude, la greigite et la mackinawite ne sont dans ce cas-là nécessairement les précurseurs directs de la pyrite puisqu'ils pourraient difficilement traverser les parois cellulaires. Pourtant, les parois seraient des sites propices à la nucléation de la pyrite, probablement par la disponibilité d'agents oxydants (*e.g.* polysulfures sorbés, (Vairavamurth *et al.*, 1995) ou grâce aux composantes thiols des biofilms bactériens (Grimes *et al.*, 2002). Selon Grimes *et al.* (2002), la formation de pyrites dans des débris végétaux s'opère en quatre étapes : (1) nucléation de pyrite microcristalline sur la surface d'une paroi cellulaire, probablement lors du dépôt et la décomposition de débris végétaux dans le milieu, (2) remplissage des alvéoles par des framboïdes ou des octaèdres de pyrite, (3) surcroissance de framboïdes ou d'octaèdres par de la pyrite polycristalline radiale et/ou massive, et (4) surcroissance autour des axes du végétal et à travers les fractures par la pyrite massive polycristalline.

Les observations MEB de sulfures de fer incorporés entourés d'oxydes de fer dans certains échantillons pauvres en pyrite (Figure VI-29 et Figure VI-31) pourraient témoigner de l'accumulation de sulfures dissous qui aurait entraînés la dissolution et réduction d'oxydes de Fe suivie de la précipitation des sulfures de Fe (Egger *et al.*, 2015). Toutefois, dans notre cas, vu que les sulfures constituent le cœur des particules, il pourrait plutôt s'agir de pyrite massive détritique oxydée pendant le transport vers la colonne d'eau du lac avant le dépôt.

VI. 4. d) Interactions sulfures de fer/ETM dans les lacs

Bien que l'étude des éléments traces dans le lac de Tignes n'ait pas pu être menée dans le cadre de ce doctorat, plusieurs études sur des lacs documentent les interactions entre sulfures et ETM.

Dans le Lac Taihu, en Chine, l'analyse d'eaux interstitielles de sédiments a reflété des concentrations élevées en Fe^{2+} et de faibles concentrations de S^{2-} total, ce qui témoigne de conditions favorisant la réduction du fer. Dans les sédiments de ce lac, le faible degré de sulfuration (< 14 %) et de pyritisation (< 10 %) indique que les sulfates peuvent être le facteur

limitant de la formation de pyrite (Yin *et al.*, 2008). Dans ces conditions, les extractibilités de Mn, Cu, Pb, Zn, Ni et Cr (réalisées par attaque AVS de type HCl) dans les sédiments suggère qu'au début de la diagenèse, les sulfures ne sont pas les principales phases séquestrant ces éléments. Ainsi les composés soufrés ne jouerait dans ce contexte qu'un rôle peu déterminant dans la géochimie du fer et des métaux traces (Yin *et al.*, 2008).

Au Canada, Wang and Tessier (2009) ont montré que les eaux interstitielles de certains lacs sont sous-saturées ou proches de la saturation en soufre élémentaire. Dans ces milieux, les ligands sulfures et polysulfures contrôlent la spéciation des métaux, même en quantités micromolaires. (Burton *et al.*, 2006a) ont montré grâce à des extractions AVS (1M HCl) que Cd, Pb et Zn n'étaient pas efficacement séquestrés pendant le processus de pyritisation contrairement à As, Cu et Ni. Ainsi, la conversion en pyrite des AVS lors de la diagenèse peut avoir un impact sur leur mobilité et réactivité dans l'environnement. Les corrélations entre As, Pb, Zn, V avec le soufre total dans le lac Sambe au Japon indique selon les auteurs une relation de ces éléments avec la pyritisation (Hawa Bibi *et al.*, 2010). En environnement anoxique, une coprécipitation de ces éléments avec les minéraux sulfurés de Fe ou une adsorption sur des sulfures de fer semble donc envisageable, comme proposé par (Huerta-Diaz *et al.*, 1998) concernant les sédiments lacustres au Canada. L'enrichissement en manganèse observé en microsonde électronique dans les pyrites framboïdales dans nos échantillons préliminaires (TIG17_P2X) (Figure VI-6 et Figure VI-7) n'a pas été observé par ailleurs dans la littérature, et la dynamique géochimique du Mn est généralement attribuée à la saturation de cet élément vis-à-vis des oxydes de Mn et des carbonates (Herndon *et al.*, 2018 ; Wirth *et al.*, 2013).

VI. 5. Conclusions

L'étude des sédiments du lac de Tignes a permis de mettre en avant différentes phases de la diagenèse des sulfures de fer répertoriées dans la littérature, avec une présence massive d'AVS en sommet de carotte et une pyritisation progressive observée avec la profondeur. La distribution et les échanges entre les différentes phases minérales porteuses de soufre et de fer font office de témoins de ces groupes représentatifs des différents stades de la diagenèse des sulfures. Ces travaux ont permis l'observation directe (S K-edge/Fe K-edge et MEB) sans extractions chimiques de précurseurs ($\text{FeS}/\text{Fe}_3\text{S}_4$) pour la formation de la pyrite en contexte continental. La transformation de ces précurseurs en pyrites framboïdales a été très étudiée dans la littérature et est contrôlée par trois paramètres principaux : la teneur en composés soufrés (H_2S , $\text{S}(0)/\text{S}_n^{2-}$, et SO_4^{2-}), la teneur en Fe disponible/réductible, et la quantité et la nature de la matière organique dans les sédiments. La morphologie des pyrites obtenues dépendrait également de l'organisation des pores dans le sédiment ; des cavités dans les débris végétaux semblent par exemple de bons candidats pour la précipitation de framboïdes.

Pour compléter cette étude, il reste à analyser les concentrations en éléments traces dans les échantillons de pyrite de cette carotte. En couplant ces informations à celles présentées ici, il sera alors possible de mieux comprendre les processus d'enrichissement des framboïdes en éléments traces pendant la diagenèse des sulfures en milieu continental ainsi que le type d'information géochimique enregistré.

Chapitre VII : Conclusions générales

Conclusions

VII. Conclusions générales

La présence excessive de métaux et métalloïdes en traces dans l'environnement souvent liée à l'activité humaine (Rieuwerts, 2007; Liu *et al.*, 2019; Hiller *et al.*, 2021) peut présenter des risques importants pour les écosystèmes (Naccarato *et al.*, 2020; Kim and Kim, 2021) et la santé humaine (Luo *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2019; Buch *et al.*, 2021) pendant plusieurs décennies (Žibret *et al.*, 2018). Ces éléments peuvent s'avérer dangereux du fait de leur persistance dans l'environnement, de leur toxicité pour les organismes vivants et de leur potentiel de bioaccumulation (Ali *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020). De par les risques qu'ils présentent et leurs enjeux à l'échelle globale, il est nécessaire de comprendre leur mobilité pour parvenir à maîtriser leurs flux dans les différents compartiments des écosystèmes. La pyrite est ubiquiste dans les environnements de subsurface et présente une forte affinité pour plusieurs métaux et métalloïdes (Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Large *et al.*, 2014; Noël, 2014; Gregory *et al.*, 2015a). Ce minéral est donc un bon candidat pour capter certains métaux et métalloïdes toxiques à partir des eaux contaminées. Ceci peut par exemple passer par le développement de méthodes de (bio)remédiation pour les séquestrer dans la pyrite (Saunders *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2019). De plus, au cours des dernières décennies, la pyrite a servi d'outil de reconstructions paléo-environnementales à partir de sa composition chimique en métaux et métalloïdes (Raiswell and Plant, 1980; Koglin *et al.*, 2010; Gregory, 2014, 2020; Large *et al.*, 2014, 2017; Ferreira *et al.*, 2015). Cependant, les travaux réalisés jusqu'à présent sur la pyrite et les éléments traces associés ne permettent pas toujours de cerner avec exactitude les modes de piégeage des éléments et leurs implications géochimiques.

Ainsi, les objectifs définis dans ce doctorat étaient de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation de différents éléments traces dans la pyrite, de déterminer leur efficacité d'incorporation et d'identifier leur impact sur les mécanismes de formation de ce sulfure de fer. Pour remplir ces objectifs, nous avons eu recours à deux approches qui sont (1) la réalisation de synthèses de pyrite en laboratoire, en présence de certains éléments traces et (2) l'analyse de la diagenèse des sulfures dans les sédiments provenant d'un lac alpin, le Lac de Tignes, en Haute-Savoie.

Les chapitres IV et V présentent les résultats d'expériences de synthèses de pyrite en laboratoire en présence d'éléments traces réalisées dans des conditions contrôlées, en anoxie et

à température ambiante, en s'approchant de conditions de la diagenèse précoce dans les sédiments.

Dans le chapitre IV, en réalisant des analyses sur les échantillons au cours de la transformation des minéraux précurseurs en pyrite, nous avons pu obtenir des informations sur la nature des précurseurs solides de la pyrite en présence de nickel et d'arsenic ajoutés dans les solutions de départ. En effet, la compréhension des mécanismes de formation de la pyrite à partir de ses précurseurs est essentielle pour comprendre à quels niveaux les éléments traces interviennent pour modifier les cinétiques de formation. Dans la littérature, les mécanismes de formation de la pyrite sont discutés, notamment à l'échelle moléculaire, mais dans tous les cas, il est globalement admis que la pyrite se forme à partir de monosulfures de fer de types FeS. En étudiant en détail à l'échelle atomique un échantillon de précurseurs de la pyrite dans nos expériences, nous avons pu comprendre qu'il s'agit d'un continuum de phases de type Fe-S de tailles différentes, allant de nanocrystallites à des agrégats atomiques (ou clusters) qui peuvent se trouver en phase aqueuse, et contenant un mélange de Fe(II)/Fe(III). Ces phases pourraient dans une certaine mesure être en accord avec la description de phases Fe_2S_2 à $Fe_{150}S_{150}$ proposées par Rickard and Morse (2005). Nous faisons ensuite l'hypothèse que pour certains ETM, ces précurseurs incorporent ou complexent les éléments traces en solution (Morin *et al.*, 2017; Baya *et al.*, 2021), provoquant une modification de la cinétique de précipitation de la pyrite. Dans les cas spécifiques du nickel et de l'arsenic, nous avons observé des effets cinétiques importants de la présence de traces de ces éléments dans la solution de départ (0.001 mol%Fe). Dans ces synthèses, les précurseurs formés se sont avérés être de même structure. La synthèse réalisée en présence de nickel a eu un effet antagoniste à celle réalisée en présence d'arsenic sur la formation de la pyrite ; en effet, le nickel est responsable d'une accélération de la vitesse de formation de la pyrite alors que l'arsenic la ralentit fortement. Le nickel accélérerait la nucléation de la pyrite au travers de la nucléation précoce de germes $(Ni,Fe)S_2$, qui permettent la croissance du minéral, comme suggéré par Morin *et al.* (2017). L'arsenic, quant à lui, pourrait se lier aux clusters FeS ou s'associer avec les polysulfures en solution ou adsorbés aux surfaces, ralentissant la nucléation de la pyrite. Dans la continuité des travaux de Morin *et al.* (2017), Le Pape *et al.* (2017) et Wilkin and Beak (2017), ce travail publié dans la revue *Geochimica Cosmochimica Acta* (Baya *et al.*, 2021) met ainsi l'accent sur un aspect particulièrement important qui reste à étudier et qui concerne les interactions entre les ETM et les polysulfures, car ces molécules réagissent avec les précurseurs Fe-S pour la nucléation de la pyrite. Un résultat important de ce travail concerne en outre la mise en évidence d'effets cinétiques sur la

formation de la pyrite en présence de Ni ou As en très faible quantité (~985 ppm et ~1220 ppm wt. de Ni et As respectivement dans les solides finaux). De tels effets cinétiques pourraient avoir un impact sur la signature chimique et isotopique des pyrites sédimentaires, qui nécessiterait d'être mieux évalué. D'un point de vue environnemental, ces mécanismes peuvent avoir une incidence sur la biodisponibilité dans l'environnement de certains éléments potentiellement toxiques et donc sur la qualité des eaux. A l'inverse, lorsque ces métaux et métalloïdes ne sont pas piégés par la pyrite ou qu'ils restent associés à ses précurseurs de type clusters FeS, cela peut potentiellement prolonger leur mobilité dans l'environnement.

Pour approfondir ce travail, nous avons voulu observer les effets d'autres éléments communément associés à la pyrite pour en analyser le comportement géochimique lors de la formation de la pyrite. Dans ce travail, détaillé dans le chapitre V, nous avons sélectionné différents métaux et métalloïdes qui semblaient pertinents au regard de travaux comme ceux de Gregory *et al.* (2015) montrant les éléments les plus souvent associés à ce sulfure de fer dans la nature : V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se et Mo. L'objectif de cette étude était de mettre en évidence les affinités respectives de ces métaux et métalloïdes pour la pyrite ainsi que leur influence sur sa cinétique de formation. Comme dans le chapitre précédent, des synthèses de pyrite en présence de chacun de ces éléments en solution, en conditions anoxiques et à température ambiante ont été réalisées. Un suivi des solides et liquides formés au cours du temps a été effectué, et, par l'analyse de ces produits, nous avons ainsi pu déterminer les différents comportements et influences des éléments ajoutés dans la solution initiale. Des effets cinétiques différents ont été observés en fonction du métal/métalloïde ajouté dans la solution de départ : Ni, et, dans une moindre mesure, Mn et Co accélèrent la formation de la pyrite ; V, Cu, Zn et Se n'ont pas d'effet sur la cinétique de formation de la pyrite ; As et Mo ralentissent sa formation. En étudiant le fractionnement de ces éléments entre les phases solides et liquides au cours du temps avant pendant et après la formation du minéral, nous avons révélé que certains d'entre eux sont rapidement capturés dans les solides formés jusqu'à la formation complète de pyrite (Ni, Co, Cu et Se). En revanche, Mn reste principalement en solution pendant l'intégralité de l'expérience. Enfin, Zn et Mo sont initialement séquestrés avant un relargage partiel en solution et As n'est que partiellement piégé dans les solides dès le début de la synthèse. Les analyses en cartographie STEM-EDXS menées à l'échelle des particules de pyrites en présence de Co, Se, Mo et Zn dans cette étude, indiquent une homogénéité dans leur distribution au sein des grains de pyrite. Ainsi, contrairement au Ni qui était enrichi au cœur des grains (Morin *et al.* 2017), ces éléments semblent ne pas avoir été préférentiellement

incorporés lors de la nucléation. Par ailleurs, ces travaux ont apporté de premières données sur les partition liquide/solide des éléments traces lors de la précipitation de pyrite en conditions de laboratoire. La comparaison des valeurs obtenues avec les exemples présentés dans la littérature montre de fortes disparités qui soulignent la complexité des reconstructions de la paléo-composition en ETM des eaux océaniques et lacustres. L'approche méthodologique développée et validée dans notre étude, ouvre à cet égard des perspectives évidentes pour la mesure directe des coefficients de partition (ou de partage) pyrite-solution, dans des gammes de concentrations représentatives des sédiments fraîchement déposés ou de la colonne d'eau. Le coefficient de partition est la constante d'équilibre qui donne des informations sur les affinités et la distribution d'un élément donné entre les phases solides et liquides. Les expériences présentées dans les chapitres IV et V avaient pour but de mimer les conditions en contexte naturel en milieu marin ou continental. Une particularité majeure de notre étude par rapport à celles présentées dans la littérature est que la pyrite a été formée non pas à partir de FeS préalablement synthétisé mais de solutions de Fe(III) et H₂S, ce qui correspondrait typiquement à un potentiel rédox tel qu'observé dans la colonne d'eau ou dans des sédiments de surface. Dans le chapitre IV, les quantités en traces de ces éléments dans les synthèses sont comparables à celles que l'on peut retrouver dans la nature, ce qui en font des analogues relativement proches des mécanismes qui s'opèrent dans les environnements aqueux diagénétiques sulfidiques de sub-surface. Pour étudier ces mécanismes en conditions réelles, nous avons choisi d'étudier les séquences sédimentaires du lac de Tignes qui présente une diagenèse des sulfures.

Les sédiments du lac de Tignes ont été analysés de manière à en déterminer la minéralogie, la chimie, et la cristalochimie des phases en fonction de leur profondeur, en se focalisant sur les sulfures de fer. La carotte de sédiments prélevée présente des alternances entre des couches enrichies en sulfures de fer et des couches qui en sont quasiment dépourvues. Ainsi, les sédiments du lac de Tignes sont les témoins de différentes phases de la diagenèse des sulfures de fer. En sommet de carotte, les précurseurs de la pyrite, ou AVS, sont présents en abondance, avec une pyritisation qui augmente progressivement avec la profondeur. Dans ces sédiments, des phases de composition Fe-S servant potentiellement de précurseurs pour la formation de la pyrite, et présentant une morphologie atypique ont pu être observées, en plus de pyrites exclusivement framboïdes agrégées en amas de plusieurs dizaines de microns. Il semble que la morphologie des amas de pyrites framboïdales et des particules identifiées comme des précurseurs FeS est tributaire de l'organisation des pores dans le sédiment. Dans la littérature, la formation de pyrite framboïdale a été étudiée dans de nombreux autres sites où la

Conclusions

formation de sulfures diagénetiques est aussi identifiée. Ce qu'il en ressort est que pour obtenir de la pyrite à partir de ses précurseurs, trois paramètres principaux doivent contrôler le système : la teneur en composés soufrés (H_2S , $\text{S}(0)/\text{S}_n^{2-}$, et SO_4^{2-}), la teneur en Fe disponible/réductible, et la quantité et la nature de la matière organique dans les sédiments. A ce stade, cette étude reste préliminaire et une analyse approfondie des données est encore nécessaire pour mieux interpréter les processus de la diagenèse des sulfures dans cet environnement grâce à nos analyses directes (XANES Fe et S *K*-edge, observations MEB).

Chapitre VIII : Perspectives

VIII. Perspectives

Une première perspective de ce travail de thèse concerne l'étude de la composition chimique des pyrites framboïdales au sein de la carotte de sédiments du Lac de Tignes et leurs potentiels enrichissements en éléments traces. Pour ce faire, il serait nécessaire de poursuivre les analyses sur les échantillons de la carotte TIG19-2 en analysant à la microsonde électronique les framboïdes des zones à sulfures suivant la méthodologie présentée dans les travaux préliminaires du chapitre VI. Les revêtements de FeS semblant peu épais, il semble difficile de les analyser individuellement grâce à cette méthode mais, si cela était possible, cela pourrait permettre de définir si un enrichissement en éléments traces est aussi observé dans ces précurseurs potentiels. Réaliser des lames minces à partir de ces échantillons et les analyser en microfluorescence X pourrait aussi amener à une détection des métaux et métalloïdes dans les sulfures de fer à l'échelle des amas dans les échantillons. Ainsi, il serait intéressant de confirmer dans notre nouvelle carotte (TIG19_2) si un enrichissement en manganèse et en arsenic est observable dans les grains de pyrite des mêmes étages que la carotte TIG_17_P2X (stratification théoriquement corrélable grâce à des analyses au core-scanner) qui a servi à l'analyse préliminaire des sédiments du lac. Ensuite, il s'agira de comprendre les causes de cet enrichissement différencié en ETM des pyrites en fonction de la profondeur.

L'analyse de la spéciation des éléments traces dans cette carotte peut aussi être une perspective de cette étude. En réalisant cette analyse, il serait alors possible de déterminer si les ETM sont liés aux sulfures de fer (et phases sulfurées en général) dans les zones de pyritisation, et à d'autres phases telles que les phyllosilicates ou la matière organique en dehors de ces zones. Des variations dans la spéciation de ces ETM et dans les phases minérales auxquelles ils sont associés pourraient donner une image des échanges qui s'opèrent au cours du temps entre les sédiments et les eaux porales. Ces informations permettraient alors de mieux comprendre leurs cycles biogéochimiques et l'importance des sulfures de fer dans ces derniers au cours du temps. Les chapitres IV et V, portant sur les synthèses de pyrite en présence de métaux et métalloïdes, n'ont pas testé la possibilité de présence concomitante de plusieurs éléments lors de la précipitation de pyrite. Ainsi, pour mieux mimer les processus des systèmes naturels, il serait prometteur de réaliser de nouvelles synthèses en présence simultanée de plusieurs éléments traces, et à différentes concentrations. Plusieurs combinaisons pourraient être intéressantes, comme par exemple introduire dans une même synthèse des éléments aux effets antagonistes sur la cinétique de précipitation tels que du nickel et de l'arsenic ou du manganèse et du

molybdène. Par exemple, est-ce que la présence simultanée de nickel et d'arsenic provoquerait un piégeage plus rapide de l'arsenic ou, au contraire, un piégeage plus lent du nickel ? Il serait important de réaliser ces expériences dans des conditions de pH et de concentrations en ETM les plus proches possibles des conditions des eaux porales des sédiments ou de la colonne d'eau. Ces synthèses permettraient in fine de préciser les interprétations des signatures géochimiques des grains de pyrites comme proxys des paléo-environnements. De plus, dans les environnements actuels, cela permettrait de prévoir avec une meilleure précision les affinités entre les sulfures de fer et ces métaux et métalloïdes potentiellement toxiques.

Analyser au synchrotron la spéciation de Mo et Zn pendant la formation de pyrite permettrait de mieux comprendre leur comportement géochimique et d'expliquer l'évolution de leur partition solide/dissous au cours du temps (précipitation puis relargage). De plus, dans le cas des synthèses réalisées en présence d'As, les atomes d'As semblent bloquer les sites où les liaisons ont lieu pour permettre la nucléation de la pyrite, comme suggéré par Baya *et al.* (2021). Cependant, si tel est le cas, ces sites finissent par être libérés puisque la nucléation du minéral fini par se produire. En supposant qu'un mécanisme similaire s'opère dans les synthèses en présence de Mo, des mesures d'absorption des rayons X pourraient permettre de comprendre à quel stade et pour quelles raisons la nucléation de pyrite est ralentie mais pas totalement annulée en leur présence.

Dans les sédiments du lac de Tignes, nous avons procédé à des extractions chimiques AVS à l'aide de HCl 2M dans 12 échantillons de la carotte, selon les protocoles de Allen *et al.* (1993) et Rickard and Morse (2005) modifiés. En effet, l'extraction de ces phases de FeS/Fe₃S₄, permettrait de déterminer par voie indirecte les ETM associés. L'analyse de la spéciation du fer dans ces échantillons a été réalisée au synchrotron (ELETTRA, Italie), avant et après extraction des AVS pour vérifier précisément les effets de l'extraction sur la répartition des phases porteuses de fer (Figure VIII-1).

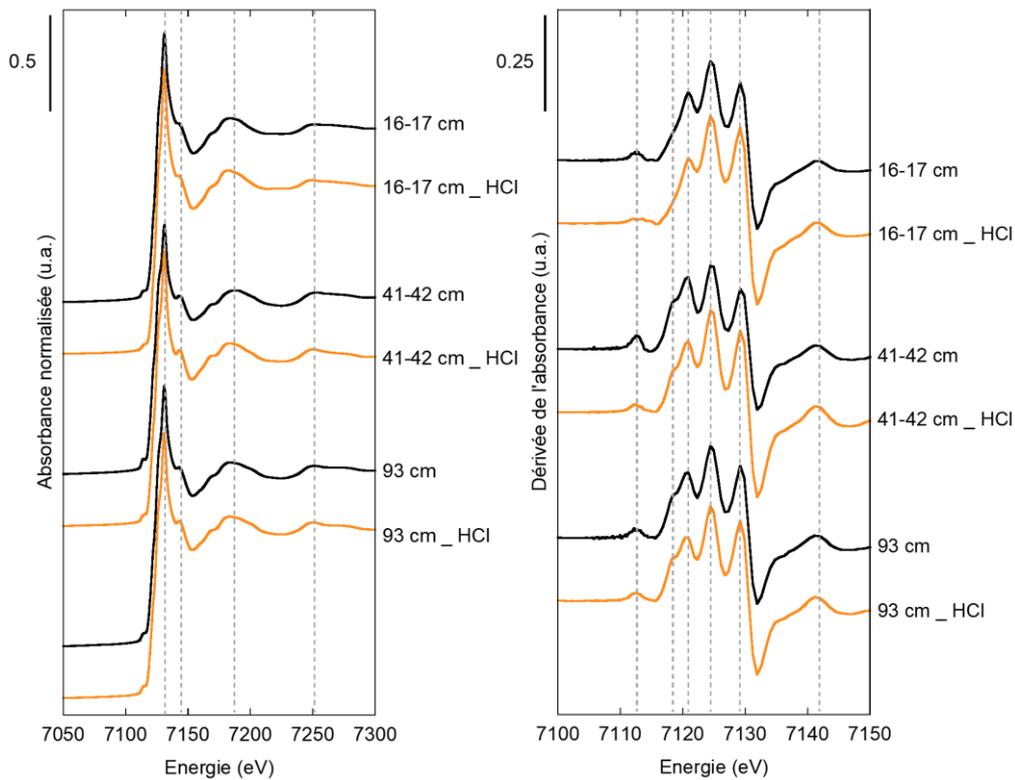


Figure VIII-1. Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du Fe sur les échantillons de 16-17 cm, 41-42 cm et 93 cm de profondeur (en noir) et sur ces mêmes échantillons après extraction des AVS à l'HCl (en orange).

L'analyse des résultats, permettra de savoir si les AVS sont bien extraits et si d'autres phases sont transformées, potentiellement interférant dans les émissions de métaux traces associés (*e.g.* phyllosilicates porteurs de métaux de transition). Dans la pratique, il faudra estimer si et comment les contributions AVS/pyrite sont affectées par l'extraction, en analysant par combinaison linéaire les spectres XANES au seuil K du Fe, comme présenté dans le chapitre VI. Sur la Figure VIII-1, on peut déjà observer des différences entre les échantillons avant et après extraction dans la localisation de certains pics et de leur amplitude, ce qui révèle que les contributions de différentes phases porteuses de fer ont été modifiées. De plus, l'analyse de ces échantillons au MEB avant et après extraction sera indicative des phases qui ont été extraites et s'il s'agissait bien des revêtements de FeS que nous avons pu observer dans les résultats du chapitre VI.

Enfin, une des perspectives possibles de ce travail de recherche était de déterminer le potentiel de la pyrite pour la remédiation et la décontamination de milieux enrichis en ET. Pour progresser vers cette idée, il faudrait se rapprocher encore de systèmes réels, par exemple en expérimentant la synthèse de pyrite directement dans des sédiments en présence ou non

d'éléments traces. Des travaux se rapprochant de ces idées ont déjà été entrepris, notamment pour le piégeage d'As dans des grains de pyrite biogénique (Levitt, 2017; Saunders *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2019). Par exemple, on pourrait proposer d'utiliser des échantillons naturels contaminés en différents métaux/métalloïdes et expérimenter un dispositif en anoxie par lequel on injecterait des composés sulfurés (H_2S , $\text{S}(0)/\text{S}_n^{2-}$, et SO_4^{2-}), du Fe, et de la matière organique dans les sédiments pour observer si la pyrite s'y forme bien et si oui, si les contaminants initialement présents y sont séquestrés.

Ce travail de recherche ouvre donc des perspectives sur la compréhension des systèmes riches en sulfures de fer et amène des connaissances sur les étapes des cycles biogéochimiques du fer, du soufre et des différents métaux et métalloïdes étudiés en conditions sulfurées. Au final, ces recherches renforcent l'idée qu'une meilleure compréhension des mécanismes d'incorporation des éléments traces métalliques dans la pyrite à l'échelle moléculaire permettra de mieux appréhender les changements d'échelles pour interpréter des systèmes géochimiques complexes, et in fine produire des interprétations paléo-environnementales et de mobilité des éléments réalistes dans les environnements de surface.

Références

Références

Références

- Akiyama M., Shinkai Y., Unoki T., Shim I., Ishii I. and Kumagai Y. (2017) The Capture of Cadmium by Reactive Polysulfides Attenuates Cadmium-Induced Adaptive Responses and Hepatotoxicity. *Chem. Res. Toxicol.* **30**, 2209–2217.
- Algeo T. J. and Li C. (2020) Redox classification and calibration of redox thresholds in sedimentary systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Algeo T. J. and Liu J. (2020) A re-assessment of elemental proxies for paleoredox analysis. *Chemical Geology* **540**, 119549.
- Ali H., Khan E. and Ilahi I. (2019) Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry* **2019**, e6730305.
- Allen H. E., Fu G. and Deng B. (1993) Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12**, 1441–1453.
- Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J. and Conradson S. D. (1998) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B* **58**, 7565–7576.
- Anon Tignes.
- Arakaki T. and Morse J. W. (1993) Coprecipitation and adsorption of Mn(II) with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 9–14.
- Asta M. P., Wang Y., Frutschi M., Viacava K., Loreggian L., Le Pape P., Le Vo P., Fernández A. M., Morin G. and Bernier-Latmani R. (2019) Microbially Mediated Release of As from Mekong Delta Peat Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 10208–10217.
- Avetisyan K., Buchshtav T. and Kamyshny A. (2019) Kinetics and mechanism of polysulfides formation by a reaction between hydrogen sulfide and orthorhombic cyclooctasulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **247**, 96–105.
- Babula P., Adam V., Opatrilova R., Zehnalek J., Havel L. and Kizek R. (2010) Uncommon Heavy Metals, Metalloids and Their Plant Toxicity: A Review. In *Organic Farming, Pest Control and Remediation of Soil Pollutants: Organic farming, pest control and remediation of soil pollutants* (ed. E. Lichtfouse). Sustainable Agriculture Reviews. Springer Netherlands, Dordrecht. pp. 275–317.
- Baldermann A., Warr L. N., Letofsky-Papst I. and Mavromatis V. (2015) Substantial iron sequestration during green-clay authigenesis in modern deep-sea sediments. *Nature Geosci* **8**, 885–889.
- Bates A. L., Spiker E. C., Orem W. H. and Burnett W. C. (1993) Speciation and isotopic composition of sulfur in sediments from Jellyfish Lake, Palau. *Chemical Geology* **106**, 63–76.
- Baumgartner R. J., Van Kranendonk M. J., Wacey D., Fiorentini M. L., Saunders M., Caruso S., Pages A., Homann M. and Guagliardo P. (2019) Nano-porous pyrite and organic matter in 3.5-billion-year-old stromatolites record primordial life. *Geology* **47**, 1039–1043.
- Baya C., Le Pape P., Baptiste B., Brest J., Landrot G., Elkaim E., Noël V., Blanchard M., Onanguema G., Juillot F. and Morin G. (2021) Influence of trace level As or Ni on pyrite

- formation kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **300**, 333–353.
- Becker J., Bremholm M., Tyrsted C., Pauw B., Jensen K., Eltzholt J., Christensen M. and Iversen B. (2010) Experimental setup for in-situ X-ray SAXS/WAXS/PDF studies of the formation and growth of nanoparticles in near- and supercritical fluids. *Journal of Applied Crystallography* **43**, 729–736.
- Belviso D. (2015) Crystal Nucleation. In *Encyclopedia of Membranes* (eds. E. Drioli and L. Giorno). Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 1–3.
- Benning L. G., Wilkin R. T. and Barnes H. L. (2000) Reaction pathways in the Fe–S system below 100°C. *Chemical Geology* **167**, 25–51.
- Berar J.-F. and Baldinozzi G. (1998) XND code: From X-ray laboratory data to incommensurately modulated phases. Rietveld modeling of complex materials. *CPD Newsletter* **20**, 3–5.
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis: A Theoretical Approach.*, Princeton University Press.
- Berner R. A. (1964) Iron Sulfides Formed from Aqueous Solution at Low Temperatures and Atmospheric Pressure. *The Journal of Geology* **72**, 293–306.
- Berner R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am J Sci* **268**, 1–23.
- Berner R. A. (1984) Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 605–615.
- Berner R. A. (1967) thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Am J Sci* **265**, 773–785.
- Berner R. A., De Leeuw J. W., Spiro B., Murchison D. G., Eglinton G., Eglinton G., Curtis C. D., McKenzie D. P. and Murchison D. G. (1985) Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **315**, 25–38.
- Bertine K. K. (1972) The deposition of molybdenum in anoxic waters. *Marine Chemistry* **1**, 43–53.
- Blanchard M., Alfredsson M., Brodholt J., Wright K. and Catlow C. R. A. (2007) Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: A DFT study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 624–630.
- Bostick B. C. and Fendorf S. (2003) Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 909–921.
- Bostick B. C., Fendorf S. and Helz G. R. (2003) Differential Adsorption of Molybdate and Tetrathiomolybdate on Pyrite (FeS₂). *Environ. Sci. Technol.* **37**, 285–291.
- Bostick B. C., Theissen K. M., Dunbar R. B. and Vairavamurthy M. A. (2005) Record of redox status in laminated sediments from Lake Titicaca: A sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) study. *Chemical Geology* **219**, 163–174.
- Boulègue J. and Michard G. (1978) Constantes de formation des ions polysulfures S-26, S-25 et S-24 en phase aqueuse. *Journal français d'hydrologie* **9**, 27–33.
- Bourdoiseau J. A., Jeannin M., Sabot R., Refait P. and Bourdoiseau J. A. (2009) The oxidation of mackinawite (FeS): a Raman spectroscopy study.
- Bourdoiseau J.-A., Jeannin M., Rémazeilles C., Sabot R. and Refait P. (2011) The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **42**, 496–504.
- Boursiquot S., Mullet M., Abdelmoula M., Génin J.-M. and Ehrhardt J.-J. (2001) The dry oxidation of tetragonal FeS_{1-x}mackinawite. *Phys Chem Min* **28**, 600–611.
- Briois V., Cartier Dit Moulin C. and Verdaguer M. (2000) Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. *L'Actualité Chimique* **3**, 31–40.

- Briois V., Fonda E., Belin S., Barthe L., Fontaine C. L., Langlois F., Ribbens M. and Villain F. (2011) SAMBA: The 4–40 keV X-ray absorption spectroscopy beamline at SOLEIL. In *UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X; Applications et Développements Récents* UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X; Applications et Développements Récents. EDP Sciences. pp. 41–47.
- Brostigen G. and KJEKSHUS A. (1969) REDETERMINED CRYSTAL STRUCTURE OF FES 2–PYRITE-. *Acta Chem Scand* **23**, 2186–2188.
- Broudoux B. (1985) Géologie des unités de Vanoise septentrionale et méridionale de Pralognan à Tignes (Alpes de Savoie). phdthesis, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I.
- Buch A. C., Niemeyer J. C., Marques E. D. and Silva-Filho E. V. (2021) Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings. *Journal of Hazardous Materials* **403**, 123852.
- Bulut G., Yenial Ü., Emiroğlu E. and Sirkeci A. A. (2014) Arsenic removal from aqueous solution using pyrite. *Journal of Cleaner Production* **84**, 526–532.
- Burnett W. C., Landing W. M., Lyons W. B. and Orem W. (1989) Jellyfish Lake, Palau. *Eos, Transactions American Geophysical Union* **70**, 777–783.
- Burrows N. D., Hale C. R. H. and Penn R. L. (2012) Effect of Ionic Strength on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation. *Crystal Growth & Design* **12**, 4787–4797.
- Burton E. D., Bush R. T. and Sullivan L. A. (2006a) Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere* **64**, 1421–1428.
- Burton E. D., Bush R. T. and Sullivan L. A. (2006b) Reduced Inorganic Sulfur Speciation in Drain Sediments from Acid Sulfate Soil Landscapes. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 888–893.
- Butler I. B., Böttcher M. E., Rickard D. and Oldroyd A. (2004) Sulfur isotope partitioning during experimental formation of pyrite via the polysulfide and hydrogen sulfide pathways: implications for the interpretation of sedimentary and hydrothermal pyrite isotope records. *Earth and Planetary Science Letters* **228**, 495–509.
- Butler I. B. and Rickard D. (2000) Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2665–2672.
- Calvert S. E. and Karlin R. E. (1991) Relationships between sulphur, organic carbon, and iron in the modern sediments of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2483–2490.
- Carignan R. and Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1179–1188.
- Casagrande D. J., Siefert K., Berschinski C. and Sutton N. (1977) Sulfur in peat-forming systems of the Okefenokee Swamp and Florida Everglades: origins of sulfur in coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 161–167.
- Chappaz A., Lyons T. W., Gregory D. D., Reinhard C. T., Gill B. C., Li C. and Large R. R. (2014) Does pyrite act as an important host for molybdenum in modern and ancient euxinic sediments? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **126**, 112–122.
- Chen M. and Campbell I. H. (2021) Kinetic factors control trace element and isotope zoning in Archean pyrite corona nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Chen Y., Shen L., Huang T., Chu Z. and Xie Z. (2020) Transformation of sulfur species in lake sediments at Ardley Island and Fildes Peninsula, King George Island, Antarctic Peninsula. *Science of The Total Environment* **703**, 135591.
- Chouinard A., Paquette J. and Williams-Jones A. E. (2005) CRYSTALLOGRAPHIC CONTROLS ON TRACE-ELEMENT INCORPORATION IN AURIFEROUS

- PYRITE FROM THE PASCUA EPITHERMAL HIGH-SULFIDATION DEPOSIT, CHILE–ARGENTINA. *The Canadian Mineralogist* **43**, 951–963.
- Cornwell J. C. and Morse J. W. (1987) The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Marine Chemistry* **22**, 193–206.
- Couture R.-M., Fischer R., Van Cappellen P. and Gobeil C. (2016) Non-steady state diagenesis of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **194**, 15–33.
- Couture R.-M. and Van Cappellen P. (2011) Reassessing the role of sulfur geochemistry on arsenic speciation in reducing environments. *Journal of Hazardous Materials* **189**, 647–652.
- Csákberényi-Malasics D., Rodriguez-Blanco J. D., Kis V. K., Rečnik A., Benning L. G. and Pósfai M. (2012) Structural properties and transformations of precipitated FeS. *Chemical Geology* **294–295**, 249–258.
- Dahl T. W., Anbar A. D., Gordon G. W., Rosing M. T., Frei R. and Canfield D. E. (2010) The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 144–163.
- Dahl T. W., Chappaz A., Fitts J. P. and Lyons T. W. (2013) Molybdenum reduction in a sulfidic lake: Evidence from X-ray absorption fine-structure spectroscopy and implications for the Mo paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **103**, 213–231.
- Deditius A. P., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S. E., Ewing R. C., Hough R. and Walshe J. (2011) Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews* **42**, 32–46.
- Deditius A. P., Utsunomiya S., Renock D., Ewing R. C., Ramana C. V., Becker U. and Kesler S. E. (2008) A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2919–2933.
- Denkhaus E. and Salnikow K. (2002) Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* **42**, 35–56.
- Devey A. J., Grau-Crespo R. and de Leeuw N. H. (2008) Combined Density Functional Theory and Interatomic Potential Study of the Bulk and Surface Structures and Properties of the Iron Sulfide Mackinawite (FeS). *J. Phys. Chem. C* **112**, 10960–10967.
- Deville E. (1990) Principaux traits de la structure géologique de la région de Tignes mis en évidence par la carte géologique Tignes a/ 50 000 (Alpes occidentales, Savoie). *Geologie de la France*, **1**, 45–51.
- Diener A. and Neumann T. (2011) Synthesis and incorporation of selenide in pyrite and mackinawite. *Radiochimica Acta* **99**, 791–798.
- Diener A., Neumann T., Kramar U. and Schild D. (2012) Structure of selenium incorporated in pyrite and mackinawite as determined by XAFS analyses. *Journal of Contaminant Hydrology* **133**, 30–39.
- Dill H. and Kemper E. (1990) Crystallographic and chemical variations during pyritization in the upper Barremian and lower Aptian dark claystones from the Lower Saxonian Basin (NW Germany). *Sedimentology* **37**, 427–443.
- Dölsch E., Saint Macary H. and Van de Kerchove V. (2006) Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Réunion). *Journal of Geochemical Exploration* **88**, 194–197.
- Donald R. and Southam G. (1999) Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2019–2023.
- Egami T. and Billinge S. J. L. (2003) *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials.*, Elsevier.
- Egger M., Jilbert T., Behrends T., Rivard C. and Slomp C. P. (2015) Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **169**, 217–235.

- Eggleton J. and Thomas K. V. (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* **30**, 973–980.
- Eickmann B., Hofmann A., Wille M., Bui T. H., Wing B. A. and Schoenberg R. (2018) Isotopic evidence for oxygenated Mesoarchaeal shallow oceans. *Nature Geosci* **11**, 133–138.
- Falagán C., Moya-Beltrán A., Castro M., Quatrini R. and Johnson D. B. 2019 *Acidithiobacillus sulfuriphilus* sp. nov.: an extremely acidophilic sulfur-oxidizing chemolithotroph isolated from a neutral pH environment. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* **69**, 2907–2913.
- Farquhar M. L., Charnock J. M., Livens F. R. and Vaughan D. J. (2002) Mechanisms of Arsenic Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Mackinawite, and Pyrite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1757–1762.
- Farrow C. L. and Billinge S. J. L. (2009) Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering: implications for modeling of nanoparticles. *Acta Cryst A* **65**, 232–239.
- Farrow C. L., Juhas P., Liu J. W., Bryndin D., Božin E. S., Bloch J., Proffen T. and Billinge S. J. L. (2007) PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335219.
- Ferreira T. O., Nóbrega G. N., Albuquerque A. G. B. M., Sartor L. R., Gomes I. S., Artur A. G. and Otero X. L. (2015) Pyrite as a proxy for the identification of former coastal lagoons in semiarid NE Brazil. *Geo-Mar Lett* **35**, 355–366.
- Figueroa M. C., Gregory D. D., Lyons T. W. and Williford K. H. (2017) Isotopic and elemental chemistry of sedimentary pyrite: A combined analytical and statistical approach to a novel planetary biosignature. *AGU Fall Meeting Abstracts* **43**.
- Foy C. D., Chaney R. L. and White M. C. (1978) The Physiology of Metal Toxicity in Plants. *Annual Review of Plant Physiology* **29**, 511–566.
- Frimmel H. E. and Hennigh Q. (2015) First whiffs of atmospheric oxygen triggered onset of crustal gold cycle. *Miner Deposita* **50**, 5–23.
- Gagnon C., Mucci A. and Pelletier É. (1995) Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2663–2675.
- Gallegos T. J., Hyun S. P. and Hayes K. F. (2007) Spectroscopic Investigation of the Uptake of Arsenite from Solution by Synthetic Mackinawite. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7781–7786.
- Gälman V., Rydberg J., Shchukarev A., Sjöberg S., Martínez-Cortizas A., Bindler R. and Renberg I. (2009) The role of iron and sulfur in the visual appearance of lake sediment varves. *J Paleolimnol* **42**, 141–153.
- Gauthier P.-J. and Le Cloarec M.-F. (1998) Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt. Etna volcano, Sicily, between 1991 and 1995. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **81**, 311–326.
- Gignoux M. (1929) Les problèmes géologiques de la région vanoise - Mont Pourri. **Trav. Lab. Géol. Grenoble, 15, 98-142., 45.**
- Giraud P.-N. and Olivier T. (2015) I. Les matières premières dans le monde d’hier et d’aujourd’hui. *Reperes*, 11–23.
- Given P. H. and Miller R. N. (1985) Distribution of forms of sulfur in peats from saline environments in the Florida Everglades. *International Journal of Coal Geology* **5**, 397–409.

- Goldhaber M. B. and Kaplan I. R. (1974) The sulfur cycle. IN GOLDBERG, ED (Ed.) *The Sea- Ideas and observations on progress in the study of the seas. Marine Chemistry. Chichester, Wiley-Interscience.*
- Gong Y., Tang J. and Zhao D. (2016) Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review. *Water Research* **89**, 309–320.
- Gregory D. D. (2020) *The Pyrite Trace Element Paleo-Ocean Chemistry Proxy.*, Cambridge University Press.
- Gregory D. D. (2014) The trace element composition of sedimentary pyrite : factors effecting uptake and uses of the data for determining paleo-ocean conditions. phd, University of Tasmania.
- Gregory D. D., Large R. R., Halpin J. A., Baturina E. L., Lyons T. W., Wu S., Danyushevsky L., Sack P. J., Chappaz A., Maslennikov V. V. and Bull S. W. (2015a) Trace Element Content of Sedimentary Pyrite in Black Shales. *Economic Geology* **110**, 1389–1410.
- Gregory D. D., Large R. R., Halpin J. A., Steadman J. A., Hickman A. H., Ireland T. R. and Holden P. (2015b) The chemical conditions of the late Archean Hamersley basin inferred from whole rock and pyrite geochemistry with $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ isotope analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **149**, 223–250.
- Gregory D. D., Lyons T. W., Large R. R., Jiang G., Stepanov A. S., Diamond C. W., Figueroa M. C. and Olin P. (2017) Whole rock and discrete pyrite geochemistry as complementary tracers of ancient ocean chemistry: An example from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **216**, 201–220.
- Gregory D., Mukherjee I., Olson S. L., Large R. R., Danyushevsky L. V., Stepanov A. S., Avila J. N., Cliff J., Ireland T. R., Raiswell R., Olin P. H., Maslennikov V. V. and Lyons T. W. (2019) The formation mechanisms of sedimentary pyrite nodules determined by trace element and sulfur isotope microanalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **259**, 53–68.
- Grimes S. T., Davies K. L., Butler I. B., Brock F., Edwards D., Rickard D., Briggs D. E. G. and Parkes R. J. (2002) Fossil plants from the Eocene London Clay: the use of pyrite textures to determine the mechanism of pyritization. *Journal of the Geological Society* **159**, 493–501.
- de Groot F. (2001) High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Rev.* **101**, 1779–1808.
- Guilbaud R., Butler I. B. and Ellam R. M. (2011) Abiotic Pyrite Formation Produces a Large Fe Isotope Fractionation. *Science* **332**, 1548–1551.
- Hartgers W. A., Lòpez J. F., Sinninghe Damsté J. S., Reiss C., Maxwell J. R. and Grimalt J. O. (1997) Sulfur-binding in recent environments: II. Speciation of sulfur and iron and implications for the occurrence of organo-sulfur compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4769–4788.
- Hatje V., Payne T. E., Hill D. M., McOrist G., Birch G. F. and Szymczak R. (2003) Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International* **29**, 619–629.
- Hawa Bibi Mst., Ahmed F., Ishiga H., Asaeda T. and Fujino T. (2010) Present environment of Dam Lake Sambe, southwestern Japan: a geochemical study of bottom sediments. *Environ Earth Sci* **60**, 655–670.
- He B., Wang W., Geng R., Ding Z., Luo D., Qiu J., Zheng G. and Fan Q. (2021) Exploring the fate of heavy metals from mining and smelting activities in soil-crop system in Baiyin, NW China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **207**, 111234.

- Heard A. W., Dauphas N., Guilbaud R., Rouxel O. J., Butler I. B., Nie N. X. and Bekker A. (2020) Triple iron isotope constraints on the role of ocean iron sinks in early atmospheric oxygenation. *Science* **370**, 446–449.
- Heinrich C. A. (2015) Witwatersrand gold deposits formed by volcanic rain, anoxic rivers and Archaean life. *Nature Geoscience* **8**, 206–209.
- Helz G. R., Vorlicek T. P. and Kahn M. D. Molybdenum Scavenging by Iron Monosulfide. , 6.
- Herndon E. M., Havig J. R., Singer D. M., McCormick M. L. and Kump L. R. (2018) Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **231**, 50–63.
- Hiller E., Jurkovič L., Majzlan J., Kulikova T. and Faragó T. (2021) Environmental Availability of Trace Metals (Mercury, Chromium and Nickel) in Soils from the Abandoned Mine Area of Merník (Eastern Slovakia). *Pol. J. Environ. Stud.* **30**, 5013–5025.
- Holmes J. (1999) Fate of incorporated metals during mackinawite oxidation in sea water. *Applied Geochemistry* **14**, 277–281.
- Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2681–2702.
- Huerta-Diaz M. A., Tessier A. and Carignan R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* **13**, 213–233.
- Hunger S. and Benning L. G. (2007) Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. *Geochem Trans* **8**, 1.
- Ikogou M., Ona-Nguema G., Juillot F., Le Pape P., Menguy N., Richeux N., Guigner J.-M., Noël V., Brest J., Baptiste B. and Morin G. (2017) Long-term sequestration of nickel in mackinawite formed by *Desulfovibrio capillatus* upon Fe(III)-citrate reduction in the presence of thiosulfate. *Applied Geochemistry* **80**, 143–154.
- Järup L. (2003) Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* **68**, 167–182.
- Jean G. E. and Bancroft G. M. (1986) Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 1455–1463.
- Jeong H. Y., Lee J. H. and Hayes K. F. (2008) Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: Crystal structure, particle size, and specific surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 493–505.
- Jingfu W., Jingan C., Zhihui D., Haiquan Y. and Chenyan M. (2016) Sulfur Speciation in the Surface Sediments of Lakes from Different Regions, China: Characterization by S K-Edge XANES Spectroscopy. *Journal of Chemistry* **2016**, e3672348.
- Kamysny A., Goifman A., Gun J., Rizkov D. and 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**, 6633–6644.
- Kim H.-J. and Kim Y. (2021) Schwertmannite transformation to goethite and the related mobility of trace metals in acid mine drainage. *Chemosphere* **269**, 128720.
- Kirk M. F., Roden E. E., Crossey L. J., Brealey A. J. and Spilde M. N. (2010) Experimental analysis of arsenic precipitation during microbial sulfate and iron reduction in model aquifer sediment reactors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 2538–2555.
- Koglin N., Frimmel H. E., Lawrie Minter W. E. and Brätz H. (2010) Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoarchaeal to Palaeoproterozoic placer deposits. *Miner Deposita* **45**, 259–280.
- Konhauser K. O. (1997) Bacterial iron biomineralisation in nature. *FEMS Microbiology Reviews* **20**, 315–326.
- Konhauser K. O., Lalonde S. V., Planavsky N. J., Pecoits E., Lyons T. W., Mojzsis S. J., Rouxel O. J., Barley M. E., Rosiere C., Fralick P. W., Kump L. R. and Bekker A. (2011) Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event. *Nature* **478**, 369–373.

- Konhauser K. O., Pecoits E., Lalonde S. V., Papineau D., Nisbet E. G., Barley M. E., Arndt N. T., Zahnle K. and Kamber B. S. (2009) Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event. *Nature* **458**, 750–753.
- Kraal P., Burton E. D. and Bush R. T. (2013) Iron monosulfide accumulation and pyrite formation in eutrophic estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **122**, 75–88.
- Krause M. O. and Oliver J. H. (1979) Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **8**, 329–338.
- Kullerud G. and Yoder H. S. (1959) Pyrite stability relations in the Fe-S system. *Economic Geology* **54**, 533–572.
- Kwon K. D., Refson K. and Sposito G. (2015) Transition metal incorporation into mackinawite (tetragonal FeS). *American Mineralogist* **100**, 1509–1517.
- Landing W. M., Burnett W. C., Lyons W. B. and Orem W. H. (1991) Nutrient cycling and the biogeochemistry of manganese, iron, and zinc in Jellyfish Lake, Palau. *Limnology and Oceanography* **36**, 515–525.
- Large R. R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B. and Foster J. (2009) Gold and Trace Element Zonation in Pyrite Using a Laser Imaging Technique: Implications for the Timing of Gold in Orogenic and Carlin-Style Sediment-Hosted Deposits. *Economic Geology* **104**, 635–668.
- Large R. R., Halpin J. A., Danyushevsky L. V., Maslennikov V. V., Bull S. W., Long J. A., Gregory D. D., Lounejeva E., Lyons T. W., Sack P. J., McGoldrick P. J. and Calver C. R. (2014) Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean–atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters* **389**, 209–220.
- Large R. R., Mukherjee I., Gregory D. D., Steadman J. A., Maslennikov V. V. and Meffre S. (2017) Ocean and Atmosphere Geochemical Proxies Derived from Trace Elements in Marine Pyrite: Implications for Ore Genesis in Sedimentary Basins. *Economic Geology* **112**, 423–450.
- Large R., Thomas H., Craw D., Henne A. and Henderson S. (2012) Diagenetic pyrite as a source for metals in orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* **55**, 137–149.
- Le Pape P., Battaglia-Brunet F., Parmentier M., Joulain C., Gassaud C., Fernandez-Rojo L., Guigner J.-M., Ikogou M., Stetten L., Olivi L., Casiot C. and Morin G. (2017a) Complete removal of arsenic and zinc from a heavily contaminated acid mine drainage via an indigenous SRB consortium. *Journal of Hazardous Materials* **321**, 764–772.
- Le Pape P., Blanchard M., Brest J., Boulliard J.-C., Ikogou M., Stetten L., Wang S., Landrot G. and Morin G. (2017b) Arsenic Incorporation in Pyrite at Ambient Temperature at Both Tetrahedral S^{-I} and Octahedral Fe^{II} Sites: Evidence from EXAFS–DFT Analysis. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 150–158.
- Lee M.-K., Saunders J. A., Wilson T., Levitt E., Saffari Ghandehari S., Dhakal P., Redwine J., Marks J., Billor Z. M., Miller B., Han D. and Wang L. (2019) Field-scale bioremediation of arsenic-contaminated groundwater using sulfate-reducing bacteria and biogenic pyrite. *Bioremediation Journal* **23**, 1–21.
- Lennie A. R., Redfern S. A. T., Champness P. E., Stoddart C. P., Schofield P. F. and Vaughan D. J. (1997) Transformation of mackinawite to greigite; an in situ X-ray powder diffraction and transmission electron microscope study. *American Mineralogist* **82**, 302–309.

- Lennie A. R., Redfern S. A. T., Schofield P. F. and Vaughan D. J. (1995) Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS. *Mineralogical Magazine* **59**, 677–683.
- Leventhal J. S. (1983) An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 133–137.
- Levitt E. (2017) Bioremediation of Arsenic Contaminated Groundwater in Northwest Florida: Mineralogy, Geochemistry, and Microbiology Changes.
- Li J., Zhang Z., Stern R. A., Hannah J. L., Stein H. J., Yang G. and Li L. (2017) Primary multiple sulfur isotopic compositions of pyrite in 2.7Ga shales from the Joy Lake sequence (Superior Province) show felsic volcanic array-like signature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **202**, 310–340.
- Liang Z.-S., Song B.-D., Liu Y.-L., Liu Y., Ren H.-T., Wu S.-H., Jia S.-Y. and Han X. (2019) Reactivity Comparison of Different Ni(II)-Pyrites during Oxidative Dissolution under Acidic and pH-Neutral Conditions. *ACS Earth Space Chem.* **3**, 1096–1108.
- Lindgren P., Parnell J., Holm N. G. and Broman C. (2011) A demonstration of an affinity between pyrite and organic matter in a hydrothermal setting. *Geochemical Transactions* **12**, 3.
- Liu J., Li N., Zhang W., Wei X., Tsang D. C. W., Sun Y., Luo X., Bao Z., Zheng W., Wang J., Xu G., Hou L., Chen Y. and Feng Y. (2019) Thallium contamination in farmlands and common vegetables in a pyrite mining city and potential health risks. *Environmental Pollution* **248**, 906–915.
- Liu X., Fattahi M., Montavon G. and Grambow B. (2008) Selenide retention onto pyrite under reducing conditions. *Radiochimica Acta* **96**, 473–479.
- Lowers H. A., Breit G. N., Foster A. L., Whitney J., Yount J., Uddin Md. N. and Muneem Ad. A. (2007) Arsenic incorporation into authigenic pyrite, Bengal Basin sediment, Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2699–2717.
- Luo X., Yu S. and Li X. (2012) The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry* **27**, 995–1004.
- Luther G. W. (1991) Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2839–2849.
- Luther G. W., Glazer B., Ma S., Trouwborst R., Shultz B. R., Druschel G. and Kraiya C. (2003) Iron and Sulfur Chemistry in a Stratified Lake: Evidence for Iron-Rich Sulfide Complexes. *Aquatic Geochemistry* **9**, 87–110.
- Luther G. W. and Rickard D. T. (2005) Metal Sulfide Cluster Complexes and their Biogeochemical Importance in the Environment. *J Nanopart Res* **7**, 389–407.
- Lyons T. W. and Berner R. A. (1992) Carbon-sulfur-iron systematics of the uppermost deep-water sediments of the Black Sea. *Chemical Geology* **99**, 1–27.
- Ma C., Zhang G., Chen J., Wang Q. and Liu F. (2020) Transfer of FeS-bound arsenic into pyrite during the transformation of amorphous FeS to pyrite. *Applied Geochemistry*, 104645.
- Macleán L. C. W., Tylińczak T., Gilbert P. U. P. A., Zhou D., Pray T. J., Onstott T. C. and Southam G. (2008) A high-resolution chemical and structural study of framboidal pyrite formed within a low-temperature bacterial biofilm. *Geobiology* **6**, 471–480.
- Mahoney C., März C., Buckman J., Wagner T. and Blanco-Velandia V.-O. (2019) Pyrite oxidation in shales: Implications for palaeo-redox proxies based on geochemical and SEM-EDX evidence. *Sedimentary Geology* **389**, 186–199.
- Maillot F., Morin G., Juillot F., Bruneel O., Casiot C., Ona-Nguema G., Wang Y., Lebrun S., Aubry E., Vlaic G. and Brown G. E. (2013) Structure and reactivity of As(III)- and As(V)-rich schwertmannites and amorphous ferric arsenate sulfate from the Carnoulès

- acid mine drainage, France: Comparison with biotic and abiotic model compounds and implications for As remediation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **104**, 310–329.
- Maillot F., Morin G., Wang Y., Bonnin D., Ildefonse P., Chaneac C. and Calas G. (2011) New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2708–2720.
- Manceau A., Merkulova M., Mathon O., Glatzel P., Murdzek M., Batanova V., Simionovici A., Steinmann S. N. and Paktunc D. (2020) The Mode of Incorporation of As(-I) and Se(-I) in Natural Pyrite Revisited. *ACS Earth Space Chem.* **4**, 379–390.
- Marin-Carbonne J., Rollion-Bard C., Bekker A., Rouxel O., Agangi A., Cavalazzi B., Wohlgemuth-Ueberwasser C. C., Hofmann A. and McKeegan K. D. (2014) Coupled Fe and S isotope variations in pyrite nodules from Archean shale. *Earth and Planetary Science Letters* **392**, 67–79.
- Matamoros-Veloza A., Cespedes O., Johnson B. R. G., Stawski T. M., Terranova U., de Leeuw N. H. and Benning L. G. (2018a) A highly reactive precursor in the iron sulfide system. *Nat Commun* **9**, 3125.
- Matamoros-Veloza A., Stawski T. M. and Benning L. G. (2018b) Nanoparticle Assembly Leads to Mackinawite Formation. *Crystal Growth & Design* **18**, 6757–6764.
- Mathian M., Hebert B., Baron F., Petit S., Lescuyer J.-L., Furic R. and Beaufort D. (2018) Identifying the phyllosilicate minerals of hypogene ore deposits in lateritic saprolites using the near-IR spectroscopy second derivative methodology. *Journal of Geochemical Exploration* **186**, 298–314.
- Merkulova M., Mathon O., Glatzel P., Rovezzi M., Batanova V., Marion P., Boiron M.-C. and Manceau A. (2019) Revealing the Chemical Form of “Invisible” Gold in Natural Arsenian Pyrite and Arsenopyrite with High Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy. *ACS Earth Space Chem.* **3**, 1905–1914.
- Merrot P., Juillot F., Le Pape P., Lefebvre P., Brest J., Kieffer I., Menguy N., Viollier E., Fernandez J.-M., Moreton B., Radakovitch O. and Morin G. (2021) Comparative Cr and Mn speciation across a shore-to-reef gradient in lagoon sediments downstream of Cr-rich Ferralsols upon ultramafic rocks in New Caledonia. *Journal of Geochemical Exploration* **229**, 106845.
- Merrot P., Juillot F., Noël V., Lefebvre P., Brest J., Menguy N., Guigner J.-M., Blondeau M., Viollier E., Fernandez J.-M., Moreton B., Bargar J. R. and Morin G. (2019) Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia. *Science of The Total Environment* **689**, 1212–1227.
- Michel D., Giuliani G., Olivo G. R. and Marini O. J. (1994) As growth banding and the presence of Au in pyrites from the Santa Rita gold vein deposit hosted in Proterozoic metasediments, Goiás State, Brazil. *Economic Geology* **89**, 193–200.
- Michel F. M., Antao S. M., Chupas P. J., Lee P. L., Parise J. B. and Schoonen M. A. A. (2005) Short- to Medium-Range Atomic Order and Crystallite Size of the Initial FeS Precipitate from Pair Distribution Function Analysis. *Chem. Mater.* **17**, 6246–6255.
- Morgan B., Burton E. D. and Rate A. W. (2012) Iron monosulfide enrichment and the presence of organosulfur in eutrophic estuarine sediments. *Chemical Geology* **296–297**, 119–130.
- Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Personné J.-C., Elbaz-Poulichet F., Leblanc M., Ildefonse P. and Calas G. (2003) Bacterial Formation of Tooeleite and Mixed Arsenic(III) or Arsenic(V)–Iron(III) Gels in the Carnoulès Acid Mine Drainage, France. A XANES, XRD, and SEM Study. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1705–1712.
- Morin G., Mangeret A., Othmane G., Stetten L., Seder-Colomina M., Brest J., Ona-Nguema G., Bassot S., Courbet C., Guillevic J., Thouvenot A., Mathon O., Proux O. and Bargar J. R. (2016) Mononuclear U(IV) complexes and ningyoite as major uranium species in lake sediments. *Geochem. Persp. Let.*

- Morin G., Noël V., Menguy N., Brest J., Baptiste B., Tharaud M., Ona-Nguema G., Ikogou M., Viollier E. and Juillot F. (2017) Nickel accelerates pyrite nucleation at ambient temperature. *Geochem. Persp. Lett.*, 6–11.
- Morse J. W. (1994) Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry* **46**, 1–6.
- Morse J. W. and Arakaki T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). , 6.
- Morse J. W. and Luther G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 3373–3378.
- Morse J. W., Millero F. J., Cornwell J. C. and Rickard D. (1987) The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Science Reviews* **24**, 1–42.
- Mouthon J. (1986) Les Mollusques du lac de Tignes (Savoie) : intérêt de ce groupe faunistique pour caractériser la qualité biologique des sédiments des lacs d'altitude. *Annls Limnol.* **22**, 133–136.
- Mukherjee I. and Large R. R. (2020) Co-evolution of trace elements and life in Precambrian oceans: The pyrite edition. *Geology* **48**, 1018–1022.
- Mukherjee I., Large R. R., Bull S., Gregory D. G., Stepanov A. S., Ávila J., Ireland T. R. and Corkrey R. (2019) Pyrite trace-element and sulfur isotope geochemistry of paleo-mesoproterozoic McArthur Basin: Proxy for oxidative weathering. *American Mineralogist* **104**, 1256–1272.
- Mullet M., Boursiquot S., Abdelmoula M., Génin J.-M. and Ehrhardt J.-J. (2002) Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 829–836.
- Naccarato A., Tassone A., Cavaliere F., Elliani R., Pirrone N., Sprovieri F., Tagarelli A. and Giglio A. (2020) Agrochemical treatments as a source of heavy metals and rare earth elements in agricultural soils and bioaccumulation in ground beetles. *Science of The Total Environment* **749**, 141438.
- Naveau A., Monteil-Rivera F., Guillon E. and Dumonceau J. (2007) Interactions of Aqueous Selenium (–II) and (IV) with Metallic Sulfide Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5376–5382.
- Neretin L. N., Böttcher M. E., Jørgensen B. B., Volkov I. I., Lüschen H. and Hilgenfeldt K. (2004) Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea 1 1Associate editor: D. Canfield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2081–2093.
- Niazi N. K. and Burton E. D. (2016) Arsenic sorption to nanoparticulate mackinawite (FeS): An examination of phosphate competition. *Environmental Pollution* **218**, 111–117.
- Nishinaga T. (2014) *Handbook of Crystal Growth: Fundamentals.*, Elsevier.
- Noël V. (2014) Speciation of iron and nickel in the mangrove sediments downstream lateritized ultramafic watershed (New Caledonia).
- Noel V., Kumar N., Boye K., Barragan L., Lezama-Pacheco J., Chu R. K., Tolic N., Brown G. and Bargar J. (2020) FeS Colloids – Formation and Mobilization Pathways in Natural Waters. *Environ. Sci.: Nano*, 10.1039.C9EN01427F.
- Noël V., Morin G., Juillot F., Marchand C., Brest J., Bargar J. R., Muñoz M., Marakovic G., Ardo S. and Brown G. E. (2015) Ni cycling in mangrove sediments from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **169**, 82–98.
- Nriagu J. O. and Soon Y. K. (1985) Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 823–834.
- Obasi P. N. and Akudinobi B. B. (2020) Potential health risk and levels of heavy metals in water resources of lead–zinc mining communities of Abakaliki, southeast Nigeria. *Appl Water Sci* **10**, 184.

- OECD (2019) *Global Material Resources Outlook to 2060: Economic Drivers and Environmental Consequences.*, OECD.
- von Oertzen G. U., Skinner W. M., Nesbitt H. W., Pratt A. R. and Buckley A. N. (2007) Cu adsorption on pyrite (100): Ab initio and spectroscopic studies. *Surface Science* **601**, 5794–5799.
- Ohfuji H. and Rickard D. (2006) High resolution transmission electron microscopic study of synthetic nanocrystalline mackinawite. *Earth and Planetary Science Letters* **241**, 227–233.
- Ona-Nguema G., Abdelmoula M., Jorand F., Benali O., Block J.-C. and Génin J.-M. R. (2002) Iron(II,III) Hydroxycarbonate Green Rust Formation and Stabilization from Lepidocrocite Bioreduction. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 16–20.
- Ona-Nguema G., Carteret C., Benali O., Abdelmoula M., Génin J.-M. and Jorand F. (2004) Competitive formation of hydroxycarbonate green rust 1 versus hydroxysulphate green rust 2 in *Shewanella putrefaciens* cultures. *Geomicrobiology Journal* **21**, 79–90.
- Ono S., Eigenbrode J. L., Pavlov A. A., Kharecha P., Rumble D., Kasting J. F. and Freeman K. H. (2003) New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 15–30.
- Orem W. H., Burnett W. C., Landing W. M., Lyons W. B. and Showers W. (1991) Jellyfish Lake, Palau: Early diagenesis of organic matter in sediments of an anoxic marine lake. *Limnology and Oceanography* **36**, 526–543.
- Parnell J., Perez M., Armstrong J., Bullock L., Feldmann J. and Boyce A. J. (2018) Geochemistry and metallogeny of Neoproterozoic pyrite in oxic and anoxic sediments. *Geochem. Persp. Let.*, 12–16.
- Pasquier V., Bryant R. N., Fike D. A. and Halevy I. (2021) Strong local, not global, controls on marine pyrite sulfur isotopes. *Science Advances* **7**, eabb7403.
- Pasquier Virgil, Fike D. A. and Halevy I. (2021) Sedimentary pyrite sulfur isotopes track the local dynamics of the Peruvian oxygen minimum zone. *Nat Commun* **12**, 4403.
- Pédrot M., Dia A., Davranche M., Bouhnik-Le Coz M., Henin O. and Gruau G. (2008) Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **325**, 187–197.
- Phan V. T. H., Bardelli F., Le Pape P., Couture R.-M., Fernandez-Martinez A., Tisserand D., Bernier-Latmani R. and Charlet L. (2019) Interplay of S and As in Mekong Delta sediments during redox oscillations. *Geoscience Frontiers* **10**, 1715–1729.
- Picard A., Gartman A., Clarke D. R. and Girguis P. R. (2018) Sulfate-reducing bacteria influence the nucleation and growth of mackinawite and greigite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **220**, 367–384.
- Planer-Friedrich B. (2020) Comment on “Thioarsenite Detection and Implications for Arsenic Transport in Groundwater.” *Environ. Sci. Technol.* **54**, 7730–7731.
- Pokrovski G. S., Kokh M. A., Proux O., Hazemann J.-L., Bazarkina E. F., Testemale D., Escoda C., Boiron M.-C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., de Parseval P. and Thibaut M. (2019) The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system. *Ore Geology Reviews* **109**, 545–563.
- Poulton S. W. and Canfield D. E. (2011) Ferruginous Conditions: A Dominant Feature of the Ocean through Earth’s History. *Elements* **7**, 107–112.
- Praharaj T. and Fortin D. (2004) Determination of Acid Volatile Sulfides and Chromium Reducible Sulfides in Cu-Zn and Au Mine Tailings. *Water, Air, & Soil Pollution* **155**, 35–50.
- Raiswell R. and Berner R. A. (1986) Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 1967–1976.

- Raiswell R., Buckley F., Berner R. A. and Anderson T. F. (1988) Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Research* **58**, 812–819.
- Raiswell R. and Canfield D. E. (1998) Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science* **298**, 219–245.
- Raiswell R. and Canfield D. E. (2012) The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochemical Perspectives* **1**, 1–220.
- Raiswell R. and Plant J. (1980) The incorporation of trace elements into pyrite during diagenesis of black shales, Yorkshire, England. *Economic Geology* **75**, 684–699.
- Ratnaike R. N. (2003) Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate medical journal* **79**, 391–396.
- Ravel B. and Newville M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Rad* **12**, 537–541.
- Rettig S. J. and Trotter J. (1987) Refinement of the structure of orthorhombic sulfur, α -S8. *Acta Cryst C* **43**, 2260–2262.
- Richter D. deB and Mobley M. L. (2009) Monitoring Earth's Critical Zone. *Science* **326**, 1067–1068.
- Rickard D. (1997) Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 115–134.
- Rickard D. (2012) *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks.*, Newnes.
- Rickard D., Grimes S., Butler I., Oldroyd A. and Davies K. L. (2007) Botanical constraints on pyrite formation. *Chemical Geology* **236**, 228–246.
- Rickard D. and Luther G. W. (2007) Chemistry of Iron Sulfides. *Chem. Rev.* **107**, 514–562.
- Rickard D. and Morse J. W. (2005) Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry* **97**, 141–197.
- Rickard D. T. (1975) Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *American Journal of Science* **275**, 636–652.
- Rieder M., Crelling J. C., Šustai O., Drábek M., Weiss Z. and Klementová M. (2007) Arsenic in iron disulfides in a brown coal from the North Bohemian Basin, Czech Republic. *International Journal of Coal Geology* **71**, 115–121.
- Rieuwerts J. S. (2007) The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chemical Speciation & Bioavailability* **19**, 75–85.
- Roberts W. M. B., Walker A. L. and Buchanan A. S. (1969) The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. *Mineral. Deposita* **4**, 18–29.
- Rouxel O. J., Bekker A. and Edwards K. J. (2005) Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science* **307**, 1088–1091.
- Sánchez-Andrea I., Knittel K., Amann R., Amils R. and Sanz J. L. (2012) Quantification of Tinto River Sediment Microbial Communities: Importance of Sulfate-Reducing Bacteria and Their Role in Attenuating Acid Mine Drainage. *Applied and Environmental Microbiology* **78**, 4638–4645.
- Saunders J. A., Lee M.-K., Dhakal P., Ghandehari S. S., Wilson T., Billor M. Z. and Uddin A. (2018) Bioremediation of arsenic-contaminated groundwater by sequestration of arsenic in biogenic pyrite. *Applied Geochemistry* **96**, 233–243.
- Savage K. S., Tingle T. N., O'Day P. A., Waychunas G. A. and Bird D. K. (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry* **15**, 1219–1244.
- Scholz F. and Neumann T. (2007) Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Marine Chemistry* **107**, 516–532.

- Schoonen M. A. A. and Barnes H. L. (1988) An approximation of the second dissociation constant for H₂S. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 649–654.
- Schoonen M.A.A and Barnes H. L. (1991) Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3491–3504.
- Schoonen M.A.A. and Barnes H. L. (1991) Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1505–1514.
- Schoonen M.a.a. (1990) Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solutions between 25 and 300 degrees Celsius. , 1.
- Seder-Colomina M., Mangeret A., Stetten L., Merrot P., Diez O., Julien A., Barker E., Thouvenot A., Bargar J., Cazala C. and Morin G. (2018) Carbonate Facilitated Mobilization of Uranium from Lacustrine Sediments under Anoxic Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 9615–9624.
- Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* **32**, 751–767.
- Shaw T. J., Gieskes J. M. and Jahnke R. A. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1233–1246.
- Shawar L., Halevy I., Said-Ahmad W., Feinstein S., Boyko V., Kamyshny A. and Amrani A. (2018) Dynamics of pyrite formation and organic matter sulfurization in organic-rich carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **241**, 219–239.
- Sheu D.-D. and Presley B. J. (1986) Variations of calcium carbonate, organic carbon and iron sulfides in anoxic sediment from the Orca Basin, Gulf of Mexico. *Marine Geology* **70**, 103–118.
- Skylberg U., Persson A., Tjerngren I., Kronberg R.-M., Drott A., Meili M. and Björn E. (2021) Chemical speciation of mercury, sulfur and iron in a dystrophic boreal lake sediment, as controlled by the formation of mackinawite and framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **294**, 106–125.
- Steinnes E., Allen R. O., Petersen H. M., Rambæk J. P. and Varskog P. (1997) Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport. *Science of The Total Environment* **205**, 255–266.
- Stetten L., Blanchart P., Mangeret A., Lefebvre P., Le Pape P., Brest J., Merrot P., Julien A., Proux O., Webb S. M., Bargar J. R., Cazala C. and Morin G. (2018) Redox Fluctuations and Organic Complexation Govern Uranium Redistribution from U(IV)-Phosphate Minerals in a Mining-Polluted Wetland Soil, Brittany, France. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 13099–13109.
- Sugawara K., Okabe S. and Tanaka M. (1961) Geochemistry of molybdenum in natural waters (2). *J. Earth Sci., Nagoya Univ.; (Japan)* **9:1**.
- Suits N. S. and Wilkin R. T. (1998) Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake. *Geology* **26**, 1099–1102.
- Swanner E. D., Webb S. M. and Kappler A. (2019) Fate of cobalt and nickel in mackinawite during diagenetic pyrite formation. *American Mineralogist* **104**, 917–928.
- Sweeney R. E. and Kaplan I. R. (1973) Pyrite Framboid Formation; Laboratory Synthesis and Marine Sediments. *Economic Geology* **68**, 618–634.
- Taché O., Rouzière S., Joly P., Amara M., Fleury B., Thill A., Launois P., Spalla O. and Abécassis B. (2016) MOMAC: a SAXS/WAXS laboratory instrument dedicated to nanomaterials. *J Appl Crystallogr* **49**, 1624–1631.

- Takemoto K., Bamba D., Ogawa M. and Ohta T. (2016) XANES Spectroscopy for Determining the Chemical States of Sulfur Species in the Sediment of Lake Biwa. *Journal of Water and Environment Technology* **14**, 82–89.
- Tardani D., Reich M., Deditius A. P., Chrysosoulis S., Sánchez-Alfaro P., Wrage J. and Roberts M. P. (2017) Copper–arsenic decoupling in an active geothermal system: A link between pyrite and fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **204**, 179–204.
- Teo B. K. (1986) Exafs: Basic Principles and Data Analysis.
- Theberge S. M. and Luther III G. W. (1997) Determination of the Electrochemical Properties of a Soluble Aqueous FeS Species Present in Sulfidic Solutions. *Aquatic Geochemistry* **3**, 191–211.
- Thomas H. V., Large R. R., Bull S. W., Maslennikov V., Berry R. F., Fraser R., Froud S. and Moye R. (2011) Pyrite and Pyrrhotite Textures and Composition in Sediments, Laminated Quartz Veins, and Reefs at Bendigo Gold Mine, Australia: Insights for Ore Genesis. *Economic Geology* **106**, 1–31.
- Tribovillard N. (2020) Arsenic in marine sediments: how robust a redox proxy? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 109745.
- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T. and Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* **232**, 12–32.
- Tuttle M. L., Rice C. A. and Goldhaber M. B. (1990) Geochemistry of Organic and Inorganic Sulfur in Ancient and Modern Lacustrine Environments. In *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels* ACS Symposium Series. American Chemical Society. pp. 114–148.
- Urban N. R., Ernst K. and Bernasconi S. (1999) Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 837–853.
- Vairavamurth M. A., Wang S., Khandelwal B., Manowitz B., Ferdelman T. and Fossing H. (1995) *Sulfur transformations in early diagenetic sediments from the Bay of Concepcion, off Chile.*, Brookhaven National Lab. (BNL), Upton, NY (United States).
- Vairavamurthy A., Zhou W., Eglinton T. and Manowitz B. (1994) Sulfonates: A novel class of organic sulfur compounds in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4681–4687.
- Vaughan D. J. and Lennie A. R. (1991) The iron sulphide minerals: their chemistry and role in nature. *Science Progress (1933-)* **75**, 371–388.
- Vaughan D. J. and Lloyd J. R. (2011) Mineral-organic-microbe interactions: Environmental impacts from molecular to macroscopic scales. *Comptes Rendus Geoscience* **343**, 140–159.
- Vaughan D. J. and Ridout M. S. (1971) Mössbauer studies of some sulphide minerals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **33**, 741–746.
- Veeramani H., Scheinost A. C., Monsegue N., Qafoku N. P., Kukkadapu R., Newville M., Lanzirrotti A., Pruden A., Murayama M. and Hochella M. F. (2013) Abiotic Reductive Immobilization of U(VI) by Biogenic Mackinawite. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 2361–2369.
- Venugopal B. and Luckey T. D. (1978) Metal toxicity in mammals. Volume 2. Chemical toxicity of metals and metalloids. *Metal toxicity in mammals. Volume 2. Chemical toxicity of metals and metalloids.*
- Vessey C. J. 1994- (2019) IMPACTS OF MINERAL SURFACE REACTIONS ON AQUEOUS VANADATE ATTENUATION. Thesis, University of Saskatchewan.
- Vessey C. J. and Lindsay M. B. J. (2020) Aqueous Vanadate Removal by Iron(II)-Bearing Phases under Anoxic Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 4006–4015.

- Vorlicek T. P., Kahn M. D., Kasuya Y. and Helz G. R. (2004) Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides 1 Associate editor: M. Goldhaber. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 547–556.
- Wacey D., Kilburn M. R., Saunders M., Cliff J. and Brasier M. D. (2011) Microfossils of sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia. *Nature Geosci* **4**, 698–702.
- Wächtershäuser G. (1988) Pyrite Formation, the First Energy Source for Life: a Hypothesis. *Systematic and Applied Microbiology* **10**, 207–210.
- Wang F. and Tessier A. (2009) Zero-Valent Sulfur and Metal Speciation in Sediment Porewaters of Freshwater Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7252–7257.
- Wang J., Jiang Y., Sun J., She J., Yin M., Fang F., Xiao T., Song G. and Liu J. (2020) Geochemical transfer of cadmium in river sediments near a lead-zinc smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **196**, 110529.
- Wang Q. and Morse J. W. (1996) Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. *Marine Chemistry* **52**, 99–121.
- Wang Y., Le Pape P., Morin G., Asta M. P., King G., Bártoová B., Suvorova E., Frutschi M., Ikogou M., Pham V. H. C., Vo P. L., Herman F., Charlet L. and Bernier-Latmani R. (2018) Arsenic Speciation in Mekong Delta Sediments Depends on Their Depositional Environment. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 3431–3439.
- Watson J. H. P., Cressey B. A., Roberts A. P., Ellwood D. C., Charnock J. M. and Soper A. K. (2000) Structural and magnetic studies on heavy-metal-adsorbing iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **214**, 13–30.
- Webb S. M. (2005) SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr.* **2005**, 1011.
- Wei D. and Osseo-Asare K. (1997) Aqueous synthesis of finely divided pyrite particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **121**, 27–36.
- Wen L., Mu G., Yongchong L. and Song H. (2019) Magnetic mineral diagenesis in sediments of saline lake Lop Nur. *Journal of Mountain Science* **16**, 548–560.
- Wijsman J. W. M., Middelburg J. J., Herman P. M. J., Böttcher M. E. and Heip C. H. R. (2001) Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Marine Chemistry* **74**, 261–278.
- Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown G. E. and Martin F. (2001) Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* **86**, 714–730.
- Wilkin R. T., Arthur M. A. and Dean W. E. (1997) History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth and Planetary Science Letters* **148**, 517–525.
- Wilkin R. T. and Barnes H. L. (1997) Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 323–339.
- Wilkin R. T. and Barnes H. L. (1996) Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4167–4179.
- Wilkin R. T. and Beak D. G. (2017) Uptake of nickel by synthetic mackinawite. *Chemical Geology* **462**, 15–29.
- Wilkin R. T., Ford R. G., Costantino L. M., Ross R. R., Beak D. G. and Scheckel K. G. (2019) Thioarsenite Detection and Implications for Arsenic Transport in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 11684–11693.
- Wirth S. B., Gilli A., Niemann H., Dahl T. W., Ravasi D., Sax N., Hamann Y., Peduzzi R., Peduzzi S., Tonolla M., Lehmann M. F. and Anselmetti F. S. (2013) Combining

- sedimentological, trace metal (Mn, Mo) and molecular evidence for reconstructing past water-column redox conditions: The example of meromictic Lake Cadagno (Swiss Alps). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **120**, 220–238.
- Wolthers M., Butler I. B. and Rickard D. (2007) Influence of arsenic on iron sulfide transformations. *Chemical Geology* **236**, 217–227.
- Wolthers M., Charlet L., van Der Weijden C. H., van der Linde P. R. and Rickard D. (2005) Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3483–3492.
- Wolthers M., Gaast S. J. V. der and Rickard D. (2003) The structure of disordered mackinawite. *American Mineralogist* **88**, 2007–2015.
- Yin H.-B., Fan C.-X., Ding S.-M., Zhang L. and Zhong J.-C. (2008) Geochemistry of Iron, Sulfur and Related Heavy Metals in Metal-Polluted Taihu Lake Sediments*1 *1Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40730528), the National High Technology Research and Development Program (863 Program) of China (No. 2007AA06Z411), and the Social Development Plan of Jiangsu Province (No. BS2007161). *Pedosphere* **18**, 564–573.
- Zegeye A., Ona-Nguema G., Carteret C., Huguet L., Abdelmoula M. and Jorand F. (2005) Formation of Hydroxysulphate Green Rust 2 as a Single Iron(II-III) Mineral in Microbial Culture. *Geomicrobiology Journal* **22**, 389–399.
- Zeyen N., Benzerara K., Menguy N., Brest J., Templeton A. S., Webb S. M., Gérard E., Moreira D., López-García P., Tavera R. and Morin G. (2019) Fe-bearing phases in modern lacustrine microbialites from Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **253**, 201–230.
- Zhang J., Kim H. and Townsend T. (2014) Methodology for assessing thioarsenic formation potential in sulfidic landfill environments. *Chemosphere* **107**, 311–318.
- Zhang J., Ren D., Zheng C., Zeng R., Chou C.-L. and Liu J. (2002) Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China. *International Journal of Coal Geology* **53**, 55–64.
- Zhang Y., Li W., Cai Y., Qu Y., Pan Y., Zhang W. and Zhao K. (2021) Experimental investigation of the reactions between pyrite and aqueous Cu(I) chloride solution at 100–250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **298**, 1–20.
- Zhu L., Richardson B. J. and Yu Q. (2015) Anisotropic Growth of Iron Pyrite FeS₂ Nanocrystals via Oriented Attachment. *Chem. Mater.* **27**, 3516–3525.
- Žibret G., Gosar M., Miler M. and Alijagić J. (2018) Impacts of mining and smelting activities on environment and landscape degradation—Slovenian case studies. *Land Degradation & Development* **29**, 4457–4470.

Références

Annexes

Annexes

Tableau A-1. Concentrations en As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, U, V et Zn (en $\mu\text{g/g}$) dans les sédiments de la carotte TIG19_2. Les limites de détection et incertitudes sont reportées dans le Tableau A-2.

Echantillon	As	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	U	V	Zn
	$\mu\text{g/g}$									
TIG19_2_9cm	8.48	13.3	115	55.5	6.71	66.3	21.9	3.78	106	113
TIG19_2_11cm	9.78	13.0	97.1	49.4	6.50	57.6	23.9	3.30	92.7	104
TIG19_2_13-14cm	7.83	12.0	91.9	39.2	3.61	56.3	21.8	2.48	83.9	87.0
TIG19_2_16-17 cm	7.83	10.9	94.1	38.9	3.68	52.9	30.0	2.43	88.3	99.3
TIG19_2_19-21 cm	8.79	14.3	90.2	37.7	5.89	54.0	29.7	2.63	83.0	92.1
TIG19_2_23-24 cm	9.13	13.1	92.1	39.7	4.05	54.5	28.8	2.52	85.3	90.0
TIG19_2_25-27 cm	9.47	17.5	102	48.4	3.78	64.1	26.1	2.58	88.9	85.7
TIG19_2_29 cm	6.62	12.2	85.0	34.1	3.62	55.2	14.3	2.02	67.1	61.9
TIG19_2_32-33 cm	9.84	10.1	77.3	26.7	4.13	44.6	17.4	2.44	65.2	63.8
TIG19_2_35 cm	5.75	10.1	69.1	22.6	4.21	43.5	14.0	2.10	59.8	57.1
TIG19_2_38-39 cm	4.76	9.96	82.4	41.7	3.53	48.1	17.0	2.32	74.4	67.5
TIG19_2_41-42 cm	7.79	10.4	75.9	26.9	4.12	47.1	16.9	2.34	66.8	62.6
TIG19_2_45-46 cm	6.36	12.1	80.0	29.2	4.05	50.2	15.6	2.27	70.2	65.4
TIG19_2_49-50 cm	6.69	11.4	79.2	29.7	4.08	49.0	16.3	2.27	68.2	63.7
TIG19_2_52-56 cm	5.83	12.0	81.1	31.0	3.89	51.4	14.8	2.16	71.0	63.3
TIG19_2_56-57 cm	5.58	10.9	84.0	29.2	3.65	51.4	13.2	1.95	70.0	57.6
TIG19_2_60 cm	9.48	16.8	105	37.0	7.21	64.7	15.5	2.34	86.4	71.4
TIG19_2_63-64 cm	5.76	10.5	80.6	24.3	2.71	52.2	11.6	1.66	63.2	59.6
TIG19_2_67-68 cm	6.87	12.1	90.8	35.1	4.05	56.7	17.0	2.07	83.7	68.9
TIG19_2_71-72 cm	8.09	12.6	92.3	37.4	3.37	53.5	18.0	2.03	88.5	73.1
TIG19_2_75-76 cm	8.03	16.1	114	56.5	3.22	68.6	21.7	2.47	117	95.9
TIG19_2_81-82 cm	7.99	13.7	92.8	40.5	3.77	58.3	17.1	2.25	91.3	79.6
TIG19_2_84-85 cm	7.53	12.4	84.2	35.7	2.81	56.4	12.8	2.05	71.5	64.9
TIG19_2_87 cm	7.92	14.4	93.7	42.6	3.17	61.4	18.1	2.24	89.6	77.3
TIG19_2_93 cm	17.6	13.2	85.4	32.9	8.58	51.1	16.8	3.24	82.3	71.8
TIG19_2_95 cm	13.7	13.3	97.4	35.7	7.77	56.0	23.0	2.60	87.3	74.8
TIG19_2_98-99 cm	8.70	15.6	100	45.4	4.91	61.2	22.9	2.93	102	88.9
TIG19_2_101 cm	7.38	15.2	110	46.6	4.65	64.8	26.1	2.65	101	84.6
TIG19_2_104-105 cm	6.61	14.4	87.5	37.1	2.80	62.9	10.8	1.93	64.0	60.8
TIG19_2_108 cm	9.29	14.7	83.6	38.2	9.18	58.2	12.9	3.58	63.2	64.1
TIG19_2_112 cm	9.12	15.3	81.1	41.3	5.18	64.6	15.2	2.59	63.2	64.9
TIG19_2_116 cm	6.53	14.5	107	44.9	4.38	61.1	45.1	3.03	105	89.6
TIG19_2_118 cm	6.79	14.5	92.7	37.8	7.03	56.2	29.7	2.62	86.5	75.8

Tableau A-2. Incertitudes et limites de détections pour les éléments mesurés dans la carotte de sédiments TIG19_2 reportés dans le Tableau A-1.

	ICP-MS iCapQ et ICP-OES iCap6500 (Sc uniquement)	As	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	U	V	Zn
Incertitudes (%) en fonction de la teneur	>100 µg/g										
	>50 µg/g	<5%	<5%		<8%	<5%		<10%	<5%	<5%	<10%
	>10 µg/g	<15%	<10%	<5%	<20%	<15%	<5%		<10%	<10%	<20%
	>1 µg/g	<20%	<20%	<10%	**	<20%	**	<20%	<15%	<15%	**
	>0.5 µg/g										
	>0.1 µg/g	**	**	**		**		**	<20%	**	
	>0.01 µg/g								**		
Limites de détermination	L.D. µg/g	0.50	0.08		2.0	0.50	2.0	0.45	0.01	0.85	7.0

Résumé

La pyrite est le sulfure de fer le plus abondant à la surface de la Terre. Communément rencontrée dans les sédiments marins, on la trouve également en sub-surface dans des environnements continentaux (sédiments fluviaux et lacustres, aquifères souterrains ou certains sols hydromorphes). La pyrite est souvent utilisée comme marqueur de conditions anoxiques et sulfurées mais aussi pour reconstituer la géochimie de ses milieux de formation car elle piège une large gamme d'éléments traces. Cependant, les modes d'insertion de ces éléments (par ex. substitution ou nano-inclusion) et les facteurs qui influencent les fractionnements solide/solution des éléments piégés restent encore trop peu documentés en conditions de basse température. Lors de la diagenèse précoce des sédiments, à basse température, plusieurs précurseurs possibles de la pyrite existent, si bien que les mécanismes de formation de la pyrite à l'échelle moléculaire sont débattus à ce jour. De plus, l'influence des éléments traces sur sa cinétique de formation reste mal comprise. Répondre à ces questions est nécessaire pour prédire la séquestration et le relargage d'éléments traces potentiellement toxiques par la pyrite dans des milieux naturels et pour mieux utiliser la pyrite comme paléomarqueur.

Cette thèse a pour objectif d'identifier les premières étapes de formation de la pyrite diagénétique et de comprendre les conditions d'incorporation de métaux et métalloïdes qui y sont souvent associés. Pour répondre à ces problématiques, une double approche laboratoire/terrain a été adoptée. En laboratoire, des synthèses de pyrites minéralogiquement pures mais dopées en éléments traces ont été menées à température ambiante dans des conditions s'approchant de celles de la diagenèse des sédiments. La minéralogie et la cristalochimie des solides a été déterminées par XRD, XRF, XANES, EXAFS, SEM et TEM-EDXS et les solutions analysées par ICP-AES.

Les résultats de ces travaux ont permis (1) d'apporter de nouvelles informations sur la structure des précurseurs FeS de la pyrite (2) de démontrer l'influence de certains métaux et métalloïdes sur la cinétique de formation de la pyrite ($Ni \gg Mn/Co > Cu/Zn/Se > Control/V \gg As/Mo$) et (3) d'établir des coefficients de partition pyrite-solution pour une série d'éléments ($Cu \geq Ni \geq Co > Se/Mo \gg As > Zn \gg Mn$). Sur le terrain, l'analyse d'une carotte de sédiments provenant du Lac de Tignes a permis d'étudier la diagenèse des sulfures de fer en conditions réelles et d'en déterminer en haute résolution les variations de spéciation du Fe et du S en fonction de la profondeur. La quantification des phases porteuses de fer et de soufre le long de cette carotte a permis de mettre en évidence l'importance des AVS dans ce milieu et leur morphologie. De plus, dans ce contexte, la morphologie de la pyrite serait dépendante de l'organisation des pores dans le sédiment. Ces travaux et ceux qui en découleront permettront de préciser le rôle de la pyrite dans le cycle biogéochimique du Fe, du S et des éléments traces dans les environnements de surface de basse température.

Abstract

Pyrite is the most abundant iron sulfides on the Earth's surface. Commonly encountered in marine sediments, it is also found in sub-surface continental environments (fluvial and lake sediments, underground aquifers or certain hydromorphic soils). Pyrite is often used as a marker for anoxic and sulfidic conditions and to reconstitute the geochemistry of its formation environments because of its wide range of commonly associated elements. However, the modes of insertion of these elements (by substitution or nano-inclusion) and their influence on their solid/solution fractionations are still insufficiently documented in low temperature systems. During early diagenesis of bottom sediments, at low temperature, several possible precursors of pyrite exist, complicating the understanding of the mechanisms of pyrite formation at the molecular scale, which are still debated. In addition, the influence of trace elements on its formation kinetics remains poorly understood. Answering these questions is necessary to predict the sequestration and release of trace elements by pyrite in natural environments and to use this mineral as paleotracer.

This thesis aims to identify the early stages of diagenetic pyrite formation and to understand the conditions of incorporation of certain metals and metalloids. To address these issues, a dual laboratory/field approach was adopted. In the laboratory, pure pyrites doped with trace elements were synthesized under conditions relevant to the early diagenesis of sediments. The mineralogy and crystal-chemistry of the precursors and end products were characterized with XRD, XRF, EXAFS, SEM and TEM-EDX and solution compositions were followed with ICP-AES.

The results of this work allowed us (1) to provide new information on the structure of FeS precursors of pyrite (2) to demonstrate the influence of certain metals and metalloids on kinetics of pyrite formation with rates ranking as follows $Ni \gg Mn/Co > Cu/Zn/Se > Control/V \gg As/Mo$ (3) to establish pyrite-water partition coefficient for a large set of trace elements ranking as $Cu \geq Ni \geq Co > Se/Mo \gg As > Zn \gg Mn$. In the field, the analysis of a sediment core from the Tignes Lake made it possible to study the diagenesis of iron sulphides in real conditions and to determine in high resolution the variations in speciation of Fe and S in depending on the depth. The quantification of the iron and sulfur bearing phases along this core has made it possible to highlight the importance of the AVS in this environment and their morphology. In addition, in this context, the morphology of pyrite would depend on the organization of the pores in the sediment. This work and those that will result from it will make it possible to specify the role of pyrite in the biogeochemical cycle of Fe, S and traces in low temperature surface environments.