HAL
open science

Les quatre isotopes du soufre dans les kimberlites de Sibérie, traceurs du recyclage de croûte océanique et de sédiments Archéens dans le manteau terrestre

Yumi Kitayama

To cite this version:

Yumi Kitayama. Les quatre isotopes du soufre dans les kimberlites de Sibérie, traceurs du recyclage de croûte océanique et de sédiments Archéens dans le manteau terrestre. Géochimie. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0244 . tel-02125867

HAL Id: tel-02125867

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02125867v1

Submitted on 18 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Thèse
présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Spécialité géosciences

par

Yumi KITAYAMA

Les quatre isotopes du soufre dans les kimberlites de Sibérie, traceurs du recyclage de croûte océanique et de sédiments Archéens dans le manteau terrestre

Soutenue publiquement le 16 novembre 2018
devant le jury composé de :

Présidente	Catherine CHAUVEL	Directrice de Recherche, Institut de Physique du Globe de Paris
Rapportrices	Fleurice PARAT Claire ROLLION-BARD	Maîtresse de conférences, Université Montpellier Ingénieure de recherche, Institut de Physique du Globe de Paris
Examinatrice & Examinateurs	Béatrice LUAIS James FARQUHAR Dmitri IONOV	Chargée de recherche, Université de Lorraine Professeur, University of Maryland Professeur, Université Montpellier
Directeur Directrice	Albert GALY Emilie THOMASSOT	Professeur, Université de Lorraine Maîtresse de conférences, Université de Lorraine

CRPG – CNRS
Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
15 rue Notre Dame des Pauvres, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy, FRANCE

Remerciements

Tout d'abord, mes remerciements vont à mon duo de direction, pour leur science, leur soutien et leurs encouragements durant ces années de thèse : Emilie Thomassot qui a pensé ce sujet passionnant et Albert Galy qui a accepté la codirection jusqu'au bout.

Ce travail a été le fruit de collaborations avec plusieurs équipes que je tiens à remercier : les collègues russes du Sobolev Institute of Geology and Mineralogy à Novosibirks, l'équipe de géochimie des isotopes stables de l'IPG à Paris, et au CRPG à Nancy, les équipes spectrométrie ICP-MS & TIMS et sondes ioniques.

Ma première interaction a été avec nos collègues russes de Novosibirsk, Andrey Korsakov et Alexander Golovin qui ont généreusement fourni l'ensemble des échantillons étudiés dans ce travail et partagé leurs observations de terrain à la mine d'Udachnaya-Est ainsi que leurs recherches sur les inclusions de fluides dans le manteau.

De l'équipe des isotopes stables de l'IPG, je remercie : Nelly Assayag, David Au Yang et Amaury Bouyon pour leur aide et soutien lors de mes manip' de soufre ; Guillaume Landais et Jean-Jacques Bourrand, pour les réparations rapides des pannes sur la ligne ; et bien sûr, Pierre Cartigny, pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire alors que la mise en place de notre ligne de fluorination et de mesures du soufre tardait au CRPG.

De l'équipe ICP-MS & TIMS du CRPG, je remercie : Christiane Parmentier pour l'initiation à la salle blanche, Damien Cividini pour l'aide au Neptune, Aimeryc Schumacher pour le samarium néodyme, Catherine Zimmermann pour l'aide au Triton et pour avoir suivi de près mes histoires de lessivages ainsi que Laurie Reisberg, pour les nombreux conseils et discussions.

De l'équipe sondes ioniques du CRPG, je remercie : Nordine Bouden, pour le réglage parfait du primaire ; Johan Villeneuve, pour la bonne ambiance et conseils de pro ; Andrei Gurenko, pour les discussions sur les mesures des quatre isotopes du soufre à la sonde ionique; Michel Champenois, pour la gestion du planning et sa patience vis-à-vis de nos devoirs de vacances de Noël ; et enfin Etienne Deloule, pour mon initiation à Monique et Tonique et les mesures & discussions des isotopes du plomb.

J'ai aussi bénéficié de l'aide précieuse d'Arnaud Marotel pour la préparation des échantillons, ainsi que d'Olivier Rouer du service d'analyse de Géoressources – SCMEM et

Michel Fialin et Omar Boudouma du service de microanalyse CAMPARIS pour l'identification de minéraux. Merci aussi à Thomas Rigaudier et au Service d'Analyses des Roches et des Minéraux de nous avoir permis d'effectuer des extractions de soufre au CRPG.

A défaut de pouvoir remercier tout le monde individuellement, je suis reconnaissante envers l'ensemble de la communauté du CRPG pour l'accueil et les interactions scientifiques dont j'ai pu bénéficier. La bonne ambiance de travail qui m'a permis de venir à bout de cette thèse n'aurait pas été possible sans les doctorants, doctorantes, stagiaires et post-docs du labo : merci à mes collègues de bureau Maya, Gaëlle, Léa, Valentin, Julien, à mes collègues du bureau d'en face Léo, Romain, Rémi, Guillaume, Guillaume, Apolline, Marine, (David), à mes collègues coloc' Christine et Shuofei, mes collègues de trois ans (de thèse) Paul et Rémi qui ont soutenu vite vite, mes collègues de galère Yara, Imène et Nina et puis les autres Sébastien, Sébastien, Lionel pour la motivation des dernières lignes droites, et toutes celles et ceux que je m'excuse d'avoir oublié.e.s... Merci aussi à Guillaume Barré, Ivan, Sonia, Nicolas de m'avoir tenu compagnie sur la manip' d'extraction de soufre et à Michael Broadley pour les discussions sur les halogènes dans le manteau lithosphérique.

Je remercie aussi Larry Shengold pour la maintenance de nos machines informatiques et Bruno Porcu des services communs, Yannick Haudiquet pour la cantine du CNRS, sans oublier de mentionner l'efficacité redoutable de l'équipe administrative du CRPG, Aurélie Didot, Cati Negre y Rossello, Joëlle Guerrier, Corinne Champale et Isabelle Geoffroy, qui ont toujours su rendre les méandres administratifs plus humains.

Je tiens aussi à remercier Hélène Bureau, Marc Chaussidon, Raphaël Pik et Alberto Vitale-Brovarone pour leur participation bienveillante et constructive à mes deux comités de suivi.

Et enfin, last but not least, un grand merci aux membres du jury de cette thèse : Catherine Chauvel, James Farquhar, Dmitri Ionov, Béatrice Luais, Fleurice Parat et Claire Rollion-Bard, qui ont accepté d'examiner ce mémoire qui vient d'être imprimé... !

Table des matières

Remerciements **1**

Table des matières **3**

Liste des figures **11**

Liste des tableaux **17**

INTRODUCTION GENERALE **21**

1. CONTEXTE GENERAL ET PROBLEMATIQUE **21**

2. OBJECTIFS, APPROCHES ET PLAN DE LA THESE **24**
2.1. Objectifs **24**
2.2. La kimberlite d'Udachnaya-Est et ses xénolithes **25**
2.3. Approches analytiques **26**
Utilisation de systèmes isotopiques complémentaires *26*
Combinaison de techniques in-situ et extraction chimique sur roche totale *26*
2.4. Organisation de la thèse **26**

Chapitre I :
LE RECYCLAGE DE SOUFRE SEDIMENTAIRE DANS LE MANTEAU TERRESTRE **29**

I.1 EVOLUTION DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU SOUFRE DANS LES SÉDIMENTS **31**
1.1. Evolution des fractionnements dépendants de la masse ($\delta^{34}S$) 31
1.2. Les fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$) et le soufre dans l'atmosphère primitive 33
1.3. Bilan isotopique et hypothèse du recyclage de sédiments et de croûte océanique altérée dans le manteau terrestre 36

I.2 LES ISOTOPES DU SOUFRE COMME TRACEURS DU RECYCLAGE DANS LE MANTEAU ASTHÉNOSPHÉRIQUE **38**
2.1. Les basaltes des dorsales océaniques (MORB) 38
2.2. Les basaltes des îles océaniques (OIB) 40
2.2.1. Recyclage sédimentaire et présence de sulfates dans les laves de type EM2 41
2.2.2. Identification d'anomalies indépendantes de la masse en soufre dans les laves de type EM1 et HIMU 43
L'exemple des laves de type EM1 : Pitcairn *43*
L'exemple des laves de type HIMU : Mangaia *44*

I.3 LES ISOTOPES DU SOUFRE COMME TRACEURS DU RECYCLAGE DANS LE MANTEAU LITHOSPHÉRIQUE 46
3.1. Les inclusions de sulfures dans les diamants du Sud de l'Afrique 46
3.2. Le manteau lithosphérique échantillonné par les kimberlites de Sibérie 48

Chapitre II :
TECHNIQUES ANALYTIQUES DE LA MESURE DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU SOUFRE À L'ÉCHELLE DES ÉCHANTILLONS MACROSCOPIQUES ET À L'ÉCHELLE DES MINÉRAUX DE SULFURES 51

II.1 OBJECTIFS ET DEMARCHE 53

II.2. ANALYSE MULTI-ISOTOPIQUE DU SOUFRE À L'ÉCHELLE DES ÉCHANTILLONS MACROSCOPIQUES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE GAZEUSE 54
2.1. Extraction séquentielle des sulfures et sulfates sur roche totale..... 54
2.2. Fluorination (SF_6) et spectrométrie de masse à source gazeuse 56
Fluorination des échantillons 57
Purification du gaz SF_6 57
Spectrométrie de masse à source gazeuse et double introduction 58
2.3. Notations, systématiques et conversions d'échelles 58
2.3.1. Notations et systématiques des fractionnements indépendants de la masse 58
Les fractionnements isotopiques à l'équilibre thermodynamique .. 59
Les fractionnements cinétiques 60
Calculs théoriques d'un mélange entre deux pôles 61
Distillation de Rayleigh 63
2.3.2. Expression des mesures en ^{34}S sur l'échelle internationale de la Canon Diablo Troilite de Vienne (V-CDT) 64
2.3.3. Expression des mesures en ^{33}S et ^{36}S, quelle échelle internationale? 66
2.4. Précision et justesse des mesures 69
2.4.1. Mesures de linéarité ou "enrichissement-zéro"..... *69*
2.4.2. Sensibilité des mesures de ^{36}S à la masse d'échantillon introduite .. *69*
2.4.3. Effet des rendements d'extraction sur la justesse des mesures..... 70
2.4.4. Justesse et précision des mesures de standards internationaux sur le long terme 74

II.3 ANALYSE MULTI-ISOTOPIQUE DU SOUFRE À L'ÉCHELLE DES MINÉRAUX DE SULFURES PAR SONDE IONIQUE 76
3.1. Principe des microsondes ioniques CAMECA 1270 et 1280 76
Les échantillons 76
La colonne primaire 76
L'optique de transfert 77
Le spectromètre de masse 78
Le système de détection 78
3.2. Conditions analytiques des mesures des quatre isotopes du soufre en multi-collection 79

Le vide *81*
Résolution de masse et interférence isobarique entre le ^{32}SH et le ^{33}S *81*
Presputtering et mesure du bruit de fond *82*
Le multiplicateur d'électrons pour la détection du ^{36}S *84*
Le courant primaire *84*
Le temps-mort du multiplicateur d'électrons *84*
3.3. Standards et corrections 85
3.3.1. Correction du fractionnement de masse instrumental en fonction de la minéralogie des sulfures 85
3.3.2. Calibration de la droite de fractionnement instrumental de masse.... 94
3.3.3. Mesures du fractionnement indépendant de la masse 98
3.4. ANNEXES 101

Chapitre III :
ORIGINE MAGMATIQUE DES SULFATES ET SULFURES DE LA KIMBERLITE SALEE D'UDACHNAYA-EST ET EFFETS DE L'ALTERATION POST-MAGMATIQUE **137**

III.1 INTRODUCTION **139**
1.1. Question de la contamination de la kimberlite d'Udachnaya-Est en Sibérie 139
1.2. Objectifs et conclusions importantes de l'étude 139

III.2 ARTICLE #1 ..... **140**
D'Eyrames, E., Thomassot, E., Kitayama, Y., Golovin, A.V., Korsakov, A.V., Ionov, D. (2016). **A mantle origin for sulfates in the unusual "salty" Udachnaya-East kimberlite from sulfur abundances, speciation and their relationship with groundmass carbonates.** *Bulletin de la Société Géologique de France*, t. 187, 11-18.
Abstract / Résumé **141**
1. Introduction **141**
2. Geological setting of the Udachnaya-East kimberlite pipe **142**
3. Sampling and analytical methods **143**
3.1. Sample location and preparation 143
3.2. Whole-rock major element compositions 143
3.3. Raman spectroscopy 143
3.4. Sequential sulfur extraction procedure for sulfides and sulfates in kimberlites 143
4. Results **144**
4.1. Petrography 144
4.2. Geochemistry 145
4.3. Sulfur contents and speciation 145
5. Discussion **146**
5.1. Udachnaya-East pipe hosts 3 distinct kimberlite types 146
5.2. Mantle origin for the sulfates in the salty kimberlite 147
6. Conclusion **147**
References **148**

III.3 ARTICLE #2 149
Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A., Assayag, N., Bouden, N., Ionov, D. (2017). **Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia) the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources.** *Chemical Geology*, *455*, 315–330. http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.037
Abstract 151
1. Introduction 151
2. Geological setting of the Udachnaya-East kimberlite pipe..... 153
3. Sample description 153
4. Methods 155
4.1. Sample preparation..... 155
4.2. Speciation and isotopic composition of sulfur in whole-rock samples 155
4.2.1. Sequential sulfur extraction for sulfides and sulfates 155
4.2.2. Measurements of sulfur isotopic compositions 155
4.2.3. Uncertainties associated with whole-rock analyses 155
4.3. In situ S-isotope measurements..... 157
5. Results 158
5.1. Bulk sulfur contents, speciation and isotopic compositions ($\delta^{34}S$)..... 158
5.2. Mineralogy and in situ S-isotopic composition of sulfides ($\delta^{34}S$) 159
6. Discussion..... 159
6.1. The salty kimberlite preserves uncontaminated, magmatic sulfides and sulfates 159
6.2. Reduction of magmatic sulfates during serpentinization in the non-salty kimberlites..... 161
6.3. Contamination by crustal and/or hydrothermal sources recorded in the kimberlite breccia..... 163
6.4. In situ compositions of different sulfide populations..... 163
6.5. Mantle sulfates and their implication for the global S-isotope budget. 164
7. Conclusions 164
Acknowledgments..... 164
References 165
Supplementary material 167

Chapitre IV :
TRAÇAGE DE L'ORIGINE DES CHLORURES ET CARBONATES ALCALINS DE LA KIMBERLITE D'UDACHNAYA-EST PAR LES ISOTOPES RADIOGÉNIQUES (RB-SR, SM-ND) ET LES ISOTOPES DU SOUFRE ($\Delta^{34}S$) ... 169

IV.1 INTRODUCTION 171

IV.2 ARTICLE #3 173
Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A. (in preparation). **Asthenospheric, lithospheric and deuteric sources of salts in the Udachnaya-East kimberlite pipe (Siberia) traced by radiogenic and sulfur isotopes**
Abstract 175
1. Introduction 176
2. Geological background 177

3. Sample description **179**
4. Analytical techniques **182**
4.1. Whole-rock major and trace element analyses 182
4.2. Radiogenic isotopes 182
Sequential chemical leaching *182*
Rb-Sr isotope analyses *183*
Sm-Nd isotope analyses *184*
4.3. Sulfur isotope analyses by chemical extraction and gas source mass spectrometry 185
5. Results **185**
5.1. Major and trace element compositions 185
5.2. Radiogenic isotopes (Rb-Sr and Sm-Nd) 190
5.2.1. Rb-Sr isotopes *190*
5.2.2. Sm-Nd isotopes *195*
5.3. Sulfur abundances, speciation (sulfide, sulfate) and isotopes ($\delta^{34}S$) ... 195
6. Discussion **198**
6.1. Chemical behaviour of Rb and Sr during water and acid leaching of samples containing abundant alkali-carbonates and sulfates..... 198
6.2. Deep mantle source of chloride-carbonate nodules and the groundmass of their host kimberlite 200
Chloride-carbonate nodules are not xenoliths of platform sediment or products of hydrothermal circulation *200*
A common origin with their host salty kimberlite *203*
Alkali-carbonates and chlorides from as deep as the lithosphere-asthenosphere boundary *205*
6.3. Chloride nodules: sedimentary, deuteric or lithospheric source ? 206
Chloride nodules are not xenoliths of Cambrian sediments *206*
Chloride nodules crystallized at the time of kimberlite eruption..... *207*
Genetic links to chloride-carbonate nodules and salty kimberlites *208*
The source of radiogenic Sr in chloride nodules: deuteric scavenging of crustal Sr or lithospheric reservoir ?..... *209*
7. Conclusions **210**
Acknowledgments **211**
Supplementary material **212**

Chapitre V :
DÉSÉQUILIBRES ISOTOPIQUES EN ^{33}S ET ^{36}S DANS LES SULFURES ET SULFATES DE LA KIMBERLITE D'UDACHNAYA-EST **215**

V.1 INTRODUCTION **217**

V.2 LES ECHANTILLONS **218**

V.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES **218**
3.1. Mesures des compositions multi-isotopiques (^{32}S, ^{34}S et ^{33}S) in situ à l'échelle des sulfures 219
3.2. Mesures des compositions multi-isotopiques (^{32}S, ^{34}S, ^{33}S et ^{36}S) à l'échelle des échantillons macroscopiques 219
3.3. Notation 219

V.4 RESULTATS 220
4.1. Compositions isotopiques en soufre sur roches totales 224
Les kimberlites salées et les nodules riches en chlorures 224
Les kimberlites non-salées 224
Les brèches kimberlitiques 225
Les contaminants hydrothermaux et de la couverture sédimentaire cambrienne 225
4.2. Compositions isotopiques des sulfures in situ 228

V.5 DISCUSSION 230
5.1. Cohérence des données bulk et in situ en $\delta'^{34}S - \Delta'^{33}S$ 230
5.2. Les sulfates des kimberlites sont de composition mantellique 233
5.3. Fractionnements dépendants de la masse et mélanges : exemples des brèches kimberlitiques, des veines hydrothermales et de la couverture sédimentaire 236
Les sulfures et sulfates de la brèche kimberlitique 236
Les minéralisations de soufre hydrothermal 237
Les échantillons de la couverture sédimentaire 238
5.4. Le nodule de chlorure 238
5.5. Les sulfures des kimberlites d'Udachnaya-Est, une origine Archéenne recyclée ? 239
Des compositions en ^{33}S et ^{36}S fractionnées par rapport au manteau 239
Deux types de relations entre sulfures et sulfates d'un même échantillon de kimberlite salée 240
Une origine origine Archéenne recyclée pour ces sulfures précurseurs ?.... 241

V.6 CONCLUSIONS 244

Chapitre VI :
TRAÇAGE DU RECYCLAGE SUPRACRUSTAL ARCHÉEN DANS LE MANTEAU LITHOSPHÉRIQUE SIBÉRIEN PAR LES MESURES IN SITU DES QUATRE ISOTOPES DU SOUFRE ET DU PLOMB 247

VI. 1 INTRODUCTION 249

VI. 2 SYSTEMATIQUE DES ISOTOPES DU PLOMB 250
2.1. Les âges Pb-Pb 250
2.2. Evolution des compositions isotopiques en plomb dans les réservoirs terrestres 253
2.3. Les isochrones secondaires ou mantéliques 256

VI. 3 ARTICLE #4 258
Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A. (in preparation). **Sulfur isotopes record the recycling of ancient surface material in the siberian lithospheric mantle despite homogenisation of Pb isotopes by kimberlite magmatism**
Abstract 260
1. Introduction 261
2. Geological background and sample description 262

2.1. The Udachnaya-East kimberlite pipe and its mantle xenoliths 262
2.2. Sulfide petrography 264
3. Analytical techniques 267
3.1 In situ measurement of multiple lead isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) in sulfides..... 267
3.2. In situ measurements of multiple sulfur isotopes (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S) in sulfides..... 268
Notation 268
Correction of the matrix effet 268
Mass-independent fractionation of sulfur isotopes 269
Detection limits and uncertainties on mass-independent fractionation values 270
4. Results..... 270
4.1 In situ multiple lead isotopes 270
Kimberlite samples..... 270
Eclogite xenoliths 271
Peridotite xenoliths 273
4.2. In situ multiple sulfur isotopes 276
Peridotite xenoliths 276
Eclogite xenoliths 276
5. Discussion..... 278
5.1. Three types of lead isotope compositions in the subcratonic lithospheric mantle sampled by the Udachnaya-East kimberlite pipe 278
Unradiogenic, 2.0 Ga crustal lead recorded in the pentlandite-chalcopyrite association of a coarse peridotite..... 278
Extremely radiogenic, HIMU lead recorded in a coarse garnet lherzolite sample 278
Sheared garnet lherzolites and a coarse spinel peridotite record lead isotopic compositions homogenised at the time of kimberlite eruption 279
5.2. Indirect constraints for the equilibration pressure and temperature of sheared peridotite xenoliths and the timing of lead isotope homogenisation 279
5.3. Archean atmospheric sulfur preserved in the deepest (sheared) peridotite xenoliths 281
5.4. The missing carrier of sulfur isotope anomalies to the lithospheric mantle: kimberlitic melt or Archean eclogites? 283
6. Conclusions..... 284
Acknowledgments..... 285
Supplementary data 286

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 301

1. COHÉRENCE ENTRE LES MESURES MULTI-ISOTOPIQUES DU SOUFRE AQUISES SUR ROCHE TOTALE (IRMS) ET CELLES MESURÉES IN SITU (SIMS) 303
1.1. Rappel de la problématique 303
1.2. Conclusions..... 303
1.3. Perspectives 304

2. ORIGNE DES ELEMENTS ALCALINS (Na, K) ET VOLATILS (S, C, Cl) DANS LES KIMBERLITES 305
2.1. Rappel de la problématique 305
2.2. Conclusions 306
Sur l'origine des sulfates et carbonates alcalins, associés aux kimberlites salées 306
Sur l'état redox du soufre et la fugacité de l'oxygène dans les kimberlites 309
2.3. Perspectives 310

3. BUDGET DU SOUFRE ET RECYCLAGE DE CROÛTE OCÉANIQUE ET DE SÉDIMENTS ARCHÉENS DANS LE MANTEAU LITHOSPHÉRIQUE 311
3.1. Rappel de la problématique 311
3.2. Conclusions 312
Une analyse fine du fractionnement isotopique indique une faible contribution de soufre atmosphérique Archéen dans les sulfures des kimberlites 312
Préservation de soufre atmosphérique Archéen malgré une ré-équilibration majeure des isotopes du plomb par le magmatisme kimberlitique 312
Fractionnements dépendants de la masse ($\delta^{34}S$) 313
Fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{33}S$, $\Delta^{36}S$) 314
3.3. Perspectives 315

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 317

Liste des figures

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Figure A: Bilan de masse des flux de soufre entre le manteau asthénosphérique et la surface sur la Terre actuelle 22
Figure B: Coupe schématique montrant les relations entre un craton continental, sa racine lithosphérique, la zone de stabilité du diamant et le manteau convectif 23

CHAPITRE I

Figure I-1 : Evolution des compositions isotopiques du soufre ($\delta^{34}S$) dans les sulfates marins et sulfures sédimentaires 31
Figure I-2 : Evolution des compositions isotopiques du soufre ($\Delta^{33}S$) dans les sédiments terrestres 35
Figure I-3 : Les fractionnements dépendants et indépendants de la masse du soufre dans un diagramme $\Delta^{36}S$ vs. $\Delta^{33}S$ 36
Figure I-4 : Schéma du cycle du soufre sur Terre à l'Archéen 37
Figure I-5 : Compositions isotopiques du soufre dans les verres basaltiques des dorsales océaniques (MORB) 39
Figure I-6 : Compositions en isotopes radiogéniques (Nd, Sr, Pb) des basaltes terrestres, montrant les pôles DMM, EM1, EM2 et HIMU 40
Figure I-7 : Compositions isotopiques du soufre dans les verres basaltiques des laves de l'archipel de Samoa, de type EM2 42
Figure I-8 : Compositions isotopiques du soufre dans les sulfures des basaltes de l'île de Pitcairn en Polynésie, de type EM1..... 43
Figure I-9 : Compositions isotopiques en soufre des sulfures de l'île de Mangaia, de type HIMU..... 45
Figure I-10 : Compositions isotopiques du soufre dans les sulfures du manteau lithosphérique sous le craton du Kaapvaal au Sud de l'Afrique 47
Figure I-11 : Compositions isotopiques du soufre dand les sulfures du manteau lithosphérique sous le craton Sibérien 49

CHAPITRE II

Figure II-1 : Photographie de la ligne d'extraction du soufre 54
Figure II-2 : Courbes théoriques du fractionnement dépendant de la masse dans les espaces $\delta^{34}S$-$\delta^{33}S$ (une courbe) et $\delta'^{34}S$-$\delta'^{33}S$ (une droite) 62
Figure II-3 : Courbes théoriques d'un mélange entre deux pôles A et B à l'équilibre isotopique 62
Figure II-4 : Courbes théoriques d'un mélange entre deux pôles A et B fractionnés cinétiquement 63

Figure II-5 : Diagrammes multi-isotopiques montrant l'effet d'une distillation de Rayleigh à partir d'un réservoir A donnant un produit B à l'équilibre isotopique avec le réservoir A 63
Figure II-6 : Comparaisons des mesures effectuées sur les matériaux de référence IAEA-S1, S2, S3 et la CDT à l'IPGP et au Geophysical Laboratory 68
Figure II-7 : $\Delta^{36}S$ mesuré en fonction de la masse de sulfure d'argent introduite, pour les sulfures de référence internationaux IAEA-S1, S2 et S3 70
Figure II-8 : Modèles de distillation de Rayleigh appliqué à des tests d'extraction de sulfates avec des rendements variables 71
Figure II-9 : Mesures multi-isotopiques d'une pyrite en fonction de son rendement d'extraction chimique par la solution réductrice de chrome 72
Figure II-10: Mesures sur le long terme des sulfures de référence internationaux IAEA-S1, S2 et S3 74
Figure II-11: Schéma simplifié de la microsonde ionique Cameca 1280 HR2 77
Figure II-12: Exemple d'une session de mesures préliminaires et de tests montrant l'effet du vide sur les mesures en ^{33}S et ^{36}S 81
Figure II-13: Fenêtre de centrage des chariots du système de détection montrant le centrage des sommets de pics pour les quatre isotopes du soufre 82
Figure II-14: Erreurs internes des mesures en $\delta'^{34}S$ sur différentes phases de sulfure, en fonction de la durée du presputtering 83
Figure II-15: Gammes de variations du fractionnement instrumental de masse des sulfures de référence et/ou test par session et instrument, en fonction de leurs valeurs mesurées par spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6 . 90
Figure II-16: Valeur moyenne du fractionnement instrumental de masse des sulfures de référence en fonction de leur rapport S/Métal 91
Figure II-17: Valeur moyenne du fractionnement instrumental de masse de chaque sulfure de référence en fonction des proportions de Fe, Cu et Ni dans la composition chimique du sulfure 92
Figure II-18: Calibration de la droite de fractionnement de masse en $\delta'^{33}S$ - $\delta'^{34}S$ lors d'une série de mesures 95
Figure II-19: Calibration de la droite de fractionnement de masse en $\delta'^{36}S$ - $\delta'^{34}S$ lors d'une série de mesures 96

CHAPITRE III

ARTICLE #1

Figure 1: Regional map showing the location of the Udachnaya pipe and some other kimberlite fields relative to the extent of modern brines and saliferous sediments 142
Figure 2: Sulfur contents in sulfides and sulfates of the salty, non-salty, and the breccia kimberlites, determined by the weight of Ag_2S extracted from rock powders using our sequential extraction method 143
Figure 3: Backscattered and scanning electron microscope elemental mapping of a salty kimberlite section 145
Figure 4: Raman spectra (~300 nm steps) of shortite and aphtitalite from a carbonate rich nodule sampled in the salty kimberlite 145
Figure 5: Total alkali content (Na_2O + K_2O) versus total sulfur content for the three different types of kimberlites 147

ARTICLE #2

Figure 1: Regional map showing the location of the Udachnaya pipes and other major kimberlite fields on the Siberian craton relative to the extent of modern brine bearing and saliferous sediments 152
Figure 2: Cross-section of the Udachnaya-East pipe showing the location of salty and nonsalty kimberlites and kimberlite breccia as well as the levels of modern brine horizons in the host sedimentary rocks 153
Figure 3: Field photographs of kimberlites from Udachnaya-East and hydrothermal minerals from Udachnaya-West 154
Figure 4: Photomicrographs of thin sections of kimberlites in plane-polarized light. (salty kimberlite, non-salty kimberlite and kimberlite breccia 155
Figure 5: Scanning electron microscope elemental maps of a salty kimberlite and a non-salty kimberlite 156
Figure 6: Histogram of bulk sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}S$) measured in different lithologies from the Udachnaya-East area compared to ranges of the mantle and Siberian sediments 157
Figure 7: Photomicrographs of sulfides in a salty kimberlite, a non-salty kimberlite and a kimberlitic breccia of Udachnaya-East 159
Figure 8: Histogram of in situ isotope measurements of sulfides from a salty kimberlite, two non-salty kimberlite and a kimberlite breccia, compared with the whole-rock sulfide and sulfate compositions for each sample 160
Figure 9: Bulk sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}S$) from three kimberlite types (salty, non-salty and breccia) and from hydrothermal minerals versus inversed concentration of sulfur in sulfides ($\delta^{34}S_{sulfide}$ vs. $1 / [S]_{sulfide}$); and sulfates ($\delta^{34}S_{sulfate}$ vs. $1 / [S]_{sulfate}$) 161
Figure 10: Fractionation between sulfide and sulfate ($\Delta^{34}S_{sulfide-sulfate}$) vs. estimates of the isotopic equilibrium temperatures between coexisting sulfide and sulfate 162
Figure 11: Reduction of magmatic sulfates modeled by Rayleigh fractionation using fractionation factors between sulfate and sulfide that correspond to temperatures of 500, 600 and 700 °C 162
Figure 12: Sequence of events during and after emplacement of the Udachnaya-East kimberlite 163
Supplementary I: Photo of the mechanical rock breaker used to crush boulders of several tons 167

CHAPITRE IV

Figure IV-1: Nodule de chlorure-carbonate montrant la ségrégation de chlorures et de carbonates alcalins 171
Figure IV-2 : Schéma de la procédure d'attaques ménagées, montrant les phases visées lors des lessivages successifs 172

ARTICLE #3

Figure 1: Map showing the distribution of kimberlite fields on the Siberian craton and the location of the Udachnaya-East kimberlite pipe relative to the extent of brine-bearing sediments and Cambrian saliferous sediments 178
Figure 2: Photographs of salt-bearing samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area 181

Figure 3: Major element compositions of samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area, showing the contributions of silicate, carbonate, sulfate and chloride compositions to whole-rock compositions 186
Figure 4: Trace element concentrations normalized to primitive mantle for salty kimberlites, chloride-carbonate nodules, chloride nodules and dark, fine-grained material mixed within a chloride nodule, hydrothermal salt veins and brine salts and host sediment 189
Figure 5: Comparison of Rb and Sr concentrations, between duplicated water leachates (open symbols) and between the two methods of acid leaching . 192
Figure 6: Rb, Sr, Sm and Nd concentrations of whole-rock samples measured by acid digestion and isotopic dilution compared to the concentrations measured by fusion and ICP-MS 193
Figure 7: Rb-Sr evolution diagrams of chloride nodules and chloride-carbonate nodules 197
Figure 8: Initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and εNd (at 365 Ma) of chloride nodules, chloride-carbonate nodules and salty kimberlites from the Udachnaya-East pipe, compared to those of the Cambrian sedimentary cover as well as other ranges from the litterature 199
Figure 9: Sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}S$) measured in sulfides and sulfates from salt-bearing samples of the Udachnaya-East pipe: (a) with respect to 1/ [S] in wt.% and (b) with respect to initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios at 365 Ma 201
Figure 10: Rb concentrations with respect to CO_2, Cl, S, Ca, Na and K and Sr concentrations with respect to CO_2, Cl and Na + K in mineral and whole rock compositions of samples from the Udachnaya-East kimberlite and area 202
Figure 11: Rare Earth Element (REE) concentrations in the chloride-carbonate nodules, chloride nodules and fine-grained dark material mixed within a chloride nodules, normalised to the average composition of salty kimberlites 204

CHAPITRE V

Figure V-1 : Compositions isotopiques en $^{33}S/^{32}S$ et $^{34}S/^{32}S$ des échantillons d'Udachnaya 221
Figure V-2 : Compositions multi-isotopiques des échantillons, reportées dans les espaces $\delta^{34}S$ - $\Delta^{33}S$ et $\delta'^{34}S$ - $\Delta'^{33}S$ 222
Figure V-3 : Compositions multi-isotopiques des échantillons, reportées dans les espaces $\Delta^{36}S$ - $\Delta^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$ - $\Delta'^{33}S$ 223
Figure V-4 : Compositions isotopiques ($\delta'^{34}S$ – $\Delta'^{33}S$) mesurées in situ dans les sulfures de kimberlite salée, non-salée, et des la brèche kimberlitique 226
Figure V-5 : Compositions isotopiques in situ et bulk mesurées dans des échantillons de kimberlite salée, kimberlite non-salée et de brèche kimberlitique 230
Figure V-6 : Compositions multi-isotopiques des sulfates et des nodules de chlorure-carbonate, comparées à du mélange et réduction de sulfates primaires en sulfures secondaires par distillation de Rayleigh 235
Figure V-7 : Compositions multi-isotopiques des sulfures des brèches kimberlitiques, comparées à du mélange et réduction de sulfates primaires en sulfures secondaires par distillation de Rayleigh 236

Figure V-8 : Compositions multi-isotopiques des sulfates des brèches kimberlitiques, comparées à du mélange et réduction de sulfates magmatiques par distillation de Rayleigh 237
Figure V-9 : Compositions multi-isotopiques en soufre des veines hydrothermales, de la saumure et du sédiment hôte 238
Figure V-10: Compositions multi-isotopiques du nodule de chlorure 239
Figure V-11: Compositions multi-isotopiques des paires de sulfure-sulfate dans les échantillons de kimberlite salée 240
Figure V-12: Contribution de soufre fractionné indépendamment de la masse indiquée par les compositions multi-isotopiques des sulfures des kimberlites d'Udachnaya-Est, en bulk et in situ 243

CHAPITRE VI

Figure VI-1: Courbes d'évolutions selon différents rapport U/Pb (μ) et isochrones Pb-Pb 252
Figure VI-2: Compositions isotopiques en plomb dans les principaux réservoirs terrestres..... 254
Figure VI-3: Schéma du modèle d'évolution du plomb terrestre en deux étapes 256
Figure VI-4: Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs $^{206}Pb/^{204}Pb$ montrant les rapports isotopiques de clinopyroxènes provenant d'éclogites diamantifères de la kimberlite d'Udachnaya-Est 257

ARTICLE #4

Figure 1: Map of the North-Eastern part of the Siberian craton showing the distribution of kimberlite fields with high diamond, kimberlite fields that host djerfisherite and the location of the Udachnaya-East kimberlite pipe relative to the age of basement terrane 263
Figure 2: Samples of peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe and associated sulfides 265
Figure 3: Samples of bimineralic eclogite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe and associated sulfides 266
Figure 4: Multiple lead isotopic compositions ($^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$) of sulfides in kimberlites, bimineralic eclogite and peridotite xenoliths from the Udachnaya-East pipe 272
Figure 5: Lead concentrations in sulfides from peridotite xenoliths and kimberlites in function of lead isotopic compositions ($^{206}Pb/^{204}Pb$) and sulfide phase . 274
Figure 6: Lead concentrations with respect to sulfide phase in eclogite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe 275
Figure 7: Multiple sulfur isotope compositions of sulfides in peridotite xenoliths and host kimberlites with respect to lead isotopes and shown as histograms for all peridotite and eclogite xenoliths 277
Figure 8: Multiple sulfur isotopic compositions of sulfides from sheared garnet lherzolites and a coarse spinel peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe, in $\Delta'^{33}S$-$\delta'^{34}S$ space and in $\Delta'^{33}S$-$\Delta'^{36}S$ space 278

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Figure C: Compositions multi-isotopiques du soufre ($\Delta^{36}S$ vs. $\Delta^{33}S$) dans les sulfates de la kimberlite salée d'Udachnaya-Est et de ses nodules de chlorure-carbonate comparées aux soufre réduit des laves des MORB, de l'île océanique de Samoa et la Troilite de Canyon Diablo 306

Figure D : Compositions isotopiques et spéciation du soufre ($\delta^{34}S$) dans les kimberlites d'Udachnaya-Est et les nodules de chlorure-carbonate, comparées aux laves des MORB, de l'île océanique de Samoa et aux carbonatites 307

Figure E : Reconstruction paléogéographique des continents et zones de subduction avant et après l'éruption de la kimberlite d'Udachnaya-Est en Sibérie 308

Figure F : Résultats préliminaires des compositions isotopiques en carbone mesurées dans le carbonate alcalin d'un nodule de chlorure-carbonate, comparés aux gammes de $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ mantelliques, des sédiments sibériens et des kimberlites 311

Figure G : Compositions isotopiques en soufre des sulfures des péridotites déformées, des éclogites biminéralogiques et de la kimberlite salée d'Udachnaya-Est, comparées aux signatures du manteau lithosphérique Sud-Africain, des basaltes modernes (MORB, EM1, HIMU) et des pyrites dans des métabasaltes et barytines Archéennes 314

Liste des tableaux

CHAPITRE II

Table II-1 : Proportions de réactifs dans les solutions réductrices utilisées pour les extractions de sulfures et de sulfates 55
Table II-2 : Exposants dépendants de la masse pour les fractionnements isotopiques du soufre à l'équilibre (θ_{eq}) et cinétiques (θ_{kin}) 59
Table II-3 : Mesures multi-isotopiques par spectrométrie de masse à source gaseuse SF6 (MAT-253, IPGP) sur une pyrite de référence (PyTZ) en fonction de son rendement d'extraction chimique par solution réductrice de chrome (CRS) 73
Table II-4 : Reproductibilité au long terme (2015-2016) des mesures de standards internationaux de sulfure d'argent IAEA-S1, S2 et S3 pour les périodes correspondant à celles de nos mesures 75
Table II-5 : Réglages de la microsonde ionique pour les mesures des trois isotopes (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S) et quatre isotopes du soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S) en multicollection 80
Table II-6 : Compositions chimiques des sulfures de référence utilisés pour les calibrations et tests des sessions de sonde ionique 87
Table II-7 : Compositions isotopiques des sulfures de référence mesurées par extraction chimique et spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6 88
Table II-8 : Fractionnement instrumental de masse des sulfures de référence utilisés comme tests [1], pour les corrections de l'effet matrice [2] et la calibration des droites de fractionnement instrumental de masse [3] lors des sessions de sonde ionique 89
Table II-9 : Pentes et intercepts des droites de calibration du fractionnement instrumental de masse pour chaque série de mesures, ainsi que la variabilité des mesures des sulfures de référence en $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$ 97
Table II-10: Incertitudes externes (σ^{33}_{ext} et σ^{36}_{ext}) des mesures de $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$ pour chaque session et série de mesures 98

ANNEXES.
Données obtenues par sonde ionique sur les standards, tests et échantillons de sulfures 101

CHAPITRE III

Article #1
Table 1: Whole-rock compositions of the three kimberlite types from Udachnaya-East 146
Table 2: Total sulfur content (ppm) and speciation (sulfide vs sulfate in the three kimberlite types (salty, non-salty, breccia) 146

Article #2
Table 1: Total sulfur content (inwt%), speciation (sulfide vs. sulfate) and sulfur isotopic composition of the sulfides and sulfates ($\delta^{34}S$, in ‰ vs V-CDT) in the two kimberlites (salty, non-salty) and the kimberlitic breccia of Udachnaya-East, as well as hydrothermal and sedimentary lithologies from the area 156
Table 2: Isotopic composition of reference sulfides used to calibrate the instrumental mass fractionation of the ion probe 158

Table 3: Representative electron microprobe analyses of sulfides from the Udachnaya-East kimberlites 158
Table 4: In situ S-isotopic compositions of sulfides from the Udachnaya-East kimberlites 158

Supplementary II.
Extraction yield tests and measurements of isotopic composition of reference pyrite. (cf Table II-3, p 73) 167

Supplementary III.
Full dataset of sulfide compositions analyzed on the electron microprobe. 168

CHAPITRE IV

Article #3
Table 1: Chloride fraction (in wt.%) estimated from major element compositions compared to weighed proportions (in wt.%) of the water leachates, acid leachates and residual solids of the leached samples 179
Table 2: Major element compositions of salty kimberlites, chloride-carbonate nodules and chloride nodules from the Udachnaya-East pipe, as well as hydrothermal veins from the same pipe and salt-bearing samples from the sedimentary cover 187
Table 3: Trace element compositions of salty kimberlites, chloride-carbonate nodules and chloride nodules from the Udachnaya-East pipe, as well as hydrothermal veins from the same pipe and salt-bearing samples from the sedimentary cover 188
Table 4: Rb and Sr concentrations and isotopic compositions of nodules and samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area 191
Table 5: Sm and Nd concentrations and isotopic compositions of nodules and samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area 194
Table 6: S concentrations and isotopic compositions (as sulfide and sulfate) of nodules and other samples from the Udachnaya-East kimberlite and area 196

Supplementary data.
Major and trace element analyses of other salty and non-salty kimberlite samples . 212

CHAPITRE V

Table V-1 : Teneurs et compositions isotopiques en soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) des sulfures d'Udachnaya-Est 226
Table V-2 : Teneurs et compositions isotopiques en soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) des sulfates d'Udachnaya-Est 227
Table V-3 : Compositions multi-isotopiques du soufre mesurées in situ dans les sulfures de kimberlites (1 salée, 2 non-salées) et de brèches kimberlitiques 229
Table V-4 : Facteurs de fractionnement (exprimés en 1000lnα) et exposants dépendants de la masse (θ) mesurés entre paires sulfure-sulfate 242

CHAPITRE VI

Table VI-1: Demi-vies et constantes de décroissance radioactive des trois systèmes isotopiques du plomb 251
Table VI-2: Constantes utilisées pour les différents réservoirs de plomb terrestre 255

Article #4
Appendix VI-A: Sample classification and sulfide textures observed in eclogite and peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe 267
Appendix VI-B: Major element compositions of reference sulfides used for calibration during the ion-probe sessions and their multiple sulfur isotopic compositions measured by SF_6 gas source mass spectrometry 290
Appendix VI-C: Major element compositions compositions of sulfide phases measured in peridotite xenoliths, eclogite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe 291
Appendix VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe 294

Introduction générale

1. CONTEXTE GENERAL ET PROBLEMATIQUE

La surface de la Terre est constituée de nombreuses plaques tectoniques en mouvement les unes par rapport aux autres (Wilson, 1968). La croûte océanique est produite en continu par la fusion du manteau au niveau des dorsales médio-océaniques et est recyclée dans le manteau au niveau des zones de subduction (e.g. Tatsumi, 2005), où la croûte océanique plonge sous une autre plaque moins dense, entraînant avec elle des sédiments et des fluides depuis la surface. Ce cycle continu de production et de recyclage crustal est un mécanisme crucial pour les échanges d'éléments volatils tels que l'hydrogène, le carbone, le soufre, l'azote, le chlore, etc. entre la surface et l'intérieur de la planète. Notamment, la mise en place, puis le maintien d'une tectonique des plaques sur plusieurs milliards d'années (Korenaga, 2003) ont contribué à une régulation des quantités de CO_2 atmosphérique et des températures de surface, permettant ainsi l'évolution de la Terre vers une planète habitable (Kasting & Catling, 2003; Duncan & Dasgupta, 2016).

Depuis la mise en place de la tectonique des plaques, des quantités importantes d'éléments volatils venant de la surface ont pu être recyclées dans le manteau par subduction. Les éléments volatils sont des éléments dont la condensation, i.e. le passage de l'état gazeux à l'état solide a lieu à de faibles températures (< 800 K) par rapport aux autres éléments. De ce fait, ils ont tendance à être plus enrichis dans les fluides et liquides que dans les minéraux. Bien que relativement peu abondants en comparaison à d'autres éléments, les éléments volatils majeurs sont aussi importants dans les processus biologiques que géologiques. En particulier, le soufre possède plusieurs états de valence qui lui permettent d'être stable sous différentes conditions oxydo-réductrices, dans différents réservoirs terrestres. Dans les zones de subduction actuelles, un déséquilibre est observé entre la quantité de soufre entrant en

subduction et la quantité de soufre émis dans l'atmosphère par les éruptions volcaniques (Jego & Dasgupta, 2013; Fig. A). D'une part, la quantité de soufre émise par les éruptions volcaniques des arcs insulaires peut être estimée selon deux approches différentes. L'une, basée sur des mesures de flux de gaz SO_2 au niveau des volcans, donne une estimation de ~1×10^{13} g/an (Hilton et al., 2002). L'autre, basée sur les concentrations de soufre dans les inclusions de liquide et verres sous-marins, combinés aux flux de magmas dérivés du manteau vers la croûte des zones d'arc (e.g., Peacock, 1990; Wallace, 2005), i.e. un flux de magma de 2,5 ± 0,5 km^3 / an (Carmichael, 2002) combiné à une concentration moyenne en soufre de 1500 ± 500 ppm dans les inclusions liquides au niveau des frontières convergentes (GeoRoc database), donne un flux total de 2,1 ± 0,9 $\times10^{13}$ g/an (Jego & Dasgupta, 2013). D'autre part, l'estimation de la quantité de soufre entrant en subduction est de 6,4–8,0 $\times10^{13}$ g/an (Jego & Dasgupta, 2013) et prend en compte : (1) un flux de soufre via les basaltes altérés des fonds océaniques de ~4,8–6,4 $\times10^{13}$ g/an (Alt & Shanks, 2011); (2) un apport par les sédiments des fonds océaniques estimé à 1,3 $\times10^{13}$ g/an (Canfield, 2004); et (3) les serpentinites de la lithosphère océanique estimé à 0,3 $\times10^{13}$ g/an (Alt & Shanks, 1998; Alt et al., 2012).

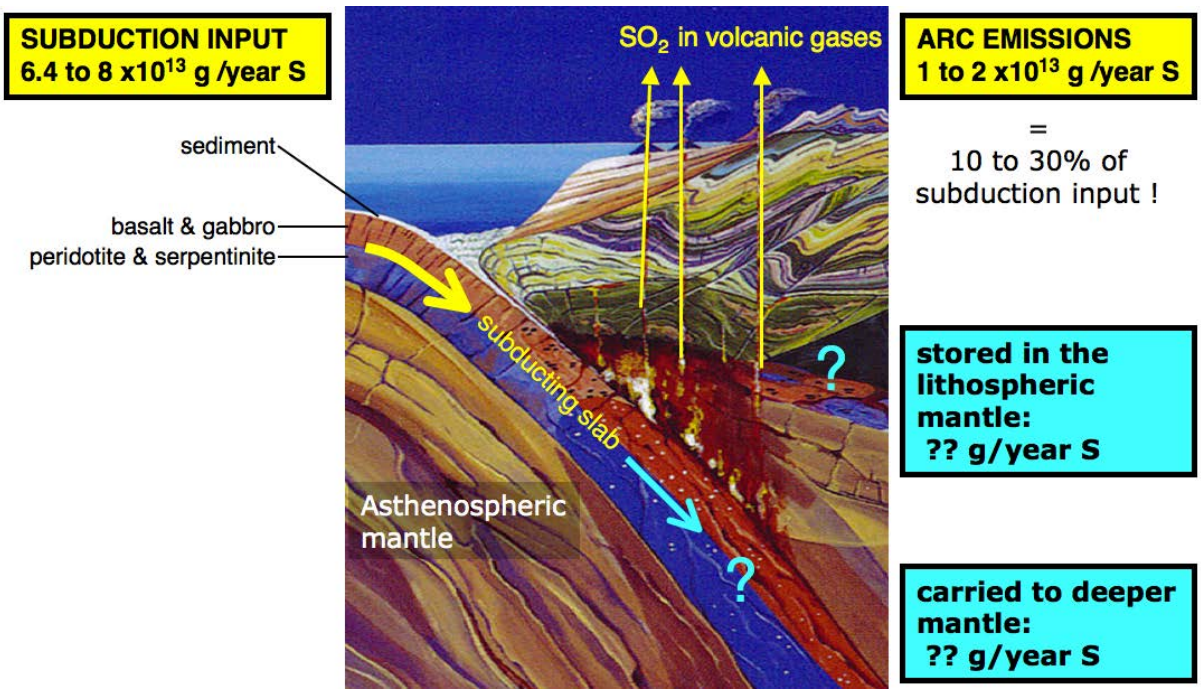


Figure A: *Bilan de masse des flux de soufre entre le manteau asthénosphérique et la surface sur la Terre actuelle. Références : Jego & Dasgupta, 2013 ; illustration de Maggie Newman.*

Selon ce bilan, le soufre sortant des volcans des arcs n'équilibre pas les flux entrant en subduction. Seulement 15 à 30% du soufre subducté est ré-émis vers l'atmosphère (Jego &

Dasgupta, 2013) laissant deux possibilités pour les 70 à 85% manquants, soit: (1) le soufre reste piégé proche de la surface, dans le coin mantellique, le manteau lithosphérique ou à la limite entre la lithosphère et l'asthénosphère ; (2) le soufre est retenu dans la plaque plongeante et est recyclé dans le manteau profond.

Bien que le régime de tectonique des plaques ait pu évoluer au cours de l'histoire de la Terre (Stern et al., 2016; Ernst, 2017), certaines études placent le début de la subduction à l'ère Archéenne, i.e. avant il y a 2,5 milliards d'années (Korenaga, 2013 et références citées). De plus, certaines signatures géochimiques observées dans les basaltes de différentes îles océaniques nécessitent la présence de sédiments anciens ou de croûte ancienne (de plusieurs milliards d'années) dans la source mantellique de ces laves (e.g. Hofmann & White, 1982, Chauvel & Hémond, 2000). Par ailleurs, le manteau lithosphérique présent sous les portions de croûte continentale Archéennes préserve potentiellement des reliques de subductions anciennes (Fig. B), comme en témoignent les âges de 3 milliards d'années enregistrés par des minéraux en inclusion dans des diamants d'affinité éclogitique, i.e. liés à des éclogites, l'équivalent à haute pression des laves basaltiques qui forment le plancher océanique (Shirey & Richardson, 2011).

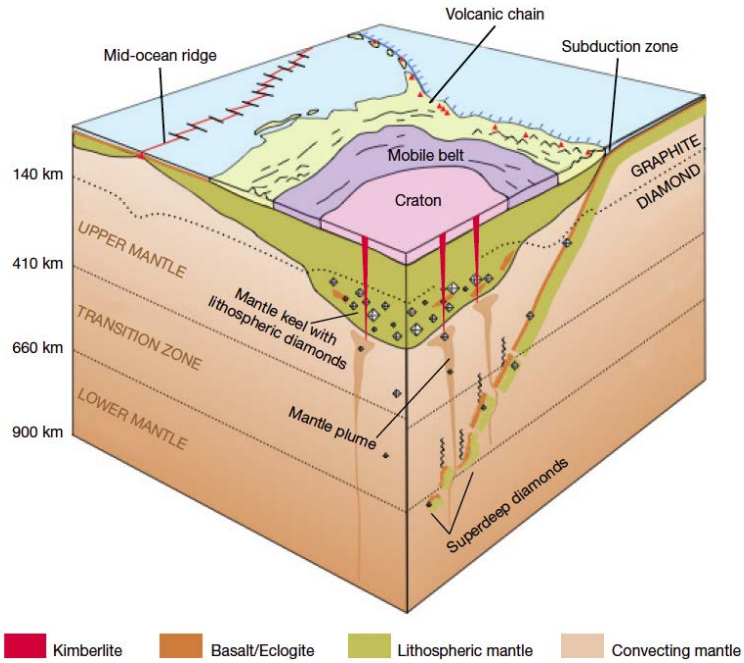


Figure B: *Coupe schématique montrant les relations entre un craton continental, sa racine lithosphérique, la zone de stabilité du diamant et le manteau convectif. Des portions de croûte océanique recyclée (basalte / éclogite) sont présentes dans la racine cratonique où les diamants sont stables, et peuvent être échantillonnées par les éruptions de kimberlites. Réference: Shirey et al. (2013).*

Une quantité importante d'éléments volatils subductés, pourrait-elle avoir été accumulée dans le manteau lithosphérique ou à la limite lithosphère-asthénosphère au cours de l'amalgamation des continents ? C'est l'hypothèse de départ de cette thèse.

Le manteau lithosphérique est naturellement échantillonné par les éruptions de kimberlites, des roches volcaniques générées à plus de 150 km dans le manteau terrestre qui ramènent à la surface des diamants et des xénolithes mantelliques (Fig. B). La plupart des kimberlites sont jeunes (~95 % datent d'il y a moins de 0,75 milliard d'années), mais certaines sont Archéennes, i.e. de plus de 2,5 milliards d'années (Stern et al., 2016). Cette dichotomie est généralement expliquée par un biais de préservation, l'absence d'affleurement, peu de panaches mantelliques ou encore l'absence d'une lithosphère épaisse et ancienne à l'Archéen et au Protérozoïque. Les éruptions de kimberlites pourraient aussi être la conséquence de la tectonique des plaques actuelle, en particulier le recyclage de croûte océanique hydratée et de sédiments dans le manteau (Stern et al., 2016) ou encore être liées aux cycles d'amalgamation et de dispersion des supercontinents (Tappe et al., 2018).

2. OBJECTIFS, APPROCHES ET PLAN DE LA THESE

2.1. Objectifs

Les isotopes sont des atomes d'un même élément possédant une masse atomique caractéristique due à un nombre distinct de neutrons dans le noyau. Dans cette thèse, nous évaluons la robustesse des isotopes du soufre à tracer le recyclage précoce de croûte océanique et de sédiments, transférés dans le manteau profond ou stockés dans le manteau lithosphérique depuis la mise en place de la subduction. Le soufre possède quatre isotopes stables (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S). Les compositions multi-isotopiques du soufre permettent de détecter des anomalies dans les abondances en ^{33}S et ^{36}S qui identifient de manière non ambiguë la présence de soufre d'origine sédimentaire Archéenne, i.e. plus ancienne que 2,5 milliards d'années (Farquhar et al., 2000; Pavlov & Kasting, 2002). Plusieurs études récentes utilisent les isotopes du soufre pour montrer la contribution de sédiments Archéens dans la source de certaines laves des îles océaniques. Cependant, les anomalies en soufre détectées dans ces laves sont principalement des mesures in situ dans les minéraux de sulfures (Cabral et al., 2013, Delavault et al., 2016), tandis que des mesures par extraction chimique sur roche totale dans les basaltes des dorsales océaniques (Labidi et al., 2013, 2014) et d'autres îles

océaniques (Labidi et al., 2015) ne présentent pas ces anomalies, posant la question de la cohérence entre les deux méthodes.

Dans cette thèse, nous testons : (1) l'hypothèse du recyclage de matériel supracrustal Archéen dans le manteau lithosphérique et la source des kimberlites par les isotopes du soufre; (2) la robustesse des mesures isotopiques en soufre par méthode in situ dans les minéraux de sulfure par rapport aux analyses par méthodes chimique sur roche totale et spectrométrie de masse à source gazeuse.

2.2. La kimberlite d'Udachnaya-Est et ses xénolithes

La kimberlite d'Udachnaya-Est en Sibérie, offre la possibilité d'utiliser les isotopes du soufre pour tracer le recyclage précoce de croûte océanique et de sédiments, car : (1) elle est extrêmement bien préservée et riche en Na, K, Cl et S (Kamenetsky et al., 2014); et (2) parmi ses nombreux xénolithes, certaines éclogites interprétées comme de la croûte océanique recyclée sont datées à plus de 2,5 milliards d'années (Jacob & Foley, 1999; Pearson et al., 1995).

Pour étudier le magma des kimberlites, nous avons analysé des échantillons de kimberlites salées (anhydres, riches en sels et carbonates alcalins ; n=6), de kimberlites non-salées (H_2O > 1 pds %, dépourvues de sels et carbonates alcalins ; n=6), de brèches kimberlitiques (n=3), de nodules de chlorure (n=2) et nodules de chlorure-carbonate (n=3) provenant de la kimberlite d'Udachnaya-Est. Pour vérifier l'absence de contamination de surface lors de l'emplacement des kimberlites, nous avons analysé des échantillons de la couverture sédimentaire (n=3, un échantillon de sédiment cambrien, des sels précipités dans la mine à partir de saumures et une saumure cambrienne de la région) ainsi que des sulfures et sulfates précipités dans des veines hydrothermales (n=6) recoupant la kimberlite. Pour tracer le recyclage de sédiments Archéens dans la source des kimberlites de Sibérie et le manteau lithosphérique, nous avons étudié des xénolithes d'éclogite biminéralogique (n=11) et différents types de péridotite (n=13).

2.3. Approches analytiques

Utilisation de systèmes isotopiques complémentaires

En plus des analyses traditionnelles que sont les éléments majeurs, traces, et les isotopes des systèmes Rb-Sr et Sm-Nd sur roche totale, cette thèse se penche spécifiquement sur la spéciation du soufre et à l'étude in situ des sulfures présents dans différentes lithologies. En effet, ces minéraux permettent l'utilisation de systèmes isotopiques complémentaires que sont le soufre et le plomb. Les isotopes du soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, et ^{36}S) et leurs fractionnements indépendants de la masse sont des traceurs des processus de la biosphère et de l'atmosphère archéenne, tandis que les isotopes du plomb sont des traceurs des processus de différenciation terrestre et permettent de dater la source du plomb incorporé aux sulfures.

Combinaison de techniques in-situ et extraction chimique sur roche totale

Pour faire la distinction entre différentes générations de sulfures, les isotopes du soufre et du plomb ont été mesurés *in-situ* par sonde ionique (CRPG, Nancy) dans les sulfures de taille suffisamment importante (≥20µm). Pour tester la cohérence des analyses par sonde ionique sur les sulfures et pour l'analyse des sulfates, nous avons complété l'approche in situ avec des mesures par fluorination et spectrométrie de masse à source gazeuse (IPG, Paris) après extraction chimique des sulfures et/ou sulfates sur roche totale. Les mesures par spectrométrie de masse à source gazeuse apportent une meilleure précision analytique, tandis que les mesures en *in situ* permettent d'étudier des hétérogénéités spatiales fines qui pourraient être homogénéisés lors des mesures sur roche totale.

2.4. Organisation de la thèse

Le chapitre I est une synthèse de la littérature sur l'utilisation des isotopes du soufre pour identifier l'incorporation de matériel d'origine sédimentaire dans la source des laves que l'on retrouve aujourd'hui à la surface de la Terre.

Le chapitre II détaille la systématique des isotopes du soufre et les techniques analytiques utilisées, soit : (1) l'extraction par chimie de sulfures et sulfates sur roche totale suivie de l'analyse par spectrométrie de masse à source gazeuse, et (2) l'analyse isotopique in situ par microsonde ionique directement dans les sulfures d'échantillons polis.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les échantillons préservent bien les signatures géochimiques de leur source profonde et non des signatures de contamination en

surface, pendant ou après l'éruption. Le chapitre III est une étude de la spéciation (sulfure ou sulfate) et de l'isotopie du soufre dans les kimberlites d'Udachnaya-Est, montrant la présence de sulfates d'origine mantellique, suggérant la présence de domaines oxydés et riches en sulfates dans la source de ces kimberlites. Cette étude teste l'hypothèse d'une contamination de la kimberlite par du soufre de la couverture sédimentaire lors de l'éruption, et examine les effets d'une altération post-magmatique en présence de saumures qui initierait la serpentinization et la réduction de sulfates primaires en sulfures secondaires.

Le chapitre IV est une étude de la spéciation et de l'isotopie du soufre dans des nodules de sels inclus dans la kimberlite salée, complétée par l'utilisation des couples isotopiques Rb-Sr et Sm-Nd visant à préciser l'âge et l'origine de possibles contaminants intégrés dans la source des kimberlites. Les nodules composés de chlorure-carbonate ont la même origine que les sulfates mantelliques de la kimberlite salée, tandis que les nodules composés de chlorure uniquement enregistrent des signatures géochimiques d'origine lithosphérique ou du socle cristallin Archéen-Protérozoïque.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés spécifiquement au recyclage de matériel supracrustal ancien dans la source des kimberlites d'Udachnaya-Est et le manteau lithosphérique qu'elle échantillonne. Le chapitre V est une étude détaillée des effets de processus à l'équilibre isotopique ou de fractionnement cinétique sur les fractionnements indépendants de la masse. Nous examinons à petite échelle, les effets de processus de mélange et de distillation de Rayleigh sur les relations entre les isotopes mineurs du soufre. Nous montrons la cohérence des mesures isotopiques du soufre ($\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$) obtenues par méthode d'extraction des sulfures sur roche totale avec les différentes populations de sulfures observées in situ. Par une analyse fine du fractionnement isotopique, nous identifions une faible contribution de soufre sédimentaire Archéen ($\Delta^{33}S$, $\Delta^{36}S$) dans les sulfures des kimberlites, dont les compositions isotopiques sont fractionnées indépendamment de la masse par rapport au manteau terrestre.

Le chapitre VI concerne les xénolithes de péridotites et d'éclogites échantillonnées par la kimberlite d'Udachnaya-Est, et étudie les compositions multi-isotopiques du soufre ($\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$) et du plomb (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) mesurées in situ dans les sulfures. Les xénolithes de péridotites les plus déformées contiennent une deuxième population de sulfures appauvris en ^{34}S qui préservent des anomalies en ^{33}S et ^{36}S, malgré un ré-équilibrage isotopique du chronomètre U-Pb lors de l'emplacement de la kimberlite. Ces résultats permettent donc de distinguer une contribution de soufre Archéen recyclé dans les péridotites déformées de la base de la lithosphère.

Chapitre I

Les isotopes du soufre, traceurs du recyclage de sédiments et de croûte océanique Archéenne dans le manteau terrestre

I.1. EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU SOUFRE DANS LES SEDIMENTS

Présent et stable sous plusieurs états d'oxydo-réduction allant de -2 à +6, le soufre est impliqué dans de nombreuses réactions physico-chimiques associées aux cycles géologiques et biologiques. Le soufre possède quatre isotopes stables : ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S. Le ^{32}S et ^{34}S sont les deux isotopes les plus abondants et représentent 95,02% et 4,21% du soufre naturel. Les compositions isotopiques du soufre sont exprimées en pour mille (‰) par rapport à un standard isotopique, en utilisant le plus souvent la notation delta δ telle que :

$$\delta^{3x}S = 1000 \times \left(\frac{\left[\frac{^{3x}S}{^{32}S}\right]_{échantillon}}{\left[\frac{^{3x}S}{^{32}S}\right]_{standard}} - 1 \right)$$

où ^{3x}S correspond à l'un des isotopes mineurs (^{33}S, ^{34}S, ^{36}S). Dans la nature, les plus grands fractionnements isotopique sont associés à l'activité biologique telle que la sulfato-réduction et la disproportionation du soufre (Johnston, 2011). Les produits de cette activité biologique se retrouvent conservés dans les sédiments, sous forme de sulfures et/ou de sulfates.

1.1. Evolution des fractionnements dépendants de la masse ($\delta^{34}S$)

Dans les sédiments des périodes Phanérozoïques et Néoprotérozoïques, on observe des variations très importantes dans les compositions isotopiques du soufre, allant de -40 à +40‰ en $\delta^{34}S$ (Fig. I-1).

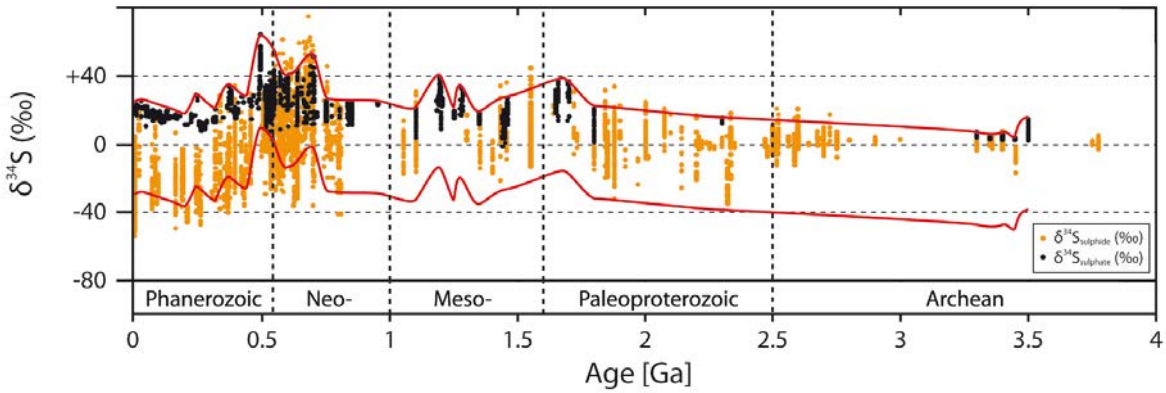


Figure I-1: *Evolution des compositions isotopiques du soufre ($\delta^{34}S$) dans les sulfates marins (point noirs) et sulfures sédimentaires (points oranges; figure d'après Shields-Zhou & Och,*

2011 et données compilées par Canfield & Farquhar, 2009). La courbe rouge supérieure illustre les valeurs isotopiques maximales des sulfates, la courbe rouge inférieure illustre les valeurs qu'auraient les sulfures en équilibre avec ces sulfates, en supposant un fractionnement entre sulfures et sulfates de 55‰.

Ces grandes variations sont expliquées par des fractionnements chimiques et biologiques entre les sulfates de l'eau de mer et les sulfures précipités dans les sédiments marins. La précipitation de sulfures à partir des sulfates marins donne lieu à la préservation de sulfures (pyrites) dont les compositions isotopiques sont plus légères que celles des sulfates initiaux ($\delta^{34}S_{sulfure} < \delta^{34}S_{sulfate}$; Fig. I-1), tandis que la composition isotopique des sulfates résiduels s'alourdit ($\delta^{34}S_{sulfate\ initial} < \delta^{34}S_{sulfate\ résiduel}$). Les coefficients de fractionnement isotopique entre sulfates et sulfures sont définis tels que :

$$\Delta^{34}S_{sulfate-sulfure} = \delta^{34}S_{sulfate} - \delta^{34}S_{sulfure}$$

et pouvent atteindre à basse température (~25°C) des valeurs aussi importantes que $\Delta^{34}S_{SO_4^{2-}(aq)-S^{2-}(aq)} = 82,3‰$ ou $\Delta^{34}S_{SO_4^{2-}(aq)-pyrite} = 64,3‰$ (Beaudoin & Therrien, 2004, 2009; modifié d'après Sakai, 1968).

Alors qu'au Neoprotérozoïque, le fractionnement entre sulfures et sulfates atteint des valeurs entre 40 et 70‰, il est autour de 45‰ au Paléo- et Mésoprotérozoïque et ne dépasse pas 20‰ à l'Archéen (> 2,45 Ga). Sous une atmosphère dépourvue d'oxygène à l'Archéen, les concentrations de sulfate dans l'eau de mer étaient beaucoup plus faibles qu'à l'actuel (Crowe et al., 2014). L'augmentation des concentrations en sulfate des océans et du fractionnement entre sulfates et sulfures au cours de l'évolution de la Terre est liée à l'oxydation progressive de la surface terrestre permettant l'apparition puis la diversification d'une activité microbienne impliquée dans le cycle du soufre (Canfield & Farquhar, 2009 ; Canfield & Teske, 1996). Jusqu'au début du Néo-protérozoïque, le cycle du soufre est donc dominé par une activité microbienne alimentée par les sulfates dissous dans les océans et réduisant les sulfates en sulfures. Cette sulfato-reduction en présence de sulfates dans l'eau de mer consiste en une chaine complexe de réactions produisant chacune des fractionnements isotopiques différents (Harrison & Thode, 1958 ; Kaplan & Rittenberg, 1964 ; Kemp & Thode, 1968; Rees, 1973). Le fractionnement isotopique global qui en résulte est variable et potentiellement important, pouvant aller de -3 à +70‰ en $\delta^{34}S$ selon les estimations (Kaplan & Rittenberg, 1964 ; Rees, 1973 ; Harrison & Thode 1958; Kemp & Thode 1968 ; Jorgensen 1979 ; Habicht & Canfield 1997 ; Wortmann et al. 2001 ; Canfield 2001 ; Johnston et al.

2005; Detmers et al. 2001 ; Hoek et al. 2006 ; Johnston et al. 2007 ; Farquhar et al. 2008 ; Canfield et al. 2010 ; Stam et al. 2010 ; Stam et al., 2011 ; Leavitt et al., 2013 ; Sim et al., 2011). Le fractionnement isotopique lié à la sulfato-réduction n'est cependant pas suffisant pour expliquer les variations enregistrées à partir de la fin du Néo-protérozoïque (Fig. I-1), qui reflètent la présence d'autres métabolismes qui oxydent les sulfures. L'apparition des métabolismes pouvant oxyder les sulfures serait liée à une augmentation de la concentration en oxygène de l'atmosphère (à un niveau ≥ 0.05 fois l'atmosphère actuelle; Canfield & Teske, 1996). Cette oxygénation de l'atmosphère est datée à la fin du Néoprotérozoïque (Fike et al., 2006; Halverson & Hurtgen, 2007) mais l'apparition d'organismes qui oxydent les sulfures pourrait remonter au Mésoprotérozoïque (Johnston et al., 2005). Dans tous les cas, une modification du cycle du soufre sédimentaire est observée au cours de l'évolution de la Terre, en lien avec une augmentation de la concentration en sulfates des océans et l'oxygénation de l'atmosphère (Shields-Zhou & Och, 2011).

1.2. Les fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$) et le soufre dans l'atmosphère primitive

Jusque dans les années 2000, la plupart des études sur l'isotopie du soufre se limitaient aux variations du ^{32}S et ^{34}S car ce sont les deux isotopes les plus abondants. De plus, on ignorait que les concentrations en ^{33}S et ^{36}S pouvaient porter une information supplémentaire car à l'équilibre thermodynamique, la distribution des isotopes du soufre est déterminée par les différences de masse relatives entre les isotopes étudiés (Urey, 1947) et les concentrations en ^{33}S et ^{36}S peuvent être calculées à partir des concentrations en ^{32}S et ^{34}S. Pour la plupart des processus terrestres, les variations des isotopes mineurs (^{33}S, ^{34}S et ^{36}S), normalisées à l'abondance de l'isotope majeur (^{32}S), sont proportionnelles à la différence de masse entre l'isotope mineur et l'isotope majeur (Hulston & Thode 1965a, Hulston & Thode 1965b, Kaplan & Hulston 1966), selon l'équation :

$$\delta^{3x}S = 1000 \times \left({}^{34}\alpha^{{}^{3x}\theta} - 1\right) \approx {}^{3x}\theta \times \delta^{34}S$$

avec le coefficient θ directement lié aux différences de masse entre ^{3x}S, ^{34}S and ^{32}S. Cette relation définit une droite théorique de fractionnement dépendant de la masse sur laquelle est censé se placer l'ensemble des échantillons produits par des réactions de fractionnement à l'équilibre isotopique ou de fractionnement cinétique. A l'équilibre thermodynamique, $^{3x}\theta$

correspond au quotient des masses atomiques réduites des différents isotopes du soufre, soit d'après Young (2002) :

$$^{33}\theta = \left(\frac{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{33}}}{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{34}}} \right) = 0{,}5159$$

et

$$^{36}\theta = \left(\frac{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{36}}}{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{34}}} \right) = 1{,}8904$$

où m^{3x} correspond à la masse atomique exacte de chaque isotope du soufre.

Il existe cependant certains processus pour lesquels les variations des rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{36}S/^{32}S$ ne correspondent pas à celles calculées à partir des variations du rapport $^{34}S/^{32}S$. Pour ces anomalies, on définit alors un fractionnement indépendant de la masse (MIF étant l'acronyme anglo-saxon de Mass Independent Fractionation) qui correspond à la différence entre la composition isotopique mesurée ('anormale') et celle attendue dans le cas d'un fractionnement dépendant de la masse, soit en ‰ :

$$\begin{aligned} \Delta^{3x}S &= \delta^{3x}S_{mesuré} - 1000 \times \left({}^{3x}\alpha_{mesuré}^{{}^{3x}\theta} - 1 \right) \\ &\approx \delta^{3x}S_{mesuré} - {}^{3x}\theta \times \delta^{34}S_{mesuré} \end{aligned}$$

Les premières anomalies reconnues concernent des microphases sulfurées dans les météorites ferreuses, interprétées comme le résultat de processus de spallation ou bien comme la présence de grains portant des signatures de phénomènes de nucléosynthèse présolaire (Hulston & Thode, 1965b; Rees & Thode, 1977). Farquhar et al. (2000) montrent par la suite que la photolyse du dioxyde de soufre (SO_2) dans la région ultra-violet du spectre de lumière (187-250 nm) peut créer des fractionnements indépendants de la masse. Des mesures isotopiques du soufre dans des météorites martiennes et des expériences de laboratoire amènent les auteurs à proposer que les éruptions volcaniques sur Mars injectent dans l'atmosphère martienne du SO_2 et H_2S qui sont photolysés et acquièrent des anomalies indépendantes de la masse avant d'être déposés à la surface de la planète.

Ces résultats donnent lieu à de nouvelles applications pour l'évolution de la Terre (Thiemens, 2006). Contrairement à l'atmosphère martienne, la présence d'oxygène et d'ozone dans l'atmosphère terrestre actuelle empêche les rayons ultra-violets (dont la longueur d'onde est inférieure à 250nm) de pénétrer dans la troposphère. A l'exception des éruptions volcaniques dont le panache atmosphérique atteint la stratosphère (Baroni et al., 2007), le

dioxyde de soufre n'atteint pas la stratosphère où la photolyse est possible sur la Terre actuelle. Dans les sédiments anciens, on retrouve cependant des anomalies indépendantes de la masse (Fig. I-2) attribués à la photodissociation du SO_2 par les rayons ultraviolets dans une atmosphère dépourvue d'oxygène (Farquhar et al., 2000; Pavlov & Kasting, 2002).

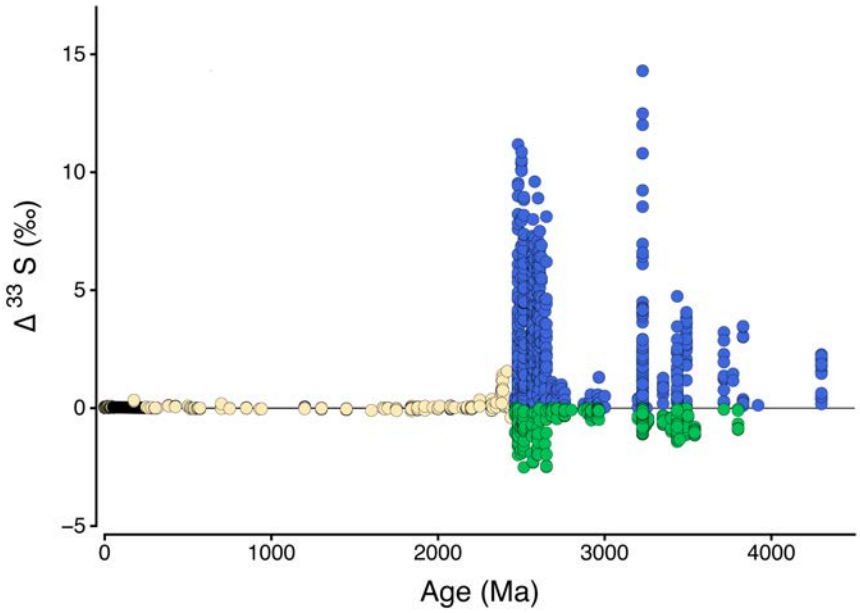


Figure I-2: *Evolution des compositions isotopiques du soufre ($\Delta^{33}S$) dans les sédiments terrestres (données compilées de la littérature). Beige : sédiments post-Archéens; bleu : anomalies positives; vert : anomalies négatives.*

Ces anomalies sont transférées dans la colonne sédimentaire et préservées uniquement dans les sédiments de plus de 2,45 milliards d'années (Ga; Fig. I-2). Les fractionnements indépendants de la masse du soufre sont donc de puissants traceurs des environnements de surface à l'Archéen avant l'oxygénation irréversible de l'atmosphère primitive il y a 2,45 Ga.

Aux anomalies sur le ^{33}S sont toujours associées des anomalies proportionnelles en ^{36}S, avec $\Delta^{36}S \approx -0.9 \times \Delta^{33}S$ (e.g. Thomassot et al. 2015). Alors que les compositions isotopiques du soufre peuvent être fractionnées de façon importante, mais toujours dépendante de la masse, les fractionnements indépendants de la masse ne peuvent subir que des dilutions avec des réservoirs situés sur la même corrélation, ou sur la droite de fractionnement de masse ($\Delta^{36}S \approx -7 \times \Delta^{33}S$; Fig. I-3).

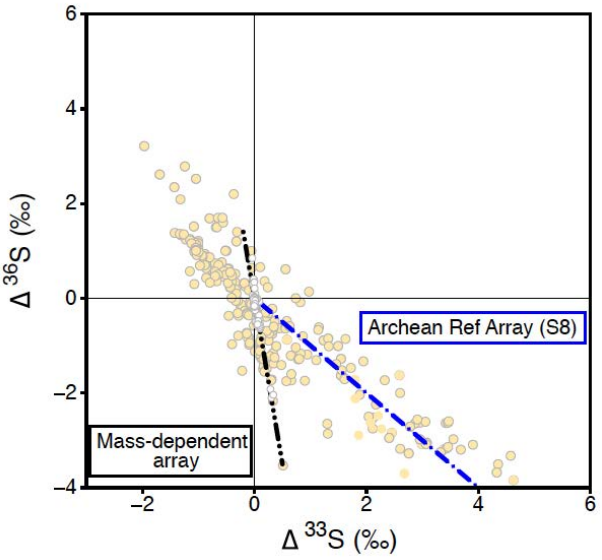


Figure I-3: *Les fractionnements dépendants et indépendants de la masse du soufre dans un diagramme $\Delta^{36}S$ vs $\Delta^{33}S$ (données compilées de la littérature).*

1.3. Bilan du soufre et hypothèse du recyclage de sédiments et de croûte océanique altérée dans le manteau terrestre

En théorie, le bilan isotopique des produits de photochimie dans l'atmosphère primitive doit s'équilibrer. Lorsque les pressions partielles atmosphériques de l'oxygène sont élevées ($\geq 10^{-5}$ fois l'actuel), le soufre des molécules produites par photochimie est dilué dans le réservoir des sulfates océaniques et les signatures indépendantes de la masse sont perdues avant de pouvoir être préservées dans les sédiments (Pavlov & Kasting, 2002). C'est seulement à des pressions partielles en oxygène $<10^{-5}$ fois l'actuel, que les molécules de soufre oxydé (aérosols de sulfates et SO_2) portant les anomalies positives en $\Delta^{33}S$ (et négatives en $\Delta^{36}S$) et les molécules de soufre élémentaire ou réduit (aérosols de S_8, H_2S, HS) portant les anomalies positives en $\Delta^{33}S$ (et négatives en $\Delta^{36}S$) peuvent quitter le réservoir atmosphérique en proportions équivalentes (Pavlov & Kasting, 2002; Farquhar & Wing, 2003; Fig. I-4).

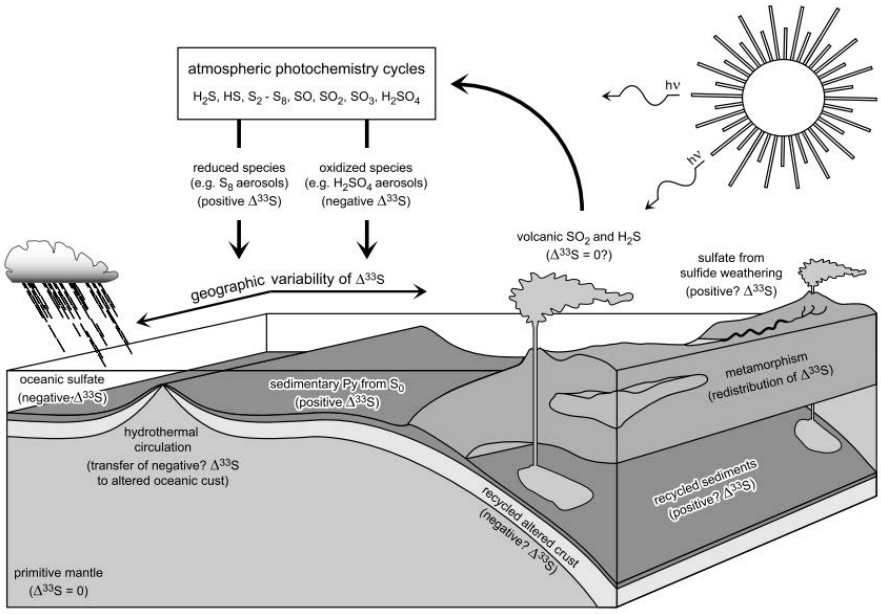


Figure I-4: *Schéma du cycle du soufre sur Terre à l'Archéen. Référence : Farquhar & Wing (2003)*

La plupart des sulfures dans les sédiments Archéens ont des valeurs positives en $\Delta^{33}S$ et l'intégration de tous les sulfures Archéens donne une moyenne d'environ +1‰ en $\Delta^{33}S$ (Fig. I-2). Si le modèle de Farquhar & Wing (2003) est correct, ce déséquilibre isotopique indique l'existence d'un réservoir manquant de soufre ayant des $\Delta^{33}S$ négatifs (et $\Delta^{36}S$ positifs). Les réservoirs connus ayant des $\Delta^{33}S$ négatifs comprennent des sulfures d'origine hydrothermale et de rares barytines préservées dans les ceintures de roches vertes Paléoarchéennes (3,5 à 3,2 Ga) et dont l'origine reste énigmatique. D'autres réservoirs possibles sont les sulfates des océans Archéens et la croûte océanique altérée par la circulation hydrothermale d'eau de mer (Farquhar & Wing, 2003). L'absence de ce réservoir en surface aujourd'hui pourrait s'expliquer par le recyclage ancien de sédiments ou de croûte océanique altérée dans le manteau terrestre. Cependant étant données les faibles teneurs en sulfate des océans Archéens (Crowe et al., 2014; Grotzinger & Kasting, 1993) il n'est pas certain que ces anomalies aient été suffisamment négatives en $\Delta^{33}S$ ou le réservoir assez massif pour permettre d'expliquer le déficit dans le bilan de masse du soufre sédimentaire. Le bilan du soufre à l'Archéen n'est donc pas équilibré. Il manque en particulier, soit un très gros réservoir avec une faible anomalie négative en $\Delta^{33}S$, soit un petit réservoir avec une anomalie négative en $\Delta^{33}S$ importante. Ce ou ces réservoirs ne semblent pas être présents à la surface actuellement et pourraient avoir été enfouis dans le manteau.

Alternativement, des expériences (Masterson et al., 2011; Whitehill & Ono, 2012; Whitehill et al., 2013) et modélisations de photochimie dans l'atmosphère (Ueno et al., 2009), ainsi que des mesures dans des sulfates naturels associés à des carbonates Néoarchéens (Paris et al., 2014) montrent des fractionnements indépendants de la masse importants et positifs en $\Delta^{33}S$ pour les sulfates, inverses de ceux prédits par Farquhar & Wing (2003).

I.2. LES ISOTOPES DU SOUFRE COMME TRACEURS DU RECYCLAGE DANS LE MANTEAU ASTHÉNOSPHÉRIQUE

Depuis la mise en place de la tectonique des plaques et de la subduction il y a plus de 2,5 Ga (e.g. Shirey & Richardson, 2011), des quantités importantes de soufre venant de la surface ont pu être recyclées dans le manteau profond ou stockées dans le manteau lithosphérique. Bien que le style de tectonique des plaques ait varié au cours de l'histoire de la Terre (Stern et al., 2016; Ernst, 2017), la diversité des signatures géochimiques observées dans les basaltes de différentes îles océaniques nécessite la présence de sédiments anciens ou de croûte ancienne dans la source mantellique de ces laves (e.g. Hofmann & White, 1982, Chauvel & Hémond, 2000). Dans cette partie, nous examinons les compositions isotopiques des laves basaltiques provenant du manteau asthénosphérique : d'abord celles des basaltes des dorsales océaniques, puis celles des basaltes des îles océaniques.

2.1. Les basaltes des dorsales océaniques (MORB)

Le manteau a longtemps été considéré comme homogène en soufre, et chondritique avec une composition isotopique autour de $\delta^{34}S = 0 \pm 2‰$, globalement non fractionné par rapport aux météorites (CDT, météorites de fer, chondrites; Thode et al., 1961; Kaplan & Hulston, 1966). Cette hypothèse était cohérente avec les premières mesures des compositions isotopiques des basaltes des rides océaniques (MORB, pour Mid-Ocean Ridge Basalt) dérivés du manteau asthénosphérique (Kanehira et al., 1973; Sakai et al., 1984; Chaussidon et al., 1989). Des mesures récentes de la ride Pacifique-Antarctique (Labidi et al., 2014) et du Sud de l'Atlantique (Labidi et al., 2013) mettent cependant en évidence une composition isotopique en soufre non-chondritique ($\delta^{34}S \neq 0‰$) pour le manteau asthénosphérique. Dans

les verres basaltiques de ces deux rides océaniques, les $\delta^{34}S$ mesurés varient de -1,57 ± 0,11‰ à +0,60 ± 0,10‰ (Labidi et al., 2013, 2014). Pour la ride Atlantique-Sud, une corrélation entre les isotopes du Sr et les $\delta^{34}S$ mesurés suggère l'incorporation de sédiments subductés dans la source des basaltes (Labidi et al., 2013). L'absence de fractionnements indépendants de la masse en soufre ($\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ homogènes autour de 0‰; Fig. I-6) exclu un âge Archéen pour ces sédiments. Pour la ride Pacifique-Antarctique, une corrélation avec les rapports Cl/K suggère l'assimilation par les basaltes de sulfures d'origine hydrothermale et de saumures chlorées (Labidi et al., 2014). L'incorporation de sédiments et l'assimilation de sulfures hydrothermaux et saumures permettent donc d'expliquer la variabilité des $\delta^{34}S$ mesurés, mais ne peuvent qu'augmenter les valeurs $\delta^{34}S$. Elles n'expliquent pas la prédominance de valeurs $\delta^{34}S$ négatives observée dans les MORB (histogramme de la Fig. I-6).

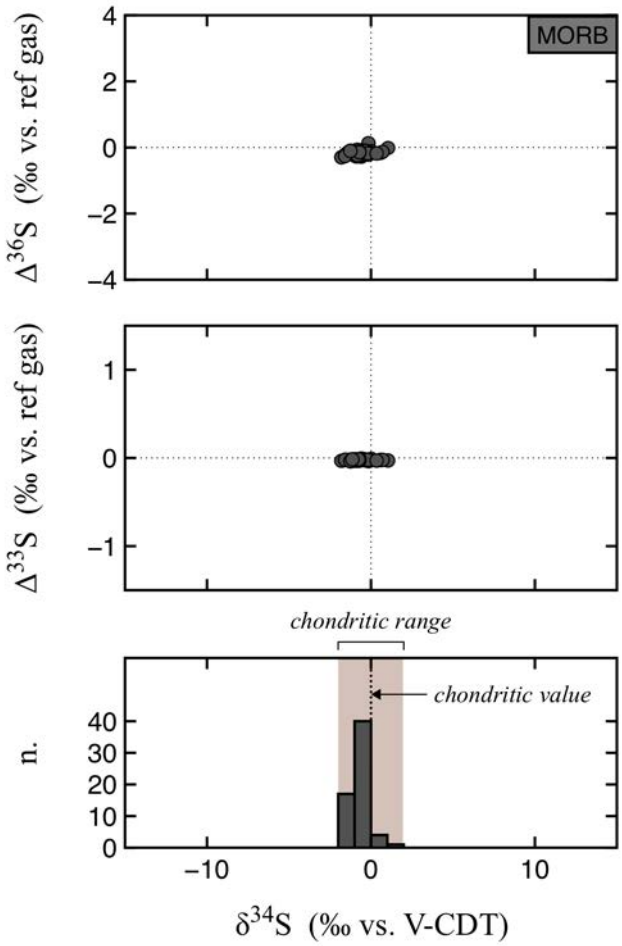


Figure I-5: *Compositions isotopiques du soufre dans les verres basaltiques des dorsales océaniques (MORB) comparées à la gamme chondritique. Données de Labidi et al. (2013, 2014).*

De telles signatures ne pouvant être générées par dégazage, contamination / assimilation, différentiation magmatique ou fusion, Labidi et al. (2013) proposent que le pôle du manteau appauvri soit lui même strictement négatif en $\delta^{34}S$ (~ -1‰), inférieur à l'estimation chondritique de +0,04 ± 0,11‰ (Gao & Thiemens, 1993). D'après Labidi et al., 2013, ce serait le résultat d'un fractionnement en $^{34}S/^{32}S$ lors de la ségrégation entre le manteau et le noyau terrestre : le soufre ^{34}S aurait été préférentiellement dissout dans le noyau, laissant un manteau appauvri en ^{34}S.

2.2. Les basaltes des îles océaniques (OIB)

Les basaltes émis aux niveau des îles océaniques échantillonnent des hétérogénéités isotopiques dans le manteau terrestre, interprétées comme des mélanges entre un manteau initial (primordial ou appauvri par l'extraction de croûte) et du matériel crustal subducté (sédiments, croûte océanique ou continentale, manteau lithosphérique). La chronologie de ce recyclage crustal reste cependant encore mal connue. L'utilisation des isotopes radiogéniques dans les laves profondes a permis de mettre en évidence une composante recyclée ancienne (e.g. Hofmann & White, 1982, Chauvel & Hémond, 2000) sans pour autant apporter d'information supplémentaire sur les ingrédients de ce recyclage (i.e. manteau lithosphérique, croûte océanique ou sédiments).

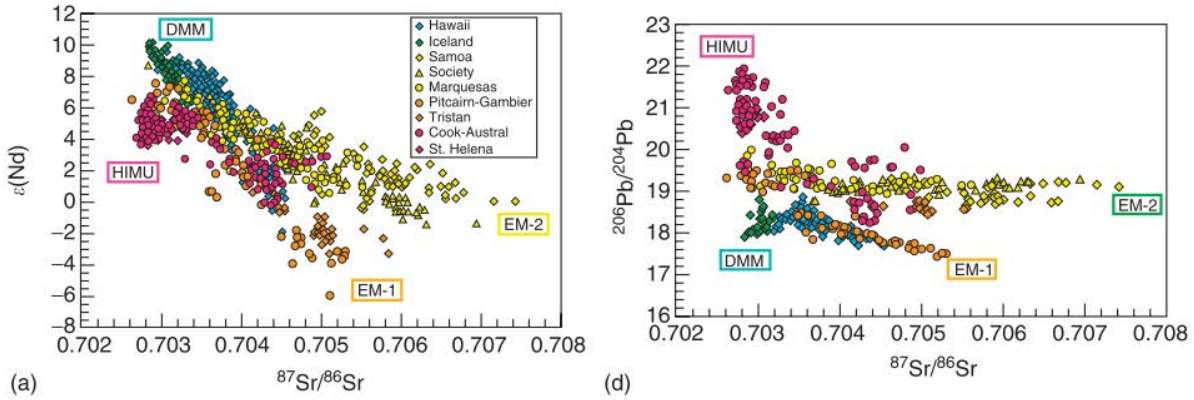


Figure I-6: *Composition en isotopes radiogéniques des basaltes terrestres, montrant les différents pôles de composition géochimiques, soit le manteau appauvri source des MORB (DMM pour 'Depleted MORB Mantle'), EM1, EM2 et HIMU.* ***(a)*** *εNd en fonction des rapports* $^{87}Sr/^{86}Sr$; ***(d)*** *les rapports* $^{206}Pb/^{204}Pb$ *en fonction des rapports* $^{87}Sr/^{86}Sr$. *Source : Hofmann et al. (2003).*

Les 3 pôles principaux (Fig. I-6) sont les pôles HIMU ('high' μ, i.e. un rapport U/Pb élevé), EM1 (Enriched Mantle 1, avec de faibles rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$) et EM2 (Enriched Mantle 2, avec des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés). Les distinctions entre ces pôles portent des hypothèses sur la nature du matériel recyclé. Le pôle HIMU préserverait les caractéristiques d'une croûte océanique recyclée, ayant perdu une partie de son plomb par circulation hydrothermale avant et pendant sa subduction; les caractéristiques des pôles EM1 et EM2 seraient héritées de sédiments entraînés et subductés en même temps que la croûte océanique (Chauvel et al., 1992).

2.2.1. Recyclage sédimentaire et présence de sulfates dans les laves de type EM2

Les laves de la chaîne volcanique de Samoa, dans le Sud-Ouest de l'océan Pacifique enregistrent la contribution de sédiments dans leur source mantellique. Les compositions isotopiques du soufre réduit (S^{2-}, 'sulfures') dissout dans ces laves (Labidi et al., 2015) prolonge la corrélation entre les isotopes du soufre et du strontium établie pour les basaltes de la ride Atlantique-Sud (Labidi et al., 2013). Cette corrélation, qui reflète l'influence d'un panache de type EM1 pour les basaltes de la ride Atlantique-Sud, n'est compatible qu'avec l'incorporation de sédiments dans la source mantellique des magmas (Labidi et al., 2013, 2015). Cette contribution sédimentaire est par ailleurs attestée par des compositions extrêmes en isotopes radiogéniques (e.g. des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,7216, correspondant aux valeurs les plus élevées parmi les basaltes océaniques, de type EM2; Jackson et al. 2007a, 2007b) et en isotopes de l'oxygène (valeurs $\delta^{18}O$ anormalement élevées; Eiler et al., 1997; Workman et al., 2008).

A la différence des MORB, les basaltes de l'archipel de Samoa contiennent du soufre oxydé (S^{6+}, 'sulfates') dissout dans les laves : sur des concentrations totales en soufre de 835 à 2279 ppm, environ 17 ± 11% est sous forme oxydée (Labidi et al. 2015). Les compositions isotopiques en soufre sont variables et différentes de celles des MORB, avec des valeurs en $\delta^{34}S$ entre +0,11 et +2,79‰ (±0,12‰, 1σ) pour le soufre réduit ('sulfures') et entre +4,19 et +9,71‰ pour le soufre oxydé ('sulfates', Fig. I-7; Labidi et al. 2015).

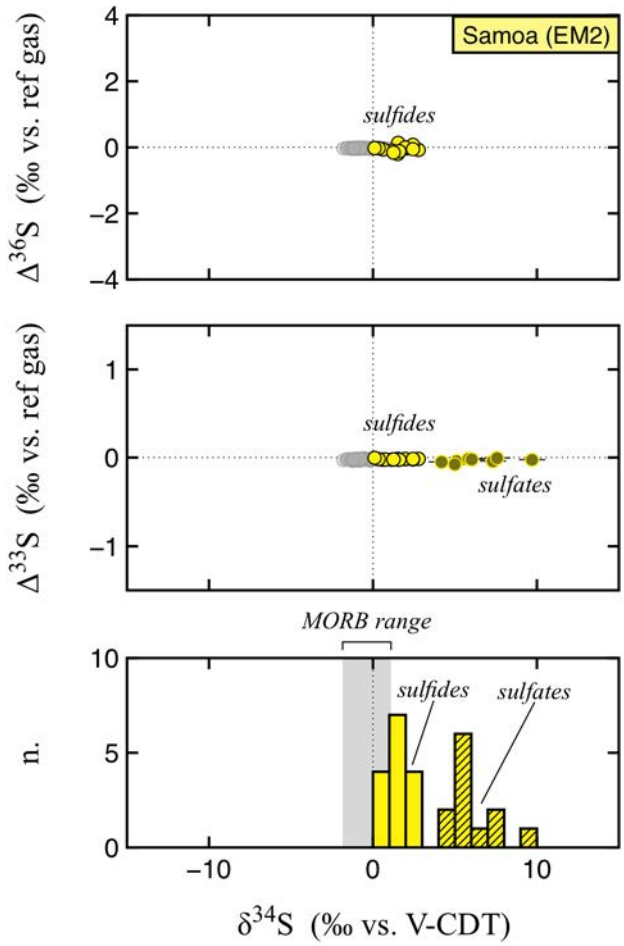


Figure I-7: *Compositions isotopiques du soufre dans les verres basaltiques des laves de l'archipel de Samoa, de type EM2. Données bulk mesurées par Labidi et al. (2015) dans les sulfures (en jaune) et les sulfates de Samoa (en jaune rempli de gris ou hachuré), comparées aux données des verres basaltiques des dorsales océaniques (MORB, en gris) mesurées par Labidi et al. (2013, 2014).*

D'après Labidi et al. (2015) la présence de soufre oxydé dans les laves de Samoa serait due à l'interaction entre l'eau et le soufre réduit du magma silicaté, par la réaction :

$$S^{2-} + 4H_2O = SO_2^{-4} + 4H_2$$

Les basaltes des îles océaniques contenant beaucoup plus d'eau que les MORB, cette explication est cohérente avec la présence de soufre oxydé dans les OIB et leur absence dans les MORB. Comme pour les laves des rides océaniques, les 'sulfures' et 'sulfates' des laves de Samoa ont des Δ^{33}S et Δ^{36}S homogènes et sans fractionnement indépendant de la masse (Fig. I-7; Labidi et al. 2015). L'âge des sédiments recyclés n'est donc pas Archéen, mais plus jeune que 2,45 Ga.

2.2.2. Identification d'anomalies indépendantes de la masse en soufre dans les laves de type EM1 et HIMU

Récemment, des signatures indépendantes de la masse ont aussi été identifiées dans la source mantellique des basaltes d'îles océaniques de type EM1 (Delavault et al., 2016) et HIMU (Cabral et al., 2013). Ces anomalies étant uniquement associées avec des réservoirs de surface préservés dans les roches Archéennes, leur découverte dans le manteau pose la question du transfert global du soufre depuis la surface archéenne jusque dans le manteau profond. De faible amplitude et uniquement identifiés par analyses in situ dans des sulfures, ces fractionnements indépendants de la masse suggèrent que de petites hétérogénéités en soufre soient diluées dans le manteau asthénosphérique.

L'exemple des laves de type EM1 : Pitcairn

Les laves de l'île de Pitcairn en Polynésie contiennent des sulfures ayant des valeurs négatives en $\delta^{34}S$ (entre −6,1‰ et −2,3‰) associées à la présence de fractionnements indépendants de la masse négatifs en $\Delta^{33}S$ (≥ -0,8‰; Fig. I-8; Delavault et al., 2016).

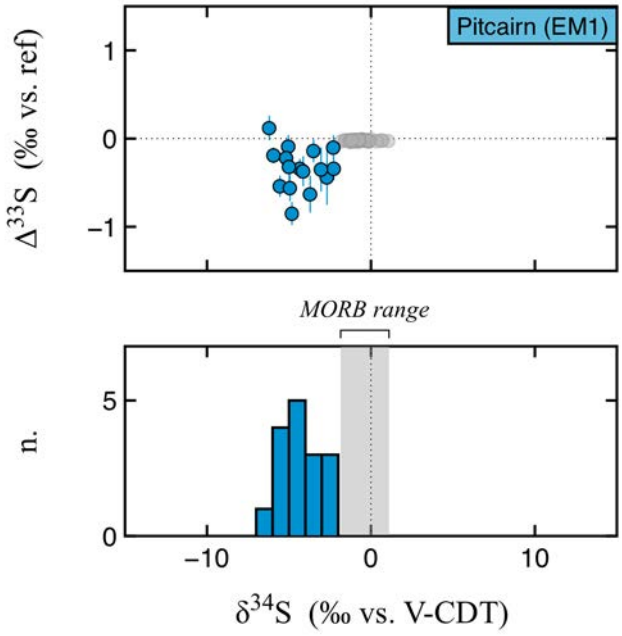


Figure I-8: *Compositions isotopiques en soufre des sulfures inclus dans les olivines, plagioclases et la matrice des basaltes de l'île de Pitcairn en Polynésie, de type EM1. Données in situ mesurées par Delavault et al. (2016).*

La combinaison de ces signatures isotopiques du soufre, distinctes de celles du manteau appauvri échantillonné par les MORB, est caractéristique du soufre de la surface terrestre à l'Archéen, et indique que les sédiments incorporés dans la source des laves soient plus anciens que 2,45 Ga. Un âge Archéen pour la source mantellique des laves du Pitcairn est confirmé et estimé plus précisément entre 2,5 et 2,6 Ga par la modélisation de l'évolution des isotopes du plomb dans les mêmes laves (Delavault et al., 2016). Le composant sédimentaire Archéen du manteau source des laves de Pitcairn, recalculé par un modèle de mélange, devrait être pauvre en éléments traces, et serait compatible avec des sédiments Archéens ultrasiliciques, tels que les cherts, le faciès silicaté des formations de fer et les argillites graphitiques (Delavault et al., 2016). Cette hypothèse n'est cependant pas en accord avec les $\Delta^{33}S$ négatifs mesurés dans les sulfures du Pitcairn car les compositions isotopiques des sulfures de ces sédiments Archéens ultrasiliciques montrent des $\Delta^{33}S$ positifs (e.g. Thomassot et al., 2015, Kitayama et al., 2012).

L'exemple des laves de type HIMU : Mangaia

Dans îles Cook au Sud de l'océan Pacifique, les laves de l'île de Mangaia enregistrent les compositions isotopiques en plomb les plus radiogéniques parmi les basaltes des îles océaniques (e.g. Hanyu et al., 2011) et représentent le pôle HIMU. Dans ces laves, Cabral et al. (2013) ont mesuré les compositions isotopiques en soufre (^{32}S, ^{33}S et ^{34}S) de sulfures magmatiques encapsulés par des phénocrystaux d'olivine. La présence d'anomalies indépendantes de la masse négatives en $\Delta^{33}S$ ($\geq$ -0.4‰) associées à des $\delta^{34}S$ négatifs ($\leq$ -6‰ pour les mesures in situ; Fig. I-9) suggèrent ici aussi une source mantellique portant du soufre Archéen, possiblement amené par une subduction ancienne ($\geq$ 2.45 Ga). L'origine du pôle HIMU est généralement attribuée à de la croûte océanique basaltique altérée par hydrothermalisme (perte en Pb) avant d'être subductée ou recyclée dans le manteau (e.g. Chauvel et al., 1992).

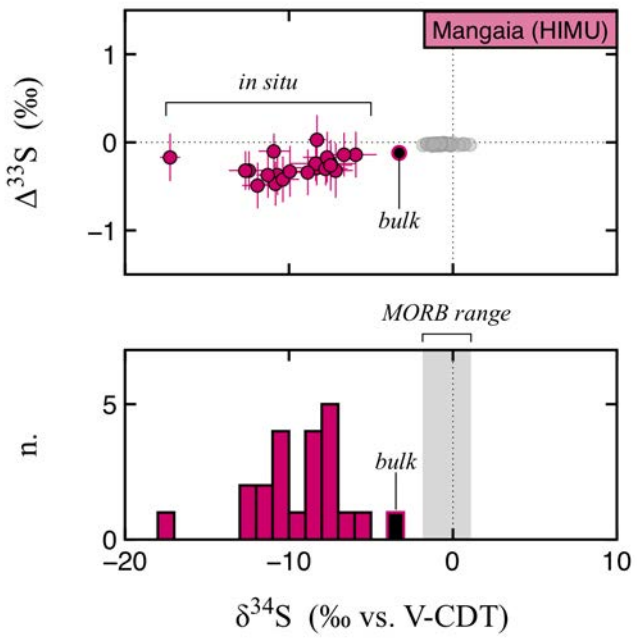


Figure I-9: *Compositions isotopiques en soufre des sulfures de l'île océanique de Mangaia, de type HIMU mesurées par Cabral et al. (2013). On remarque que l'amplitude des anomalies ($\Delta^{33}S$) ainsi que le fractionnement en $\delta^{34}S$ par rapport aux MORB sont beaucoup plus importants dans les données in situ (n = 20) que ce qui est mesuré et bulk (n = 1).*

Les exemples des laves du Pitcairn et de Mangaia indiquent donc que des sédiments Archéens soient recyclés et dilués dans le manteau asthénosphérique profond. Le processus permettant ce transfert jusque dans le manteau asthénosphérique n'est cependant pas déterminé. Une hypothèse est que la subduction du plancher océanique et des sédiments associés entraîne du soufre sédimentaire jusque dans le manteau profond. Le soufre est cependant un élément volatil susceptible d'être fortement affecté par la déshydratation de la plaque plongeante. Récemment, Weiss et al. (2016) ont observé des similitudes en éléments traces entre des olivines de laves HIMU et des inclusions de fluides carbonatitiques dans les diamants et proposent que la source des laves de type HIMU soit une péridotite du manteau lithosphérique sous-continental, ayant été métasomatisée par des fluides carbonatitiques (d'origine sédimentaire) avant d'être recyclée plus profondémment dans l'asthénosphère.

I.3. LES ISOTOPES DU SOUFRE COMME TRACEURS DU RECYCLAGE DANS LE MANTEAU LITHOSPHERIQUE

Dans les zones de subduction, la plaque plongeante entraine depuis la surface des éléments volatils, tels que les halogènes (Cl, F, Br, I), l'eau, le carbone et le soufre. Cependant, une grande partie de ces éléments volatils ne dépassent pas le coin mantellique car la plaque subductée se déshydrate et perd ses fluides. Ces éléments volatils se retrouvent alors piégés dans les coins mantelliques, et pourraient s'accumuler au cours du temps dans le manteau lithosphérique sous les continents. Selon la quantité de soufre initialement présente dans la plaque plongeante, le recyclage de sulfure vers le manteau profond serait favorisé dans les zones de subduction froides à intermédiaires (de type modernes) tandis que les zones de subduction chaudes (de type Archéennes) causeraient un transfert de soufre vers le coin mantellique par l'intermédiaire de fluides (Jego & Dasgupta, 2013). Ainsi, le manteau lithosphérique sous les continents préserve potentiellement du soufre et d'autres éléments volatils, témoins d'anciennes subductions et/ou de recyclage pouvant remonter jusqu'à l'Archéen au niveau des cratons.

Le manteau lithosphérique sous les continents anciens est naturellement échantillonné par les éruptions de kimberlites, qui transportent vers la surface des xénolites mantelliques (péridotites et éclogites) ainsi que des diamants venant de plus de 150 km de profondeur. Des inclusions de sulfures peuvent être piégées lors de la croissance des diamants, et sont ainsi protégées de toutes rééquilibrations isotopiques postérieures. Les sulfures d'affinité péridotitique, i.e. dont le diamant hôte s'est formé dans une péridotite, ont des compositions isotopiques homogènes autour de 0‰ en $\delta^{34}S$ (Chaussidon et al., 1987; Eldridge et al. 1991). Au contraire, les sulfures d'affinité éclogitique, i.e. dont le diamant hôte s'est formé dans une éclogite, présentent une grande variabilité de compositions isotopiques allant de -11‰ à +14‰ en $\delta^{34}S$, et interprétée comme la contribution de soufre recyclé (Chaussidon et al. 1987; Eldridge et al. 1991, Rudnick et al. 1993, Westerlund et al. 2004).

3.1. Les sulfures en inclusion dans les diamants du Sud de l'Afrique

Les sulfures piégés dans les diamants des kimberlites d'Orapa (Farquhar et al., 2002) et de Jwaneng au Botswana (Thomassot et al., 2009), ainsi que les sulfures des péridotites de

Bultfontein (Giuliani et al., 2016; Fig. I-10) apportent des informations sur le manteau lithosphérique échantillonné par les kimberlites du Sud de l'Afrique.

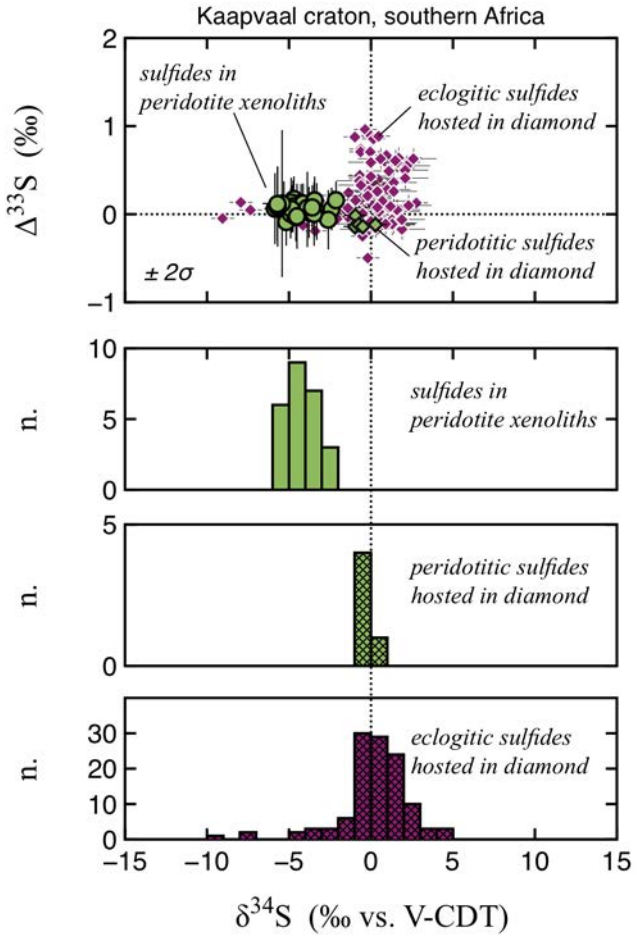


Figure I-10: *Compositions isotopiques en soufre des sulfures du manteau lithosphérique sous le craton du Kaapvaal au Sud de l'Afrique, échantillonné par les kimberlites de Jwaneng (Thomassot et al., 2009), Orapa (Farquhar et al., 2002) et Bultfontein (Giuliani et al., 2016).*

(1) Les sulfures d'affinité péridotitique, en inclusion dans les diamants, ne portent pas d'anomalies indépendantes de la masse et ont des $\delta^{34}S$ centrés autour de 0‰ (Fig. I-10; Thomassot et al., 2009). Ces compositions isotopiques étant dans la gamme du manteau primitif, ces sulfures n'enregistrent pas de modification provenant d'un recyclage depuis la surface.

(2) Les sulfures des péridotites, qui n'ont pas été protégés par les diamants, ont des compositions isotopiques strictement négatives en $\delta^{34}S$ (-5,9 à -2,1‰; Fig. I-10; Giuliani et al., 2016). Des fluides métasomatiques ont donc affecté ces péridotites dans le manteau

lithosphérique et Giuliani et al. (2016) proposent que la source de ces fluides soit une croûte océanique ou des sédiments subductés. L'absence d'anomalies indépendantes de la masse exclut cependant un âge Archéen pour le matériel subducté.

(3) Les sulfures d'affinité éclogitique, ou basaltique, sont les seuls à porter des anomalies indépendantes de la masse en soufre. Ces sulfures, provenant d'un protolithe de basalte recyclé, auraient donc un âge Archéen (> 2,45 Ga; Thomassot et al., 2009 ; Farquhar et al., 2002). Les anomalies identifiées sont cependant positives en $\Delta^{33}S$ et centrées autour de 0 ‰ en $\delta^{34}S$ (Fig. I-10; Farquhar et al., 2002; Thomassot et al., 2009). Ces anomalies sont donc différentes de celles enregistrées dans les laves des pôles EM1 et HIMU (négatives en $\Delta^{33}S$ et en $\delta^{34}S$; Figs. I-8 & I-9). L'explication n'est pas claire (Farquhar & Jackson, 2016).

Bien que des signatures sédimentaires soient présentes dans le manteau lithosphérique du Sud de l'Afrique, aucune ne pointe vers un réservoir manquant qui puisse expliquer le déficit de bilan de masse pour le soufre sédimentaire Archéen.

3.2. Le manteau lithosphérique échantillonné par les kimberlites de Sibérie

La kimberlite d'Udachnaya-Est en Sibérie est extrêmement riche en Na, K, Cl et S, et préserve de nombreux xénolites du manteau lithosphérique, péridotites et éclogites, ainsi que des diamants. Bien que le magma parent des kimberlites (de groupe I) ait une origine profonde asthénosphérique, certaines signatures géochimiques des kimberlites pourraient refléter le manteau lithosphérique qu'elles ont assimilé, plutôt que leur source asthénosphérique (Francis & Patterson, 2009). Si une quantité importante de manteau lithosphérique est assimilée et selon la composition du manteau lithosphérique traversé, les kimberlites peuvent présenter des caractéristiques différentes du magma asthénosphérique d'origine. L'enrichissement en Na, K, Cl et S de la kimberlite d'Udachnaya-Est pourrait-il refléter la présence d'une quantité importante d'éléments volatils dans le manteau lithosphérique sous le craton Sibérien, accumulée par un recyclage de surface au cours de l'amalgamation du craton ?

La découverte d'âges Archéens (datés entre 2,5 et 3,3 Ga; Doucet et al., 2015) pour des éclogites échantillonnées par la kimberlite d'Udachnaya-Est, suggère la présence de croûte océanique Archéenne, recyclée et préservée dans le manteau lithosphérique de Sibérie (Pearson et al. 1995; Jacob & Foley 1999). La détection d'anomalies indépendantes de la

masse en soufre dans le manteau lithosphérique de Sibérie pourrait donc apporter des éléments de réponse à la question du transfert d'éléments volatils depuis la surface Archéenne.

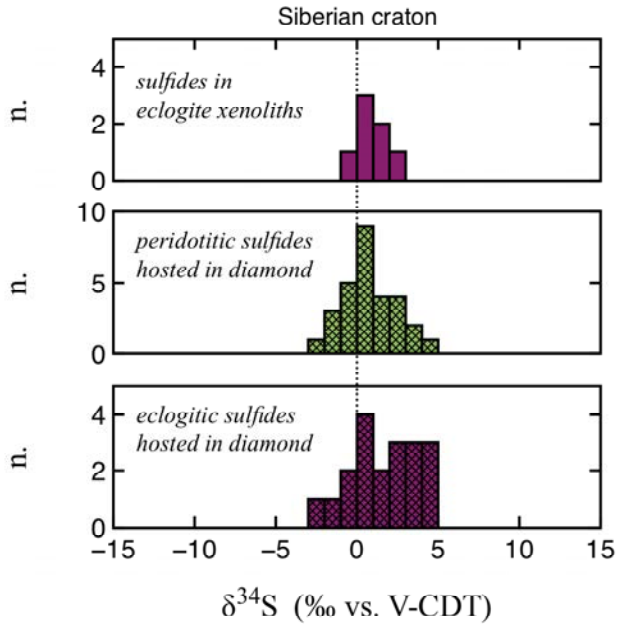


Figure I-11: *Compositions isotopiques du soufre dans les sulfures du manteau lithosphérique sous le craton Sibérien, échantillonné par les kimberlites de Udachnaya-Est, Mir et 23rd Party Congress (Rudnick et al., 1993).*

Des quatre isotopes du soufre, seulement le rapport $^{34}S/^{32}S$ avait été mesuré jusqu'ici dans les sulfures provenant du manteau lithosphérique sibérien. Les compositions isotopiques de ces sulfures, en inclusion dans des diamants ou dans des éclogites, sont centrées autour de 0 ± 3‰ en $\delta^{34}S$ (Fig. I-11; Rudnick et al., 1993). Elles tirent légèrement vers des valeurs positives, en particulier pour les sulfures éclogitiques en inclusion dans les diamants pour lesquels il semble exister deux populations, l'une autour de 0 ‰ et l'autre avec des valeurs positives jusque 5‰ en $\delta^{34}S$ (Fig. I-11; Rudnick et al., 1993). En combinant les isotopes du soufre avec les isotopes du plomb, Rudnick et al. (1993) identifient trois épisodes de croissance pour les diamants hôtes des sulfures d'affinité péridotitique: (1) la cristallisation du coeur du diamant autour de 2.0 Ga, avec -1‰ en $\delta^{34}S$; (2) la cristallisation de la zone externe, dans un environnement ayant un fort rapport U/Pb avec 0 ‰ en $\delta^{34}S$ - cet environnement de croissance serait similaire à celui des diamants éclogitiques d'après les isotopes du plomb, et serait lié au passage de fluides ou melts dérivés d'une subduction; (3) la croissance de la bordure du diamant au moment de l'emplacement de la kimberlite, avec 0 à +4 ‰ en $\delta^{34}S$. Les ^{34}S et ^{32}S seuls ne permettent cependant pas de déterminer la présence ou l'absence de

soufre provenant de croûte océanique Archéenne (altérée par hydrothermalisme au fond des océans) ou de sédiments Archéens, d'où l'importance d'utiliser les fractionnements indépendants de la masse des isotopes du soufre.

Chapitre II

Techniques analytiques de la mesure des compositions isotopiques du soufre à l'échelle des échantillons macroscopiques et à l'échelle des minéraux de sulfures

II.1 OBJECTIFS ET DEMARCHE

La multi-isotopie du soufre est maintenant solidement établie comme un traceur isotopique robuste du soufre sédimentaire Archéen (e.g. Farquhar et al., 2000 ; Pavlov & Kasting, 2002 ; Johnston, 2011) ainsi qu'un discriminant utile entre le fractionnement à l'équilibre versus cinétique (e.g. Ono et al., 2006). Plusieurs études récentes utilisent les isotopes du soufre pour montrer la contribution de sédiments Archéens dans la source de certaines laves des îles océaniques. Cependant, les anomalies en soufre détectées dans ces laves sont principalement des mesures in situ dans les minéraux de sulfures (Cabral et al., 2013, Delavault et al., 2016), tandis que des mesures par extraction chimique sur roche totale (pourtant plus sensibles) dans les basaltes des dorsales océaniques (Labidi et al., 2013, 2014) et d'autres îles océaniques (Labidi et al., 2016) ne présentent pas ces anomalies, posant la question de la cohérence entre les deux méthodes. A ce jour, deux études ont examiné conjointement les résultats des deux méthodes sur les mêmes objets et reportent des différences (Cabral et al., 2013 ; Giuliani et al., 2016). L'une d'elles montre que des différences entre la valeur moyenne des données mesurées in situ dans les sulfures et la valeur mesurée en bulk des sulfures peuvent être expliquées par des réactions chimiques d'altération des sulfures impliquant des fluides (Giuliani et al., 2016). Nous avons donc adopté une démarche multi-échelle pour établir quels facteurs peuvent influencer la cohérence des résultats entre les deux techniques lorsqu'on étudie un seul et même objet.

II.2 ANALYSE MULTI-ISOTOPIQUE DU SOUFRE À L'ÉCHELLE DES ÉCHANTILLONS MACROSCOPIQUES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE A SOURCE GAZEUSE

2.1. Extraction séquentielle des sulfures et sulfates sur roche totale

Pour quantifier les concentrations et proportions des sulfates et sulfures contenus dans les échantillons, et pour permettre leur mesure isotopique, nous avons développé un protocole expérimental qui consiste à extraire séquentiellement les sulfures, puis les sulfates, à partir d'un même aliquote de poudre de roche (D'Eyrames et al., 2017). Notre apparatus de distillation comprend un ballon de digestion, dans lequel la poudre d'échantillon réagit avec des solutions réductrices, en deux temps : pour libérer du sulfure d'hydrogène (H_2S) à partir de la digestion des sulfures dans un premier temps, et à partir de la digestion des sulfates dans un deuxième temps.

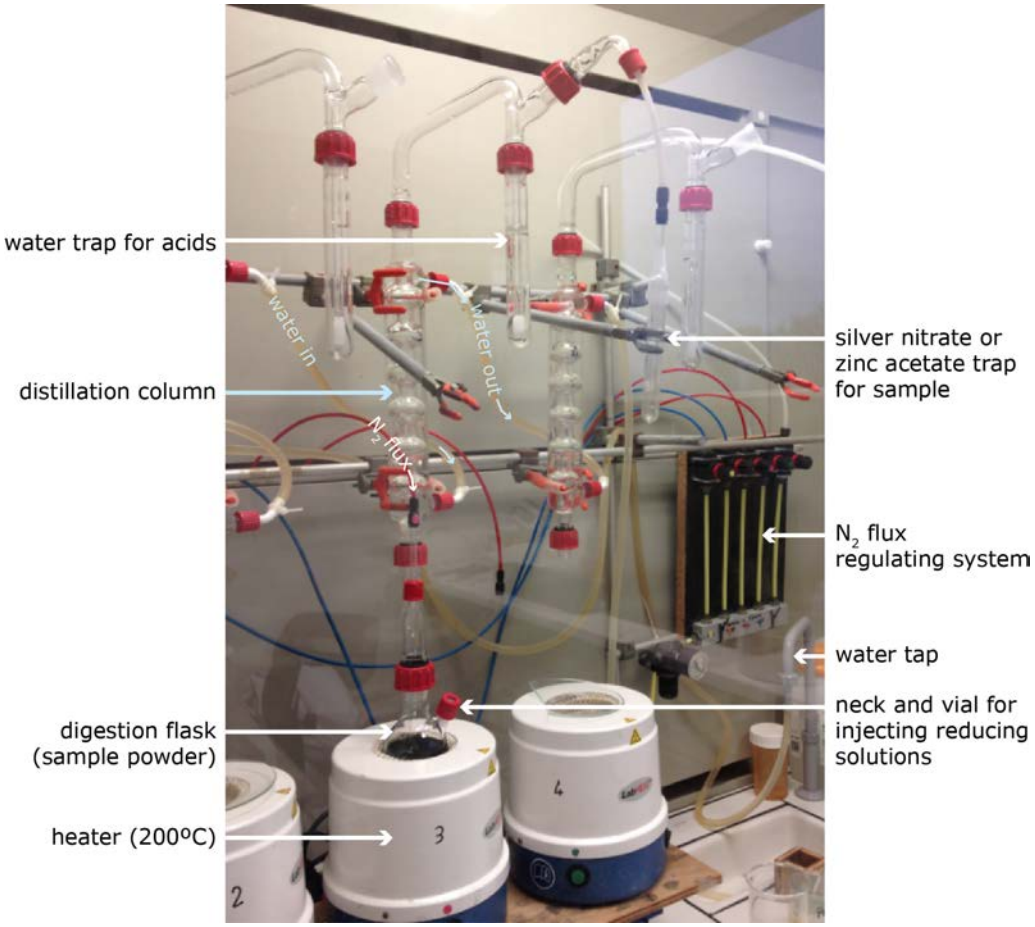


Figure II-1 : *Photographie de la ligne d'extraction du soufre au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (CRPG).*

Dans le ballon de réaction contenant la poudre d'échantillon, nous ajoutons d'abord 5 ml d'acide chlorhydrique (HCl 10N) suivi de 10 ml de solution de $CrCl_2$ acidifiée (CRS solution, Canfield et al. 1986; Table II-1) pour extraire le soufre des espèces sulfurées réductibles en présence de chrome (chromium-reducible sulfides, ou CRS). Le circuit est maintenu sous conditions non-oxydantes par un flux continu d'azote. Les ballons sont chauffés à 200ºC jusqu'à ce que la réaction soit complète, ou au maximum 3 heures. La solution de chrome réagit avec tous les sulfures présents dans le ballon (mono-sulfures et di-sulfures). Les sulfates ne sont pas affectés par cette première étape de digestion (Table 1 dans Canfield et al. 1986). Le H_2S libéré est porté par le flux d'azote et circule d'abord à travers un piège à acides contenant de l'eau distillée avant d'être lui-même précipité sous forme de sulfure d'argent (Ag_2S) dans le dernier piège contenant 7 ml de nitrate d'argent ($AgNO_3$, 0.1N).

Lorsque la digestion des sulfures est terminée, nous remplaçons le piège de nitrate d'argent par un piège d'acétate de zinc en préparation pour l'extraction des sulfates. Entre les deux étapes d'extraction, nous maintenons la circulation d'azote ainsi que le chauffage, ce qui permet de maintenir une pression supérieure en amont du circuit (à partir du ballon de digestion) et éviter ainsi les reflux.

Table II-1: Proportions de réactifs dans les solutions réductrices utilisées pour les extractions de sulfures et de sulfates

Reactants for reducing solutions	Quantity	For 1 extraction
HCl (32%)		5 mL
		+
Chromium reducing solution (CRS):		10 mL
zinc metal	52 g	
chromic-chloride hexahydrate ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)	80 g	
HCl 0.5 N	300 mL	
Canfield et al., 1986	for 300 mL solution	
		+
Strongly reducing Iohydric hypoPhosphorous (STRIP) solution:		20 mL
HI (57%)	640 mL	
H_2PO_3 (50%)	260 mL	
HCl (32%)	100 mL	
Thode et al., 1961; Alford et al., 2011	for 1 L solution	

Pour la digestion des sulfates, nous avons adapté les procédures de Thode et al. (1961) et Alford et al. (2011). Dans les mêmes ballons de réaction, nous ajoutons 20 ml d'une solution composée de 64% d'acide iohydrique (HI), 10% d'acide chlorhydrique (HCl) et 26% d'acide hypo-phosphoreux (H_2PO_3, Table II-1). Cette solution est appelée STRIP (STrongly Reducing hydrIodic hypoPhosphorous acid) par Arnold et al. (2014). Le ballon est maintenu à une température de 200ºC pendant 3 heures ou jusqu'à la fin de la réaction (généralement 2 heures). Comme pour la première étape, le H_2S libéré est porté par le flux d'azote et circule d'abord à travers un piège à acides contenant de l'eau distillée. Il est ensuite précipité sous forme de sulfure de zinc (ZnS) dans le dernier piège contenant 7 ml de d'acétate de zinc. Lorsque la réaction est terminée, le dernier piège est isolé, et le sulfure de zinc (précipité d'un blanc laiteux) est converti en sulfure d'argent (Ag_2S) par l'ajout de quelques gouttes de nitrate d'argent ($AgNO_3$, 0.1N). Les sulfures d'argent extraits sont ensuite rincés à l'eau distillée (3 fois), puis dans de l'ammoniaque concentré (1 fois), puis à nouveau rincés à l'eau distillée (3 fois) avant d'être séchés et pesés.

2.2. Fluorination (SF_6), purification et spectrométrie de masse à source gazeuse

Les compositions isotopiques du S peuvent être mesurées par spectrométrie de masse à source gazeuse, sur du dioxyde de soufre (SO_2) ou de l'hexafluorure de soufre (SF_6). La première méthode à avoir été mise en place est celle utilisant le dioxide de soufre, mais cette méthode a deux inconvénients :

(1) l'effet mémoire causé par le comportement du SO_2, une molécule fortement polarisée qui s'adsorbe facilement sur les parois du système instrumental (Puchelt et al., 1971; Rees, 1978). L'intérieur du système instrumental peut donc être contaminé par les échantillons précédents et quelques traces d'eau dans la ligne à vide peuvent former de l'acide sulfurique, un acide fortement corrosif et non-volatile (Sharp, 2017).

(2) les interférences isobariques dues aux isotopes de l'oxygène. Le rapport $^{34}S/^{32}S$ est déterminé par la mesure du rapport de masse 66/64 donné par $^{34}S^{16}O^{16}O/^{32}S^{16}O^{16}O$. Cependant, la molécule $^{32}S^{18}O^{16}O$ a aussi une masse de 66, et les rapports $^{34}S/^{32}S$ et $^{18}O/^{16}O$ ne sont pas corrélés. Une correction pour la contribution du ^{18}O doit donc être faite par rapport à un standard donc la valeur $\delta^{34}S$ est connue, ce qui ne permet pas une mesure directe du $\delta^{34}S$ (Gonfiantini et al., 1995). Dans le cas du ^{36}S, les isotopologues de la masse 68 ($^{36}S^{16}O^{16}O$ et $^{34}S^{16}O^{18}O$) ont une contribution équivalente, ce qui empêche tout simplement la mesure du $\delta^{36}S$ (Hulston and Thode, 1965).

La deuxième méthode utilisant l'hexafluorure de soufre (SF_6) a été introduite par Hulston and Thode (1965a, b) et Kaplan and Hulston (1966). Malgré la dangerosité de la manipulation de difluor (F_2) et pentafluorure de brome (BrF_5) dans cette méthode, elle présente les avantages suivants :

(1) le SF_6 est un gaz inerte, et par conséquent son effet mémoire dans l'instrument est négligeable ;

(2) le fluor (F) est mono-isotopique, c'est-à-dire qu'il ne possède qu'un seul isotope naturel, le ^{19}F. Les masses 127 ($^{32}SF_5^+$), 128 ($^{33}SF_5^+$), 129 ($^{34}SF_5^+$) et 131 ($^{36}SF_5^+$) correspondent donc chacune à un seul isotope du soufre ;

(3) le potentiel d'ionisation du SF_6 est aussi plus important que celui du SO_2 (Sharp, 2017), permettant des rendements plus élevés.

Pour cette thèse, nous avons donc choisi la méthode par SF_6, qui est indispensable à la mesure des ^{33}S et ^{36}S et permet une plus grande justesse des mesures. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire des Isotopes Stable de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP).

Fluorination des échantillons

Les sulfures d'argent (Ag_2S) produits par extraction chimique sur poudre de roche microporphyrisée sont convertis en gaz SF_6 par fluorination. Le difluor qui réagit avec l'Ag_2S est produit dans un générateur de fluor, par la déstabilisation par chauffage du sel K_3NiF_7 ou sel d'Asprey (Asprey, 1976). Toutes les manipulations de fluorination et purification du gaz SF_6 qui se font en présence de difluor sont réalisées sur une ligne à vide en acier inoxydable, nickel et monel (l'acier n'est pas inoxydable en présence de fluor à chaud). Les échantillons d'Ag_2S sont introduits dans des tubes de nickel, et mis sous vide (jusqu'à des pressions de l'ordre de 5.10^{-3} mBars). Les sulfures d'argent sont ensuite convertis en SF_6 par réaction avec un excès stoechiométrique de F_2 (environ ×10) à 350°C pendant 8 h : $Ag_2S + 4F_2 = SF_6 + 2\ AgF$.

Purification du gaz SF_6

La fluorination produit du gaz SF_6 à partir de l'échantillon d'Ag_2S, mais aussi d'autre produits fluorés (HF, CF_4 ou C_3F_6) qui doivent être éliminés avant l'analyse par spectrométrie de masse à source gazeuse. Le gaz est d'abord purifié par une séparation cryogénique impliquant plusieurs pièges à différentes températures et par chromatographie gazeuse, selon la procédure décrite par Ono et al. (2006), dans lequel le premier schéma de la ligne est publié. Tandis que le F_2 en excès dans la ligne de purification est isolé sous forme solide sur

un sel de bromure de potassium (pour former KF et Br2) dans le circuit 'poubelle' de la ligne, le SF_6 purifié est dirigé vers le spectromètre de masse après pompage des gaz résiduels non condensables.

Spectrométrie de masse à source gazeuse et double introduction

Après la purification du gaz SF_6, les mesures multi-isotopiques du soufre sont effectuées par un spectromètre de masse à source gazeuse et double introduction ThermoFinnigan MAT253. Le système de double introduction, ou "Dual Inlet" permet de mesurer alternativement un gaz de référence (*"working standard"*, de composition isotopique connue, déterminée au laboratoire à partir de standards internationaux) et l'échantillon. Le gaz SF_6 est ionisé dans la source du spectromètre. Les ions SF_5^+ produits sont ensuite séparés selon les rapports masses/charges 127 ($^{32}SF_5^+$), 128 ($^{33}SF_5^+$), 129 ($^{34}SF_5^+$) et 131 ($^{36}SF_5^+$) puis leurs abondances relatives sont mesurées dans les cages de Faraday du système de détection. Pour chaque mesure, 10 cycles d'analyses sont réalisées.

2.3. Notations, systématiques et conversions d'échelles

2.3.1. Notations et systématiques des fractionnements indépendants de la masse

Les compositions isotopiques en soufre sont mesurée par rapport au gaz de référence interne au laboratoire et sont classiquement exprimées en pour mille (‰) avec la notation delta δ telle que :

$$\delta^{3x}S_{A/B} = 1000 \times \left(\frac{^{3x}R_A}{^{3x}R_B} - 1 \right)$$

soit

$$\delta^{3x}S_{A/B} = 1000 \times \left(\alpha_{A/B}^{3x} - 1 \right)$$

avec $^{3x}\alpha_{A/B,}$ les facteurs de fractionnement isotopiques, qui expriment la répartition de deux isotopes entre deux phases A (l'échantillon) et B (ici le gaz de référence),

$$\alpha_{A/B}^{3x} = \frac{^{3x}R_A}{^{3x}R_B} \text{ et } ^{3x}R = {}^{3x}S/^{32}S$$

où ^{3x}S correspond à l'un des isotopes mineurs (^{33}S, ^{34}S, ^{36}S).

Pour un système à 3 isotopes, les facteurs de fractionnements sont liés les uns aux autres suivant la relation de puissance (Hulston & Thode, 1965; Miller, 2002; Young et al., 2002) :

$$^{3x}\alpha_{A/B} = {}^{34}\alpha_{A/B}^{\;\;^{3x}\theta}$$

où les exposants $^{3x}\theta$ sont directement liés aux différences de masse des isotopes, sans dépendance significative à la température (contrairement au facteur de fractionnement α qui y est directement lié).

Les fractionnements isotopiques à l'équilibre thermodynamique

Pour des réactions d'échanges isotopiques à l'équilibre thermodynamique, $^{3x}\theta$ correspond au quotient des masses atomiques réduites des différents isotopes du soufre (Young et al., 2002), soit pour le ^{33}S :

$$^{33}\theta = \left(\frac{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{33}}}{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{34}}} \right) = 0{,}5159$$

et pour le ^{36}S,

$$^{36}\theta = \left(\frac{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{36}}}{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{34}}} \right) = 1{,}8904$$

où m^{3x} correspond à la masse atomique exacte de chaque isotope du soufre (Table II-2).

Table II-2: Exposants dépendants de la masse pour les fractionnements isotopiques du soufre à l'équilibre (θ_{eq}) et cinétiques (θ_{kin}).

	$^{33}\theta_{eq}$	$^{36}\theta_{eq}$	$\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$
S	0.5159	1.8904	-6.74

	$^{33}\theta_{kin}$	$^{36}\theta_{kin}$	$\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$
H_2S	0.5079	1.9476	-7.38
SO_2	0.5046	1.9718	-7.67
SF_5	0.5027	1.9863	-7.84

Note: Les masses atomiques exactes des isotopes du soufre utilisées pour les calculs sont:

m^{32} = 31,9720707

m^{33} = 32,9714585

m^{34} = 33,9678668

m^{36} = 35,9670809

Les fractionnements indépendants de la masse s'expriment en notation δ tels que :

$$\Delta^{3x}S = \delta^{3x}S - 1000 \times \left({}^{34}\alpha^{{}^{3x}\theta} - 1\right) \qquad \text{(Farquhar et al., 2000)}$$

et représentent donc les déviations des valeurs δ par rapport à des courbes définies par les exposants ${}^{3x}\theta$. Pour des valeurs $\alpha \approx 1$, cela correspond à l'approximation :

$$\Delta^{3x}S \approx \delta^{3x}S_{mesuré} - {}^{3x}\theta \times \delta^{34}S_{mesuré}$$

qui est communément utilisée dans la littérature pour reporter des $\Delta^{3x}S$ de grande amplitude (≥ 1‰). Cette approximation utilise la linéarisation $(\alpha^{3x} - 1) \approx \ln \alpha^{3x}$ valable pour $\alpha^{3x} \approx 1$, alors que dans un espace isotopique δ − δ, les relations entre les deltas correspondent en réalité à des courbes. Pour construire des espaces isotopiques dans lesquels les relations entre les deltas correspondent à des droites sans approximation mathématique, nous utilisons la notation δ' telle que :

$$\delta^{3x}S'_{X/ref} = 1000 \times \ln\left(\frac{{}^{3x}R_X}{{}^{3x}R_{ref}}\right)$$

soit

$$\delta^{3x}S'_{X/ref} = 1000 \times \ln \alpha^{3x}_{X/ref}$$

Cette notation δ' permet non seulement d'éviter des propagations d'erreurs dues à l'approximation conventionnelle lorsque les valeurs α^{3x} s'éloignent de 1, mais elle présente surtout l'avantage d'un traitement mathématique à la fois simple et sans approximation, car :

$$\begin{aligned}\Delta^{3x}S' &= \delta^{3x}S' - 1000 \times \ln\left({}^{3x}\alpha^{{}^{3x}\theta}\right) \\ &= \delta^{3x}S' - {}^{3x}\theta \times \delta^{34}S'\end{aligned} \qquad \text{(Ono et al., 2006)}$$

En notation δ', les fractionnements indépendants de la masse représentent donc les déviations des valeurs δ' par rapport à une droite de référence définie par son coefficient ${}^{3x}\theta$.

Les fractionnements cinétiques

Dans le cas de fractionnements cinétiques (e.g. lors de processus de diffusion), les exposants ou pentes dépendantes de la masse sont différentes du quotient des masses réduites et se définissent telles que :

$${}^{33}\theta_{kin} = \frac{\ln\left(\frac{m^{32}}{m^{33}}\right)}{\ln\left(\frac{m^{32}}{m^{34}}\right)} \qquad \text{et} \qquad {}^{36}\theta_{kin} = \frac{\ln\left(\frac{m^{32}}{m^{36}}\right)}{\ln\left(\frac{m^{32}}{m^{34}}\right)}$$

où m^{3x} est la masse de la molécule qui diffuse (Young et al., 2002). Les exposants de fractionnement cinétique θ_{kin} varient selon la masse de la molécule qui diffuse, mais sont

systématiquement inférieurs au θ_{eq} dans le cas du ^{33}S ($^{33}\theta_{kin} < {}^{33}\theta_{eq}$) et systématiquement supérieurs au θ_{eq} dans le cas du ^{36}S ($^{36}\theta_{kin} > {}^{36}\theta_{eq}$; Table II-2). Par exemple, en faisant le calcul pour la molécule H_2S avec les masses atomiques exactes des isotopes du soufre, on obtient $^{33}\theta_{kin} = 0{,}5079$ et $^{36}\theta_{kin} = 1{,}9476$. Les fractionnements cinétiques conduisent donc à de petites déviations par rapport aux courbes de fractionnement de masse à l'équilibre isotopique, en ^{33}S et ^{36}S. Ces différences systématiques entre fractionnement à l'équilibre et cinétique ont aussi un effet sur la pente $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$ dans l'espace $\Delta^{36}S$ - $\Delta^{33}S$. Pour un ensemble d'échantillons fractionnés de façon dépendante de la masse, cette pente est définie telle que :

$$\left(\frac{\Delta^{36}S}{\Delta^{33}S}\right) \approx \frac{^{36}\theta(^{36}\theta - 1)}{^{33}\theta(^{33}\theta - 1)}$$

(Ono et al., 2006)

Pour des processus à l'équilibre isotopique, on obtient donc :

$$\left(\frac{\Delta^{36}S}{\Delta^{33}S}\right)_{eq} \approx \frac{^{36}\theta_{eq}(^{36}\theta_{eq} - 1)}{^{33}\theta_{eq}(^{33}\theta_{eq} - 1)} = -6{,}74$$

avec $^{33}\theta_{eq} = 0{,}5159$ et $^{36}\theta_{eq} = 1{,}8904$ tandis que pour des processus de fractionnement cinétiques on obtient :

$$\left(\frac{\Delta^{36}S}{\Delta^{33}S}\right)_{kin} < \left(\frac{\Delta^{36}S}{\Delta^{33}S}\right)_{eq}$$

étant donné que $^{33}\theta_{kin} < {}^{33}\theta_{eq}$ et $^{36}\theta_{kin} > {}^{36}\theta_{eq}$ (Table II-2).

Calculs théoriques d'un mélange entre deux pôles

Le produit d'un mélange entre deux pôles A et B forme une droite dans un espace $\delta - \delta$, telle que : $\delta_{melange} = \delta_A \times f + \delta_B \times (1-f)$

avec f la fraction de pôle A définie comme $f = {}^{32}S_A/({}^{32}S_A + {}^{32}S_B)$. La courbe de fractionnement dépendant de la masse étant légèrement concave dans l'espace $\delta^{34}S$-$\delta^{33}S$ et convexe dans l'espace $\delta^{34}S$-$\delta^{36}S$ (Fig. II-2), le produit du mélange peut présenter un $\Delta^{33}S$ négatif, jusqu'à -0,05‰, et un $\Delta^{36}S$ positif jusqu'à +0,34‰ dans le cas d'un Δ_{A-B} de 40 ‰ (Labidi, 2012).

A l'inverse dans l'espace $\delta'^{34}S$ - $\delta'^{33}S$, c'est le fractionnement dépendant de la masse qui est linéaire et les produits de mélange qui sont légèrement courbés (Fig. II-2). L'écart entre les deux courbes reste cependant le même quelle que soit la notation, par conséquent on n'obtient pas de différence significatives entre les espace $\delta'^{34}S$ - $\Delta'^{3x}S$ et $\delta^{34}S$ - $\Delta^{3x}S$.

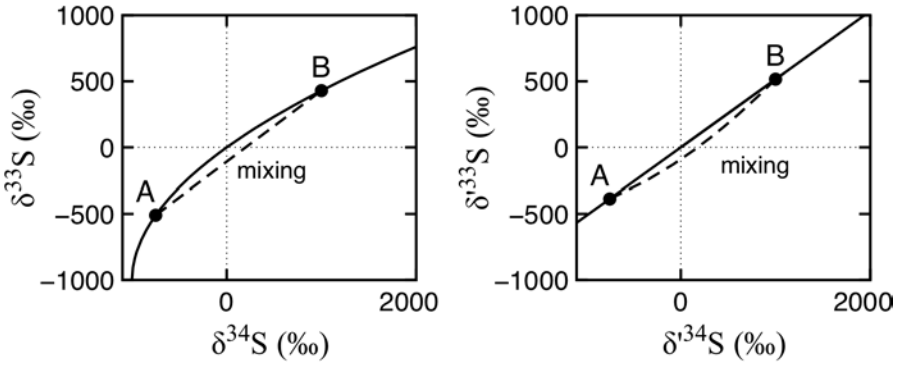


Figure II-2 *: Courbe théoriques du fractionnement dépendant de la masse dans les espaces $\delta^{34}S$-$\delta^{33}S$ (une courbe) et $\delta'^{34}S$-$\delta'^{33}S$ (une droite), comparées aux courbes définies par un mélange entre les points A et B dans les deux espaces (linéaire en $\delta^{34}S$-$\delta^{33}S$ et concave en $\delta'^{34}S$-$\delta'^{33}S$). La gamme de valeurs représentée ici est large (de 1000 à +2000‰ en x) pour rendre visible la différence entre les deux notations (pour les gammes qui nous intéressent, autour de 0‰, la différence n'est pas visible graphiquement).*

Lors d'un mélange entre deux pôles A et B à l'équilibre isotopique ($\theta_{A\text{-}B} = \theta_{eq}$), les $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$ du produit du mélange sont de plus grande amplitude que dans les pôles de départ bien que les compositions multi-isotopiques des pôles A et B soient strictement dépendantes de la masse ($\Delta'^{3x}S_A = \Delta'^{3x}S$, Fig. II-3). Lorsque les deux pôles sont à l'équilibre thermodynamique, les compositions multi-isotopiques de leur mélange s'alignent sur une pente de -6,74 dans l'espace $\Delta'^{36}S$ - $\Delta'^{33}S$ (Fig. II-3).

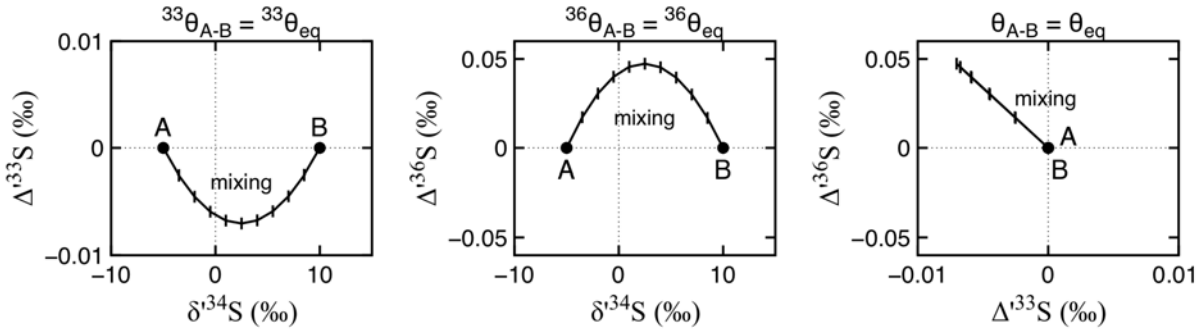


Figure II-3 *: Courbes théoriques d'un mélange entre deux pôles A et B à l'équilibre isotopique, i.e. $\theta_{A\text{-}B} = \theta_{eq}$ donc $\Delta'^{3x}S_A = \Delta'^{3x}S_B$.*

Lors d'un mélange entre deux pôles A et B qui ne sont pas à l'équilibre isotopique ($\theta_{A\text{-}B} \neq \theta_{eq}$), les $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$ du produit du mélange varient en fonction des compositions multi-isotopiques des pôles de départ : plus les compositions isotopiques de départ sont loin de l'équilibre thermodynamique plus la pente définie par leur mélange dans l'espace $\Delta'^{36}S$ -

$\Delta'^{33}S$ sera différentes de -6,74 (e.g. Fig. II-4; d'autres cas de figure sont discutés dans le chapitre V).

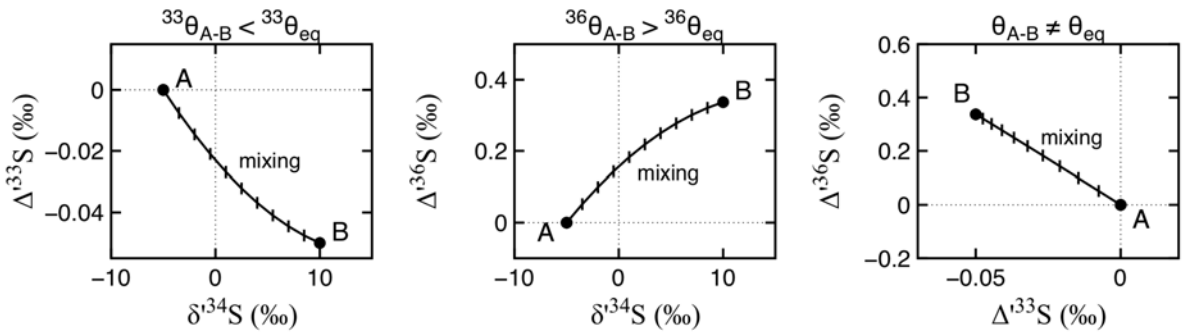


Figure II-4 *: Courbes théoriques d'un mélange entre deux pôles A et B fractionnés cinétiquement, i.e.* $^{33}\theta_{A-B} < {}^{33}\theta_{eq}$ *donc* $\Delta^{33}S_A > \Delta^{33}S_B$ *et* $^{36}\theta_{A-B} > {}^{36}\theta_{eq}$ *donc* $\Delta^{36}S_A < \Delta^{36}S_B$.

Distillation de Rayleigh

Une distillation de Rayleigh peut aussi produire des résidus et des produits (instantanés ou cumulés) ayant des $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$ différents de leur réservoir initial (Fig. II-5).

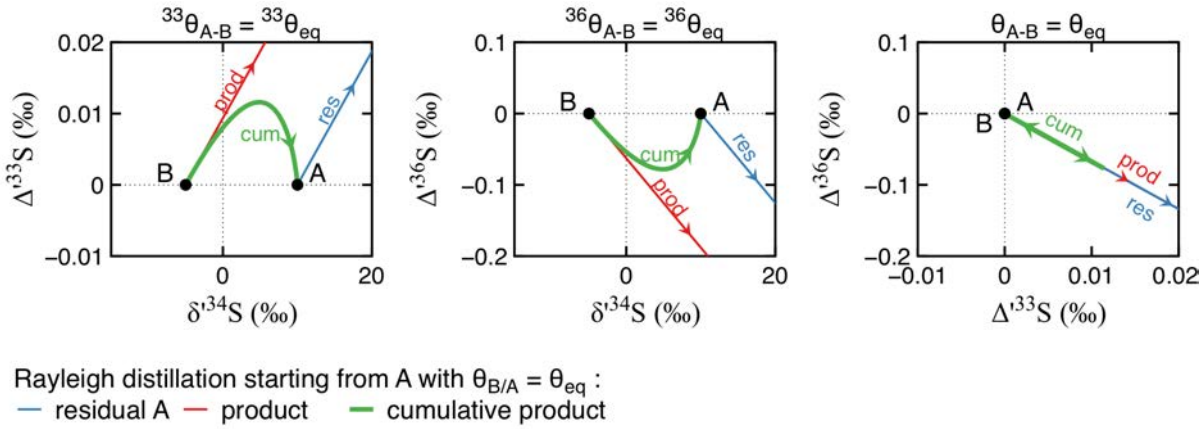


Figure II-5 : *Diagrammes multi-isotopiques montrant l'effet d'une distillation de Rayleigh à partir d'un réservoir A donnant un produit B à l'équilibre isotopique avec le réservoir A (i.e.* $\Delta^{33}S_A = \Delta^{33}S_B$ *et* $\Delta^{36}S_A = \Delta^{36}S_B$ *dans les deux cas).*

En système fermé, les produits instantanés et les résidus s'éloignent des compositions initiales au fur et à mesure de la distillation, tandis que le produit cumulé se rapproche de la composition initiale du réservoir A, en passant par des valeurs maximales en $\Delta'^{33}S$ et minimales en $\Delta'^{36}S$ au cours de la distillation. Dans le cas où le produit est fractionné selon un équilibre thermodynamique par rapport au réservoir initial ($^{3x}\theta_{A/B} = {}^{3x}\theta_{eq}$), les produits et les résidus de la distillation de Rayleigh se dispersent tous le long d'une droite de pente -6,74 dans l'espace $\Delta'^{36}S$ - $\Delta'^{33}S$. Si le produit de la distillation n'est pas à l'équilibre isotopique

avec le réservoir initial, les droites auront des pentes différentes de celles de l'équilibre dans les trois espaces multi-isotopiques.

En conclusion de cette partie, on note que les variations en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ ont toujours des signes opposés, que ce soit lors de processus de mélanges ou de fractionnements à l'équilibre ou cinétique en système ouvert. Par conservation de masse, la combinaison de ces processus dépendants de la masse peut produire la variabilité observée dans les échantillons terrestres ≤ 2,45 Ga (Johnston, 2011). Ces variations sont inférieures en amplitude aux variations observées dans les sédiments > 2,45 Ga et s'alignent globalement sur une pente $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S \approx -7$.

2.3.2. Expression des mesures en ^{34}S sur l'échelle internationale de la Canon Diablo Troilite de Vienne (V-CDT)

Les compositions isotopiques mesurées par spectrométrie de masse à source gazeuse sont déterminées par rapport à un gaz de référence, dont la composition isotopique diffère selon le laboratoire d'analyse. Pour permettre la comparaison de mesures effectuées dans différents laboratoires, les valeurs δ ou δ' mesurées nécessitent d'être mise sur une échelle commune (i.e. normalisées). Historiquement, la référence internationale utilisée pour le soufre est la Troilite de Canon Diablo (CDT; Jensen & Nakai, 1962; Hulston & Thode, 1965). Cependant, l'hétérogénéitée isotopique de la CDT (Beaudoin et al., 1994), la demande grandissante des laboratoires en matériel de référence ainsi que ses quantités disponibles limitées n'en faisaient pas un matériel de référence utilisable en routine pour la calibration des mesures par les laboratoires. Pour calibrer les mesures en $\delta^{34}S$ sur une échelle commune, on utilise aujourd'hui le matériel de référence internationale IAEA-S1 (Ag_2S) qui lui même a une valeur δ fixée à -0,3‰ par rapport à la CDT ($\delta^{34}S_{S1/CDT}$). On dit que les mesures exprimées de cette manière sont reportées sur l'échelle de la CDT de Vienne (‰ vs V-CDT). La mesure fréquente du standard international IAEA-S1 permet donc la normalisation nécessaire pour comparer les mesures en $\delta^{34}S$ effectuées dans différentes études et de les reporter sur l'échelle de la V-CDT.

Au cours de plusieurs sessions de mesures à l'IPGP, nous avons mesuré le standard international IAEA-S1 avec des valeur $\delta^{34}S$ moyennes de -16,78, -16,74 et -16,67‰ par rapport au gaz de référence. Les valeurs lors de ces différentes sessions sont proches car le gaz de référence provient de la même bouteille de SF_6 qui fractionne légèrement au cours du

temps. Ces valeurs sont plus basses comparées à celles mesurées par rapport aux gaz de référence d'autres laboratoires. Par exemple, au Geophysical Laboratory (Ono et al., 2006), le standard IAEA-S1 a été mesuré avec un $\delta^{34}S$ moyen de +4,78 ± 0,37‰ (n=3, 1σ) et +3,92 ± 0,26 (n=8, 1σ) par rapport à deux gaz de référence tandis qu'à UMD (Ono et al., 2006) le standard IAEA-S1 a été mesuré avec un $\delta^{34}S$ moyen de -5,08 ± 0,11‰ (n=15, 1σ) par rapport au gaz de référence.

Une fois que la composition isotopique en ^{34}S du standard international IAEA-S1 a été mesurée par rapport au gaz de référence, la normalisation des mesures d'échantillons consiste en deux étapes. D'abord, on exprime les mesures par rapport au standard IAEA-S1 telles que, en notation δ :

$$\delta^{34}S_{X/S1} = 1000 \times \left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{S1}} - 1 \right) = 1000 \times \left(\frac{\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{ref}}}{\frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{ref}}} - 1 \right)$$

où $^{34}R = {}^{34}S/{}^{32}S$, soit

$$\delta^{34}S_{X/S1} = 1000 \times \left(\frac{\left(1 + \frac{\delta^{34}S_{X/ref}}{1000}\right)}{\left(1 + \frac{\delta^{34}S_{S1/ref}}{1000}\right)} - 1 \right)$$

où $\delta^{34}S_{S1/ref}$ et $\delta^{34}S_{X/ref}$ sont mesurées et exprimées par rapport au gaz de référence. Les valeurs δ sont ensuite exprimées en ‰ vs V-CDT, telles que :

$$\delta^{34}S_{X/CDT} = 1000 \times \left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{CDT}} - 1 \right) = 1000 \times \left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{S1}} \times \frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{CDT}} - 1 \right)$$

soit

$$\delta^{34}S_{X/CDT} = 1000 \times \left(\left(1 + \frac{\delta^{34}S_{X/S1}}{1000}\right) \times \left(1 + \frac{\delta^{34}S_{S1/CDT}}{1000}\right) - 1 \right)$$

où $\delta^{34}S_{S1/CDT}$ (fixée) et $\delta^{34}S_{X/S1}$ (calculée d'après les mesures) sont connues. En notation δ' on exprime les mesures par rapport au standard IAEA-S1 telles que:

$$\delta^{34}S'_{X/S1} = 1000 \times \ln\left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{S1}} \right) = 1000 \times \ln\left(\frac{\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{ref}}}{\frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{ref}}} \right) = 1000 \times \ln\left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{ref}} \right) - 1000 \times \ln\left(\frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{ref}} \right)$$

d'où

$$\delta^{34}S'_{X/S1} = \delta^{34}S'_{X/ref} - \delta^{34}S'_{S1/ref}$$

et en ‰ sur l'échelle V-CDT telles que:

$$\delta^{34}S'_{X/CDT} = 1000 \times \ln\left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{CDT}}\right) = 1000 \times \ln\left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{S1}} \times \frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{CDT}}\right) = 1000 \times \ln\left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{S1}}\right) + 1000 \times \ln\left(\frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{CDT}}\right)$$

d'où

$$\delta^{34}S'_{X/CDT} = \delta^{34}S'_{X/S1} + \delta^{34}S'_{S1/CDT}$$

On note ici que le traitement mathématique est facilité en notation δ' car le changement d'échelle est linéaire. Au contraire, les valeurs exprimées en notation δ dans les différentes échelles sont liées par la relation :

$$\delta^{34}S_{X/S1} = 1000 \times \left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{SI}} - 1\right) = 1000 \times \left(\frac{\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{ref}} - \frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{ref}}}{\frac{^{34}R_{SI}}{^{34}R_{ref}}}\right) = \left(\frac{1000 \times \left(\frac{^{34}R_X}{^{34}R_{ref}} - 1\right) - 1000 \times \left(\frac{^{34}R_{S1}}{^{34}R_{ref}} - 1\right)}{\frac{^{34}R_{SI}}{^{34}R_{ref}}}\right)$$

et impliquent donc un facteur de changement d'échelle, tel que :

$$\delta^{34}S_{X/S1} = \frac{\delta^{34}S_{X/ref} - \delta^{34}S_{S1/ref}}{\left(1 + \frac{\delta^{34}S_{S1/ref}}{1000}\right)}$$

Nous préférons donc, en général, la notation δ' qui facilite le traitement mathématique des données et les propagations d'incertitudes. Nous reportons cependant aussi les valeurs en $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ lorsqu'il s'agit de comparer nos données avec celles de la littérature.

Les échelles δ et δ' sont liées par l'équation :

$$\delta^{3x}S'_{X/ref} = 1000 \times \ln\left(\frac{\delta^{3x}S_{X/ref}}{1000} + 1\right)$$

2.3.3. Expression des mesures en ^{33}S et ^{36}S, quelle échelle internationale ?

Pour les mesures de ^{33}S et ^{36}S, nous reportons nos données en terme de fractionnements indépendants de la masse, sans approximation mathématique et en notation $\Delta^{33}S$ (ou $\Delta'^{33}S$) et $\Delta^{36}S$ (ou $\Delta'^{36}S$) par rapport au gaz de référence du laboratoire. Cependant, contrairement aux valeurs de $\delta^{34}S$, il n'existe pas de protocole commun de normalisation, établi et appliqué uniformément par tous les laboratoires. Pour comparer des mesures obtenues dans différents laboratoires, il est donc nécessaire d'expliciter les valeurs de standards internationaux mesurées par rapport au gaz de référence du laboratoire. Trois matériaux de référence sont fournis par l'IAEA sous forme de poudre d'Ag_2S et utilisés dans les laboratoires pour surveiller la justesse des mesures effectuées. Les poudres d'Ag_2S des références IAEA-S1 et

S3 sont préparées à partir de sphalérite (ZnS) provenant de dépôts de Zn et Pb dans les dolomites Triassiques du Sud de la Pologne (Ono et al., 2006), tandis que la poudre de référence IAEA-S2 est préparée à partir de gypse provenant d'évaporites actuelles en Nouvelle Zélande (Robinson, 1993). Des morceaux de la CDT ont aussi été mesurés à l'IPGP par J. Labidi en 2013. Nous avons donc examiné les mesures obtenues sur ces standards internationaux puis nous les avons comparées avec celles obtenues sur les mêmes standards dans d'autres laboratoires (Ono et al., 2006).

Dans la littérature, les fractionnements indépendants de la masse sont calculés par rapport aux exposants $^{33}\theta_{ref}$ = 0,515 et $^{36}\theta_{ref}$ = 1,90 (e.g. Ono et al., 2006). Ces exposants θ, dont les valeurs sont proches de l'équilibre isotopique (0,5159 et 1,8904), sont choisis comme référence car ils englobent un ensemble de réactions impliquant de multiples produits et réactifs et ne correspondent pas nécessairement aux valeurs de fractionnement isotopique (à l'équilibre ou cinétique) d'un processus particulier (e.g. Ono et al., 2006). En effet, que ce soit lors de nos sessions ou bien au Geophysical Laboratory (Ono et al., 2006) nous observons que les régressions linéaires sur les mesures de standards internationaux en $\delta^{33}S'$ par rapport aux mesures $\delta^{34}S'$ donnent des pentes légèrement inférieures à 0,5159 (Fig. II-6-A, B). De même, les régressions linéaires sur les mesures en $\delta^{36}S'$ par rapport aux mesures $\delta^{34}S'$ donnent des pentes légèrement supérieures à 1,8904 (Fig. II-6-C, D), ce qui est cohérent avec la présence de phénomènes cinétiques. Les valeurs de $^{33}\theta_{ref}$ = 0,5152 et $^{36}\theta_{ref}$ = 1,889 parfois utilisées dans la littérature (e.g. Labidi et al., 2013, 2014) sont calculées pour l'équilibre thermodynamique mais avec les masses approximatives des isotopes du soufre (32, 33, 34 et 36). Elles ne sont donc pas précises à la troisème et quatrième décimale (théoriquement il est impossible d'avoir $^{36}\theta_{ref} < {}^{36}\theta_{eq}$ = 1,8904) et il est donc préférable d'utiliser soit les valeurs exactes de l'équilibre isotopique ($^{33}\theta_{eq}$ = 0,5159 et $^{36}\theta_{eq}$ = 1,8904) soit les approximations empiriques des valeurs de référence ($^{33}\theta_{ref}$ = 0,515 < $^{33}\theta_{ref}$ et $^{36}\theta_{ref}$ = 1,90 > $^{36}\theta_{eq}$). Dans la plupart des cas, le choix des valeurs de θ n'influence pas les résultats de manière significative, mais il peut être important lors de l'étude fine des fractionnements isotopiques (Chapitre V).

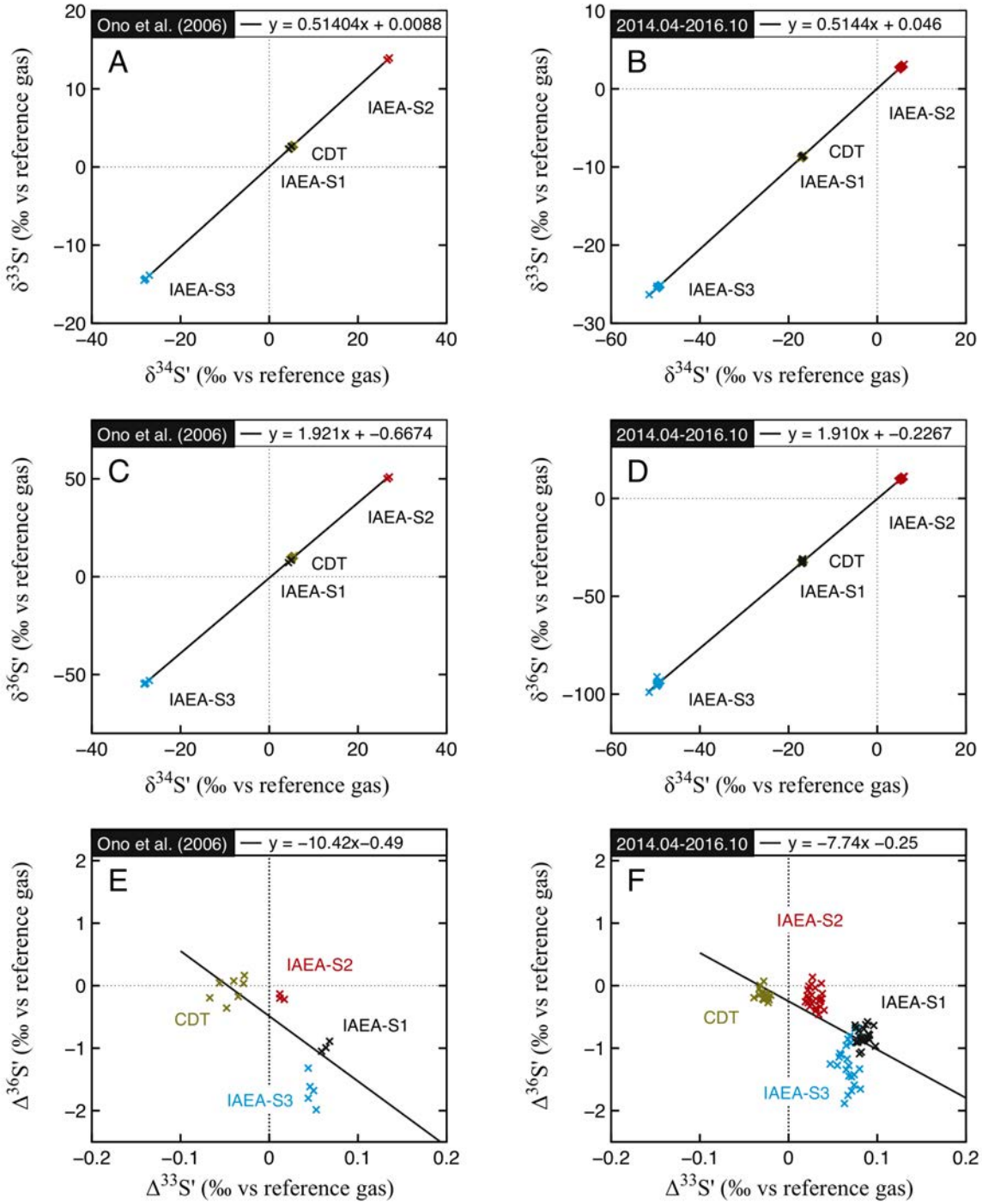


Figure II-6 *: Comparaisons des mesures effectuées sur les matériaux de référence IAEA-S1, S2, S3 et la CDT à l'IPGP (B, D et F) et au Geophysical Laboratory (A, C et E, Ono et al., 2006). Note: les données du Geophysical Laboratory correspondent à une période plus courte (1 mois) que la période correspondant aux données de l'IPGP (plusieurs sessions s'étalant sur plus de deux ans). Les mesures de CDT sont celles mesurées par Jabrane Labidi en 2013.*

Concernant la normalisation des anomalies indépendantes de la masse, nous avons observé que les $\Delta^{33}S$ (ou $\Delta'^{33}S$) et $\Delta^{36}S$ (ou $\Delta'^{36}S$) de mêmes standards internationaux sont différents entre eux (Fig. II-6). En revanche, les écarts entre les standards sont reproductibles entre les deux laboratoires, avec les mêmes distributions de compositions multi-isotopiques (Fig. II-6 E et F). Etant donné l'absence de consensus sur le protocole à suivre et la cohérence des valeurs mesurées des standards internationaux et de la CDT (indépendamment de la composition du gaz de référence), nous reportons les valeurs $\Delta^{33}S$ (ou $\Delta'^{33}S$) et $\Delta^{36}S$ (ou $\Delta'^{36}S$) par rapport au gaz de référence. Bien que certains auteurs appliquent une correction linéaire sur toutes les valeurs mesurées pour reporter les valeurs mesurées par rapport à la valeur de la CDT (e.g. Ono et al., 2006, Labidi et al., 2014, 2015) nous ne comprenons pas la justification d'une telle correction. Pour vérifier la cohérence des données entre les laboratoires, il est seulement nécessaire de mentionner les valeurs, mesurées par rapport au gaz de référence, de la CDT ($\Delta^{33}S$ = -0,024 ±0,008 ‰ et $\Delta^{36}S$ = -0,13 ±0,08 ‰ ; 2σ, n=11 ; Labidi et al., 2014) et du standard IAEA-S1 ($\Delta^{33}S$ = 0,087 ±0,023 ‰ et $\Delta^{36}S$ = -0,9 ±0,2 ‰ ; 2σ, n=9 ; Table II-4).

2.4. Précision et justesse des mesures

2.4.1. Mesures de linéarité ou "enrichissement-zéro"

En début de chaque session d'analyse de soufre, nous avons effectué des mesures de linéarité de l'instrument pendant l'analyse ("enrichissement-zéro") en mesurant les abondances relatives en ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S du gaz de référence par rapport à lui-même. En l'absence de pollution dans les capillaires d'introduction des gaz (dans la partie échantillon versus référence), les valeurs mesurées doivent donc être égales à 0,000‰. En moyenne, les blancs du spectromètre lors de nos sessions sont de -0,012 ±0,020 ‰ en $\delta^{34}S$, -0,021 ±0,022 ‰ en $\delta^{33}S$ et -0,012 ±0,121 ‰ en $\delta^{36}S$, ce qui témoigne de l'absence de gaz résiduel susceptible d'interférer avec les mesures.

2.4.2. Sensibilité des mesures de ^{36}S à la masse d'échantillon introduite

La mesure du ^{36}S est moins précise du fait de sa très faible abondance et de la probabilité d'une interférence isobarique entre le $^{12}C_3F^+_5$ et $^{36}SF^+_5$ sur la masse 131 (Ono et al., 2006). En

particulier, nous observons sur les mesures de standards internationaux une plus grande variabilité des mesures (IAEA-S1) et un shift vers des valeurs plus positives en $\Delta^{36}S$ (IAEA-S2 et S3) lorsque la masse de sulfure d'argent fluorinée est inférieure à 1 g (Fig. II-7).

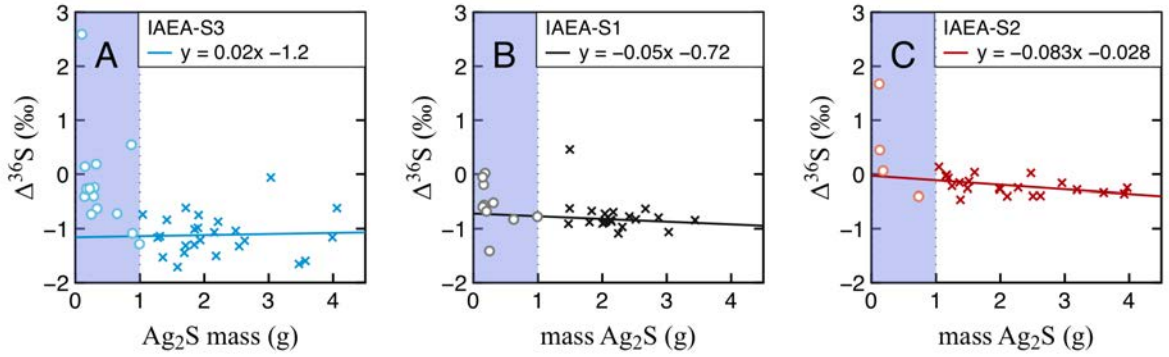


Figure II-7 : *$\Delta^{36}S$ mesuré en fonction de la masse de sulfure d'argent introduite, pour les sulfures de référence internationaux IAEA-S1, S2 et S3.*

La mesure d'échantillons de masse < 1 g nécessite donc des précautions supplémentaires et une maîtrise de l'analyse en microvolume. Pour éviter ce biais, la majorité de nos échantillons ont été analysés à partir d'une masse de sulfure d'argent supérieure comprise entre 1 et 4 g.

2.4.3. Effet des rendements d'extraction sur la justesse des mesures

Pour évaluer les rendements des extractions chimiques et s'assurer de la justesse des mesures isotopiques issues de notre protocole d'extraction, nous avons testé notre protocole avec des références de laboratoire (sulfures et sulfates). Lorsque la réaction de digestion est complète, les rendements sont de 78-95% pour la pyrite, 89-95% pour la pyrrhotite, et 95% pour le gypse qui a été extrait séquentiellement juste après les sulfures. Lors d'une extraction de sulfates seuls, les rendements sont de 96-99% pour la celestine, 88-100% pour les sulfates de sodium, 83-95% pour les sulfates de barium. Les rendements d'extraction sont estimés à partir des pesées de poudre initiale et de sulfures (Ag_2S) extraits, et il en résulte 3 sources d'incertitude :

(1) l'incertitude de la pesée ;

(2) la perte de matériel lors des transferts de poudre, des rinçages, etc. ;

(3) l'oxydation en surface des poudres de sulfures lorsqu'elles ont été porphyrisées depuis un certain temps. Pour s'affranchir de cette dernière source d'incertitude, les échantillons analysés ont été porphyrisés le jour même ou la veille de leur extraction. Lors d'extractions

complètes, les rendements calculés par pesée sont donc toujours inférieurs aux rendements réels, et sont donc considérés comme des rendements minimum.

Pour les extractions de sulfates, D'Eyrames (2014) a montré que les compositions isotopiques en $\delta^{34}S$ pouvaient être considérablement sous-estimées lors d'extractions incomplètes dues à un temps de réaction trop court (Figure II-8). Pour s'affranchir de ce biais, un temps de réaction ≥ 2 heures est nécessaire pour obtenir des rendements suffisants en sulfates (≥ 95%) lors des extractions séquentielles de sulfures et de sulfates.

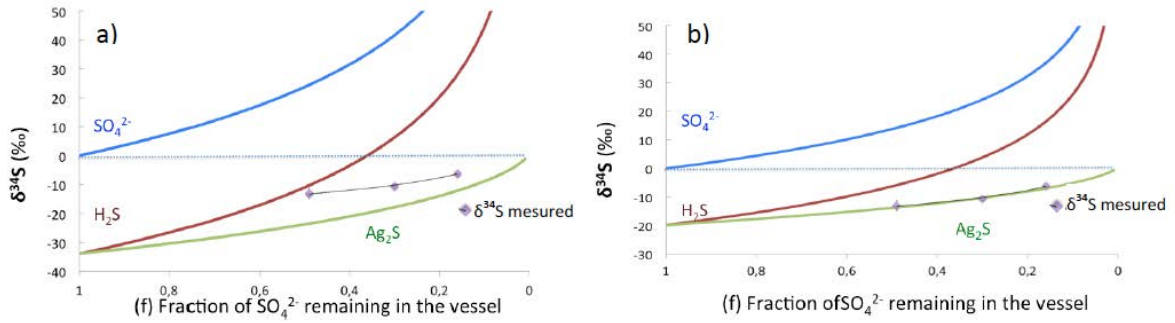


***Figure II-8**: Models de distillation de Rayleigh appliqué à des tests d'extraction de sulfates avec des rendements variables (d'après D'Eyrames, 2014). (a) Un fractionnement isotopique de 34‰ en $\delta^{34}S$, calculé pour un fractionnement isotopique à l'équilibre isotopique entre SO_4^{2-} et H_2S (Miyoshi et al., 1984, Ohmoto & Rye, 1979) à ~180ºC (température du chauffage) ne reproduit pas les compositions isotopiques mesurées. (b) Un fractionnement isotopique de 20‰ en $\delta^{34}S$ entre SO_4^{2-} et H_2S correspond aux compositions isotopiques mesurées.*

Nous avons également investigué l'effet qu'une extraction incomplète de sulfures pouvait avoir sur leur mesures isotopiques, en faisant varier expérimentalement les rendements d'extraction d'une pyrite de référence (PyTZ, Table II-3). Nous avons par ailleurs comparé les valeurs $\delta^{34}S$ obtenues par notre protocole avec les valeurs $\delta^{34}S$ mesurées directement sur la même pyrite par analyseur élémentaire au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy). Les résultats, présentés en figure II-9 montrent :

(1) que les valeurs $\delta^{34}S$ mesurées par analyseur élémentaire sont cohérentes avec les valeurs mesurées par notre protocole mais que notre protocole est plus précis ;

(2) qu'il n'y a pas de corrélation systématique entre rendement et mesure isotopique pour la pyrite testée. L'absence de corrélation est claire en $\delta^{34}S$ et $\Delta^{36}S$, et les incertitudes en $\Delta^{33}S$ ne permettent pas d'établir une corrélation malgré la tendance suggérée par la distribution des

données. De plus, si les rendements d'extraction et les mesures isotopiques étaient corrélées, les trois mesures ($\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$) devraient être affectées. Les rendements d'extraction n'ont donc pas un effet significatif sur la justesse des mesures de sulfures.

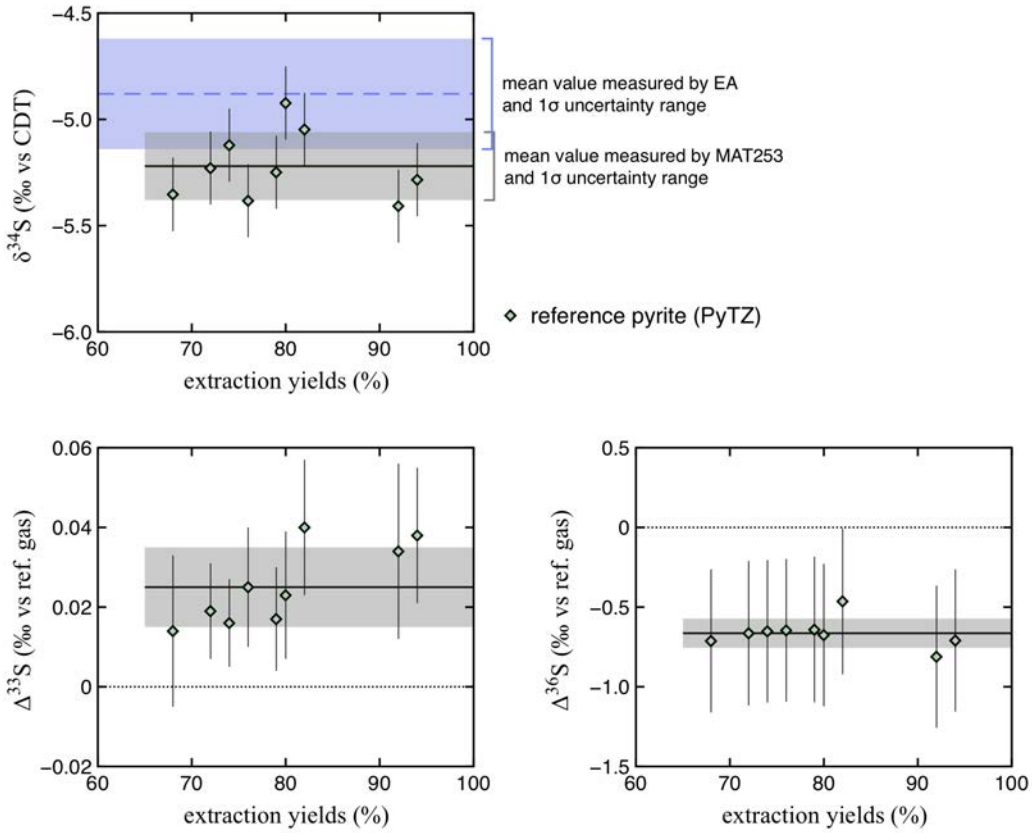


Figure II-9 : *Mesures multi-isotopiques sur une pyrite de référence (PyTZ) en fonction du rendement d'extraction chimique par solution réductrice de chrome (CRS).*

Table II-3: Mesures multi-isotopiques par spectrométrie de masse à source gaseuse SF6 (MAT-253, IPGP) sur une pyrite de référence (PyTZ) en fonction de son rendement d'extraction chimique par solution réductrice de chrome (CRS). Données obtenues par analyseur élémentaire pour comparaison (EA).

MAT-253 (IPGP)	Extraction yields %	$\delta^{34}S$ ‰ vs CDT	$\pm 1\sigma_{int}$	$\pm 1\sigma_{ext}$	$\pm 1\sigma_{global}$	$\Delta^{33}S$ ‰ vs ref	$\pm 1\sigma_{int}$ *[1]	$\pm 1\sigma_{ext}$ *[2]	$\pm 1\sigma_{global}$	$\Delta^{36}S$ ‰ vs ref	$\pm 1\sigma_{int}$ *[1]	$\pm 1\sigma_{ext}$ *[2]	$\pm 1\sigma_{global}$
Py TZ	92	-5.408	0.010	0.172	0.172	0.034	0.019	0.010	0.022	-0.811	0.055	0.443	0.446
Py TZ	94	-5.284	0.010	0.172	0.172	0.038	0.013	0.010	0.017	-0.709	0.053	0.443	0.446
Py TZ	82	-5.047	0.003	0.172	0.172	0.040	0.014	0.010	0.017	-0.464	0.116	0.443	0.458
Py TZ	68	-5.353	0.019	0.172	0.173	0.014	0.016	0.010	0.019	-0.712	0.076	0.443	0.449
Py TZ	74	-5.121	0.003	0.172	0.172	0.016	0.005	0.010	0.011	-0.652	0.058	0.443	0.447
Py TZ	80	-4.923	0.006	0.172	0.172	0.023	0.012	0.010	0.016	-0.675	0.062	0.443	0.447
Py TZ	72	-5.229	0.005	0.172	0.172	0.019	0.007	0.010	0.012	-0.664	0.098	0.443	0.454
Py TZ	76	-5.383	0.007	0.172	0.172	0.025	0.012	0.010	0.015	-0.646	0.067	0.443	0.448
Py TZ	79	-5.249	0.007	0.172	0.172	0.017	0.009	0.010	0.013	-0.641	0.114	0.443	0.457
mean:		-5.22				0.025				-0.664			
standard deviation (1σ):		0.16				0.010				0.092			

Notes:

*[1] for the internal error on $\Delta^{33}S$ and $\Delta^{36}S$, the error propagation is calculated here assuming $\ln(\alpha)\approx(\alpha-1)$.

*[2] the external error on Δ33S and Δ36S are estimated here using measurement of IAEA-S3, hence the large uncertainties on Δ36S compared to the reproducibility.

EA (CRPG)	$\delta^{34}S$ vs CDT ‰	$\pm 1\sigma_{int}$	$\pm 1\sigma_{ext}$
Py TZ	-4.85	-	0.23
Py TZ	-4.91	-	0.23
mean:	-4.88		
standard deviation (1σ):	0.04		

2.4.4. Justesse et précision des mesures de standards internationaux sur le long terme

Les rendements d'extraction n'ayant pas un effet significatif sur les mesures pour des extractions complètes, l'erreur externe de nos mesures correspond à la variabilité des mesures de standards internationaux sur le long terme. Sur les trois standards internationaux, la moyenne de nos mesures en $\delta^{34}S$ se situent à moins de 1 σ des mesures certifiées (IAEA-S1) et recommandées (IAEAS2 et S3) par l'IAEA (Fig. II-10, *nucleus.iaea.org*).

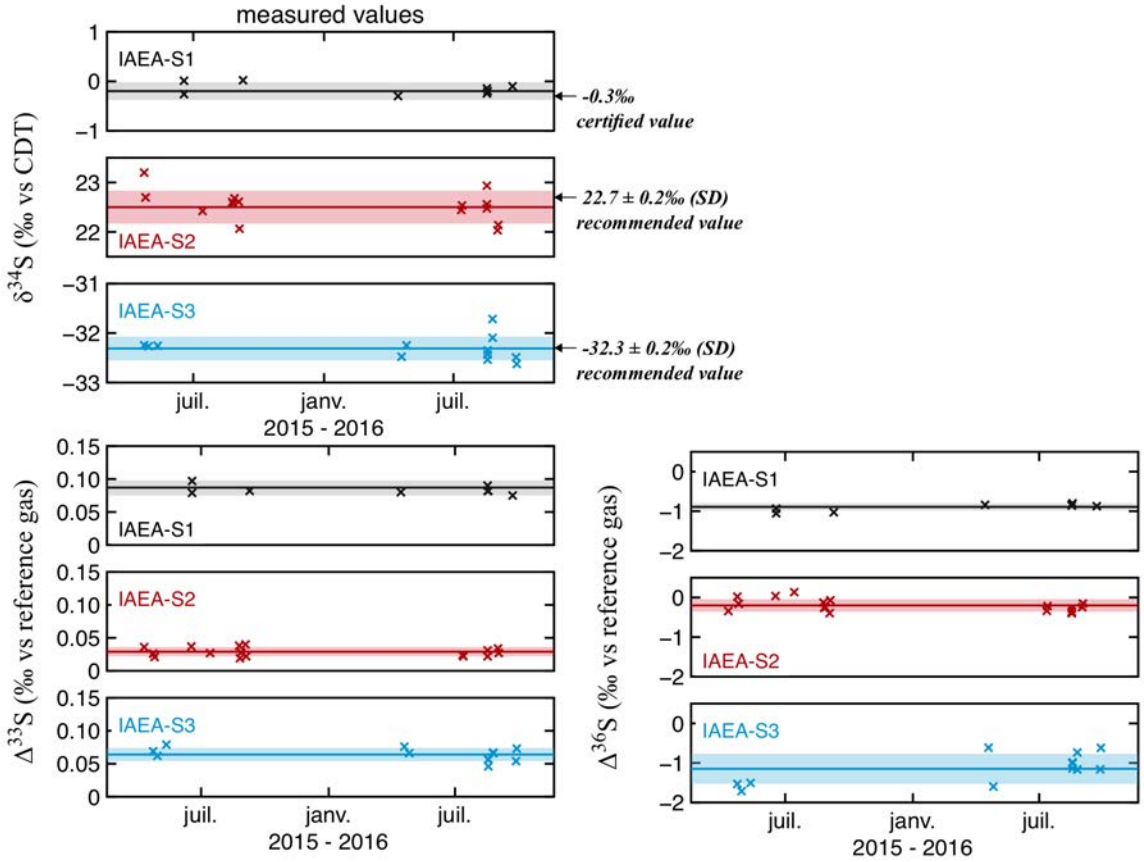


Figure II-10 : *Mesures sur le long terme (2015-2016) des trois standards internationaux de sulfure d'argent, pour les périodes où nous avons effectué nos mesures, soit entre avril et septembre 2015 et 2016. Les lignes de couleur représentent les moyennes des mesures pour chaque standard et les plages de couleur l'écart-type (1σ) autour des moyennes.*

L'ensemble de nos mesures de standards étant reproductibles à l'intérieur d'une gamme de 2σ autour de la moyenne, nous estimons donc la reproductibilité externe de nos mesures en 2σ (Fig. II-10). Sur l'ensemble de la période de mesure, les standards

internationaux ont été mesurés en moyenne à -0,20 ± 0,36‰ (IAEA-S1), 22,54 ± 0,60‰ (IAEA-S2) et -32,31 ± 0,48‰ (IAEA-S3) en $\delta^{34}S$, 0,087 ±0,023‰ (IAEA-S1), 0,028 ±0,013‰ (IAEA-S2) et 0,064 ±0,019‰ (IAEA-S3) en $\Delta^{33}S$, et -0,892 ±0,188‰ (IAEA-S1), -0,215 ±0,302‰ (IAEA-S2) et -1,148 ±0,76‰ (IAEA-S3) en $\Delta^{36}S$ (Table II-4).

Table II-4: Reproductibilité au long terme des mesures de standards internationaux de sulfure d'argent IAEA-S1, S2 et S3 pour les périodes correspondant à celles de nos mesures (avril-septembre 2015 et 2016)

	$\delta^{34}S$ ‰ vs V-CDT	$\Delta^{33}S$ ‰ vs ref	$\Delta^{33}S'$ ‰ vs ref	$\Delta^{36}S$ ‰ vs ref	$\Delta^{36}S'$ ‰ vs ref
IAEA-S1					
mean (n=9)	-0.20	0.087	0.087	-0.892	-0.921
±2σ	0.36	0.023	0.023	0.188	0.194
IAEA-S2					
mean (n=16)	22.54	0.028	0.028	-0.215	-0.213
±2σ	0.60	0.013	0.013	0.302	0.299
IAEA-S3					
mean (n=12)	-32.31	0.064	0.066	-1.148	-1.261
±2σ	0.48	0.019	0.020	0.757	0.833

Notons ici que la notation en Δ' ne fait varier les valeurs en ^{33}S qu'à la troisième décimale pour tous les standards par rapport à la notation Δ, et à la deuxième décimale en ^{36}S pour IAEA-S1 et S2, ce qui est largement inférieur à l'incertitude sur les mesures. Pour le standard IAEA-S3, nous observons une plus grande variabilité des mesures en ^{36}S. En prenant les incertitudes maximales sur les standards, et en excluant l'incertitude mesurée en ^{36}S sur IAEA-S3 (que nous ne considérons pas comme étant représentative), nous estimons que les mesures sont reproductibles à ±0,6‰ en $\delta^{34}S$, ±0,02‰ en $\Delta^{33}S$ et ±0,3‰ en $\Delta^{36}S$ (2σ). Bien que de nombreuses études de la littérature reportent ces incertitudes externes en 1σ (e.g. Labidi et al., 2013, 2014), nous les reportons ici en 2σ par soucis de cohérence avec les incertitudes sur les mesures *in situ* obtenues par sonde ioniques, classiquement reportées en 2σ.

II.3 ANALYSE MULTI-ISOTOPIQUE DU SOUFRE À L'ÉCHELLE DES MINÉRAUX DE SULFURES PAR SONDE IONIQUE

Pour étudier les variations en compositions isotopiques à l'échelle des grains de sulfures, nous avons effectué des mesures multi-isotopiques du soufre en utilisant les deux microsondes ioniques CAMECA 1270 et 1280 du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy.

3.1. Principe des microsondes ioniques CAMECA 1270 et 1280

Les échantillons.

La microsonde ionique est un instrument qui permet des analyses in situ de quelques dizaines de microns, de concentrations d'éléments ou de compositions isotopiques. Les minéraux des échantillons doivent être préalablement polis avec soin (≤ 1 µm) pour offrir une surface parfaitement plate et lisse. Les échantillons sont montés dans des porte-échantillons spécifiques à l'instrument et doivent être de taille appropriée : 2,5 cm de diamètre et ≤ 5 mm d'épaisseur pour les bagues, ou 22 x 30 mm pour les lames minces ou épaisses. Les zones à analyser doivent être situées le plus près possible du centre du porte-échantillon (http://www.crpg.cnrs-nancy.fr/Sonde/preparation.html). Pour limiter l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon lors de l'analyse, la surface est recouverte d'une couche conductrice d'or. Les échantillons, montés dans leurs porte-échantillons, sont introduits dans la chambre à échantillons de l'instrument par un système de sas ('air-lock') permettant de préserver le vide de la chambre (et de l'intérieur de l'instrument) en continu.

La colonne primaire *(en jaune Fig. II-11).*

La microsonde ionique est un spectromètre de masse dont la source d'ions est focalisée sur une petite surface de l'échantillon pour en extraire des ions secondaires. Pour les analyses isotopiques de soufre, on utilise une source d'ions primaires de césium (Cs+) car le soufre forme prérentiellement des ions négatifs. Les ions Cs^+ sont produits en chauffant un réservoir de carbonate de césium pour évaporer le Cs, qui est ensuite ionisé à la surface d'une plaque de tungstène chauffée à 1100ºC. Les ions sont ensuite extraits et accélérés dans la colonne primaire, qui comprend un ensemble de lentilles électrostatiques, de stigmateurs et de déflecteurs permettant de focaliser le faisceau d'ions primaires sur l'échantillon. Le

bombardement d'ions primaires (positifs) sur l'échantillon crée une surcharge positive en surface qui peut dévier le faisceau primaire. On compense donc les charges positives en bombardant simultanément la surface de l'échantillon par un nuage d'électrons avec un canon à électrons.

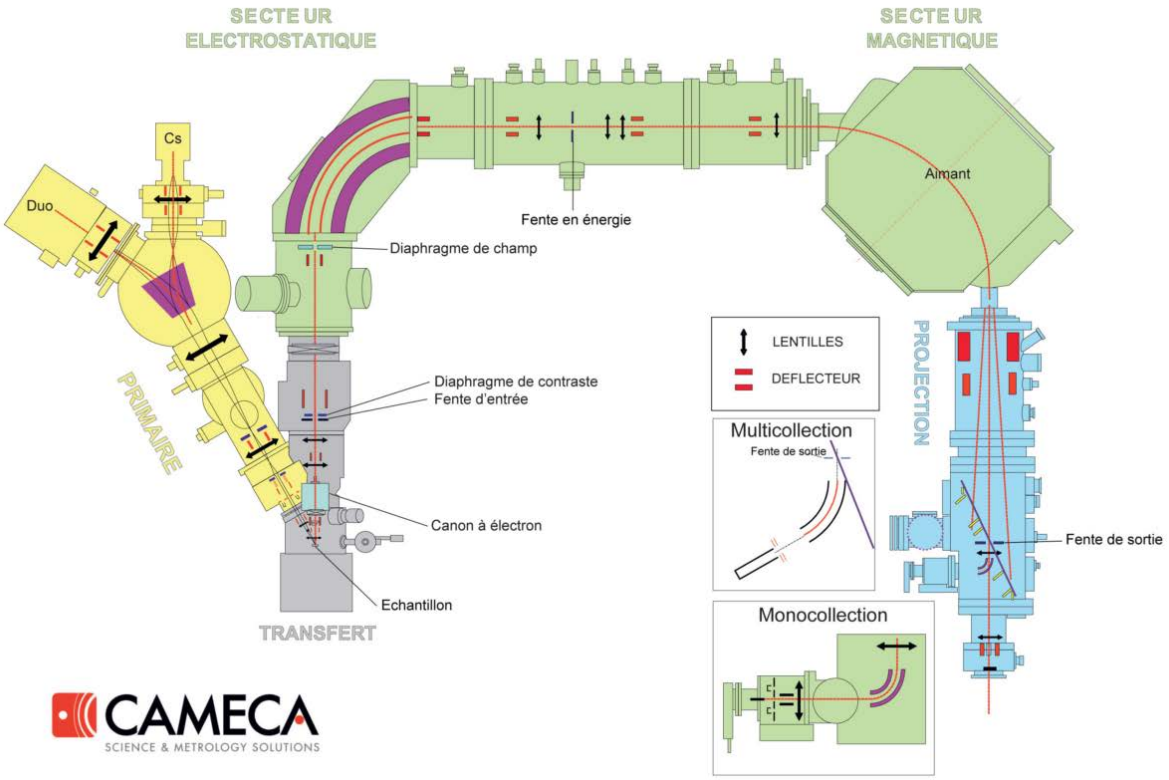


Figure II-11: *Schéma simplifié de la microsonde ionique Cameca 1280 HR2 (d'après un document Cameca, Muller, 2016)*

L'optique de transfert *(en gris Fig. II-11).*

L'ionisation des particules arrachées à la surface de l'échantillon produit des ions secondaires qui sont éjectés avec des gammes d'énergie et des trajectoires variables. La focalisation en image (spatiale) du faisceau d'ions secondaires se fait par l'optique de transfert, qui comprend une série de lentilles électrostatiques (LT1, LT2 et LT3) ainsi que des stigmateurs et déflecteurs qui permettent de transférer et focaliser un maximum d'ions secondaires dans la fente d'entrée du spectromètre de masse. Les diaphragmes de contraste et de champs situés dans l'optique de transfert permettent d'éliminer les ions aux trajectoires extrêmes pour un premier filtrage en énergie avant l'entrée dans le spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse *(en vert Fig. II-11).*

Le spectromètre de masse est composé d'un secteur électrostatique qui filtre les ions en fonction de leur énergie et d'un secteur magnétique qui sépare les ions en fonction de leur masse.

(1) Le secteur électrostatique (ESA).

Le faisceau primaire érode la surface de l'échantillon pour en extraire des ions secondaires, mais éjecte également des molécules ionisées et des ions primaires. Ces molécules ionisées présentent un risque d'interférence isobarique sur les masses mesurées. Le secteur électrostatique permet de trier les ions selon leur énergie initiale, en focalisant les ions qui possèdent la même énergie initiale au même endroit dans la fente en énergie. L'ouverture de la fente en énergie permet ensuite de sélectionner la gamme d'énergie transmise afin de supprimer les ions moléculaires et d'éviter les interférences isobariques. Les hydrures ne peuvent cependant pas être supprimés par le filtrage en énergie car leur énergie initiale est très proche de celle des ions atomiques (Hinton 1990).

(2) Le couplage.

Entre le secteur électrostatique et le secteur magnétique, le système de couplage permet d'assurer la focalisation du faisceau avant l'arrivée dans le secteur magnétique.

(3) Le secteur magnétique.

Le secteur magnétique permet la séparation des ions en fonction du rapport masse/charge (m/q). Les ions secondaires ayant le même rapport m/q sont focalisés au même endroit dans la fente de sortie, et l'ouverture de la fente de sortie permet de sélectionner la gamme de rapports m/q d'intérêt (entre 200 et 250 µm et environ 3 fois l'ouverture de la fente d'entrée pour le soufre).

Le système de détection *(en bleu Fig. II-11).*

A la sortie du spectromètre de masse, les ions filtrés en énergie et en masse sont détectés sur des cages de Faraday ou des multiplicateurs d'électrons :

(1) en changeant la force du champ magnétique de l'aimant pour mesurer séquentiellement des ions de masses différentes sur un même détecteur (en monocollection) ou

(2) en utilisant plusieurs détecteurs à la fois pour mesurer simultanément plusieurs masses ioniques (en multicollection).

3.2. Conditions analytiques des mesures des quatre isotopes du soufre en multi-collection

Les abondances relatives des 4 isotopes du soufre sont mesurées simultanément en multi-collection. La multi-collection consiste collecter simultanément 4 isotopes de masse différente deviés dans un seul et même champ magnétique, grâce à l'utilisation de 4 collecteurs indépendants. En pratique pour les 4 isotopes du soufre, on règle l'aimant pour qu'il soit centré autour de la masse 33,5 et on place les détecteurs fixés sur des chariots mobiles en face de chacune des masses à mesurer. La multicollection permet d'optimiser la précision par rapport à la mono-collection car les incertitudes liées à l'évolution des intensités au cours de la mesure sont donc corrélées. Chaque mesure des quatre isotopes représente une moyenne sur 40 cycles de comptage, pour une durée totale d'environ 5 minutes par mesure. Les conditions analytiques de chaque session sont présentées et commentées en Table II-5.

Table II-5: Réglages de la microsonde ionique pour les mesures des trois isotopes (3S = ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S) et quatres isotopes du soufre (4S = ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S) en multicollection.

Sessions :	2015-VI	2015-X	2016-II	2017-IX	Notes:
ion probe ims-sulfur isotopes	1280 3S	1280 4S	1270 4S	1280 4S	
primary ion	Cs^+	Cs^+	Cs^+	Cs^+	
primary HV	10.0 kV	10.0 kV	10.0 kV	10.0 kV	
PBMF aperture	3000 µm	3000 µm	3000 µm	3000 µm	
sample HV field aperture	-10000 v 2001 µm	-10000 v 2500 µm	-10000 v 2001 µm	-10000 v 2250 µm	
entrance slit	100 µm	61 µm	61 µm	46 µm	≤60 µm pour des sommets de pics plats sur le ^{36}S
exit slit	243 µm	202 µm	202 µm	243 µm	~3 x entrance slit
energy slit	40 eV	47 eV	35 eV	37 eV	Evite les interférences isobariques
raster (presputtering)	20 µm	20 µm	20 µm	10 µm	nettoyage de la surface
raster (analysis)	20 µm	20 µm	20 µm	10 µm	Correspond à la taille du faisceau sur la surface de l'échantillon ; les intensités sont plus stables au cours de la mesure avec un raster de 20µm; avec un raster <20µm, les rapports isotopiques dérivent plus (et donc la corrélation des erreurs augmente) – l'effet est compensé par une réduction de la fente d'entrée pour améliorer la résolution de masse les plats de pics (session 2017-IX)
contrast aperture	400 µm	400 µm	400 µm	400 µm	
ESA inner	683 V	683 V	691 V	683 V	
ESA outter	683 V	683 V	691 V	683 V	
Max Area résolution de masse (RMP)	145 µm 4998	150 µm 6006	108 µm 6006	107 µm 4998	> 3911 pour séparer les pics de soufre des interférences isobariques (^{32}SH, etc.)
mass centered on	33	33.5	33.5	33.5	
presputtering time (s)	120 s	30 s +tests	60 s	120 s	assez long pour mesurer le bruit de fond (≥30s), assez court pour préserver des intensités stables jusque la fin de la mesure (≤300s)
cycles	30	40	40	40	statistique de comptage suffisante
EM deadtime (ns)	-	71	52	68	
chamber pressure (mbars)	$\leq 1x10^{-8}$	$>1x10^{-8}$ for samples	$\leq 1x10^{-8}$ except UV11-57	$\leq 1x10^{-8}$	dépend de la nature de l'échantillon ; $\leq 1x10^{-8}$ mbars est recommandé
primary intensity (nA)	1.8 to 2.3	2.1 to 2.9	1.6 to 2.9	2.3 to 2.6	≥1.9nA pour obtenir des intensités suffisantes pour mesurer le ^{36}S, ~2.5nA pour ne pas risquer de saturer le multiplicateur d'électron
Counts/s on ^{32}S	3 to 7 $x10^{+8}$	$5x10^{+8}$ to $1x10^{+9}$	$3x10^{+8}$ to $1x10^{+9}$	3 to 7 $x10^{+8}$	dépend de l'intensité primaire ET de la phase analysée ; $\geq 5x10^{+8}$ est recommandé pour la mesure du ^{36}S

Le vide

Pour garantir la justesse et la stabilité des mesures le vide doit être ≤ 1.10^{-8} mbar. Les mesures sont possibles avec un vide ≤ 5.10^{-8} mbar, on observe qu'un vide >1.10^{-8} mbar après l'introduction d'un échantillon (lors d'une session de mesures préliminaires et de tests) donne lieu à des mesures instables en ^{33}S et ^{36}S (Fig. II-12).

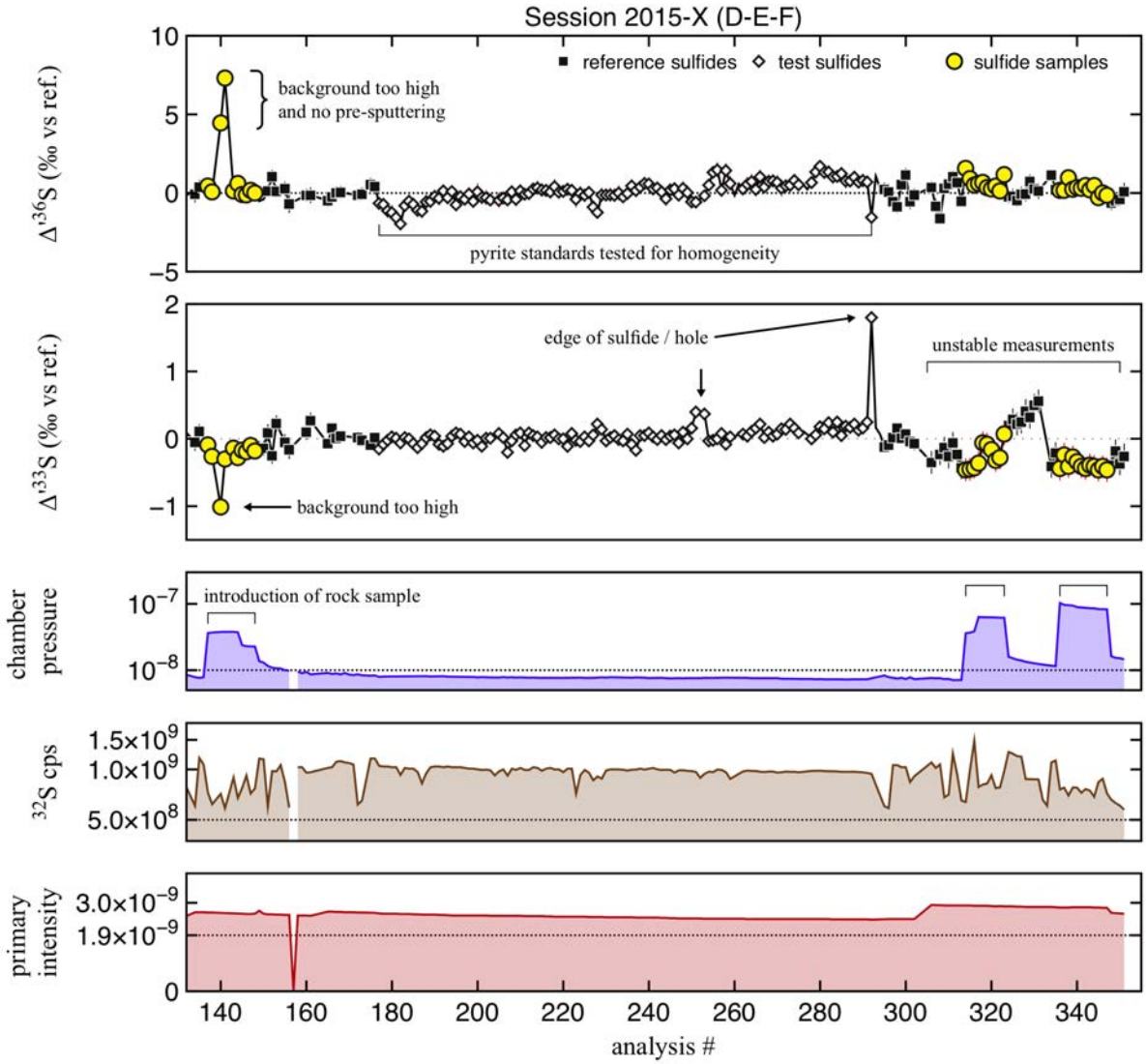


Figure II-12 : *Exemple d'une session de mesures préliminaires et de tests (session 2015-X), où l'on observe qu'un vide >1.10^{-8} mbar après l'introduction d'un échantillon donne lieu à des mesures instables en ^{33}S et ^{36}S.*

Résolution de masse et interférence isobarique entre le ^{32}SH et le ^{33}S

Les hydrures ne pouvant pas être supprimés par le filtrage en énergie, il existe un risque d'interférence isobarique entre le ^{33}S et le ^{32}SH. On peut cependant s'affranchir de cette interférence en adaptant la résolution de masse, car il existe une petite différence de masse

entre les ions atomiques et les ions moléculaires. La résolution de masse (RMP) est donnée par l'expression:

$$RMP = M/\Delta M$$

avec ΔM la largeur du pic de masse M à 10% de sa hauteur. Pour séparer deux pics de masses proches il faut que la résolution de masse soit plus grande que la différence de masse entre les deux pics. Une résolution de masse ≥3911 est nécessaire pour séparer le pic du ^{33}S et celui du ^{32}SH et une résolution de masse de 5000~6000 est donc amplement suffisante (Fig. II-13). Les sommets de pics les plus plats sont cependant obtenus avec les plus faibles résolutions de masse.

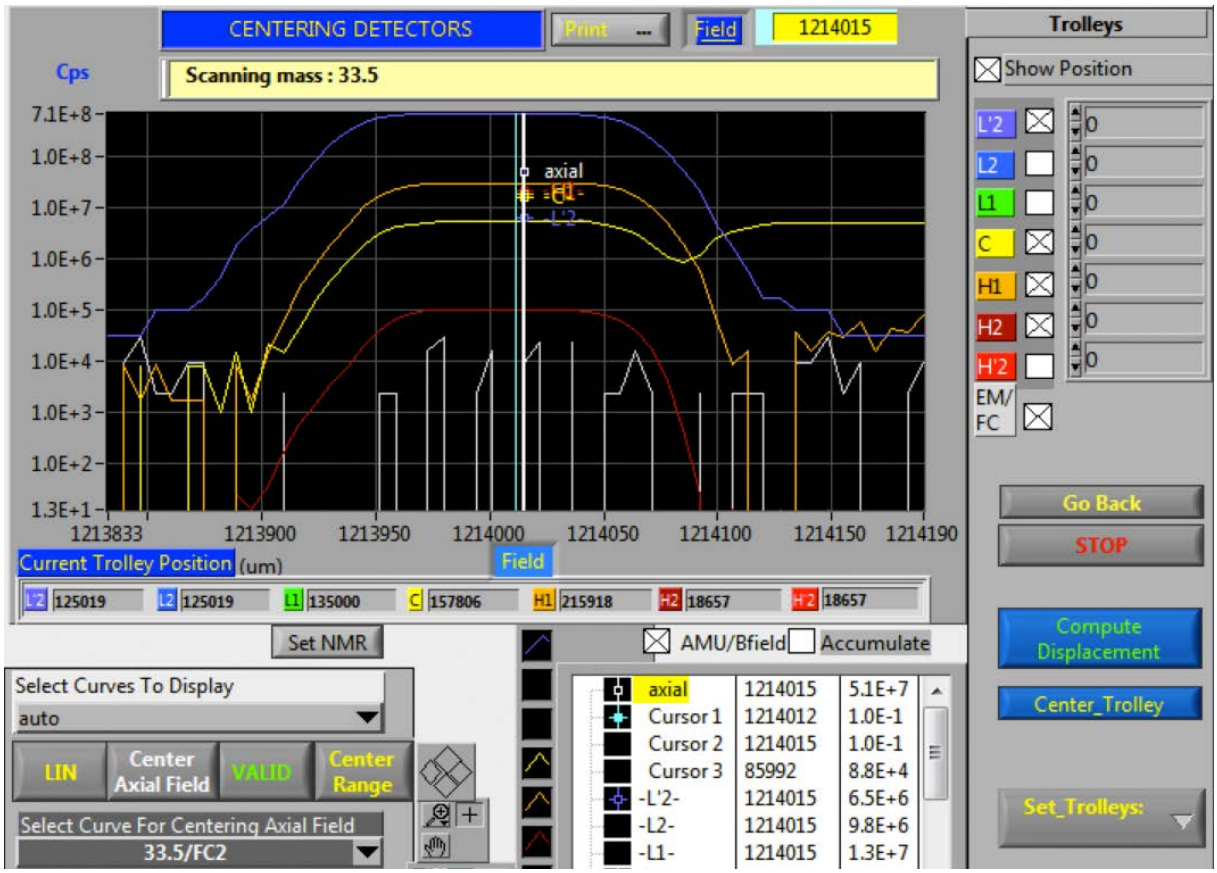


Figure II-13 : *Fenêtre de centrage des chariots du système de détection lors de la session de février 2016 (2016-II), montrant le centrage des sommets de pics pour les quatre isotopes du soufre, soit le ^{32}S (en bleu), le ^{33}S (en jaune), le ^{34}S (en orange) et le ^{36}S (en rouge). Tous les pics sont bien définis, avec des sommets plats et la résolution de masse (RMP ~6000) permet de bien distinguer le pic du ^{33}S (à gauche) de celui du ^{32}SH (à droite).*

Presputtering et mesure du bruit de fond

Le presputtering correspond au bombardement par le faisceau de la zone à analyser pour en nettoyer la surface et attendre la stabilisation du signal avant le début de la mesure.

En effet, les rapports isotopiques mesurés ont généralement tendance à diminuer au fur et à mesure du bombardement avant de se stabiliser. Cependant, l'amplitude et le sens de l'évolution du signal au cours de l'analyse varient selon la minéralogie. Pour la pyrite, les intensités mesurées (nombre de cps) se stabilisent au bout de 3' (Emeraude), 3'15 (PyTZ), 3' (PyTZ3) ou 4'15 (Maine) selon le standard. Pour la pyrrhotite, il faut attendre 3'30 (Po_OU) pour atteindre des intensités stables. Pour la pentlandite PnMN, le nombre de coups est stable dès le début d'une analyse même sans presputtering (i.e. à 1'53), mais avec un presputtering de 300s la stabilité se dégrade avec des intensités augmentant à partir de 7'45. Nous avons testé l'influence de la durée du presputtering sur la stabilité des mesures. La variabilité des mesures de $\delta'^{34}S$ en fonction de la durée du presputtering est présentée en figure II-14, pour différents standards de sulfures.

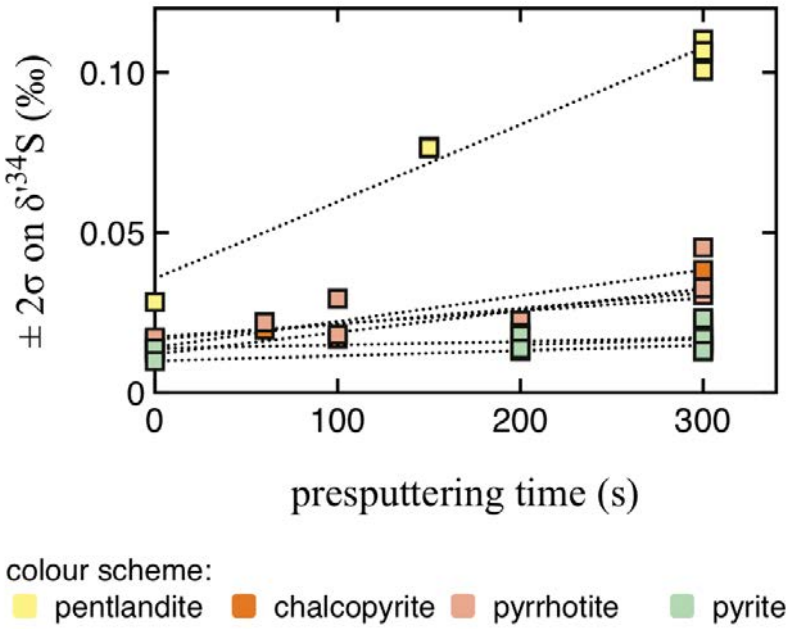


Figure II-14: *Erreurs internes des mesures en $\delta'^{34}S$ sur différentes phases de sulfure, en fonction de la durée du presputtering. Chaque ligne en pointillé correspond à un sulfure différent. Les standards testés sont PnMN pour la pentlandite, Montroc pour la chalcopyrite, Po_OU et MIF-Po pour les pyrrhotites et Maine, PyTZ, PyTZ3 et Emeraude pour les pyrites.*

Globalement, l'incertitude des mesures de $\delta'^{34}S$ augmente avec la durée du presputtering, en particulier pour le standard de pentlandite testé (PnMN). L'effet est plus faible pour la chalcopyrite et les pyrrhotites, et négligeable pour toutes les pyrites testées. Les mêmes tendances sont observées pour les mesures de $\delta'^{33}S$ et $\delta'^{36}S$.

En pratique, la sonde ionique est réglée pour mesurer le bruit de fond des cages de Faraday durant le presputtering de chaque point d'analyse, en fermant la fente en énergie afin qu'aucun ion secondaire n'arrive sur le système de détection. Chaque analyse est corrigée automatiquement du bruit de fond lors des calculs de rapports isotopiques par le programme de traitement de données de l'instrument. Il faut donc une durée suffisante de presputtering (au minimum 30 s mais 60 s est préférable) pour permettre une bonne statistique de comptage du bruit de fond des cages de Faraday.

Le multiplicateur d'électrons pour la détection du ^{36}S

Le principal difficulté analytique de la mesure multi-isotopique du soufre consiste en la mesure du ^{36}S, l'isotope le moins abondant. Alors que les autres isotopes sont mesurés sur cages de Faraday, l'intensité des ions secondaires du ^{36}S est trop faible pour être mesurée sur les cages de Faraday de résistance 10^{11} Ω et nécessite l'utilisation d'un multiplicateur d'électron comme détecteur. Le multiplicateur d'électrons convertit chaque impact d'ion secondaire en un nombre plus grand d'électrons, de façon à fournir un courant mesurable. Il en résulte certaines contraintes analytiques que nous détaillons dans ce chapitre.

Le courant primaire (~ 2.5 nA)

Le nombre de coups par seconde (cps) comptés par les détecteurs a une grande influence sur la justesse et la précision des mesures de $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$. En particulier pour une mesure stable du ^{36}S, il faut environ 75000 à 120000 cps/s sur le multiplicateur d'électrons (au delà de 120000 cps le rendement se dégradre trop), ce qui nécessite des intensités primaires ~2,5 nA. C'est un compromis avec l'usure du multiplicateur d'électrons (qui a une durée de vie limitée par le nombre d'ions secondaires reçus). Pour chaque mesure, il est nécessaire d'avoir au strict minimum 70000 cps sur le multiplicateur d'électrons, ce qui nécessite généralement un courant primaire minimal de 1,9 nA en particulier pour les phases à faible émission d'ions secondaires. Pour ces phases souvent riches en Ni (pentlandite, NiS), il faut surveiller à la fois les intensités primaires du faisceau (Ip) et le nombre d'ions secondaires comptés sur la cage de Faraday du ^{32}S (^{32}S cps $\geq 5.10^{+8}$ est recommandé).

Le temps-mort du multiplicateur d'électrons pour la mesure du ^{36}S

Le multiplicateur d'électrons nécessite un temps de latence minimum entre la prise en compte de deux impacts d'ion secondaire. Pendant ce "temps mort", un impact d'ion secondaire qui aurait lieu ne pourrait être comptabilisé car aucun signal électrique ne peut être

émit par le multiplicateur d'électrons. Ces pertes de comptage dues au temps mort sont donc corrigées telles que :

$$I_{vraie} = I_{mesurée} / (1 - \tau \times I_{mesurée})$$

avec I l'intensité du comptage et τ le temps mort. Le temps mort du multiplicateur d'électrons est calculé et pris en compte au début de chaque session, en faisant varier le courant qui arrive sur le multiplicateur d'électrons lors des mesures d'un même standard (avec des intensités primaires différentes, e.g. 1nA, 2,5nA et 5nA ou des fentes d'entrée différentes, e.g. 20µm 60µm et 100µm). On calcule ensuite la correction de temps mort pour différents temps morts, jusqu'à trouver la durée de temps mort pour laquelle les différentes intensités d'ions secondaires donnent la même valeur vraie (on minimise l'écart type sur la moyenne des valeurs calculés).

3.3. Standards et corrections

3.3.1. Correction du fractionnement de masse instrumental ($\alpha^{34}S_{inst}$) en fonction de la minéralogie des sulfures

La transmission des ions secondaires et la détection ne dépendent pas de la nature de l'échantillon et peuvent être surveillés, minimisés ou corrigés avec la calibration de matériaux de référence. Le fractionnement durant l'extraction d'atomes secondaires et l'ionisation est cependant plus complexe et dépend des propriétés des échantillons, c'est ce qu'on appelle aussi 'effet de matrice'. La principale limitation des analyses d'échantillons naturels par SIMS est donc le fractionnement instrumental important des compositions isotopiques selon la nature de l'échantillon. Les mécanismes physiques pouvant causer ce fractionnement ont été documentés en détail pour les isotopes de l'oxygène par Eiler et al. (1997), et peuvent être transposés pour le soufre. Eiler et al. (1997) présentent les principales sources de fractionnement instrumental comme étant :

- l'extraction d'atomes secondaires (ou 'sputtering') et l'ionisation de l'échantillon (Sigmund, 1969; Shroeer et al., 1973; Williams, 1979; Yu & Lang, 1986)
- la transmission des ions secondaires (Shimizu & Hart, 1982)
- la détection (discuté pour les isotopes de l'oxygène par Valley & Graham, 1991 et Lyons et al., 1994).

La difficulté à estimer le fractionnement instrumental reside dans le fait que les mécanismes physiques pouvant y contribuer sont méconnus. Il y a deux hypothèses pour ces mécanismes (Eiler et al., 1997) :

(1) le transfert d'énergie cinétique aux atomes de l'élément analysé (oxygène dans l'étude d'Eiler et al., 1997, ou soufre dans notre cas) lors de collisons dans la zone de sputtering. Les isotopes seraient fractionnés lors de l'extraction d'atomes secondaires, à cause de différences d'efficacité avec laquelle l'énergie cinétique est transférée chacun d'entre eux par les collisions qui les éjectent.

(2) la variation de la probabilité d'ionisation de l'élément analysé.

Pour corriger au mieux ce fractionnement de masse instrumental, nous avons analysé des sulfures de référence dont les compositions chimiques se rapprochent au plus des sulfures analysés dans les échantillons, y compris une djerfisherite, i.e. un sulfure riche en Cl et K que l'on retrouve dans les kimberlites. Les compositions chimiques des sulfures de référence sont présentées en Table II-6. Ces sulfures ont tous été préalablement mesurés par extraction chimique et spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6. Leurs compositions isotopiques 'vraies' sont présentées en Table II-7.

Table II-6: Compositions chimiques des sulfures de référence utilisés pour les calibrations, corrections et tests des sessions de sonde ionique

	Maine	PyTZ1	PyTZ2	Spain	Vivisha	PyTZ3	Montroc	PnMN	MIF-Po	Norilsk	Norilsk	NiS	Emeraude
Sulfide phase	Py	Py	Py	Py	Djr	Py	Cp	Pn	Po	Pn	Cp	NiS	Py
Major element composition in atomic weight %													
Na	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
S	53.21	52.81	53.01	52.97	32.46	52.93	34.13	32.63	38.88	32.72	34.21	29.22	53.26
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	8.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Cr	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00
Fe	46.12	46.42	46.39	46.72	36.63	46.73	30.02	30.57	59.83	27.97	30.37	2.95	46.77
Co	0.00	0.00	0.24	0.07	0.02	0.00	0.00	0.27	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00
Ni	0.02	0.10	0.11	0.06	0.09	0.03	0.00	35.38	0.14	37.30	0.00	66.91	0.01
Cu	0.04	0.01	0.09	0.02	18.38	0.00	34.84	0.00	0.01	0.00	34.95	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Pb	0.17	0.33	0.18	0.04	0.24	0.30	0.33	0.20	0.17	0.14	0.06	0.24	0.10
total	99.49	99.63	99.96	99.81	98.03	99.88	99.23	98.91	98.95	98.89	99.53	99.28	100.09
S/Metal	1.15	1.14	1.13	1.13	0.59	1.13	0.53	0.49	0.65	0.50	0.52	0.42	1.14
Fe/Metal	0.999	0.998	0.991	0.997	0.664	0.999	0.463	0.462	0.998	0.423	0.465	0.042	1.000
Ni/Metal	0.000	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.534	0.002	0.564	0.000	0.958	0.000
Cu/Metal	0.001	0.000	0.002	0.000	0.333	0.000	0.537	0.000	0.000	0.000	0.535	0.000	0.000
Cu/(Cu+Fe)	0.00	1.00	1.00	1.00	0.67	1.00	0.46	1.00	1.00	1.00	0.46	1.00	1.00
Ni/(Ni+Fe)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	0.57	0.00	0.96	0.00
Formulae	FeS_2	FeS_2	FeS_2	FeS_2	$K_{5.8}(Fe_{16.9}Cu_{7.4})S_{26}Cl$	FeS_2	$CuFeS_2$	$Fe_{4.3}Ni_{4.7}S_8$	$Fe_{0.9}S$	$Fe_{3.9}Ni_{5.0}Co_{0.1}S_8$	$CuFeS_2$	$Fe_{0.1}Ni_{1.3}S$	FeS_2

Note:

Element were included in formula units if they represented ≥0.1 in the formula unit

Metal = (Fe+Ni+Co+Cu)

Table II-7: Compositions isotopiques des sulfures de référence mesurées par extraction chimique et spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6

Sulfide name	phase		$\delta^{34}S$ ‰ vs V-CDT	± 2σ	$\delta'^{34}S$ ‰ vs V-CDT	$\Delta^{33}S$ ‰ vs ref.	± 2σ	$\Delta^{36}S$ ‰ vs ref.	± 2σ
Maine	py	(n=4)	-20.41	0.84	-20.63	0.04	0.01	-0.41	0.38
PyTZ & PyTZ1	py	(n=9)	-5.22	0.33	-5.24	0.03	0.02	-0.66	0.18
PyTZ2	py	(n=2)	-2.80	0.35	-2.80	0.02	0.01	-0.41	0.26
Spain	py	(n=4)	-1.61	0.39	-1.28	0.03	0.01	-0.15	0.25
Vivisha	djr	(n=4)	-0.51	0.25	-0.51	-0.01	0.01	-0.02	0.26
PyTZ3	po	(n=3)	0.28	4.67	0.28	-0.01	0.01	-0.01	0.69
Montroc	cp	(n=2)	3.17	0.52	3.16	0.04	0.09	-0.19	0.20
PnMN	pn	(n=2)	3.03	0.53	3.03	0.07	0.00	-0.14	0.39
MIF-Po	po	(n=1)	5.85	-	5.83	1.84	-	-1.98	-
Norilsk Pn	pn	(n=2)	12.75	0.64	12.67	0.005	0.0001	-0.16	0.27
Norilsk Cp	cp	(n=2)	13.03	0.43	12.95	-0.002	0.020	0.21	1.03
NiS	NiS	(n=1)	18.74	-	18.57	0.01	-	0.00	-
Emerald	py	(n=3)	32.75	0.41	32.22	-0.01	0.02	-0.21	0.28
Long term reproducibility on IAEA standards:				*0.6*			*0.02*		*0.3*

Pour chaque série de mesures d'échantillons, on calcule à partir des deux séries des standards encadrant les échantillons, le fractionnement instrumental de masse moyen pour chaque phase de sulfure. Le facteur de fractionnement de masse sur le rapport $^{34}S/^{32}S$ est défini tel que :

$$\alpha^{\frac{34}{32}}{}_{inst} = \frac{\left({}^{34}S / {}^{32}S \right)_{mesuré}}{\left({}^{34}S / {}^{32}S \right)_{vrai}}$$

ce qui correspond, en notation δ' à :

$$\Delta'^{34} S_{inst} = \delta'^{34} S_{mesuré} - \delta'^{34} S_{vrai}$$

où

$$\Delta'^{34} S_{inst} = 1000 \times \ln(\alpha^{\frac{34}{32}}{}_{inst})$$

Les valeurs calculées pour chaque session sont présentées en Table II-8 et figure II-11.

Table II-8: Fractionnement instrumental de masse ($\Delta'^{34}S_{inst}$) des sulfures de référence utilisés comme tests [1], pour les corrections de l'effet matrice [2] et/ou la calibration des droites de fractionnement instrumental de masse [3] lors des sessions de sonde ionique

Session:	IMS:	Note:	Maine [2,3]		PyTZ [1,2,3]		PyTZ1 [1,2,3]		PyTZ2 [1,2,3]		Spain [2,3]		Vivisha [1,2,3]		PyTZ3 [1]		Montroc [2,3]		PnMN [2,3]		MIF-Po [2]		Norilsk Pn [1,2,3]		Norilsk Cp [1,2,3]		NiS [3]		Emeraude [3]	
			py		py		py		py		py		djr		py		cp		pn		po		pn		cp		NiS		py	
			Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ	Δ'^{34}_{inst}	±2σ
2015-VI-Y	1280		0.72	0.13	1.04	-	-	-	-	-	-	-	-0.14	0.66	-	-	2.02	0.15	-2.16	0.02	-0.86	0.18	-	-	-	-	0.68	2.44	10.04	0.11
2015-VI-Z	1280		1.18	0.4	0.98	0.30	-	-	-	-	-	-	0.16	0.91	-	-	2.76	0.07	-	-	-1.05	0.55	-	-	-	-	-	-	9.99	0.12
2015-X-D	1280		3.08	1.58	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.21	-	-	-	-	-0.58	-	-	-	-	-	-	-	1.85	-	11.22	-
2015-X-E	1280		2.33	0.92	1.54	0.30	-	-	-	-	2.48	1.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		11.15	0.08
2015-X-F	1280		2.63	1.55	-	-	-	-	-	-	-	-	1.04	0.54	-	-	3.16	2.90	-0.94	-	0.70	0.27	-	-	-	-	0.23	5.85	11.10	-
2016-II-A	1270	(drift)	4.29	3.14	2.66	5.06	-	-	-	-	1.82	2.46	-	-	5.39	0.34	0.61	3.39	-2.41	1.48	-1.17	0.79	-	-	-	-	3.96	3.25	10.07	0.26
2016-II-B	1270	(drift)	4.42	3.77	3.39	5.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.59	0.10	-1.23	-	-0.73	0.40	-	-	-	-	3.76	3.32	-	-
2016-II-C	1270		3.06	1.11	1.37	0.16	3.02	0.21	0.65	3.07	-	-	-	-	-	-	2.23	-	-1.33	-	-0.70	-	-	-	-	-	3.05	1.43	11.06	1.22
2016-II-D	1270		2.95	1.48	1.29	0.17	3.35	0.29	-	-	-	-	-	-	-	-	2.23	-	-1.33	-	-0.74	0.06	-	-	-	-	2.78	1.57	-	-
2016-II-E	1270		3.25	2.08	1.18	0.04	-	-	-	-	-	-	-0.11	0.43	-	-	-	-	-	-	-0.93	0.51	-	-	-	-	3.03	2.13	-	-
2016-II-F	1270		4.33	0.68	-	-	3.53	0.17	-	-	-	-	0.08	0.29	-	-	2.05	-	-1.33	-	-1.03	0.50	-0.19	0.94	2.21	0.10	3.50	1.94	-	-
2016-II-G	1270		4.06	1.13	-	-	3.55	0.22	-	-	-	-	0.15	0.21	-	-	-	-	-	-	-0.94	0.25	-	-	-	-	2.96	1.56	-	-
2016-II-I	1270		2.34	0.31	1.76	0.33	4.16	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	0.18	-1.03	0.89	-0.44	0.01	-	-	-	-	3.19	3.02	-	-
2016-II-J	1270		3.33	1.61	1.68	0.38	4.01	-	-	-	-	-	0.05	-	3.27	4.42	2.84	-	-1.10	0.03	-0.46	-	-	-	-	-	3.18	2.98	-	-
2016-II-K	1270		3.98	1.04	1.59	0.15	-	-	-	-	-	-	-0.03	0.18	-	-	2.84	-	-1.10	0.03	-0.35	0.27	-0.07	1.82	2.54	0.96	3.09	1.89	-	-
2016-II-L	1270		4.05	1.20	-	-	-	-	1.09	0.11	-	-	-0.08	0.16	-	-	-	-	-0.93	-	-0.31	0.27	-	-	-	-	3.53	0.91	11.20	1.96
2016-II-M	1270		4.71	1.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.01	-	-	-	-	-	-0.93	-	-0.51	0.10	-	-	2.86	0.46	3.26	3.48	10.96	-
2016-II-N	1270		4.33	1.27	-	-	3.74	0.14	-	-	-	-	0.20	0.59	-	-	2.45	0.06	-	-	-0.25	0.53	-	-	-	-	3.03	2.48	-	-
2017-IX-Z	1280		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-2.70	1.26	-	-	-	-	-	-	-2.33	0.60	-3.51	0.33	-0.03	1.17	-	-	7.26	0.87

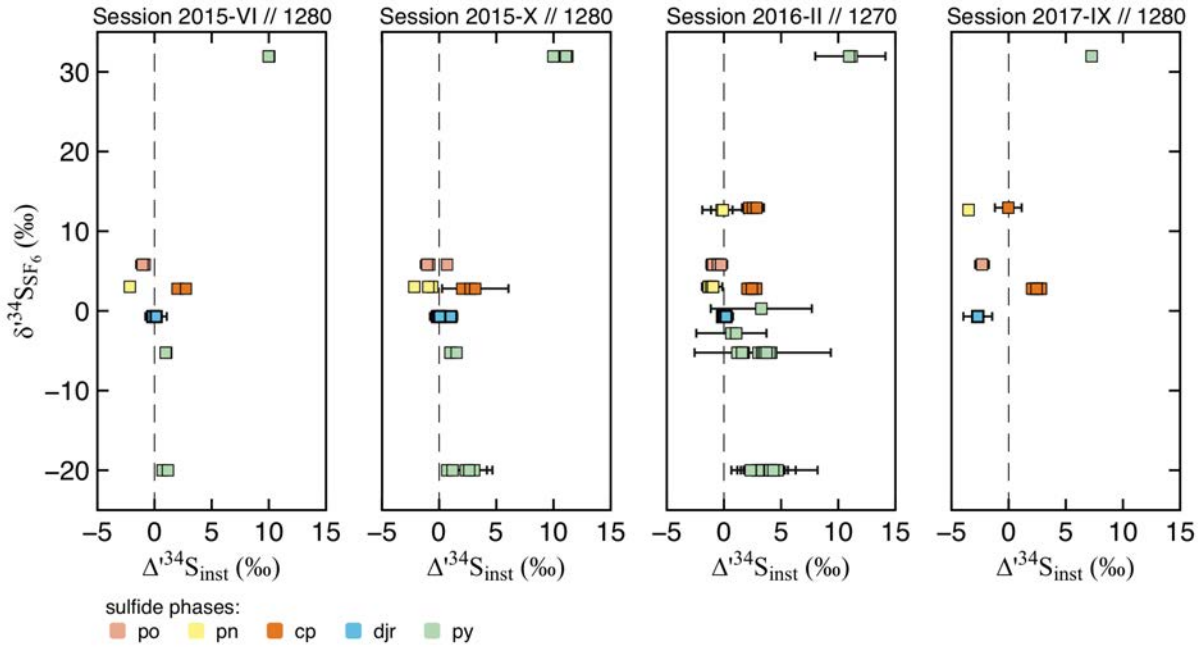


Figure II-15*: Gammes de variations du fractionnement instrumental de masse des sulfures de référence et/ou test, par session et instrument, en fonction de leurs valeurs mesurées par spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6. Au cours d'une même session, et entre plusieurs sessions avec des réglages similaires, on retrouve les mêmes gammes de fractionnement instrumental (sessions 2015-X et 2016-II; entrance slit 61 µm, exit slit 202 µm, raster 20 µm, presputtering 30-60 s; Table II-5). Avec des réglages différents (session 2017-IX; entrance slit 46 µm, exit slit 243 µm, raster 10 µm, presputtering 120s; Table II-5), le fractionnement instrumental change mais les écarts de fractionnement instrumental entre les différents sulfures étudiés restent similaire (changement de référentiel, par translation). Les gammes de variations sont plus importantes pour la session 2016-II car il s'agit de la session la plus longue au cours de laquelle de nombreux tests ont été effectués.*

Lorsque les réglages physiques de l'instrument sont suffisamment différents, le fractionnement instrumental de masse peut varier d'une session à l'autre (Fig. II-15). Il est donc important de mesurer les échantillons et les standards (dont on connait l'amplitude du fractionnement instrumental de masse dû à l'effet matrice) dans les mêmes conditions et d'encadrer chaque série de mesures d'échantillons par deux séries de mesures de standards. Cependant, entre deux sessions de mesures réalisées avec des réglages différents (e.g. sessions 2017-IX et 2016-II), on observe que l'ensemble des fractionnements instrumentaux est modifié par une seule et même translation des valeurs $\Delta'^{34}S_{inst}$ (Fig. II-15). On observe également que deux pentlandites et deux chalcopyrites différentes sont toujours fractionnées

de façon similaire (e.g. session 2016-II et 2017-IX). Le fractionnement instrumental de masse est donc déterminé par la matrice du sulfure analysé.

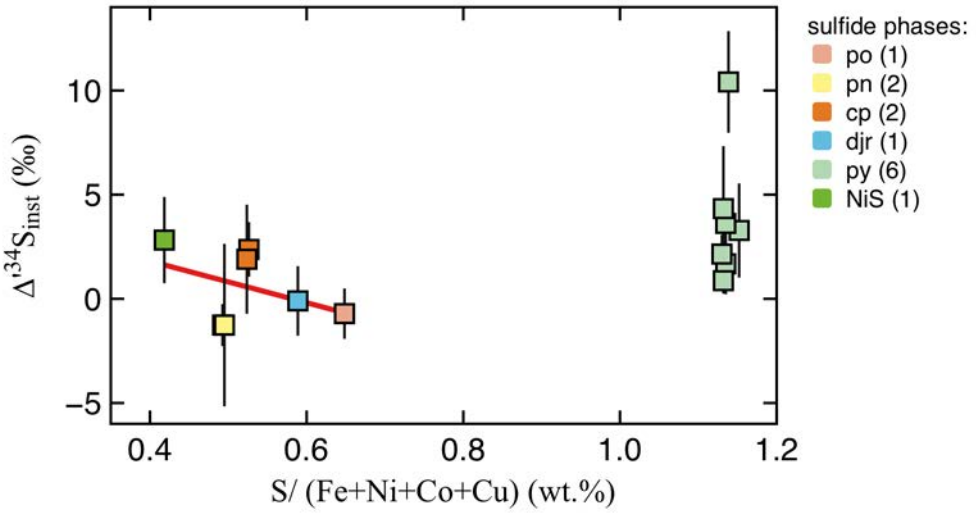


Figure II-16 : *Valeur moyenne du fractionnement instrumental de masse des sulfures de référence (calculée pour l'ensemble des sessions d'analyse, Table II-8), en fonction due leur rapport S/Métal (Métal = Fe+Ni+Co+Cu) de ces sulfures, mesuré par microsonde électronique. Les barres d'erreur représentent l'écart type exprimé en 2σ. Le fractionnement instrumental de masse des pyrites ne varie pas en fonction de leur rapport S/Metal qui est de 1,14. Le fractionnement instrumental de masse des autres sulfures semble être inversement corrélé aux rapports S/Metal qui varient de 0,42 (NiS) à 0,65 (po).*

Les rapports S/Métal (Fig. II-16) permettent d'identifier deux types de matrices différentes pour les sulfures. D'une part, les pyrites présentent la plus grande variabilité de fractionnements instrumentaux moyens (de 0,87 à 10,4 ‰), qui ne dépendent pas de leur rapport S/Métal (~1,14; Fig. II-16). D'autre part, tous les autres sulfures (pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, djerfisherite et NiS) ont des rapports S/Métal plus faibles (de 0,42 à 0,65; Fig. II-16) et leurs fractionnements instrumentaux semblent varier en fonction des proportions de Fe, Ni et Cu : les fractionnements instrumentaux sont inversement corrélés aux rapports Fe/M, positivement corrélés aux rapports Cu/M et inversement corrélés aux rapports Ni/M pour les sulfures pauvres en Ni (Ni/M < 0,003; Fig. II-17). Une gamme plus large de pyrrhotites et de pentlandites serait nécessaire pour tester les effets de petites variations de composition qui existent dans les solutions solides.

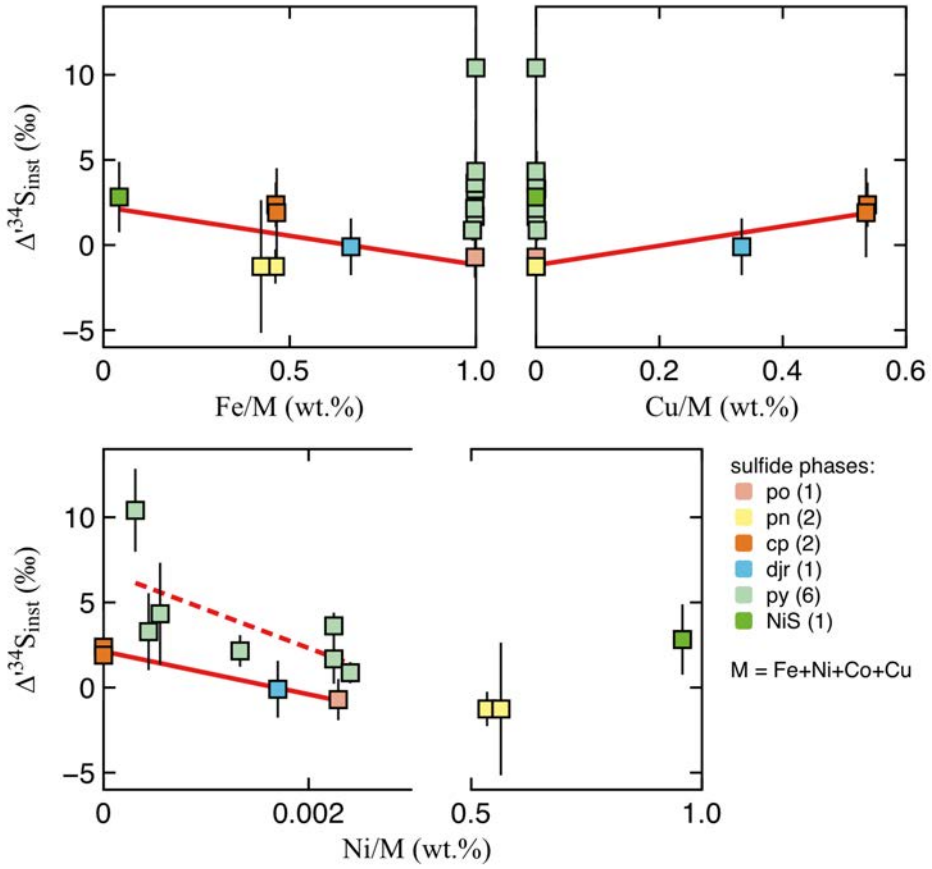


Figure II-17 : *Valeurs moyennes par session des fractionnements instrumentaux de masse de chaque sulfure de référence en fonction des proportions de Fe, Cu et Ni dans la composition chimique du sulfure. Sauf dans le cas des pyrites, le fractionnement instrumental de masse est inversement corrélé au rapport Fe/Métal et positivement corrélé au rapport Cu/Métal. Pour les sulfures pauvres en Ni (Ni/Métal < 0,003), le fractionnement instrumental de masse est inversement corrélé au rapport Ni/Métal.*

Dans le cas des pyrites, l'origine des variations du fractionnement instrumental de masse n'est pas claire. Bien que les proportions de Ni/Métal semblent jouer un rôle, la variabilité des fractionnements instrumentaux pourrait aussi refléter une plus grande hétérogénéité des pyrites à petite échelle. D'autre part, la pyrite Emeraude a un effet de matrice ($\Delta'^{34}S_{inst}$ = 10,4 ± 2,4‰ ; Table II-8) systématiquement plus important que les autres pyrites malgré une composition chimique similaire mesurée par sonde électronique (Table II-6). Des mesures semi-quantitatives par EDS au microscope électronique à balayage indiquent cependant des proportions de soufre (~56 pds%) et fer (~44 pds%) différentes des pyrites de formule FeS_2 (~47 pds% S et ~53 pds% Fe). Par précaution, nous n'utilisons donc pas la pyrite Emeraude pour les corrections de l'effet matrice.

Une fois que le fractionnement instrumental de masse moyen est connu pour chaque phase de sulfure, la correction sur les $\delta'^{34}S$ est ensuite calculée telle que:

$$\delta'^{34} S_{corrigé} = 1000 \times \ln\left(\frac{\alpha_{mesuré}^{\frac{34}{32}}}{\alpha_{inst}^{\frac{34}{32}}}\right) = \delta'^{34} S_{mesuré} - \Delta'^{34} S_{inst}$$

où

$$\alpha_{mesuré}^{\frac{34}{32}} = \frac{\left({}^{34}S/{}^{32}S\right)_{mesuré}}{\left({}^{34}S/{}^{32}S\right)_{CDT}}$$

L'incertitude sur fractionnement de masse Δ'^{34}_{inst} est définie comme l'erreur standard sur la moyenne des mesures de chaque sulfure de référence tout au long de la session :

$$\sigma^{34}_{inst} = \frac{ecart\ type(\Delta'^{34}_{inst})}{\sqrt{n}}$$

Pour éviter la superposition de plusieurs effets de matrice lors des analyses, nous avons sélectionné des zones où il était possible d'analyser une seule phase de sulfure par point de mesure. Cela n'est pas toujours possible, notamment lorsque le sulfure est trop petit ou qu'il est constitué de fines exsolutions de pyrrhotite, pentlandite et/ou chalcopyrite. Il est alors nécessaire de calculer un fractionnement instrumental de masse spécifique à la surface analysée, prenant en compte des proportions des différentes phases de sulfures présentes (identifiées par microsonde électronique), tel que :

$$\Delta'^{34} S_{inst}(total) = X_{po} \times \Delta'^{34} S_{inst}(po) + X_{pn} \times \Delta'^{34} S_{inst}(pn) + X_{cp} \times \Delta'^{34} S_{inst}(cp)$$

où X_{po}, X_{pn} et X_{cp} sont les proportions respectives de pyrrhotite, pentlandite et chalcopyrite et Δ'^{34}_{inst} (x) correspond au fractionnement instrumental de chaque phase (Delavault et al., 2016). L'incertitude sur la correction du fractionnement instrumental de masse est alors calculée comme la somme quadratique des incertitudes sur le fractionnement instrumental de masse de chaque phase, pondérées par la proportion de chaque phase, soit :

$$\sigma^{34}_{inst}(total) = \sqrt{\left(X_{po} \times \sigma^{34}_{inst}(po)\right)^2 + \left(X_{pn} \times \sigma^{34}_{inst}(pn)\right)^2 + \left(X_{cp} \times \sigma^{34}_{inst}(cp)\right)^2}$$

L'incertitude globale sur les valeurs de $\delta'^{34}S_{corrigé}$ est calculée comme l'erreur quadratique sur l'expression de la correction du fractionnement instrumental de masse, soit :

$$2\sigma^{34}_{globale} = 2 \times \sqrt{\sigma^{34}_{mesuré}{}^{2} + \sigma^{34}_{inst}{}^{2}}$$

qui inclut à la fois l'incertitude sur le fractionnement de masse Δ'^{34}_{inst} et l'erreur interne venant des statistiques de comptage du rapport $^{34}S/^{32}S$, telle que :

$$\sigma^{34}_{mesuré} = \frac{\sigma^{34/32}_{mesuré}}{\left({}^{34}S/{}^{32}S\right)_{mesuré}}$$

où $\left({}^{34}S/{}^{32}S\right)_{mesuré}$ est la moyenne et $\sigma^{34/32}_{mesuré}$ l'écart type des rapports mesurés lors d'une analyse de 40 cycles.

Pour comparer les valeurs corrigées en $\delta'^{34}S$ sur la même échelle que les valeurs de la littérature en $\delta^{34}S$, il suffit d'appliquer la conversion :

$$\delta^{34}S = 1000 \times \exp\left(\frac{\delta'^{34}S}{1000} - 1\right)$$

pour constater que ce changement d'échelle n'induit pas de différence > 0,02 ‰ pour les valeurs entre -5 et 5‰. La différence augemente lorsqu'on s'éloigne de 0‰, avec une différence de ~0,2 ‰ pour des valeurs autour de -20‰ et 20‰, et ~0,5‰ pour des valeurs autour de 30‰ (e.g. Table II-7).

3.3.2. Calibration de la droite de fractionnement instrumental de masse

La droite de fractionnement instrumental dépendant de la masse est calibrée par une régression linéaire dans l'espace $\delta'^{34}S_{brut}$ - $\delta'^{3x}S_{brut}$ sur des sulfures de référence ne présentant pas de fractionnement indépendant de la masse (i.e. excluant la pyrrhotite MIF-Po). L'équation de cette droite est de la forme :

$$\delta'^{3x}S = \beta \times \delta'^{34}S + \varepsilon$$

où β est la pente et ε l'ordonnée à l'origine, avec $\delta'^{3x}S = 1000 \times \ln(\alpha^{\frac{34}{32}}_{mesuré})$.

Dans le cas du ^{32}S, ^{33}S et ^{34}S, le courant peut être mesuré directement sur cages de Faraday (chaque impact d'ion secondaire est converti en un électron) car l'intensité des ions secondaires est élevée (> 10^6 coups par seconde – cps). Les rendements des cages de Faraday, proches de 1 et propres à chaque cage, sont calibrés en début de session et sont stables au cours du temps. Pour les mesures de $\Delta^{33}S$, la calibration de la droite de fractionnement de masse se fait donc directement à partir des rapports mesurés (Fig. II-18). Les valeurs de pente et d'intercept en $\delta'^{33}S$ - $\delta'^{34}S$ pour chaque série de mesures sont présentées en Table II-9.

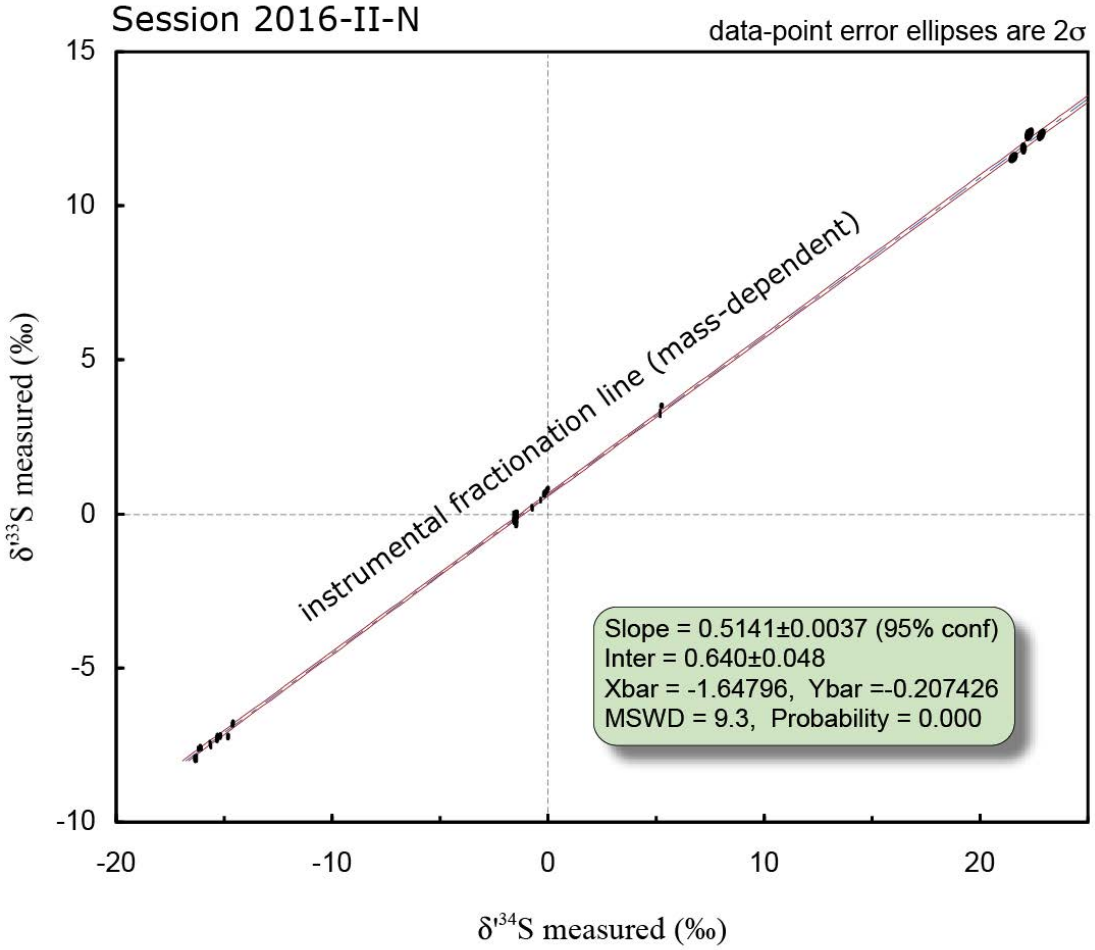


Figure II-18 : *Calibration de la droite de fractionnement de masse en $\delta'^{33}S$ - $\delta'^{34}S$ lors de la série de mesures 2016-II-N.*

Dans le cas du ^{36}S, l'intensité des ions secondaires à détecter est trop faible pour être mesurée sur les cages de Faraday actuelles de résistance 10^{11} Ω. On utilise donc un multiplicateur d'électrons, qui convertit chaque impact d'ion secondaire en un nombre plus grand d'électrons, de façon à fournir un courant mesurable. La conversion des ions secondaires en courant électrique mesurable dépend du rendement du multiplicateur d'électrons, qui diminue avec le temps. Pour chaque mesure effectuée, une correction est donc nécessaire et un rendement est calculé, tel que:

$$rendement_{mesure} = rendement_{initial} - \frac{\#Cps_{cumulé}}{\#Cps_{total}} \times \Delta rendement_{total}$$

où $rendement_{initial}$ est le rendement en début de session, $\#Cps_{cumulés}$ est le cumul des nombres de coups par seconde mesurés depuis le début de la session, $\#Cps_{total}$ est la somme totale des nombres de coups par seconde mesurés durant toute la session. La perte totale en rendement

pour chaque session ($\Delta rendement_{total}$) est estimée de façon à minimiser la variabilité des mesures de standards en $\Delta^{36}S$ (les standards étant choisis pour avoir $\Delta^{36}S \sim 0‰$). Le rapport $^{36}S/^{32}S$ corrigé est ensuite obtenu en multipliant le rapport mesuré par le rendement estimé pour chaque mesure, soit :

$$\left(\frac{^{36}S}{^{32}S}\right)_{corrigé} = \left(\frac{^{36}S}{^{32}S}\right)_{mesuré} \times rendement_{mesure}$$

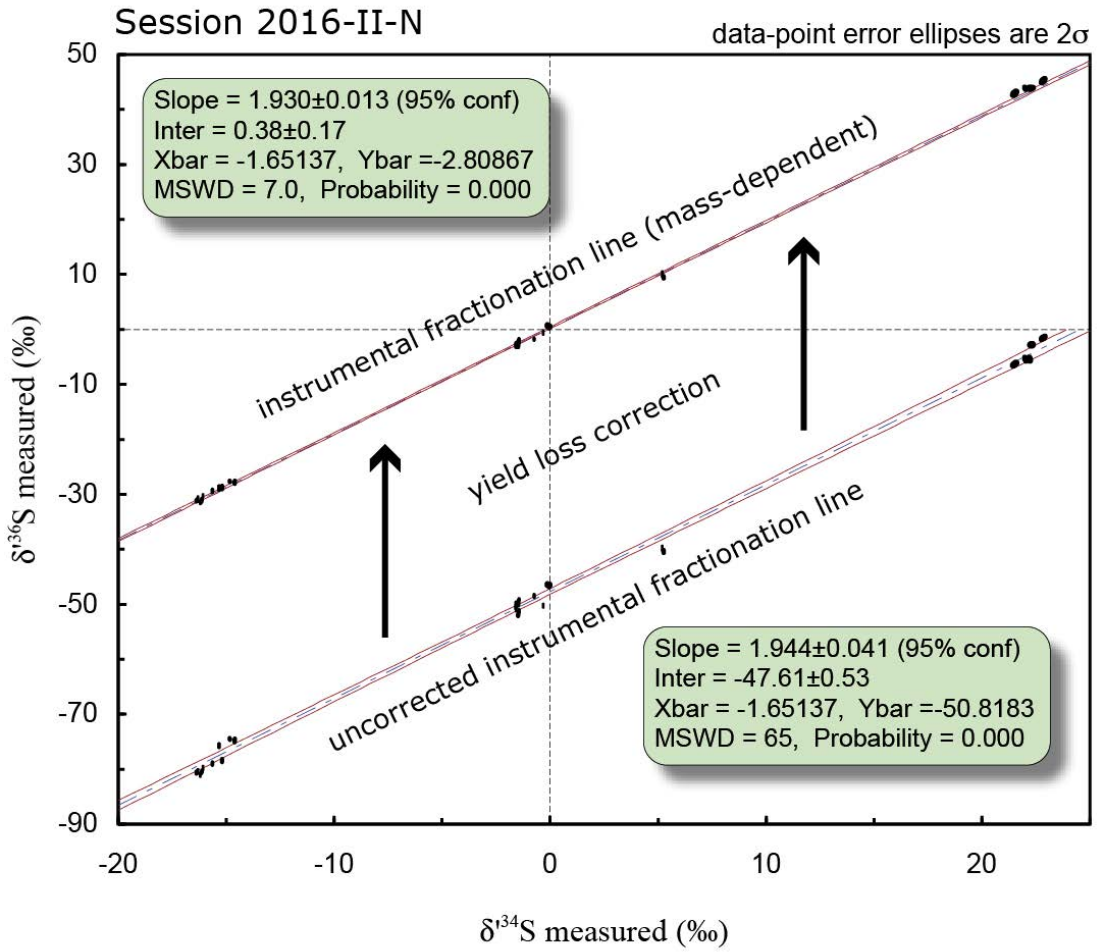


Figure II-19 : *Calibration de la droite de fractionnement de masse en $\delta'^{36}S$ - $\delta'^{34}S$ lors de série de mesures 2016-II-N, montrant la droite de calibration avant et après la correction de la perte en rendement du multiplicateur d'électrons.*

La calibration de la droite de fractionnement de masse se fait sur les valeurs de $\delta'^{36}S$ corrigées (Fig. II-19). On note que la correction modifie très peu la pente, et impacte principalement l'intercept (ε) et la dispersion des mesures autour de la droite de fractionnement de masse. Les valeurs de pente et d'intercept en $\delta'^{36}S$ - $\delta'^{34}S$ pour chaque série de mesures sont présentées en Table II-9.

Table II-9 : Pentes et intercepts des droites de calibration du fractionnement instrumental de masse pour chaque série de mesures, ainsi que la variabilité des mesures des sulfures de référence en $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$.

	Reference line in $\delta'^{33}S$ - $\delta'^{34}S$ space				$\Delta'^{33}S$ of reference sulfides		
Session	slope	±	intercept	±	±2σ *	min	max
2015-VI-Y	0.51348	0.0012	0.567	0.023	0.13	-0.11	0.17
2015-VI-Z	0.5145	0.0018	0.571	0.035	0.16	-0.12	0.13
2015-X-D	0.5062	0.073	0.83	0.14	0.35	-0.25	0.27
2015-X-E	0.5115	0.0021	0.726	0.057	0.16	-0.13	0.15
2015-X-F	*0.515*	*0.016*	*1.04*	*0.26*	*unstable conditions*		
2016-II-A	0.5110	0.0034	0.578	0.037	0.24	-0.37	0.23
2016-II-B	0.5106	0.0035	0.604	0.044	0.21	-0.17	0.19
2016-II-C	0.5096	0.0045	0.571	0.052	0.22	-0.22	0.16
2016-II-D	*primary intensities lower than 1.9 nA*						
2016-II-E	0.5109	0.0044	0.597	0.049	0.28	-0.28	0.31
2016-II-F	0.5078	0.0054	0.583	0.067	0.26	-0.26	0.22
2016-II-G	*primary intensities lower than 1.9 nA*						
2016-II-I	0.5142	0.0039	0.629	0.052	0.23	-0.19	0.17
2016-II-J	0.5158	0.0043	0.598	0.054	0.23	-0.42	0.15
2016-II-K	0.5164	0.033	0.603	0.045	0.30	-0.42	0.18
2016-II-L	0.5161	0.0034	0.652	0.073	0.20	-0.15	0.20
2016-II-M	0.5151	0.0047	0.673	0.088	0.26	-0.21	0.18
2016-II-N	0.5141	0.0037	0.640	0.048	0.25	-0.20	0.19
2017-IX-Z	0.5124	0.0030	0.541	0.085	0.37	-0.36	0.34

	Reference line in $\delta'^{36}S$ - $\delta'^{34}S$ space				$\Delta'^{36}S$ of reference sulfides		
Session	slope	±	intercept	±	±2σ *	min	max
2015-VI-Y	*not measured*						
2015-VI-Z	*not measured*						
2015-X-D	1.909	0.021	0.96	0.39	1.00	-0.68	1.05
2015-X-E	1.891	0.012	1.49	0.31	1.16	-0.87	1.15
2015-X-F	*1.889*	*0.038*	*-0.28*	*0.64*	*unstable conditions*		
2016-II-A	1.920	0.013	-0.08	0.14	0.90	-1.17	0.89
2016-II-B	1.916	0.012	0.13	0.16	0.73	-0.89	1.11
2016-II-C	1.925	0.014	0.15	0.16	0.68	-0.71	0.68
2016-II-D	*primary intensities lower than 1.9 nA*						
2016-II-E	1.942	0.014	0.31	0.15	0.88	-0.70	0.89
2016-II-F	1.933	0.022	0.05	0.27	1.06	-0.85	0.95
2016-II-G	*primary intensities lower than 1.9 nA*						
2016-II-I	1.943	0.018	0.20	0.24	1.04	-0.65	1.37
2016-II-J	1.957	0.018	0.17	0.22	0.97	-1.11	0.97
2016-II-K	1.942	0.017	0.55	0.23	1.08	-1.10	1.01
2016-II-L	1.907	0.024	0.72	0.47	1.32	-1.12	0.97
2016-II-M	1.905	0.025	0.51	0.49	1.31	-0.97	1.20
2016-II-N	1.930	0.013	0.38	0.17	0.89	-1.20	0.69
2017-IX-Z	1.9134	0.0069	-0.50	0.19	0.78	-0.60	0.81

Notes:

* ±2σ on the mean $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ of reference sulfides (used to calibrate the mass-dependent reference line) is considered as the detection limit for mass independent fractionation.

3.3.3. Mesures du fractionnement indépendant de la masse

Les sulfures dont la composition ne suit pas la loi de fractionnement de masse sont décalés par rapport à la droite de fractionnement intrumental de masse. Ce décalage est exprimé en notation $\Delta'^{3x}S$ en ‰, tel que :

$$\Delta'^{3x} S = \delta'^{3x} S_{mesuré} - (\beta \times \delta'^{34} S_{mesuré} + \varepsilon)$$

où les valeurs β et ε sont déterminées par la droite de fractionnement instrumental de masse. Pour chaque série de mesures, les valeurs en $\Delta'^{3x}S$ peuvent être calculées sur les sulfures de réference. Par définition, leur moyenne sur chaque série est de 0‰, et l'écart type sur cette moyenne (en 2σ) est considéré comme la limite de détection des fractionnements indépendants de la masse (Table II-9). En moyenne, la limite de détection est de 0,2‰ en $\Delta'^{33}S$ et 1,0 ‰ en $\Delta'^{36}S$.

L'incertitude externe des mesures est calculée comme l'erreur standard sur la moyenne des mesures de sulfures de référence tout au long de la session (Delavault et al, 2016), i.e. :

$$\sigma_{ext}^{3x} = \frac{écart\ type(\Delta^{3x} S)}{\sqrt{n}}$$

Les incertitudes externes calculées pour chaque session sont présentées en Table II-10. En moyenne, les incertitudes externes sont de ± 0,03‰ en $\Delta'^{33}S$ et ± 0,1 ‰ $\Delta'^{36}S$ (1σ).

Table II-10: Incertitudes externes (σ^{33}_{ext} et σ^{36}_{ext}) des mesures de $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$ pour chaque session et série de mesures

Session #	SIMS	n	σ^{33}_{ext} (‰)	σ^{36}_{ext} (‰)
2015-VI-Y	1280		0.02	-
2015-VI-Z	1280		0.02	-
2016-II-A	1270		0.011	0.062
2016-II-B	1270		0.018	0.087
2016-II-C	1270		0.032	0.063
2016-II-D	1270		0.037	0.102
2016-II-E	1270		0.023	0.115
2016-II-F	1270		0.033	0.110
2016-II-G	1270		0.042	0.137
2016-II-I	1270		0.024	0.094
2016-II-J	1270		0.024	0.099
2016-II-K	1270		0.024	0.093
2016-II-L	1270		0.035	0.145
2016-II-M	1270		0.045	0.152
2016-II-N	1270		0.031	0.093
2017-IX-Z	1280		0.039	0.086

L'erreur interne est calculée à partir des statistiques de comptage sur les rapports $^{34}S/^{32}S$, $^{3x}S/^{32}S$ et $^{3x}S/^{34}S$, en utilisant la dérivée partielle de l'équation du $\Delta'^{3x}S$, soit :

$$\sigma_{\text{int}}^{3x} = \sqrt{\left(\frac{1000}{{}^{3x}S/{}^{32}S}\right)^2 \times \sigma_{3x/34}{}^2 + \left(\frac{-\beta \times 1000}{{}^{34}S/{}^{32}S}\right)^2 \times \sigma_{34/32}{}^2 + 2 \times \rho_{3x} \times \frac{1000}{{}^{3x}S/{}^{32}S} \times \frac{-\beta \times 1000}{{}^{34}S/{}^{32}S} \times \sigma_{3x/32} \times \sigma_{34/32}}$$

où ρ (rho) est la corrélation des erreurs entre les rapports $^{34}S/^{32}S$ et $^{3x}S/^{32}S$ (Delavault et al, 2016). En effet, lorsqu'on mesure les rapports $^{34}S/^{32}S$ et $^{3x}S/^{32}S$, les erreurs peuvent être corrélées et ce d'autant plus que l'erreur de comptage sur le dénominateur commun (^{32}S) est importante. La corrélation des erreurs ρ peut être quantifiée en fonction des erreurs relatives sur les rapports $^{34}S/^{32}S$, $^{3x}S/^{32}S$, $^{3x}S/^{34}S$ mesurés, telle que :

$$\rho_{3x} = \frac{\left(\frac{\sigma_{3x/32}}{{}^{3x}S/{}^{32}S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{34/32}}{{}^{34}S/{}^{32}S}\right)^2 - \left(\frac{\sigma_{3x/34}}{{}^{3x}S/{}^{34}S}\right)^2}{2 \times \left(\frac{\sigma_{3x/32}}{{}^{3x}S/{}^{32}S}\right) \times \left(\frac{\sigma_{34/32}}{{}^{34}S/{}^{32}S}\right)}$$

(Ludwig, 1991; Schmitz & Schoene, 2007).

Par définition, la corrélation des erreurs ρ est comprise entre -1 et 1. Lorsque $\rho > 0$, les erreurs entre sur les rapports $^{34}S/^{32}S$ et $^{3x}S/^{32}S$ sont corrélées, ce qui diminue l'erreur interne calculée car le dernier terme devient négatif. Il est nécessaire d'inclure la corrélation des erreurs dans le calcul de l'incertitude interne des mesures lorsque les erreurs sont corrélées. Entre les rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{34}S/^{32}S$, les erreurs sont souvent corrélées car les mesures sont effectuées simultanément sur le même type de détecteurs et l'erreur de comptage du dénominateur commun, le ^{32}S, peut dominer. Les erreurs relatives sur les rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{34}S/^{32}S$ étant du même ordre de grandeur ($\sigma_{33/32} \approx 2\ \sigma_{34/32}$), les erreurs sont généralement corrélées ou peu corrélées ($\rho \geq 0$). Pour les mesures en $\delta'^{36}S$, c'est l'erreur de comptage sur le numérateur ^{36}S qui domine, car c'est l'isotope le moins abondant, mesuré sur un détecteur différent (un multiplicateur d'électron) et les erreurs peuvent donc ne pas être corrélées.

L'incertitude globale sur les mesures est exprimée par la somme quadratique de l'erreur interne liée aux statistiques de comptage (σ_{int}) et de l'incertitude de calibration déterminée à partir des sulfures de référence (σ_{calib}), soit :

$$2\sigma_{globale(\Delta^{3x}S)} = 2 \times \sqrt{\sigma_{\text{int}(\Delta^{3x}S)}{}^2 + \sigma_{calib(\Delta^{3x}S)}{}^2}$$

Annexes

Données obtenues par sonde ionique sur les standards, tests et échantillons de sulfures.

SESSION 1 : Juin 2015

Instrument : Cameca SIMS-1280

Mesures des 3 isotopes du soufre (^{32}S, ^{33}S et ^{34}S) dans les sulfures :

- **série Y (2015-VI-Y) :** Echantillons de kimberlite salée et brèche kimberlitique ;
- **série Z (2015-VI-Z) :** Echantillons de kimberlites non-salées.

SESSION 2 : Octobre 2015

Instrument : Cameca SIMS-1280

Mesures des 4 isotopes du soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) dans les sulfures :

- **série D (2015-X-D) :** Echantillons de péridotite et d'éclogite (problèmes de vide) ;
- **série E (2015-X-E) :** Tests sur pyrites ;
- **série F (2015-X-F) :** Echantillons d'éclogites (problèmes de vide).

SESSION 3 : Février 2016

Instrument : Cameca SIMS-1270

Mesures des 4 isotopes du soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) dans les sulfures :

- **série A (2016-II-A) :** Echantillon d'éclogite (problèmes de vide) ;
- **série B (2016-II-B) :** Echantillons de péridotite ;
- **série C (2016-II-C) :** Echantillon d'éclogite et tests sur pyrites ;
- **série D (2016-II-D) :** Echantillon d'éclogite (intensités faibles) ;
- **série E (2016-II-E) :** Echantillons (hors thèse) ;
- **série F (2016-II-F) :** Echantillons (hors thèse) et tests sur pentlandites ;
- **série G (2016-II-G) :** Echantillons de péridotite et granulite (intensités faibles) ;
- **série I (2016-II-I) :** Echantillons de péridotites ;
- **série J (2016-II-J) :** Tests sur pyrite ;
- **série K (2016-II-K) :** Tests sur pentlandite ;
- **série L (2016-II-L) :** Tests sur pyrite ;
- **série M (2016-II-M) :** Tests sur pentlandite ;
- **série N (2016-II-N) :** Echantillons d'éclogites.

SESSION 4 : Février 2016

Instrument : Cameca SIMS-1280

Mesures des 4 isotopes du soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) dans les sulfures :

- **série Z (2017-IX-Z) :** Echantillons de péridotites et d'éclogites.

Notes :

- Standard (Y), (E) et (N) font référence à différentes bagues de sulfures de référence.
- en gras dans les colonnes « sulfide » et « point », les points de sulfures de référence utilisés pour la calibration de la droite de fractionnement instrumental dépendant de la masse.
- les rapports $^{36}S/^{32}S$ sont corrigés de la perte en rendement du multiplicateur d'électrons.
- le fractionnement instrumental de masse est calculé pour chaque sulfure de référence (« Δ'^{34}_{inst} calculated ») ; parmi les valeurs moyennes de fractionnement instrumental de masse calculées pour les sulfures de références, celles qui ont été utilisées pour calculer la correction du fractionnement instrumental de masse sur les mesures d'échantillons sont encadrées dans la colonne « Δ'^{34}_{inst} correction » pour chaque phase.
- une ligne de données est en italique lorsqu'il y a eu des soucis analytiques, e.g. échantillons qui dégaze, intensités primaires instables, etc.
- en rouge, les mesures ou paramètres anormaux, e.g. pression trop élevée, nombre de cps trop faible, erreur plus grande que celle attendue, etc.

Les fichiers de données seront téléchargeables sur demande :
https://www.researchgate.net/project/Quadruple-sulfur-isotopes-in-Siberian-kimberlites-tracers-of-Archean-oceanic-crust-and-sediments-recycled-into-the-Earths-mantle-my-PhD

SESSION 1 - JUNE 2015 - SERIE Y (2015-VI-Y)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S/32S	Error	34S/32S	Error	33S/34S	Error	Δ'33S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst-correction	±2σ	δ'^{34}S$_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard	PyTZ	@40	py	1.61E-08	2.30E-09	6.72E+08	0.0078571	4.67E-07	0.0439043	2.58E-06	0.178966	1.03E-05	-0.11	0.11	-0.63					
Standard	PyTZ	@41	py	1.55E-08	2.30E-09	6.46E+08	0.0078580	4.83E-07	0.0439014	3.30E-06	0.178987	9.53E-06	0.03	0.09	-0.69	(average)				
Standard	PyTZ	@42	py	1.49E-08	2.30E-09	7.00E+08	0.0078641	2.99E-07	0.0439730	5.74E-07	0.178841	7.02E-06	-0.02	0.08	0.94	-0.13	1.87			
Standard	Maine	@17	py	1.55E-08	2.29E-09	7.13E+08	0.0078050	3.81E-07	0.0433267	9.33E-07	0.180140	8.18E-06	0.04	0.10	0.87					
Standard	Maine	@18	py	1.49E-08	2.29E-09	7.10E+08	0.0078051	2.89E-07	0.0433319	5.23E-07	0.180129	6.22E-06	-0.01	0.08	0.99	py				
Standard	Maine	@19	py	1.49E-08	2.29E-09	7.05E+08	0.0078049	4.66E-07	0.0433279	6.68E-07	0.180141	1.08E-05	0.01	0.12	0.90	0.92	0.61			
Standard	Emeraude	@17	py	1.47E-08	2.29E-09	6.60E+08	0.0080562	3.78E-07	0.0460826	9.52E-07	0.174820	8.71E-06	0.05	0.10	10.60	(average)				
Standard	Emeraude	@18	py	1.49E-08	2.29E-09	6.48E+08	0.0080552	3.63E-07	0.0460789	7.34E-07	0.174810	8.28E-06	-0.04	0.10	10.52	10.56	0.61			
UV04-24	s01	@1	pn	1.53E-08	2.28E-09	4.75E+08	0.0078850	4.07E-07	0.0442087	9.94E-07	0.178357	1.08E-05	-0.11	0.12		-0.84	0.63	1.88	0.63	
UV04-24	s01	@2	pn	1.47E-08	2.28E-09	4.15E+08	0.0078811	7.54E-07	0.0441667	4.24E-06	0.178429	1.25E-05	-0.11	0.14		-1.07	0.58	1.17	0.61	
UV04-24	s02	@1	djr	1.42E-08	2.27E-09	5.30E+08	0.0078727	5.16E-07	0.0440609	3.71E-06	0.178677	1.13E-05	0.04	0.10		-0.14	0.66	-2.17	0.68	
UV04-24	s04	@2	djr	1.42E-08	2.26E-09	6.59E+08	0.0078620	5.35E-07	0.0439605	3.86E-06	0.178848	1.36E-05	-0.14	0.12		-0.14	0.66	-4.45	0.68	
UV04-24	s05	@1	djr	1.40E-08	2.25E-09	2.95E+08	0.0078731	6.95E-07	0.0440605	1.47E-06	0.178687	1.58E-05	0.10	0.18		-0.14	0.66	-2.17	0.66	
UV04-24	s05	@2	djr	1.43E-08	2.25E-09	3.56E+08	0.0078713	6.70E-07	0.0440702	1.94E-06	0.178612	1.69E-05	-0.24	0.18		-0.14	0.66	-1.95	0.66	
UV04-24	s05	@3	djr	1.43E-08	2.25E-09	6.22E+08	0.0078773	3.62E-07	0.0441080	1.30E-06	0.178585	7.80E-06	0.08	0.09		-0.14	0.66	-1.09	0.66	
UV04-24	s06	@1	djr	1.50E-08	2.24E-09	6.33E+08	0.0078747	3.25E-07	0.0440955	9.15E-07	0.178589	7.40E-06	-0.11	0.09		-0.14	0.66	-1.38	0.66	
UV04-24	s06	@2	djr	1.41E-08	2.24E-09	6.23E+08	0.0078757	4.08E-07	0.0440912	2.20E-06	0.178624	1.20E-05	0.08	0.11		-0.14	0.66	-1.48	0.66	
UV04-24	s11	@1	djr	1.38E-08	2.24E-09	6.35E+08	0.0078719	3.38E-07	0.0440581	2.24E-06	0.178666	9.52E-06	-0.03	0.09		-0.14	0.66	-2.23	0.66	
UV12-89	s02	@1	pn-cp	1.34E-08	2.21E-09	4.71E+08	0.0080246	4.69E-07	0.0457370	1.24E-06	0.175448	9.70E-06	-0.01	0.12		0.20	0.58	34.83	0.58	
UV12-89	s02	@2	cp	1.33E-08	2.21E-09	6.10E+08	0.0080423	5.82E-07	0.0459240	3.61E-06	0.175121	9.11E-06	0.09	0.10		2.02	0.62	37.09	0.64	
UV12-89	s02	@3	cp	1.34E-08	2.20E-09	6.26E+08	0.0080440	5.37E-07	0.0459438	3.64E-06	0.175084	8.87E-06	0.08	0.09		2.02	0.62	37.52	0.64	
UV12-89	s07	@2	py	1.32E-08	2.19E-09	3.14E+08	0.0079236	6.97E-07	0.0446165	2.40E-06	0.177590	1.42E-05	0.05	0.16		0.92	0.61	9.31	0.62	
UV12-89	s08	@1	py	1.33E-08	2.19E-09	5.14E+08	0.0079177	3.71E-07	0.0445605	3.71E-06	0.177683	1.16E-05	-0.05	0.08		0.92	0.61	8.05	0.64	
UV12-89	s08	@2	po	1.32E-08	2.19E-09	4.85E+08	0.0079011	6.39E-07	0.0443670	3.20E-06	0.178078	1.18E-05	0.09	0.13		-0.84	0.63	5.46	0.64	
UV12-89	s09	@3	py	1.32E-08	2.18E-09	4.25E+08	0.0079267	6.94E-07	0.0446487	3.11E-06	0.177547	1.39E-05	0.07	0.15		0.92	0.61	10.03	0.63	
UV12-89	s06	@1	py	1.31E-08	2.18E-09	5.09E+08	0.0079192	3.95E-07	0.0445632	2.61E-06	0.177710	1.12E-05	0.12	0.10		0.92	0.61	8.11	0.62	
UV12-89	s06	@2	py-po	1.32E-08	2.18E-09	5.19E+08	0.0079118	6.18E-07	0.0444797	3.08E-06	0.177880	1.27E-05	0.14	0.14		0.04	0.62	7.12	0.64	
UV12-89	s12	@1	po	1.31E-08	2.17E-09	4.18E+08	0.0079027	6.58E-07	0.0444032	3.57E-06	0.177969	1.45E-05	-0.12	0.15		-0.84	0.63	6.27	0.65	
Standard	Vivisha	@5	djr	1.26E-08	2.13E-09	6.04E+08	0.0078768	2.84E-07	0.0441152	1.40E-06	0.178555	6.73E-06	-0.07	0.07	-0.37	djr				
Standard	Vivisha	@6	djr	1.13E-08	2.13E-09	6.57E+08	0.0078797	3.18E-07	0.0441357	4.79E-07	0.178536	7.37E-06	0.07	0.09	0.09	-0.14	0.66			
Standard	NiS	@9	NiS	1.13E-08	2.13E-09	3.77E+08	0.0079639	9.16E-07	0.0450674	6.82E-06	0.176711	1.54E-05	-0.03	0.14	1.71	(average)				
Standard	NiS	@10	NiS	1.10E-08	2.13E-09	3.65E+08	0.0079571	7.28E-07	0.0449898	6.66E-06	0.176874	1.80E-05	-0.01	0.13	-0.01	0.85	2.51			
Standard	MIF-Po	@10	po	1.13E-08	2.13E-09	5.18E+08	0.0079157	6.07E-07	0.0443864	8.61E-07	0.178341	1.34E-05	1.72	0.15	-0.77	po				
Standard	MIF-Po	@11	po	1.09E-08	2.13E-09	5.22E+08	0.0079170	4.27E-07	0.0443807	7.54E-07	0.178381	9.08E-06	1.95	0.11	-0.90	-0.84	0.63			
Standard	Montroc	@9	cp	1.07E-08	2.13E-09	6.23E+08	0.0079013	3.69E-07	0.0443783	7.06E-07	0.178045	9.09E-06	-0.01	0.10	2.07	cp				
Standard	Montroc	@10	cp	1.09E-08	2.13E-09	6.26E+08	0.0079016	4.08E-07	0.0443735	6.24E-07	0.178071	8.91E-06	0.08	0.11	1.96	2.02	0.62			
Standard	PnMN	@10	pn	1.16E-08	2.12E-09	3.27E+08	0.0078870	6.22E-07	0.0442181	1.30E-06	0.178372	1.48E-05	0.04	0.16	-1.77	pn				
Standard	PnMN	@11	pn	1.10E-08	2.12E-09	3.39E+08	0.0078881	6.98E-07	0.0442176	1.40E-06	0.178399	1.75E-05	0.17	0.19	-1.79	-1.78	0.53			
Standard	PoOU	@9	po	1.14E-08	2.12E-09	4.64E+08	0.0078832	5.32E-07	0.0441724	1.04E-06	0.178465	1.23E-05	0.08	0.14						
Standard	PoOU	@10	po	1.10E-08	2.12E-09	4.67E+08	0.0078825	4.52E-07	0.0441748	9.92E-07	0.178439	9.85E-06	-0.04	0.12						

SESSION 1 - JUNE 2015 - SERIE Z (2015-VI-Z)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S/32S	Error	34S/32S	Error	33S/34S	Error	Δ'33S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst-correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
Standard	Montroc	@11	cp	5.99E-09	1.84E-09	5.63E+08	0.0079042	4.83E-07	0.0444095	6.71E-07	0.177990	1.21E-05	-0.01	0.13	2.78	(average)				
Standard	Montroc	@12	cp	5.97E-09	1.84E-09	5.59E+08	0.0079047	3.93E-07	0.0444072	5.43E-07	0.178003	8.10E-06	0.09	0.10	2.72	2.75	0.60			
Standard	*NiS*	*@11*	*NiS*	*5.90E-09*	*1.83E-09*	*2.77E+08*	*0.0079484*	*1.10E-06*	*0.0449157*	*4.76E-06*	*0.176976*	*1.25E-05*	*-0.25*	*0.19*						
Standard	*NiS*	*@12*	*NiS*	*6.00E-09*	*1.83E-09*	*2.15E+08*	*0.0079425*	*1.02E-06*	*0.0448632*	*1.98E-06*	*0.177028*	*2.00E-05*	*-0.40*	*0.24*						
Standard	*MIF-Po*	*@12*	*po*	*5.94E-09*	*1.83E-09*	*1.03E+08*	*0.0079177*	*2.25E-06*	*0.0444135*	*2.27E-06*	*0.178275*	*5.14E-05*	*1.65*	*0.57*						
Standard	*MIF-Po*	*@13*	*po*	*5.91E-09*	*1.83E-09*	*9.66E+07*	*0.0079225*	*1.41E-06*	*0.0444080*	*1.96E-06*	*0.178359*	*3.72E-05*	*2.32*	*0.39*						
Standard	MIF-Po	@14	po	6.11E-09	1.82E-09	4.12E+08	0.0079150	4.29E-07	0.0443677	7.44E-07	0.178403	9.88E-06	1.84	0.11	-1.20					
Standard	MIF-Po	@15	po	5.84E-09	1.82E-09	4.12E+08	0.0079145	5.11E-07	0.0443626	7.41E-07	0.178411	1.03E-05	1.83	0.13	-1.31					
Standard	Vivisha	@7	djr	5.66E-09	1.83E-09	5.97E+08	0.0078804	5.04E-07	0.0441400	7.46E-07	0.178532	1.15E-05	0.10	0.13	0.19					
Standard	Vivisha	@8	djr	5.65E-09	1.83E-09	5.90E+08	0.0078793	3.90E-07	0.0441339	6.29E-07	0.178531	8.74E-06	0.03	0.10	0.05					
Standard	PyTZ	@43	py	6.63E-09	1.82E-09	5.21E+08	0.0078651	4.83E-07	0.0439726	8.10E-07	0.178866	1.19E-05	0.11	0.13	0.93	(average)				
Standard	PyTZ	@44	py	6.22E-09	1.82E-09	5.21E+08	0.0078639	5.16E-07	0.0439768	7.99E-07	0.178818	1.24E-05	-0.09	0.14	1.02	0.98	0.36			
Standard	Maine	@20	py	6.09E-09	1.82E-09	5.45E+08	0.0078074	4.19E-07	0.0433603	7.89E-07	0.180059	1.02E-05	-0.03	0.11	1.65	(average)				
Standard	Maine	@21	py	5.92E-09	1.82E-09	5.47E+08	0.0078078	5.44E-07	0.0433552	5.45E-07	0.180093	1.20E-05	0.08	0.14	1.53	1.59	0.62			
Standard	Emeraude	@19	py	5.92E-09	1.82E-09	5.07E+08	0.0080556	5.42E-07	0.0460780	7.98E-07	0.174823	1.07E-05	-0.02	0.13	10.50	(average)				
Standard	Emeraude	@20	py	5.90E-09	1.81E-09	5.02E+08	0.0080558	4.72E-07	0.0460773	1.12E-06	0.174832	1.05E-05	0.01	0.12	10.48	10.49	0.60			
Standard	*PnMN*	*@12*	*pn*	*5.86E-09*	*1.81E-09*	*2.91E+08*	*0.0078885*	*8.31E-07*	*0.0442488*	*1.29E-06*	*0.178275*	*1.89E-05*	*-0.15*	*0.21*						
Standard	*PnMN*	*@13*	*pn*	*5.78E-09*	*1.81E-09*	*2.90E+08*	*0.0078913*	*7.84E-07*	*0.0442433*	*1.32E-06*	*0.178361*	*1.76E-05*	*0.27*	*0.20*						
Standard	PoOU	@11	po	5.72E-09	1.81E-09	3.88E+08	0.0078812	5.13E-07	0.0441459	7.32E-07	0.178533	1.15E-05	0.13	0.13						
Standard	PoOU	@12	po	5.70E-09	1.81E-09	3.82E+08	0.0078815	5.31E-07	0.0441410	9.46E-07	0.178549	1.14E-05	0.23	0.13						
Standard	PyTZ3	@9	py	5.62E-09	1.81E-09	5.14E+08	0.0079003	4.41E-07	0.0443764	1.01E-06	0.178030	1.07E-05	-0.12	0.12	4.55	(average)				
Standard	PyTZ3	@10	py	5.69E-09	1.81E-09	5.29E+08	0.0079042	5.14E-07	0.0444036	6.41E-07	0.178006	1.18E-05	0.05	0.13	5.16	4.86	4.75			
Standard	PyTZ	@45	py	5.42E-09	1.80E-09	5.08E+08	0.0078640	4.47E-07	0.0439709	7.46E-07	0.178846	1.01E-05	-0.01	0.12	0.89	(average)				
Standard	PyTZ	@46	py	5.38E-09	1.80E-09	4.89E+08	0.0078626	5.08E-07	0.0439612	7.83E-07	0.178855	1.19E-05	-0.07	0.13	0.67	0.78	0.45			
Standard	Maine	@22	py	5.42E-09	1.80E-09	5.16E+08	0.0078072	4.44E-07	0.0433437	8.05E-07	0.180124	1.14E-05	0.13	0.12	1.26	(average)				
Standard	Maine	@23	py	5.38E-09	1.80E-09	5.25E+08	0.0078065	5.78E-07	0.0433449	7.53E-07	0.180096	1.24E-05	0.02	0.15	1.29	1.28	0.60			
Standard	Spain	@9	py	5.50E-09	1.79E-09	4.64E+08	0.0078720	3.63E-07	0.0440618	8.56E-07	0.178659	9.00E-06	-0.06	0.10	-1.01	(average)				
Standard	Spain	@10	py	5.37E-09	1.79E-09	4.48E+08	0.0078699	5.86E-07	0.0440305	9.69E-07	0.178738	1.31E-05	0.04	0.15	-1.72	-1.36	1.17			
Standard	Emeraude	@21	py	5.39E-09	1.79E-09	4.98E+08	0.0080556	4.26E-07	0.0460821	8.71E-07	0.174815	9.88E-06	-0.06	0.11	10.59	(average)				
Standard	Emeraude	@22	py	5.35E-09	1.78E-09	4.90E+08	0.0080564	6.12E-07	0.0460754	6.28E-07	0.174851	1.32E-05	0.10	0.15	10.44	10.51	0.63			
Standard	Maine	@24	py	5.60E-09	1.06E-09	5.03E+08	0.0078040	4.98E-07	0.0433300	9.77E-07	0.180000	1.03E-05	-0.11	0.12	0.95	1.37	0.96			
UV01-90	s08	@1	djr	6.38E-09	1.91E-09	5.47E+08	0.0078486	4.08E-07	0.0438029	2.31E-06	0.179182	1.16E-05	0.00	0.11		0.16	0.91	-8.34	0.92	
UV01-90	s08	@2	djr	6.02E-09	1.91E-09	5.06E+08	0.0078536	4.82E-07	0.0438570	1.46E-06	0.179081	9.48E-06	0.01	0.11		0.16	0.91	-7.10	0.92	
UV01-90	s07	@1	djr	6.70E-09	1.91E-09	4.76E+08	0.0078567	5.31E-07	0.0438898	1.95E-06	0.179017	1.11E-05	0.02	0.13		0.16	0.91	-6.36	0.92	
UV01-90	s11	@1	djr	6.53E-09	1.91E-09	4.05E+08	0.0078484	6.20E-07	0.0437888	2.78E-06	0.179247	1.54E-05	0.14	0.16		0.16	0.91	-8.66	0.92	
UV04-6	s06	@2	djr	6.26E-09	1.90E-09	3.80E+08	0.0078793	6.62E-07	0.0441472	2.70E-06	0.178476	1.78E-05	-0.13	0.18		0.16	0.91	-0.51	0.92	
UV04-6	s07	@1	djr	5.66E-09	1.90E-09	3.73E+08	0.0078886	5.52E-07	0.0442345	2.19E-06	0.178336	1.38E-05	0.03	0.14		0.16	0.91	1.47	0.92	
UV04-6	s07	@2	djr	5.90E-09	1.90E-09	2.35E+08	0.0078760	9.72E-07	0.0440983	2.11E-06	0.178590	2.15E-05	0.03	0.24		0.16	0.91	-1.62	0.92	
Standard	Vivisha	@9	djr	5.31E-09	1.91E-09	6.45E+08	0.0078769	4.21E-07	0.0441162	1.62E-06	0.178552	1.04E-05	-0.07	0.11	-0.35	djr				
Standard	Vivisha	@10	djr	5.01E-09	1.91E-09	6.89E+08	0.0078811	3.12E-07	0.0441650	5.78E-07	0.178444	7.14E-06	-0.11	0.09	0.75	0.16	0.91			
Standard	MIF-Po	@16	po	4.82E-09	1.90E-09	4.50E+08	0.0079173	5.77E-07	0.0443890	7.54E-07	0.178362	1.29E-05	1.88	0.15	-0.72	(average)				
Standard	MIF-Po	@17	po	4.82E-09	1.90E-09	4.43E+08	0.0079170	4.88E-07	0.0443813	9.96E-07	0.178387	1.15E-05	1.92	0.13	-0.89	-1.03	0.81			
Standard	KA8	@17	pn	4.67E-09	1.90E-09	4.33E+08	0.0078889	4.47E-07	0.0442503	1.06E-06	0.178278	1.06E-05	-0.10	0.12						

SESSION 2 - OCT 2015 - SERIE D (2015-X-D)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary Intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	±2σ	Notes
Standard (Y)	NiS	@98	NiS	7.86E-09	2.68E-09	6.06E+08	0.0079654	7.72E-07	0.0450737	8.88E-06	0.0001595	7.05E-08	-0.03	0.13	-0.05	0.56	1.85	1.85	-			30s presputtering
Standard (Y)	Emeraude	@99	py	7.66E-09	2.68E-09	1.17E+09	0.0080591	1.28E-07	0.0461114	4.36E-07	0.0001667	2.77E-08	0.14	0.12	0.42	0.47	11.22	11.22	-			
Standard (Y)	Spain	@100	py	7.84E-09	2.68E-09	1.07E+09	0.0078819	1.93E-07	0.0441354	6.28E-07	0.0001533	2.33E-08	0.09	0.12	-0.09	0.44	0.66	-	-			
UV12-107	s01	@01	po	3.63E-08	2.67E-09	7.28E+08	0.0078726	3.83E-07	0.0440473	2.70E-06	0.0001528	3.23E-08	-0.09	0.13	0.46	0.49		-	-	-	-	chamber pressure too high due to sample degassing
UV12-107	s01	@02	pn	3.69E-08	2.67E-09	6.19E+08	0.0078659	5.58E-07	0.0439868	5.25E-06	0.0001523	4.49E-08	-0.25	0.14	0.08	0.47		-0.58	0.53	-3.41	0.55	idem
center trolley a chaque nouveau point																						
UV12-107	s01	@03	po	3.78E-08	2.66E-09	7.15E+08	0.0078645	3.38E-07	0.0440372	1.76E-06	0.0001527	3.01E-08	-1.01	0.14	0.47	0.50		-	-	-	-	1s presputtering so background problem
UV12-107	s01	@04	pn	3.79E-08	2.65E-09	5.86E+08	0.0078641	4.05E-07	0.0439716	2.49E-06	0.0001522	3.42E-08	-0.30	0.14	0.41	0.52		-	-	-	-	idem
30s presputtering																						back to 30s presput
UV12-107	s01	@05	djr	3.79E-08	2.65E-09	8.95E+08	0.0078804	5.05E-07	0.0441370	3.87E-06	0.0001533	4.63E-08	-0.13	0.13	0.14	0.53		0.06	0.21	-0.64	0.24	chamber pressure too high
UV12-107	s01	@06	po-pn	3.73E-08	2.64E-09	6.75E+08	0.0078802	3.42E-07	0.0441473	1.47E-06	0.0001534	2.50E-08	-0.28	0.14	0.63	0.46		-	-	-	-	due to sample degassing
UV12-62	s01	@01	po	2.38E-08	2.63E-09	7.75E+08	0.0078650	4.79E-07	0.0439702	3.69E-06	0.0001522	3.37E-08	-0.17	0.14	-0.08	0.39		-	-	-	-	idem
UV12-62	s01	@02	djr	2.30E-08	2.62E-09	9.19E+08	0.0078704	4.10E-07	0.0440303	4.15E-06	0.0001526	4.67E-08	-0.18	0.13	-0.10	0.51		0.06	0.21	-3.06	0.23	idem
UV12-62	s01	@03	po-pn	2.28E-08	2.62E-09	7.18E+08	0.0078640	5.31E-07	0.0439528	4.66E-06	0.0001521	3.98E-08	-0.10	0.14	0.18	0.62		-	-	-	-	idem
UV12-62	s01	@04	po	2.27E-08	2.63E-09	7.70E+08	0.0078658	3.16E-07	0.0439796	2.63E-06	0.0001522	2.80E-08	-0.18	0.13	0.01	0.49		-	-	-	-	idem
Standard (E)	Siberie	@101	djr	1.37E-08	2.73E-09	1.16E+09	0.0078798	2.42E-07	0.0441310	1.61E-06	0.0001532	2.58E-08	-0.13	0.12	-0.51	0.43	-0.02	djr				
Standard (E)	Siberie	@102	djr	1.30E-08	2.63E-09	1.15E+09	0.0078804	2.18E-07	0.0441375	9.69E-07	0.0001532	2.24E-08	-0.13	0.12	-0.38	0.43	0.13	0.06	0.21			
Standard (Y)	NiS	@103	NiS	1.16E-08	2.61E-09	6.00E+08	0.0079705	7.68E-07	0.0451183	7.19E-06	0.0001599	5.45E-08	0.10	0.14	0.16	0.42	2.84	2.34	1.40			
Standard (Y)	Maine	@104	py	1.09E-08	2.61E-09	9.76E+08	0.0078089	2.50E-07	0.0433596	5.67E-07	0.0001483	2.27E-08	-0.25	0.13	1.05	0.45	1.63					
Standard (Y)	Maine	@105	py	1.07E-08	2.60E-09	9.73E+08	0.0078165	2.89E-07	0.0434026	9.65E-07	0.0001485	2.28E-08	0.23	0.13	0.12	0.42	2.62					
Standard (Y)	Spain	@106	py	1.06E-08	2.60E-09	1.06E+09	0.0078863	2.81E-07	0.0441614	8.02E-07	0.0001534	1.69E-08	0.34	0.13	-0.23	0.41	1.25					
Standard (Y)	Po_OU	@107	po	1.00E-08	2.59E-09	8.40E+08	0.0078875	2.87E-07	0.0442078	5.28E-07	0.0001538	2.60E-08	-0.05	0.13	0.30	0.47	-	pn				
Standard (Y)	Pn_MN	@108	pn	9.83E-09	2.59E-09	5.92E+08	0.0078923	3.85E-07	0.0442708	1.34E-06	0.0001541	3.75E-08	-0.15	0.15	-0.68	0.59	-0.58	-0.58	0.530			
Standard (Y)		@109																				
Standard (Y)	Spain	@110	py	9.48E-09	2.57E-09	1.03E+09	0.0078836	2.22E-07	0.0441747	4.40E-07	0.0001536	2.43E-08	-0.16	0.13	0.78	0.45	1.55	(average)				
Standard (Y)	Spain	@111	py	9.02E-09	2.57E-09	1.03E+09	0.0078848	2.30E-07	0.0441843	4.70E-07	0.0001537	2.99E-08	-0.11	0.13	0.84	0.51	1.77	1.31	0.48			
Standard (Y)	Maine	@112	py	9.40E-09	2.57E-09	9.56E+08	0.0078207	2.27E-07	0.0434594	9.80E-07	0.0001488	2.49E-08	0.10	0.13	-0.14	0.44	3.93	(average)				
Standard (Y)	Maine	@113	py	8.65E-09	2.56E-09	9.62E+08	0.0078229	3.19E-07	0.0434684	1.13E-06	0.0001489	3.22E-08	0.27	0.13	-0.14	0.53	4.14	3.08	2.35			

SESSION 2 - OCT 2015 - SERIE E (2015-X-E)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary Intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	±2σ Notes
Standard (Y)	Maine	@114	py	9.11E-09	2.70E-09	1.02E+09	0.0078138	2.22E-07	0.0434150	4.87E-07	0.0001486	2.51E-08	-0.07	0.07	-0.48	0.47	2.91				
Standard (Y)	Maine	@115	py	8.77E-09	2.70E-09	1.03E+09	0.0078119	2.02E-07	0.0433756	6.92E-07	0.0001484	2.58E-08	0.15	0.07	-0.23	0.50	2.00				
Standard (Y)	PyTZ	@116	py	8.94E-09	2.69E-09	1.11E+09	0.0078683	2.48E-07	0.0440025	5.04E-07	0.0001525	2.51E-08	0.00	0.08	0.02	0.48	1.61				
Standard (Y)	PyTZ	@117	py	8.65E-09	2.69E-09	1.12E+09	0.0078689	2.43E-07	0.0440067	4.61E-07	0.0001525	2.58E-08	0.02	0.08	0.04	0.48	1.70				
Standard (Y)	Spain	@118	py	9.08E-09	2.68E-09	1.10E+09	0.0079001	5.42E-07	0.0442425	2.53E-06	0.0001538	2.81E-08	1.26	0.10	-1.94	0.53	3.09				
Standard (Y)	Spain	@119	py	8.58E-09	2.68E-09	1.09E+09	0.0078892	2.96E-07	0.0441762	1.27E-06	0.0001535	2.12E-08	0.63	0.08	-0.64	0.42	1.59	(average)			
Standard (Y)	Spain	@120	py	8.45E-09	2.68E-09	1.07E+09	0.0078986	4.87E-07	0.0442280	2.68E-06	0.0001537	2.73E-08	1.22	0.08	-1.80	0.49	2.76	2.48	1.58		
Standard (Y)	NiS	@121	NiS	8.66E-09	2.67E-09	6.17E+08	0.0079611	1.07E-06	0.0450233	1.02E-05	0.0001592	7.30E-08	-0.01	0.10	-0.13	0.42	0.73				
Standard (Y)	NiS	@122	NiS	8.38E-09	2.67E-09	6.52E+08	0.0079763	5.78E-07	0.0451952	4.57E-06	0.0001604	4.69E-08	-0.05	0.09	-0.07	0.48	4.54				
augmentation des coups; NMR time out																					
Standard (Y)	Emeraude	@123	py	8.26E-09	2.66E-09	1.16E+09	0.0080576	2.32E-07	0.0461067	4.60E-07	0.0001666	2.82E-08	-0.13	0.08	0.54	0.48	11.12				
Standard (Y)	Emeraude	@124	py	8.33E-09	2.66E-09	1.16E+09	0.0080587	2.02E-07	0.0461082	3.66E-07	0.0001666	2.43E-08	-0.01	0.07	0.42	0.43	11.15				
TEST	PyTZ1	@01	py	7.93E-09	2.64E-09	1.05E+09	0.0078671	2.50E-07	0.0440036	4.79E-07	0.0001524	2.20E-08	-0.16	0.08	-0.65	0.45	1.63				chauffée
TEST	PyTZ1	@02	py	8.02E-09	2.63E-09	1.04E+09	0.0078740	2.20E-07	0.0440729	3.28E-07	0.0001528	2.60E-08	-0.10	0.07	-0.72	0.48	3.21				chauffée
TEST	PyTZ1	@03	py	8.03E-09	2.63E-09	1.04E+09	0.0078737	2.21E-07	0.0440644	4.81E-07	0.0001527	3.04E-08	-0.03	0.07	-1.12	0.52	3.01				chauffée
TEST	PyTZ1	@04	py	8.10E-09	2.63E-09	1.03E+09	0.0078733	2.93E-07	0.0440563	4.90E-07	0.0001526	3.02E-08	0.02	0.09	-1.24	0.53	2.83				chauffée
TEST	PyTZ1	@05	py	8.05E-09	2.63E-09	1.03E+09	0.0078736	2.13E-07	0.0440618	4.71E-07	0.0001526	2.93E-08	-0.01	0.07	-1.55	0.52	2.95				chauffée
TEST	PyTZ1	@06	py	8.05E-09	2.62E-09	9.27E+08	0.0078731	2.63E-07	0.0440619	5.19E-07	0.0001526	2.66E-08	-0.07	0.08	-1.96	0.47	2.96				chauffée
TEST	PyTZ1	@07	py	8.04E-09	2.62E-09	1.02E+09	0.0078738	2.77E-07	0.0440626	5.12E-07	0.0001527	2.19E-08	0.01	0.08	-0.80	0.44	2.97				chauffée
TEST	PyTZ1	@08	py	8.03E-09	2.62E-09	1.01E+09	0.0078737	2.52E-07	0.0440633	5.46E-07	0.0001528	2.36E-08	-0.02	0.08	-0.51	0.47	2.99				chauffée
TEST	PyTZ1	@09	py	8.03E-09	2.61E-09	1.01E+09	0.0078730	2.22E-07	0.0440613	4.70E-07	0.0001528	2.60E-08	-0.09	0.07	-0.71	0.48	2.94				chauffée
TEST	PyTZ1	@10	py	8.10E-09	2.61E-09	9.64E+08	0.0078733	2.30E-07	0.0440693	4.75E-07	0.0001527	2.28E-08	-0.14	0.08	-1.09	0.46	3.12				chauffée
TEST	PyTZ1	@11	py	8.10E-09	2.60E-09	8.26E+08	0.0078737	3.03E-07	0.0440696	6.35E-07	0.0001527	2.45E-08	-0.09	0.08	-1.15	0.46	3.13				chauffée
TEST	PyTZ1	@12	py	8.13E-09	2.60E-09	9.49E+08	0.0078746	2.67E-07	0.0440708	4.80E-07	0.0001528	3.08E-08	0.01	0.08	-0.54	0.52	3.16				chauffée
TEST	PyTZ1	@13	py	8.04E-09	2.60E-09	1.03E+09	0.0078736	2.25E-07	0.0440567	3.97E-07	0.0001528	2.54E-08	0.05	0.07	-0.51	0.47	2.84				chauffée
TEST	PyTZ1	@14	py	8.05E-09	2.60E-09	1.04E+09	0.0078740	2.13E-07	0.0440628	5.72E-07	0.0001528	2.81E-08	0.03	0.07	-0.22	0.50	2.98				chauffée
TEST	PyTZ1	@15	py	8.09E-09	2.59E-09	1.04E+09	0.0078741	2.32E-07	0.0440744	4.90E-07	0.0001529	2.91E-08	-0.09	0.07	-0.33	0.50	3.24				chauffée
TEST	PyTZ1	@16	py	8.11E-09	2.59E-09	1.03E+09	0.0078674	2.30E-07	0.0440037	4.90E-07	0.0001525	2.10E-08	-0.13	0.08	0.15	0.45	1.64				chauffée
TEST	PyTZ1	@17	py	8.00E-09	2.58E-09	1.04E+09	0.0078659	2.66E-07	0.0439836	3.76E-07	0.0001523	2.38E-08	-0.08	0.08	-0.29	0.46	1.18				chauffée
TEST	PyTZ1	@18	py	7.97E-09	2.57E-09	1.03E+09	0.0078693	2.66E-07	0.0440119	4.99E-07	0.0001526	2.00E-08	0.03	0.08	0.11	0.42	1.82				chauffée
TEST	PyTZ1	@19	py	7.95E-09	2.57E-09	1.03E+09	0.0078754	2.22E-07	0.0440743	4.47E-07	0.0001528	2.67E-08	0.07	0.07	-0.74	0.48	3.24				chauffée
TEST	PyTZ1	@20	py	7.97E-09	2.57E-09	1.03E+09	0.0078742	2.44E-07	0.0440624	5.04E-07	0.0001528	2.42E-08	0.05	0.08	-0.23	0.46	2.97				chauffée
TEST	PyTZ1	@21	py	7.86E-09	2.57E-09	1.02E+09	0.0078735	2.34E-07	0.0440642	3.86E-07	0.0001528	2.31E-08	-0.06	0.08	-0.38	0.46	3.01				chauffée
TEST	PyTZ1	@22	py	7.91E-09	2.57E-09	1.01E+09	0.0078743	2.77E-07	0.0440667	5.09E-07	0.0001529	2.50E-08	0.02	0.09	-0.05	0.47	3.07				chauffée
TEST	PyTZ1	@23	py	7.90E-09	2.57E-09	1.01E+09	0.0078731	2.66E-07	0.0440608	5.13E-07	0.0001528	2.26E-08	-0.07	0.08	-0.52	0.44	2.93				chauffée
TEST	PyTZ1	@24	py	7.79E-09	2.57E-09	1.00E+09	0.0078733	2.68E-07	0.0440601	5.81E-07	0.0001529	3.66E-08	-0.04	0.08	0.08	0.59	2.92				chauffée
TEST	PyTZ1	@25	py	7.86E-09	2.57E-09	9.92E+08	0.0078720	2.09E-07	0.0440544	7.82E-07	0.0001528	2.98E-08	-0.13	0.07	-0.26	0.50	2.79				chauffée
TEST	PyTZ1	@26	py	7.80E-09	2.57E-09	9.97E+08	0.0078735	2.46E-07	0.0440593	4.38E-07	0.0001528	3.07E-08	0.00	0.08	-0.28	0.53	2.90				chauffée
TEST	PyTZ1	@27	py	7.78E-09	2.56E-09	9.87E+08	0.0078738	2.73E-07	0.0440625	5.43E-07	0.0001528	2.38E-08	0.00	0.08	-0.43	0.46	2.97				chauffée
TEST	*PyTZ1*	*@28*	*py*	*7.76E-09*	*2.56E-09*	*9.21E+08*	*0.0078855*	*3.74E-07*	*0.0441252*	*1.54E-06*	*0.0001527*	*2.90E-08*									*DTCAX too high*
TEST	PyTZ1	@29	py	7.75E-09	2.56E-09	9.73E+08	0.0078740	2.96E-07	0.0440591	5.41E-07	0.0001528	3.09E-08	0.06	0.09	-0.45	0.53	2.89				chauffée
TEST	PyTZ1	@30	py	7.87E-09	2.56E-09	1.00E+09	0.0078742	2.25E-07	0.0440662	4.85E-07	0.0001528	2.40E-08	0.01	0.07	-0.31	0.46	3.05				chauffée
TEST	PyTZ1	@31	py	7.76E-09	2.56E-09	9.18E+08	0.0078721	2.52E-07	0.0440627	6.25E-07	0.0001528	2.36E-08	-0.21	0.08	-0.42	0.44	2.98				chauffée
TEST	PyTZ1	@32	py	7.83E-09	2.56E-09	1.01E+09	0.0078735	2.51E-07	0.0440637	4.45E-07	0.0001529	2.71E-08	-0.04	0.08	0.08	0.49	3.00				chauffée
TEST	PyTZ1	@33	py	7.75E-09	2.56E-09	9.94E+08	0.0078744	2.32E-07	0.0440654	5.16E-07	0.0001528	2.76E-08	0.05	0.08	-0.39	0.50	3.04				chauffée
TEST	PyTZ1	@34	py	7.80E-09	2.56E-09	1.02E+09	0.0078747	2.22E-07	0.0440667	4.91E-07	0.0001529	2.45E-08	0.07	0.08	0.15	0.47	3.07				chauffée
TEST	PyTZ1	@35	py	7.76E-09	2.55E-09	9.93E+08	0.0078732	1.84E-07	0.0440655	4.44E-07	0.0001529	2.44E-08	-0.11	0.07	-0.07	0.46	3.04				chauffée
TEST	PyTZ1	@36	py	7.70E-09	2.55E-09	9.92E+08	0.0078734	2.48E-07	0.0440515	7.10E-07	0.0001528	2.56E-08	0.08	0.08	-0.01	0.47	2.72				chauffée

SESSION 2 - OCT 2015 - SERIE E (2015-X-E)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary Intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	±2σ Notes
TEST	PyTZ1	@37	py	7.74E-09	2.55E-09	1.03E+09	0.0078746	2.05E-07	0.0440688	4.18E-07	0.0001530	2.45E-08	0.03	0.07	0.26	0.47	3.11				chauffée
TEST	PyTZ1	@38	py	7.68E-09	2.55E-09	1.02E+09	0.0078709	2.56E-07	0.0440292	4.14E-07	0.0001527	2.80E-08	0.02	0.08	0.33	0.49	2.21				chauffée
TEST	PyTZ1	@39	py	7.69E-09	2.55E-09	9.82E+08	0.0078687	2.42E-07	0.0440120	3.72E-07	0.0001526	2.66E-08	-0.06	0.08	0.21	0.48	1.82				chauffée
TEST	PyTZ1	@40	py	7.67E-09	2.54E-09	1.01E+09	0.0078751	2.58E-07	0.0440767	5.28E-07	0.0001530	2.14E-08	0.01	0.08	0.17	0.44	3.29				chauffée
TEST	PyTZ1	@41	py	7.67E-09	2.54E-09	1.02E+09	0.0078740	2.61E-07	0.0440646	4.81E-07	0.0001529	2.08E-08	0.01	0.08	0.09	0.44	3.02				chauffée
TEST	PyTZ1	@42	py	7.67E-09	2.53E-09	9.99E+08	0.0078733	1.99E-07	0.0440543	4.69E-07	0.0001529	3.09E-08	0.04	0.07	0.41	0.52	2.78				chauffée
TEST	PyTZ1	@43	py	7.65E-09	2.53E-09	1.00E+09	0.0078736	2.27E-07	0.0440625	5.54E-07	0.0001529	2.27E-08	-0.02	0.07	0.06	0.45	2.97				chauffée
TEST	PyTZ1	@44	py	7.66E-09	2.53E-09	9.63E+08	0.0078743	2.70E-07	0.0440697	5.37E-07	0.0001529	2.50E-08	-0.01	0.08	0.11	0.45	3.13				chauffée
TEST	PyTZ1	@45	py	7.67E-09	2.53E-09	1.01E+09	0.0078732	2.18E-07	0.0440661	6.71E-07	0.0001529	2.51E-08	-0.12	0.07	0.24	0.47	3.05				chauffée
TEST	PyTZ1	@46	py	7.68E-09	2.53E-09	1.01E+09	0.0078743	1.96E-07	0.0440631	4.62E-07	0.0001529	2.27E-08	0.06	0.07	0.18	0.45	2.98				chauffée
TEST	PyTZ1	@47	py	7.69E-09	2.53E-09	7.17E+08	0.0078738	2.44E-07	0.0440665	7.56E-07	0.0001528	3.52E-08	-0.04	0.08	-0.39	0.57	3.06				chauffée
TEST	PyTZ1	@48	py	7.72E-09	2.53E-09	9.26E+08	0.0078742	2.34E-07	0.0440726	5.55E-07	0.0001529	2.84E-08	-0.06	0.07	-0.01	0.50	3.20				chauffée
TEST	PyTZ1	@49	py	7.65E-09	2.53E-09	9.92E+08	0.0078738	2.44E-07	0.0440619	5.23E-07	0.0001528	2.63E-08	0.01	0.08	-0.13	0.49	2.96				chauffée
TEST	PyTZ1	@50	py	7.66E-09	2.52E-09	9.57E+08	0.0078737	2.30E-07	0.0440654	5.83E-07	0.0001529	2.56E-08	-0.04	0.08	0.04	0.47	3.04				chauffée
TEST	PyTZ1	@51	py	7.67E-09	2.52E-09	8.61E+08	0.0078748	2.99E-07	0.0440695	5.48E-07	0.0001528	2.94E-08	0.05	0.09	-0.88	0.50	3.13				chauffée
TEST	PyTZ1	@52	py	7.75E-09	2.52E-09	9.08E+08	0.0078767	3.20E-07	0.0440765	8.86E-07	0.0001528	2.71E-08	0.21	0.09	-1.22	0.46	3.29				chauffée
TEST	PyTZ1	@53	py	7.79E-09	2.52E-09	8.80E+08	0.0078730	2.35E-07	0.0440429	5.56E-07	0.0001527	3.15E-08	0.13	0.07	-0.12	0.51	2.52				chauffée
TEST	PyTZ1	@54	py	7.74E-09	2.51E-09	9.85E+08	0.0078735	2.42E-07	0.0440633	5.23E-07	0.0001529	2.13E-08	-0.04	0.08	-0.12	0.43	2.99				chauffée
TEST	PyTZ1	@55	py	7.84E-09	2.51E-09	1.00E+09	0.0078745	2.56E-07	0.0440697	6.58E-07	0.0001529	2.65E-08	0.01	0.08	-0.10	0.49	3.14				chauffée
TEST	PyTZ1	@56	py	7.81E-09	2.51E-09	1.00E+09	0.0078750	2.70E-07	0.0440727	4.41E-07	0.0001529	2.66E-08	0.03	0.08	-0.14	0.49	3.20				chauffée
TEST	PyTZ1	@57	py	7.77E-09	2.51E-09	1.00E+09	0.0078738	2.44E-07	0.0440655	3.99E-07	0.0001529	3.11E-08	-0.03	0.08	0.02	0.53	3.04				chauffée
TEST	PyTZ1	@58	py	7.74E-09	2.51E-09	9.95E+08	0.0078739	2.02E-07	0.0440671	4.50E-07	0.0001529	2.07E-08	-0.04	0.07	-0.24	0.44	3.07				chauffée
TEST	PyTZ1	@59	py	7.77E-09	2.51E-09	9.84E+08	0.0078745	3.06E-07	0.0440656	4.93E-07	0.0001529	2.49E-08	0.05	0.09	-0.02	0.45	3.04				chauffée
TEST	PyTZ1	@60	py	7.70E-09	2.51E-09	9.95E+08	0.0078725	2.12E-07	0.0440567	4.64E-07	0.0001529	2.39E-08	-0.10	0.07	0.47	0.46	2.84				chauffée
TEST	PyTZ1	@61	py	7.78E-09	2.50E-09	9.98E+08	0.0078720	2.19E-07	0.0440584	4.77E-07	0.0001529	2.48E-08	-0.18	0.07	0.17	0.46	2.88				chauffée
TEST	PyTZ1	@62	py	7.76E-09	2.50E-09	1.01E+09	0.0078752	2.02E-07	0.0440748	5.96E-07	0.0001530	2.39E-08	0.03	0.07	0.39	0.46	3.25				chauffée
TEST	PyTZ1	@63	py	7.71E-09	2.50E-09	9.98E+08	0.0078715	2.97E-07	0.0440347	4.77E-07	0.0001528	2.60E-08	0.04	0.09	0.62	0.48	2.34				chauffée
TEST	PyTZ1	@64	py	7.61E-09	2.50E-09	1.01E+09	0.0078670	2.35E-07	0.0439811	4.34E-07	0.0001524	2.39E-08	0.08	0.08	0.60	0.46	1.12				chauffée
TEST	PyTZ1	@65	py	7.66E-09	2.50E-09	1.02E+09	0.0078679	2.12E-07	0.0439970	5.12E-07	0.0001525	2.62E-08	0.02	0.07	0.28	0.45	1.48				chauffée
TEST	PyTZ1	@66	py	7.66E-09	2.50E-09	1.00E+09	0.0078735	2.59E-07	0.0440613	4.78E-07	0.0001529	2.21E-08	-0.03	0.08	0.34	0.44	2.94				chauffée
TEST	PyTZ1	@67	py	7.67E-09	2.49E-09	9.92E+08	0.0078747	2.13E-07	0.0440690	4.76E-07	0.0001529	2.41E-08	0.04	0.07	0.08	0.46	3.12				chauffée
TEST	PyTZ1	@68	py	7.60E-09	2.49E-09	9.95E+08	0.0078727	2.27E-07	0.0440530	5.79E-07	0.0001528	2.81E-08	-0.03	0.07	-0.35	0.51	2.75				chauffée
TEST	PyTZ1	@69	py	7.52E-09	2.48E-09	9.93E+08	0.0078740	2.13E-07	0.0440623	5.19E-07	0.0001529	2.52E-08	0.03	0.07	0.20	0.48	2.97				chauffée
TEST	PyTZ1	@70	py	7.57E-09	2.48E-09	9.57E+08	0.0078745	2.29E-07	0.0440668	5.06E-07	0.0001529	2.49E-08	0.04	0.07	0.28	0.46	3.07				chauffée
TEST	PyTZ1	@71	py	7.60E-09	2.47E-09	9.87E+08	0.0078734	2.34E-07	0.0440642	5.25E-07	0.0001529	2.52E-08	-0.07	0.08	-0.12	0.47	3.01				chauffée
TEST	PyTZ1	@72	py	7.54E-09	2.47E-09	9.88E+08	0.0078747	1.92E-07	0.0440655	5.12E-07	0.0001529	2.81E-08	0.09	0.07	0.30	0.50	3.04				chauffée
TEST	PyTZ1	@73	py	7.60E-09	2.47E-09	9.80E+08	0.0078743	2.13E-07	0.0440687	5.61E-07	0.0001529	2.70E-08	-0.01	0.07	0.04	0.52	3.11				chauffée
TEST	PyTZ1	@74	py	7.59E-09	2.47E-09	9.77E+08	0.0078765	2.81E-07	0.0440800	7.12E-07	0.0001529	2.40E-08	0.14	0.08	-0.55	0.47	3.37				chauffée
TEST	PyTZ1	@75	py	7.57E-09	2.47E-09	9.65E+08	0.0078791	2.62E-07	0.0440882	8.91E-07	0.0001530	2.04E-08	0.38	0.08	-0.57	0.42	3.55				chauffée
TEST	*PyTZ1*	*@76*	*py*	*7.59E-09*	*2.47E-09*	*8.91E+08*	*0.0078865*	*3.94E-07*	*0.0441323*	*1.95E-06*	*0.0001530*	*3.35E-08*									*DTCAX too high*
TEST	PyTZ1	@77	py	7.67E-09	2.46E-09	9.41E+08	0.0078781	2.22E-07	0.0440797	9.08E-07	0.0001530	2.14E-08	0.35	0.07	-0.16	0.44	3.36				chauffée
TEST	PyTZ1	@78	py	7.64E-09	2.46E-09	9.69E+08	0.0078732	2.49E-07	0.0440607	6.20E-07	0.0001529	2.60E-08	-0.05	0.08	0.52	0.47	2.93				chauffée
TEST	PyTZ1	@79	py	7.67E-09	2.46E-09	9.64E+08	0.0078732	2.59E-07	0.0440591	5.45E-07	0.0001531	2.08E-08	-0.04	0.08	1.32	0.43	2.89				chauffée
TEST	PyTZ1	@80	py	7.68E-09	2.46E-09	9.97E+08	0.0078728	2.03E-07	0.0440537	4.31E-07	0.0001530	3.20E-08	-0.02	0.07	1.49	0.53	2.77				chauffée
TEST	PyTZ1	@81	py	7.73E-09	2.46E-09	9.92E+08	0.0078750	2.86E-07	0.0440710	5.68E-07	0.0001530	2.87E-08	0.06	0.08	0.19	0.50	3.16				chauffée
TEST	PyTZ1	@82	py	7.71E-09	2.46E-09	9.62E+08	0.0078719	2.79E-07	0.0440497	5.65E-07	0.0001530	2.92E-08	-0.09	0.09	1.44	0.51	2.68	(average)			chauffée
TEST	PyTZ1	@83	py	7.69E-09	2.46E-09	8.78E+08	0.0078721	2.32E-07	0.0440430	7.09E-07	0.0001528	3.05E-08	0.01	0.08	0.62	0.52	2.53	2.87	0.94		chauffée
												(average)	0.00	0.08	-0.14	0.48					
												(± 2σ)	0.19		0.58						

SESSION 2 - OCT 2015 - SERIE E (2015-X-E)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary Intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	$\Delta'33S$	± 2σ	$\Delta'36S$	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	$\delta'^{34}S_{corr}$	±2σ	Notes
TEST	PyTZ2	@01	py	7.67E-09	2.46E-09	9.73E+08	0.0078739	2.01E-07	0.0440587	6.33E-07	0.0001529	2.05E-08	0.06	0.07	0.27	0.42	0.44					chauffée
TEST	PyTZ2	@03	py	7.67E-09	2.45E-09	9.83E+08	0.0078739	2.29E-07	0.0440609	4.36E-07	0.0001529	3.31E-08	0.03	0.07	0.56	0.52	0.49					chauffée
TEST	PyTZ2	@04	py	7.58E-09	2.45E-09	9.79E+08	0.0078745	2.87E-07	0.0440620	4.84E-07	0.0001530	3.23E-08	0.09	0.09	0.73	0.54	0.52					chauffée
TEST	PyTZ2	@05	py	7.58E-09	2.45E-09	9.78E+08	0.0078744	2.23E-07	0.0440568	5.31E-07	0.0001529	2.91E-08	0.15	0.07	0.24	0.51	0.40					chauffée
TEST	PyTZ2	@06	py	7.59E-09	2.45E-09	9.68E+08	0.0078743	2.59E-07	0.0440506	5.33E-07	0.0001530	2.47E-08	0.21	0.08	1.04	0.50	0.26					chauffée
TEST	PyTZ2	@07	py	7.61E-09	2.45E-09	9.65E+08	0.0078729	2.84E-07	0.0440521	5.56E-07	0.0001529	2.40E-08	0.01	0.09	0.39	0.46	0.29					chauffée
TEST	PyTZ2	@08	py	7.57E-09	2.45E-09	9.71E+08	0.0078723	2.42E-07	0.0440385	5.56E-07	0.0001528	2.95E-08	0.09	0.08	0.76	0.48	-0.01					chauffée
TEST	PyTZ2	@09	py	7.62E-09	2.45E-09	9.70E+08	0.0078713	1.92E-07	0.0440329	4.87E-07	0.0001528	2.36E-08	0.02	0.07	0.79	0.46	-0.14					chauffée
TEST	PyTZ2	@10	py	7.58E-09	2.45E-09	9.57E+08	0.0078714	1.73E-07	0.0440323	4.58E-07	0.0001528	3.13E-08	0.05	0.07	0.69	0.52	-0.16					chauffée
TEST	PyTZ2	@11	py	7.43E-09	2.45E-09	9.62E+08	0.0078720	2.72E-07	0.0440314	5.45E-07	0.0001527	3.65E-08	0.14	0.08	0.33	0.59	-0.18					chauffée
TEST	PyTZ2	@12	py	7.44E-09	2.45E-09	9.70E+08	0.0078712	2.28E-07	0.0440236	6.38E-07	0.0001527	2.46E-08	0.13	0.07	0.46	0.47	-0.35					chauffée
TEST	PyTZ2	@13	py	7.47E-09	2.45E-09	9.67E+08	0.0078718	2.78E-07	0.0440233	4.63E-07	0.0001527	2.95E-08	0.21	0.08	0.51	0.52	-0.36					chauffée
TEST	PyTZ2	@14	py	7.41E-09	2.45E-09	9.67E+08	0.0078713	2.16E-07	0.0440229	5.68E-07	0.0001527	2.67E-08	0.14	0.07	0.80	0.48	-0.37	(average)				chauffée
TEST	PyTZ2	@15	py	7.38E-09	2.45E-09	9.61E+08	0.0078712	2.82E-07	0.0440271	5.10E-07	0.0001527	1.85E-08	0.08	0.08	0.53	0.41	-0.27	0.04	0.69			chauffée
												(average)	0.10	0.08	0.58	0.49						
												(± 2σ)	0.06		0.23							
TEST	*Emeraude*	*@01*	*py*	*7.37E-09*	*2.45E-09*	*9.79E+08*	*0.0079752*	*2.30E-07*	*0.0451808*	*5.05E-07*	*0.0001604*	*2.52E-08*	*-0.03*	*0.07*	*0.67*	*0.45*	*-8.50*					*edge*
TEST	Emeraude	@02	py	7.30E-09	2.45E-09	9.81E+08	0.0080628	2.12E-07	0.0461511	5.52E-07	0.0001671	2.49E-08	0.03	0.07	1.35	0.45	12.75					chauffée
TEST	Emeraude	@03	py	7.35E-09	2.45E-09	9.82E+08	0.0080594	2.66E-07	0.0461023	4.86E-07	0.0001668	2.58E-08	0.15	0.08	1.72	0.43	11.69					chauffée
TEST	Emeraude	@04	py	7.28E-09	2.45E-09	9.77E+08	0.0080618	2.12E-07	0.0461317	5.00E-07	0.0001670	2.86E-08	0.11	0.07	1.33	0.48	12.33					chauffée
TEST	Emeraude	@05	py	7.29E-09	2.45E-09	9.76E+08	0.0080659	2.53E-07	0.0461695	6.42E-07	0.0001672	2.82E-08	0.21	0.08	1.34	0.47	13.15					chauffée
TEST	Emeraude	@06	py	7.35E-09	2.44E-09	9.74E+08	0.0080649	2.53E-07	0.0461713	5.43E-07	0.0001672	3.05E-08	0.07	0.08	1.05	0.50	13.19					chauffée
TEST	Emeraude	@07	py	7.26E-09	2.44E-09	9.72E+08	0.0080657	2.83E-07	0.0461663	3.71E-07	0.0001671	2.59E-08	0.21	0.09	1.06	0.46	13.08					chauffée
TEST	Emeraude	@08	py	7.29E-09	2.44E-09	9.67E+08	0.0080644	2.23E-07	0.0461697	5.29E-07	0.0001672	2.70E-08	0.02	0.07	1.24	0.47	13.15					chauffée
TEST	Emeraude	@09	py	7.24E-09	2.44E-09	9.67E+08	0.0080653	2.39E-07	0.0461667	4.96E-07	0.0001671	2.94E-08	0.16	0.07	0.77	0.51	13.09					chauffée
TEST	Emeraude	@10	py	7.28E-09	2.44E-09	9.69E+08	0.0080626	2.13E-07	0.0461386	6.55E-07	0.0001669	2.53E-08	0.14	0.07	0.78	0.44	12.48					chauffée
TEST	Emeraude	@11	py	7.29E-09	2.44E-09	9.68E+08	0.0080581	3.00E-07	0.0460836	3.48E-07	0.0001666	2.62E-08	0.19	0.09	1.01	0.46	11.29					chauffée
TEST	Emeraude	@12	py	7.29E-09	2.44E-09	9.64E+08	0.0080598	2.48E-07	0.0461118	6.43E-07	0.0001667	2.53E-08	0.09	0.08	0.71	0.46	11.90					chauffée
TEST	Emeraude	@13	py	7.29E-09	2.44E-09	9.60E+08	0.0080574	2.46E-07	0.0460808	5.53E-07	0.0001665	2.77E-08	0.13	0.08	0.81	0.48	11.23					chauffée
TEST	Emeraude	@14	py	7.29E-09	2.44E-09	9.52E+08	0.0080596	2.90E-07	0.0460977	4.64E-07	0.0001666	2.34E-08	0.22	0.09	0.72	0.46	11.59	(average)				chauffée
TEST	*Emeraude*	*@15*	*py*	*7.57E-09*	*2.43E-09*	*9.41E+08*	*0.0080912*	*5.45E-07*	*0.0463117*	*2.91E-06*	*0.0001677*	*3.36E-08*	*1.76*	*0.09*	*-1.53*	*0.53*	*16.23*	*12.38*	*1.51*			*edge*
												(average)	0.13	0.08	1.07	0.47						
												(± 2σ)	0.07		0.31							
Standard (Y)	NiS	@125	NiS	8.31E-09	2.45E-09	6.03E+08	0.0079671	8.07E-07	0.0451019	8.29E-06	0.0001598	5.73E-08	-0.14	0.09	0.24	0.50	2.48	(average)				
Standard (Y)	NiS	@126	NiS	7.87E-09	2.45E-09	5.87E+08	0.0079709	6.92E-07	0.0451412	6.44E-06	0.0001600	5.84E-08	-0.12	0.08	0.08	0.58	3.35	2.91	1.23			
Standard (Y)	Emeraude	@127	py	7.69E-09	2.45E-09	1.06E+09	0.0080589	2.38E-07	0.0461109	4.83E-07	0.0001665	2.64E-08	-0.01	0.07	-0.54	0.46	11.21	(average)				
Standard (Y)	Emeraude	@128	py	7.48E-09	2.45E-09	1.06E+09	0.0080596	2.12E-07	0.0461071	4.95E-07	0.0001664	2.83E-08	0.12	0.07	-0.87	0.46	11.13	11.15	0.08			
Standard (Y)	PyTZ	@129	py	7.69E-09	2.45E-09	1.03E+09	0.0078673	2.14E-07	0.0439919	6.12E-07	0.0001525	2.43E-08	-0.01	0.08	0.54	0.47	1.37	(average)				
Standard (Y)	PyTZ	@130	py	7.38E-09	2.45E-09	1.03E+09	0.0078682	2.62E-07	0.0439966	5.73E-07	0.0001526	2.63E-08	0.06	0.08	1.15	0.49	1.48	1.54	0.30			
Standard (Y)	Maine	@131	py	7.81E-09	2.45E-09	8.40E+08	0.0078123	2.05E-07	0.0433967	5.11E-07	0.0001485	3.02E-08	-0.05	0.07	-0.54	0.52	2.48	(average)				
Standard (Y)	Maine	@132	py	7.33E-09	2.45E-09	9.10E+08	0.0078098	3.35E-07	0.0433722	5.34E-07	0.0001484	2.44E-08	-0.08	0.10	-0.12	0.47	1.92	2.33	0.92			

SESSION 2 - OCT 2015 - SERIE F (2015-X-F)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary Intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	±2σ	Notes
Standard (Y)	Maine	@133	py	7.64E-09	2.93E-09	1.10E+09	0.0078099	2.72E-07	0.0433647	6.40E-07	0.0001481	1.92E-08	-0.23	0.23	0.45	0.59	1.75					DTCA
Standard (Y)	Montroc	@134	cp	7.56E-09	2.92E-09	1.02E+09	0.0079196	4.73E-07	0.0444721	1.94E-06	0.0001552	2.61E-08	0.73	0.23	-0.77	0.65	4.18	cp				
Standard (Y)	Montroc	@135	cp	7.58E-09	2.92E-09	1.07E+09	0.0079034	2.55E-07	0.0443811	1.19E-06	0.0001545	2.36E-08	-0.26	0.22	-1.55	0.59	2.14	3.16	2.90			
Standard (Y)	NiS	@136	NiS	7.36E-09	2.91E-09	6.82E+08	0.0079555	1.04E-06	0.0449499	1.13E-05	0.0001585	7.33E-08	-0.25	0.22	0.36	0.61	-0.90					
Standard (Y)	NiS	@137	NiS	7.39E-09	2.91E-09	7.06E+08	0.0079704	7.56E-07	0.0451273	8.20E-06	0.0001597	5.87E-08	-0.40	0.23	0.62	0.68	3.04					
Standard (Y)	Emeraude	@138	py	7.10E-09	2.91E-09	1.24E+09	0.0080594	2.05E-07	0.0461057	3.52E-07	0.0001664	2.37E-08	-0.35	0.22	1.08	0.60	11.10	11.10	0.09			
Standard (Y)	Po_OU	@139	po	7.13E-09	2.91E-09	9.36E+08	0.0078881	2.48E-07	0.0442123	4.91E-07	0.0001537	2.16E-08	-0.23	0.23	0.74	0.59	-	-	-			
Standard (Y)	Pn_MN	@140	pn	7.13E-09	2.91E-09	6.52E+08	0.0078904	3.07E-07	0.0442552	2.34E-06	0.0001538	3.73E-08	-0.44	0.23	-0.45	0.58	-0.94	pn -0.94	0.53			
UV13-583	s01	@01	pn	3.61E-08	2.91E-09	6.39E+08	0.0078721	4.82E-07	0.0440557	4.77E-06	0.0001528	4.17E-08	-0.44	0.23	1.64	0.68		-0.94	0.53	-1.49	0.54	chamber pressure too high due to sample degassing
UV13-583	s01	@02	cp	3.68E-08	2.91E-09	9.95E+08	0.0078814	7.92E-07	0.0441574	8.05E-06	0.0001534	5.90E-08	-0.44	0.23	0.99	0.62		3.16	2.90	-3.28	2.90	idem
UV13-583	s02	@01	djr	3.86E-08	2.90E-09	1.48E+09	0.0078597	3.43E-07	0.0439173	3.49E-06	0.0001517	3.24E-08	-0.39	0.22	0.58	0.58		1.04	0.54	-6.61	0.54	idem
UV11-67	s02	@01	po	6.34E-08	2.90E-09	7.85E+08	0.0078715	3.03E-07	0.0440405	1.17E-06	0.0001526	2.27E-08	-0.34	0.23	0.69	0.60		0.70	0.27	-3.46	0.28	idem
UV11-67	s02	@02	po-cp	6.28E-08	2.90E-09	8.12E+08	0.0078770	2.86E-07	0.0440757	1.32E-06	0.0001528	3.43E-08	-0.05	0.23	0.76	0.70		-	-	-	-	idem
UV11-67	s02	@03	cp-po	6.27E-08	2.90E-09	8.23E+08	0.0078792	3.01E-07	0.0441005	3.02E-06	0.0001529	3.77E-08	-0.07	0.22	0.42	0.66		-	-	-	-	idem
UV11-67	s02	@04	cp-po	6.29E-08	2.89E-09	9.22E+08	0.0078849	2.42E-07	0.0441709	2.12E-06	0.0001534	3.60E-08	-0.16	0.23	0.33	0.66		-	-	-	-	idem
UV11-67	s03	@01	po	6.24E-08	2.88E-09	7.73E+08	0.0078746	2.59E-07	0.0440717	9.56E-07	0.0001527	3.04E-08	-0.31	0.23	0.51	0.66		0.70	0.27	-2.76	0.28	idem
UV11-67	s03	@02	po	6.17E-08	2.89E-09	7.81E+08	0.0078752	3.05E-07	0.0440744	1.23E-06	0.0001527	2.05E-08	-0.26	0.23	0.20	0.58		0.70	0.27	-2.69	0.28	idem
UV11-67	s04	@01	py	6.18E-08	2.88E-09	9.78E+08	0.0078975	2.62E-07	0.0442894	1.03E-06	0.0001543	3.34E-08	0.06	0.23	1.24	0.69		2.63	1.55	0.24	1.55	réglages rapides
Standard (E)	Siberie	@141	djr	1.59E-08	2.88E-09	1.27E+09	0.0078896	2.94E-07	0.0441914	1.02E-06	0.0001534	2.36E-08	0.19	0.23	-0.17	0.61	1.35					
Standard (E)	Siberie	@142	djr	1.51E-08	2.88E-09	1.24E+09	0.0078893	2.38E-07	0.0441798	1.01E-06	0.0001533	2.93E-08	0.29	0.22	-0.13	0.65	1.09					
Standard (E)	Siberie	@143	djr	1.44E-08	2.87E-09	1.20E+09	0.0078872	2.65E-07	0.0441628	9.24E-07	0.0001532	2.11E-08	0.22	0.23	-0.40	0.60	0.70	djr				
Standard (E)	Siberie	@144	djr	1.40E-08	2.87E-09	1.19E+09	0.0078886	2.79E-07	0.0441759	9.20E-07	0.0001533	2.92E-08	0.25	0.23	0.00	0.65	1.00	1.04	0.54			
Standard (Y)	MIF-Po	@145	po	1.34E-08	2.86E-09	8.76E+08	0.0079302	5.60E-07	0.0444605	2.47E-06	0.0001549	3.25E-08	2.20	0.24	-2.04	0.65	0.89					
Standard (Y)	MIF-Po	@146	po	1.30E-08	2.86E-09	8.74E+08	0.0079282	3.26E-07	0.0444474	1.31E-06	0.0001549	2.67E-08	2.11	0.23	-1.25	0.63	0.60					
Standard (Y)	MIF-Po	@147	po	1.27E-08	2.86E-09	8.73E+08	0.0079300	2.92E-07	0.0444507	9.59E-07	0.0001549	2.82E-08	2.29	0.23	-1.73	0.64	0.67	po				
Standard (Y)	MIF-Po	@148	po	1.24E-08	2.86E-09	8.71E+08	0.0079303	3.63E-07	0.0444483	1.24E-06	0.0001548	3.12E-08	2.35	0.23	-1.85	0.68	0.62	0.70	0.27			
Standard (Y)	NiS	@150	NiS	1.22E-08	2.86E-09	6.57E+08	0.0079821	5.57E-07	0.0451829	6.26E-06	0.0001601	5.26E-08	0.42	0.22	0.52	0.52						
Standard (Y)	NiS	@151	NiS	1.19E-08	2.86E-09	6.06E+08	0.0079762	6.29E-07	0.0451033	7.95E-06	0.0001595	6.53E-08	0.60	0.22	-0.07	0.52						
Standard (Y)	Maine	@152	py	1.17E-08	2.86E-09	1.10E+09	0.0078142	2.13E-07	0.0434166	6.66E-07	0.0001486	2.10E-08	-0.29	0.22	1.22	0.58	2.94	py				
Standard (Y)	Maine	@153	py	1.15E-08	2.85E-09	1.13E+09	0.0078168	2.25E-07	0.0434279	6.92E-07	0.0001485	2.38E-08	-0.09	0.22	0.30	0.60	3.20	2.63	1.55			
UV11-130	s01	@01	po	1.03E-07	2.84E-09	7.59E+08	0.0078666	3.20E-07	0.0439944	1.60E-06	0.0001522	3.63E-08	-0.42	0.23	0.24	0.66		0.70	0.27	-4.51	0.28	chamber pressure too high due to sample degassing
UV11-130	s01	@02	po	9.65E-08	2.84E-09	7.78E+08	0.0078693	3.22E-07	0.0440063	1.17E-06	0.0001523	3.27E-08	-0.21	0.23	0.24	0.67		0.70	0.27	-4.24	0.28	idem
UV11-130	s01	@03	pn	9.57E-08	2.84E-09	6.98E+08	0.0078701	4.82E-07	0.0440292	3.45E-06	0.0001525	3.55E-08	-0.39	0.23	1.04	0.64		0.70	0.27	-3.72	0.30	idem
UV11-130	s01	@04	po	9.43E-08	2.85E-09	7.80E+08	0.0078687	2.31E-07	0.0440024	5.99E-07	0.0001523	2.69E-08	-0.24	0.23	0.31	0.64		0.70	0.27	-4.33	0.28	idem
UV11-130	s04	@01	po	8.95E-08	2.85E-09	7.78E+08	0.0078681	3.48E-07	0.0440007	1.06E-06	0.0001523	2.49E-08	-0.31	0.23	0.42	0.60		0.70	0.27	-4.37	0.28	idem
UV11-130	s04	@02	pn-cp	8.81E-08	2.85E-09	7.26E+08	0.0078702	2.76E-07	0.0440312	1.55E-06	0.0001525	3.27E-08	-0.39	0.23	0.37	0.67		-	-	-	-	idem
UV11-130	s04	@03	po-pn	8.68E-08	2.85E-09	7.63E+08	0.0078663	3.60E-07	0.0439901	1.98E-06	0.0001522	3.58E-08	-0.42	0.23	0.55	0.70		-	-	-	-	idem
UV11-130	s04	@04	pn	8.60E-08	2.85E-09	7.47E+08	0.0078654	4.66E-07	0.0439765	3.50E-06	0.0001521	3.69E-08	-0.36	0.23	0.28	0.68		-0.94	0.53	-3.29	0.54	idem
UV11-130	s03	@01	pn	8.56E-08	2.84E-09	6.87E+08	0.0078668	4.29E-07	0.0439933	4.02E-06	0.0001522	3.66E-08	-0.39	0.23	0.55	0.67		-0.94	0.53	-2.91	0.54	idem
UV11-130	s03	@02	cp-pn	8.34E-08	2.84E-09	8.40E+08	0.0078764	2.94E-07	0.0441030	9.97E-07	0.0001528	2.86E-08	-0.45	0.23	-0.22	0.64		-	-	-	-	idem
UV11-130	s03	@03	cp-pn	8.30E-08	2.83E-09	8.79E+08	0.0078778	3.18E-07	0.0441150	3.13E-06	0.0001530	3.40E-08	-0.40	0.22	0.07	0.63		-	-	-	-	idem
UV11-130	s03	@04	pn-cp	8.29E-08	2.83E-09	7.18E+08	0.0078666	5.49E-07	0.0439954	5.48E-06	0.0001522	3.98E-08	-0.43	0.23	-0.07	0.68		-	-	-	-	idem
Standard (Y)	NiS	@200	NiS	1.62E-08	2.66E-09	6.59E+08	0.0079373	9.68E-07	0.0447708	9.30E-06	0.0001572	7.35E-08	-0.48	0.23	-0.57	0.63	-4.89					
Standard (Y)	NiS	@201	NiS	1.54E-08	2.65E-09	6.30E+08	0.0079690	6.73E-07	0.0451050	6.94E-06	0.0001594	5.99E-08	-0.32	0.23	-0.43	0.62	2.54					
Standard (Y)	NiS	@202	NiS	1.52E-08	2.64E-09	6.08E+08	0.0079638	9.58E-07	0.0450637	1.00E-05	0.0001592	8.17E-08	-0.51	0.22	-0.34	0.60	1.63	(average)				
Standard (Y)	NiS	@203	NiS	1.46E-08	2.63E-09	5.74E+08	0.0079580	9.30E-07	0.0449891	9.74E-06	0.0001587	7.49E-08	-0.38	0.24	0.15	0.72	-0.03	0.23	5.85			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE A (2016-II-A)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
Standard (Y)	PyTZ	@12	py	4.95E-09	2.64E-09	1.17E+09	0.0078668	2.49E-07	0.0439973	5.18E-07	0.0001522	2.17E-08	0.01	0.07	0.02	0.33	1.49					
Standard (Y)	PyTZ	@13	py	5.01E-09	2.63E-09	1.18E+09	0.0078671	2.46E-07	0.0440003	4.06E-07	0.0001522	2.13E-08	0.02	0.07	-0.14	0.31	1.56					
Standard (Y)	PyTZ	@14	py	5.14E-09	2.63E-09	1.17E+09	0.0078677	1.88E-07	0.0439931	4.90E-07	0.0001522	2.62E-08	0.18	0.06	-0.03	0.38	1.39					
Standard (Y)	PyTZ	@15	py	5.10E-09	2.62E-09	1.05E+09	0.0078661	2.34E-07	0.0439902	5.10E-07	0.0001521	2.26E-08	0.01	0.07	-0.21	0.29	1.33					
Standard (Y)	PyTZ	@16	py	5.06E-09	2.61E-09	1.14E+09	0.0078662	2.64E-07	0.0439923	4.46E-07	0.0001521	3.02E-08	-0.01	0.08	-0.14	0.43	1.38					
Standard (Y)	Maine	@17	py	4.99E-09	2.61E-09	1.19E+09	0.0078134	2.49E-07	0.0434202	3.84E-07	0.0001484	2.28E-08	-0.04	0.07	0.39	0.35	3.03					
Standard (Y)	Maine	@18	py	5.04E-09	2.61E-09	1.19E+09	0.0078143	2.52E-07	0.0434220	5.73E-07	0.0001484	2.19E-08	0.05	0.08	0.07	0.33	3.07					
Standard (Y)	Maine	@19	py	4.99E-09	2.61E-09	1.20E+09	0.0078143	2.23E-07	0.0434286	6.87E-07	0.0001485	1.85E-08	-0.03	0.07	0.15	0.29	3.22					
Standard (Y)	Maine	@20	py	4.94E-09	2.60E-09	1.20E+09	0.0078126	1.81E-07	0.0434128	4.79E-07	0.0001484	2.30E-08	-0.07	0.06	0.18	0.35	2.86					
Standard (Y)	Maine	@21	py	4.96E-09	2.60E-09	1.19E+09	0.0078134	2.27E-07	0.0434088	5.73E-07	0.0001483	2.46E-08	0.09	0.07	0.02	0.37	2.76					
Standard (Y)	Spain	@23	py	4.89E-09	2.60E-09	1.13E+09	0.0078909	1.83E-07	0.0442570	5.71E-07	0.0001539	2.65E-08	0.07	0.06	-0.01	0.35	3.42					
Standard (Y)	Spain	@24	py	4.88E-09	2.59E-09	1.22E+09	0.0078869	2.24E-07	0.0442242	5.32E-07	0.0001537	2.18E-08	-0.06	0.07	-0.23	0.33	2.67					
Standard (Y)	Spain	@25	py	4.94E-09	2.59E-09	1.21E+09	0.0078836	2.56E-07	0.0441816	5.12E-07	0.0001534	2.28E-08	0.02	0.07	-0.03	0.34	1.71					
Standard (Y)	Spain	@26	py	4.84E-09	2.59E-09	1.20E+09	0.0078796	2.51E-07	0.0441393	4.13E-07	0.0001531	2.69E-08	0.00	0.07	-0.27	0.38	0.75	(average)				
Standard (Y)	Spain	@27	py	4.84E-09	2.59E-09	1.20E+09	0.0078777	2.20E-07	0.0441302	4.93E-07	0.0001531	2.06E-08	-0.14	0.07	0.06	0.30	0.55	1.82	2.46			
Standard (Y)	NiS	@28	NiS	4.83E-09	2.59E-09	6.22E+08	0.0079652	6.72E-07	0.0450801	5.19E-06	0.0001595	4.53E-08	0.02	0.10	0.54	0.48	1.99					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	@29	NiS	4.84E-09	2.58E-09	6.49E+08	0.0079718	3.33E-07	0.0451614	3.88E-06	0.0001600	3.24E-08	-0.06	0.09	0.21	0.28	3.79					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	@30	NiS	4.79E-09	2.58E-09	6.32E+08	0.0079698	3.90E-07	0.0451426	2.41E-06	0.0001599	3.46E-08	-0.11	0.09	0.08	0.48	3.38					
Standard (Y)	NiS	@31	NiS	4.74E-09	2.58E-09	6.50E+08	0.0079668	4.36E-07	0.0450968	4.44E-06	0.0001597	4.87E-08	0.04	0.11	0.75	0.46	2.36					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	@32	NiS	4.80E-09	2.58E-09	6.82E+08	0.0079761	3.92E-07	0.0451937	2.69E-06	0.0001603	3.89E-08	0.10	0.08	0.60	0.45	4.51					
Standard (Y)	MIF-Po	@33	po	4.71E-09	2.58E-09	8.56E+08	0.0079148	3.33E-07	0.0443639	6.75E-07	0.0001544	2.37E-08	1.86	0.09	-1.62	0.36	-1.28					
Standard (Y)	MIF-Po	@34	po	4.71E-09	2.58E-09	8.50E+08	0.0079138	3.75E-07	0.0443629	5.25E-07	0.0001544	2.49E-08	1.75	0.10	-1.70	0.34	-1.31					
Standard (Y)	MIF-Po	@35	po	4.74E-09	2.57E-09	8.41E+08	0.0079133	2.58E-07	0.0443492	7.03E-07	0.0001543	1.81E-08	1.84	0.08	-1.75	0.28	-1.61					
Standard (Y)	MIF-Po	@36	po	4.72E-09	2.57E-09	8.37E+08	0.0079142	2.98E-07	0.0443552	4.54E-07	0.0001543	3.00E-08	1.89	0.08	-1.71	0.42	-1.48					
Standard (Y)	MIF-Po	@37	po	4.68E-09	2.57E-09	8.32E+08	0.0079136	3.08E-07	0.0443544	8.34E-07	0.0001543	2.97E-08	1.82	0.08	-1.85	0.39	-1.50					
Standard (Y)	PyTZ3	@38	py	4.70E-09	2.57E-09	1.08E+09	0.0079038	2.52E-07	0.0444079	5.13E-07	0.0001549	2.12E-08	-0.04	0.07	-0.08	0.32	5.26					LT1 def X <-200
Standard (Y)	PyTZ3	@39	py	4.65E-09	2.56E-09	1.06E+09	0.0079047	2.74E-07	0.0444116	9.87E-07	0.0001549	2.56E-08	0.04	0.08	-0.22	0.39	5.34					LT1 def X <-200
Standard (Y)	PyTZ3	@40	py	4.63E-09	2.56E-09	1.04E+09	0.0079059	2.48E-07	0.0444271	5.06E-07	0.0001549	2.21E-08	0.01	0.07	-0.75	0.33	5.69					LT1 def X <-200
Standard (Y)	PyTZ3	@41	py	4.68E-09	2.56E-09	1.03E+09	0.0079046	2.14E-07	0.0444102	5.19E-07	0.0001550	2.86E-08	0.04	0.07	0.12	0.40	5.31	(average)				LT1 def X <-200
Standard (Y)	PyTZ3	@42	py	4.58E-09	2.56E-09	1.03E+09	0.0079042	3.23E-07	0.0444128	5.65E-07	0.0001550	2.50E-08	-0.04	0.09	0.18	0.36	5.37	5.39	0.34			LT1 def X <-200
Standard (Y)	PoOU	@43	po	4.58E-09	2.56E-09	8.51E+08	0.0078856	3.49E-07	0.0442066	5.97E-07	0.0001537	2.44E-08	-0.02	0.09	0.56	0.33	-					LT1 def X <-100
Standard (Y)	PoOU	@44	po	4.57E-09	2.55E-09	8.44E+08	0.0078858	2.31E-07	0.0442058	5.01E-07	0.0001537	3.34E-08	0.01	0.07	0.77	0.45	-					LT1 def X <-100
Standard (Y)	PoOU	@45	po	4.56E-09	2.55E-09	8.39E+08	0.0078864	3.11E-07	0.0442064	4.87E-07	0.0001537	2.67E-08	0.08	0.08	0.76	0.38	-					LT1 def X <-100
Standard (Y)	PoOU	@46	po	4.49E-09	2.55E-09	8.38E+08	0.0078855	3.49E-07	0.0442058	6.24E-07	0.0001536	3.00E-08	-0.03	0.10	0.11	0.41	-					LT1 def X <-100
Standard (Y)	PoOU	@47	po	4.50E-09	2.55E-09	8.40E+08	0.0078862	3.34E-07	0.0442039	6.82E-07	0.0001537	2.96E-08	0.08	0.09	0.63	0.42	-					LT1 def X <-100
Standard (Y)	Emeraude	@48	py	4.51E-09	2.55E-09	1.09E+09	0.0080529	2.62E-07	0.0460495	5.09E-07	0.0001659	2.22E-08	0.10	0.07	-1.34	0.34	9.88					LT1 def X <-100
Standard (Y)	Emeraude	@49	py	4.46E-09	2.54E-09	1.08E+09	0.0080534	2.05E-07	0.0460645	4.64E-07	0.0001660	2.23E-08	-0.01	0.07	-1.21	0.29	10.20					LT1 def X <-100
Standard (Y)	Emeraude	@50	py	4.41E-09	2.54E-09	1.08E+09	0.0080524	2.74E-07	0.0460565	5.30E-07	0.0001660	2.78E-08	-0.04	0.08	-0.95	0.36	10.03					LT1 def X <-100
Standard (Y)	Emeraude	@51	py	4.47E-09	2.55E-09	1.08E+09	0.0080540	3.04E-07	0.0460580	5.08E-07	0.0001659	2.75E-08	0.14	0.08	-1.64	0.38	10.06	(average)				LT1 def X <-100
Standard (Y)	Emeraude	@52	py	4.41E-09	2.54E-09	1.07E+09	0.0080547	2.53E-07	0.0460634	5.72E-07	0.0001660	2.28E-08	0.17	0.07	-1.26	0.30	10.18	10.07	0.26			LT1 def X <-100
Standard (Y)	PnMN	@53	pn	4.37E-09	2.54E-09	5.77E+08	0.0078803	4.95E-07	0.0441767	1.03E-06	0.0001535	3.61E-08	-0.35	0.12	0.86	0.49	-2.71					
Standard (Y)	PnMN	@54	pn	4.45E-09	2.54E-09	5.60E+08	0.0078859	3.90E-07	0.0441936	7.21E-07	0.0001536	3.16E-08	0.17	0.10	0.80	0.45	-2.33					
Standard (Y)	PnMN	@55	pn	4.37E-09	2.54E-09	5.50E+08	0.0078831	3.60E-07	0.0441832	8.18E-07	0.0001536	3.73E-08	-0.06	0.10	0.89	0.49	-2.56					
Standard (Y)	PnMN	@56	pn	4.41E-09	2.54E-09	5.35E+08	0.0078770	5.42E-07	0.0441424	9.70E-07	0.0001533	2.54E-08	-0.37	0.13	0.64	0.35	-3.49					
Standard (Y)	PnMN	@57	pn	4.44E-09	2.53E-09	5.64E+08	0.0078864	4.18E-07	0.0442014	8.16E-07	0.0001537	3.30E-08	0.14	0.11	0.80	0.47	-2.15					
Standard (Y)	Montroc	@58	cp	4.40E-09	2.52E-09	1.02E+09	0.0078908	2.23E-07	0.0442681	5.89E-07	0.0001539	2.74E-08	-0.08	0.06	-0.85	0.37	-0.41					LT1 def X >200
Standard (Y)	Montroc	@59	cp	4.38E-09	2.52E-09	1.03E+09	0.0078936	2.58E-07	0.0442964	7.35E-07	0.0001541	2.66E-08	-0.05	0.07	-0.47	0.37	0.23					LT1 def X >200
Standard (Y)	Montroc	@60	cp	4.39E-09	2.52E-09	1.01E+09	0.0078909	2.92E-07	0.0442696	5.73E-07	0.0001539	2.68E-08	-0.07	0.08	-0.71	0.35	-0.38					LT1 def X >200
Standard (Y)	Montroc	@61	cp	4.39E-09	2.51E-09	9.56E+08	0.0078881	3.07E-07	0.0442381	1.80E-06	0.0001537	2.69E-08	-0.06	0.07	-0.71	0.38	-1.09					LT1 def X >200
Standard (Y)	Montroc	@62	cp	4.35E-09	2.52E-09	9.74E+08	0.0078883	2.87E-07	0.0442334	1.37E-06	0.0001536	2.95E-08	0.01	0.08	-1.21	0.39	-1.20					LT1 def X >200
Standard (Y)	PyTZ	@63	py	4.32E-09	2.52E-09	1.10E+09	0.0078654	3.02E-07	0.0439855	4.64E-07	0.0001521	2.09E-08	-0.02	0.09	-0.35	0.30	1.22					
Standard (Y)	PyTZ	@64	py	4.32E-09	2.52E-09	1.12E+09	0.0078662	1.91E-07	0.0439894	4.29E-07	0.0001521	2.04E-08	0.03	0.06	-0.19	0.30	1.31					
Standard (Y)	PyTZ	@65	py	4.30E-09	2.53E-09	1.12E+09	0.0078652	2.97E-07	0.0439868	4.44E-07	0.0001520	2.12E-08	-0.06	0.08	-	-	1.25					rho 36/34S > 1
Standard (Y)	PyTZ	@66	py	4.26E-09	2.54E-09	1.14E+09	0.0078659	2.58E-07	0.0439902	6.17E-07	0.0001520	2.21E-08	-0.02	0.07	-0.69	0.35	1.33					
Standard (Y)	PyTZ	@67	py	4.29E-09	2.52E-09	1.14E+09	0.0078673	2.44E-07	0.0439937	3.59E-07	0.0001521	2.10E-08	0.12	0.07	-0.75	0.31	1.41					
Standard (Y)	PyTZ	b@1	py	3.86E-09	2.20E-09	8.94E+08	0.0078679	3.63E-07	0.0440063	1.18E-06	0.0001522	2.99E-08	0.06	0.09	-0.54	0.42	1.69					
Standard (Y)	PyTZ	b@2	py	3.47E-09	2.17E-09	8.59E+08	0.0078649	2.41E-07	0.0439900	5.57E-07	0.0001522	2.24E-08	-0.14	0.07	0.15	0.33	1.32					
Standard (Y)	PyTZ	b@3	py	3.51E-09	2.12E-09	8.35E+08	0.0078661	2.94E-07	0.0439935	6.36E-07	0.0001521	2.42E-08	-0.03	0.09	-0.40	0.33	1.40					
Standard (Y)	PyTZ	b@4	py	3.43E-09	2.08E-09	8.35E+08	0.0078660	2.03E-07	0.0439950	4.50E-07	0.0001522	2.80E-08	-0.06	0.07	0.09	0.42	1.44					
Standard (Y)	PyTZ	b@5	py	3.41E-09	2.05E-09	8.21E+08	0.0078657	3.52E-07	0.0439912	5.66E-07	0.0001521	3.31E-08	-0.05	0.10	-0.05	0.46	1.35					

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE A (2016-II-A)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
UV11-57	s06	@1	po /mss	2.68E-08	1.74E-09	5.11E+08	0.0078668	3.55E-07	0.0440100	9.24E-07	0.0001524	3.61E-08	-0.13	0.09	0.80	0.49		-1.17	0.79	-2.29	0.79	
UV11-57	s06	@2	po /mss	2.58E-08	1.75E-09	5.11E+08	0.0078639	3.75E-07	0.0440030	1.84E-06	0.0001524	3.92E-08	-0.42	0.09	1.20	0.51		-1.17	0.79	-2.45	0.80	
UV11-57	s06	@3	py	2.55E-08	1.75E-09	7.14E+08	0.0078860	2.82E-07	0.0442127	4.87E-07	0.0001536	3.33E-08	-0.04	0.08	0.07	0.46		4.29	3.14	-3.16	3.14	
UV11-57	s06	@4	py	2.48E-08	1.75E-09	7.04E+08	0.0078847	2.97E-07	0.0441962	5.95E-07	0.0001535	3.19E-08	-0.02	0.08	-0.02	0.44		4.29	3.14	-3.53	3.14	
UV11-57	s06	@5	cp	2.42E-08	1.75E-09	7.24E+08	0.0078778	5.06E-07	0.0441316	2.12E-06	0.0001531	3.08E-08	-0.14	0.10	0.06	0.40		0.61	3.39	-1.32	3.39	
UV11-57	s06	@6	cp	2.34E-08	1.75E-09	7.33E+08	0.0078850	3.04E-07	0.0441915	6.72E-07	0.0001535	3.51E-08	0.07	0.08	-0.05	0.47		0.61	3.39	0.04	3.39	
UV11-57	s06	@7	po /mss	2.30E-08	1.74E-09	5.02E+08	0.0078673	4.23E-07	0.0440110	1.05E-06	0.0001524	3.75E-08	-0.08	0.11	0.74	0.46		-1.17	0.79	-2.27	0.79	
UV11-57	s07	@1	po /mss	2.26E-08	1.74E-09	5.14E+08	0.0078707	4.21E-07	0.0440438	8.55E-07	0.0001526	2.89E-08	-0.02	0.11	0.77	0.39		-1.17	0.79	-1.52	0.79	
UV11-57	s07	@2	po /mss	2.24E-08	1.73E-09	4.92E+08	0.0078675	4.75E-07	0.0440365	1.02E-06	0.0001526	3.85E-08	-0.35	0.13	0.71	0.55		-1.17	0.79	-1.69	0.79	
UV11-57	s07	@3	cp	2.15E-08	1.73E-09	7.04E+08	0.0078943	2.69E-07	0.0443046	8.89E-07	0.0001542	2.47E-08	-0.05	0.08	-0.46	0.37		0.61	3.39	2.60	3.39	
UV11-57	s07	@4	cp	2.15E-08	1.72E-09	7.12E+08	0.0078839	3.91E-07	0.0441952	5.48E-07	0.0001535	3.11E-08	-0.10	0.10	-0.18	0.42		0.61	3.39	0.13	3.39	
UV11-57	s07	@5	po /mss	2.12E-08	1.73E-09	4.96E+08	0.0078680	4.22E-07	0.0440237	1.09E-06	0.0001524	3.88E-08	-0.14	0.11	0.54	0.48		-1.17	0.79	-1.98	0.79	
UV11-57	s07	@6	po /mss	2.04E-08	1.73E-09	4.98E+08	0.0078696	5.37E-07	0.0440284	1.21E-06	0.0001525	3.84E-08	0.02	0.13	0.48	0.54		-1.17	0.79	-1.87	0.79	
UV11-57	s05	@1	po /mss	2.04E-08	1.72E-09	5.00E+08	0.0078666	3.59E-07	0.0440080	8.71E-07	0.0001523	3.72E-08	-0.14	0.10	0.52	0.49		-1.17	0.79	-2.34	0.79	
UV11-57	s05	@2	po /mss	1.97E-08	1.71E-09	4.89E+08	0.0078659	4.22E-07	0.0440070	9.07E-07	0.0001523	3.18E-08	-0.21	0.11	0.42	0.44		-1.17	0.79	-2.36	0.79	
UV11-57	s05	@3	po /mss	1.95E-08	1.71E-09	4.99E+08	0.0078672	5.65E-07	0.0440159	8.17E-07	0.0001525	3.65E-08	-0.14	0.15	0.95	0.53		-1.17	0.79	-2.16	0.79	
UV11-57	s05	@4	pn	1.93E-08	1.71E-09	4.61E+08	0.0078708	5.72E-07	0.0440315	2.40E-06	0.0001525	3.72E-08	0.13	0.15	0.57	0.49		-2.41	1.48	-0.56	1.49	
UV11-57	s04	@1	py	1.88E-08	1.69E-09	6.89E+08	0.0078845	3.83E-07	0.0441984	7.23E-07	0.0001534	3.24E-08	-0.07	0.10	-0.64	0.44		4.29	3.14	-3.48	3.14	
UV11-57	s04	@2	cp	1.86E-08	1.69E-09	7.05E+08	0.0078829	5.01E-07	0.0441765	6.19E-07	0.0001534	3.38E-08	-0.02	0.13	0.02	0.46		0.61	3.39	-0.30	3.39	
UV11-57	s04	@3	po /mss	1.84E-08	1.68E-09	4.95E+08	0.0078692	5.31E-07	0.0440094	9.81E-07	0.0001523	3.60E-08	0.18	0.14	0.07	0.51		-	-	-	-	Bf_H1
UV11-57	s04	@4	po /mss	1.79E-08	1.68E-09	4.96E+08	0.0078657	5.48E-07	0.0440076	7.75E-07	0.0001523	3.47E-08	-0.24	0.15	0.42	0.48		-1.17	0.79	-2.35	0.79	
UV11-57	s04	@5	po /mss	1.83E-08	1.66E-09	4.89E+08	0.0078678	4.41E-07	0.0440091	7.89E-07	0.0001522	3.72E-08	0.01	0.12	-0.36	0.50		-1.17	0.79	-2.31	0.79	
Standard (Y)	NiS	@68	NiS	4.38E-09	1.67E-09	3.85E+08	0.0079669	6.56E-07	0.0450840	4.11E-06	0.0001595	3.85E-08	0.19	0.14	-0.04	0.63	2.08					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	@69	NiS	4.24E-09	1.67E-09	4.02E+08	0.0079808	4.69E-07	0.0452513	2.17E-06	0.0001606	3.54E-08	0.05	0.12	-0.01	0.44	5.78					
Standard (Y)	NiS	@70	NiS	4.17E-09	1.66E-09	4.28E+08	0.0079819	6.66E-07	0.0452604	1.20E-06	0.0001607	3.87E-08	0.08	0.17	0.02	0.48	5.99	(average)				
Standard (Y)	NiS	@71	NiS	4.01E-09	1.65E-09	4.14E+08	0.0079801	7.02E-07	0.0452489	2.08E-06	0.0001606	3.30E-08	-0.01	0.17	0.03	0.52	5.73	3.96	3.25			
Standard (Y)	PyTZ	@72	py	3.86E-09	1.64E-09	5.68E+08	0.0078932	3.95E-07	0.0442760	6.82E-07	0.0001541	2.58E-08	0.14	0.10	0.43	0.41	7.80					
Standard (Y)	PyTZ	@73	py	3.81E-09	1.65E-09	5.74E+08	0.0078904	3.98E-07	0.0442576	1.00E-06	0.0001540	3.00E-08	0.00	0.11	0.31	0.45	7.39					
Standard (Y)	PyTZ	@74	py	3.74E-09	1.66E-09	5.55E+08	0.0078917	3.21E-07	0.0442781	6.68E-07	0.0001540	3.22E-08	-0.08	0.09	-0.13	0.45	7.85	(average)				
Standard (Y)	PyTZ	@75	py	3.63E-09	1.66E-09	6.00E+08	0.0078888	4.30E-07	0.0442213	8.64E-07	0.0001537	2.96E-08	0.22	0.12	-0.15	0.43	6.57	2.66	5.06			
Standard (Y)	Maine	@76	py	3.59E-09	1.66E-09	6.92E+08	0.0078258	3.39E-07	0.0435317	6.16E-07	0.0001492	3.16E-08	0.23	0.10	0.34	0.44	5.59					
Standard (Y)	Maine	@77	py	3.50E-09	1.67E-09	6.75E+08	0.0078248	3.42E-07	0.0435447	7.48E-07	0.0001492	2.61E-08	-0.05	0.10	0.06	0.34	5.89					
Standard (Y)	Maine	@78	py	3.47E-09	1.68E-09	6.73E+08	0.0078242	3.25E-07	0.0435349	7.13E-07	0.0001491	3.71E-08	-0.02	0.10	-0.26	0.57	5.66	py				Bf_H1
Standard (Y)	Maine	@79	py	3.38E-09	1.67E-09	6.41E+08	0.0078284	3.16E-07	0.0435725	7.53E-07	0.0001494	2.83E-08	0.08	0.09	0.01	0.42	6.53	4.29	3.14			
Standard (Y)	MIF-Po	@80	po	3.32E-09	1.68E-09	5.53E+08	0.0079179	3.78E-07	0.0443981	7.95E-07	0.0001547	3.49E-08	1.86	0.10	-1.15	0.48	-0.51					
Standard (Y)	MIF-Po	@81	po	3.27E-09	1.68E-09	5.46E+08	0.0079159	4.05E-07	0.0443807	7.12E-07	0.0001545	3.82E-08	1.81	0.11	-1.29	0.53	-0.90	po				
Standard (Y)	MIF-Po	@82	po	3.22E-09	1.68E-09	5.40E+08	0.0079156	4.00E-07	0.0443869	5.74E-07	0.0001546	2.72E-08	1.69	0.11	-1.39	0.38	-0.76	-1.17	0.79			
Standard (Y)	Montroc	@83	cp	3.15E-09	1.68E-09	7.32E+08	0.0079026	3.77E-07	0.0443995	6.44E-07	0.0001548	3.39E-08	-0.09	0.10	-0.69	0.46	2.55					
Standard (Y)	Montroc	@84	cp	3.14E-09	1.69E-09	7.40E+08	0.0079028	3.08E-07	0.0444005	6.86E-07	0.0001547	3.24E-08	-0.08	0.08	-0.83	0.45	2.57	cp				
Standard (Y)	Montroc	@85	cp	3.11E-09	1.69E-09	7.38E+08	0.0079042	3.99E-07	0.0444036	6.69E-07	0.0001547	2.70E-08	0.06	0.11	-1.17	0.37	2.64	0.61	3.39			
																		pn				
Standard (Y)	PnMN	@86	pn	3.14E-09	1.69E-09	3.95E+08	0.0078887	6.29E-07	0.0442423	1.00E-06	0.0001539	4.27E-08	-0.05	0.16	0.58	0.53	-1.23	-2.41	1.48			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE B (2016-II-B)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (Y)	NiS	@68	NiS	4.38E-09	1.67E-09	3.85E+08	0.0079669	6.56E-07	0.0450840	4.11E-06	0.0001595	3.85E-08	0.18	0.14	-0.15	0.63	2.08					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	@69	NiS	4.24E-09	1.67E-09	4.02E+08	0.0079808	4.69E-07	0.0452513	2.17E-06	0.0001606	3.54E-08	0.03	0.12	-0.09	0.45	5.78					
Standard (Y)	NiS	@70	NiS	4.17E-09	1.66E-09	4.28E+08	0.0079819	6.66E-07	0.0452604	1.20E-06	0.0001607	3.87E-08	0.07	0.17	-0.03	0.49	5.99					
Standard (Y)	NiS	@71	NiS	4.01E-09	1.65E-09	4.14E+08	0.0079801	7.02E-07	0.0452489	2.08E-06	0.0001606	3.30E-08	-0.03	0.17	0.00	0.52	5.73					
Standard (Y)	PyTZ	@72	py	3.86E-09	1.64E-09	5.68E+08	0.0078932	3.95E-07	0.0442760	6.82E-07	0.0001541	2.58E-08	0.12	0.11	0.33	0.42	7.80					
Standard (Y)	PyTZ	@73	py	3.81E-09	1.65E-09	5.74E+08	0.0078904	3.98E-07	0.0442576	1.00E-06	0.0001540	3.00E-08	-0.02	0.11	0.24	0.45	7.39					
Standard (Y)	PyTZ	@74	py	3.74E-09	1.66E-09	5.55E+08	0.0078917	3.21E-07	0.0442781	6.68E-07	0.0001541	3.22E-08	-0.10	0.09	-0.17	0.45	7.85					
Standard (Y)	PyTZ	@75	py	3.63E-09	1.66E-09	6.00E+08	0.0078888	4.30E-07	0.0442213	8.64E-07	0.0001537	2.96E-08	0.19	0.12	-0.17	0.43	6.57					
Standard (Y)	Maine	@76	py	3.59E-09	1.66E-09	6.92E+08	0.0078258	3.39E-07	0.0435317	6.16E-07	0.0001492	3.16E-08	0.19	0.10	0.28	0.45	5.59					
Standard (Y)	Maine	@77	py	3.50E-09	1.67E-09	6.75E+08	0.0078248	3.42E-07	0.0435447	7.48E-07	0.0001492	2.61E-08	-0.08	0.10	0.04	0.35	5.89					
Standard (Y)	Maine	@78	py	3.47E-09	1.68E-09	6.73E+08	0.0078242	3.25E-07	0.0435349	7.13E-07	0.0001491	3.71E-08	-0.05	0.10	-0.25	0.58	5.66					Bf_H1
Standard (Y)	Maine	@79	py	3.38E-09	1.67E-09	6.41E+08	0.0078284	3.16E-07	0.0435725	7.53E-07	0.0001494	2.83E-08	0.05	0.09	0.05	0.42	6.53					
Standard (Y)	MIF-Po	@80	po	3.32E-09	1.68E-09	5.53E+08	0.0079179	3.78E-07	0.0443981	7.95E-07	0.0001547	3.49E-08	1.83	0.10	-1.02	0.48	-0.51					
Standard (Y)	MIF-Po	@81	po	3.27E-09	1.68E-09	5.46E+08	0.0079159	4.05E-07	0.0443807	7.12E-07	0.0001546	3.82E-08	1.78	0.11	-1.13	0.53	-0.90	po				
Standard (Y)	MIF-Po	@82	po	3.22E-09	1.68E-09	5.40E+08	0.0079156	4.00E-07	0.0443869	5.74E-07	0.0001546	2.72E-08	1.67	0.11	-1.20	0.39	-0.76		-0.73	0.40		
Standard (Y)	Montroc	@83	cp	3.15E-09	1.68E-09	7.32E+08	0.0079026	3.77E-07	0.0443995	6.44E-07	0.0001548	3.39E-08	-0.11	0.10	-0.47	0.46	2.55					
Standard (Y)	Montroc	@84	cp	3.14E-09	1.69E-09	7.40E+08	0.0079028	3.08E-07	0.0444005	6.86E-07	0.0001548	3.24E-08	-0.11	0.08	-0.58	0.45	2.57	cp				
Standard (Y)	Montroc	@85	cp	3.11E-09	1.69E-09	7.38E+08	0.0079042	3.99E-07	0.0444036	6.69E-07	0.0001548	2.70E-08	0.03	0.11	-0.89	0.38	2.64		2.59	0.10		
Standard (Y)	PnMN	@86	pn	3.14E-09	1.69E-09	3.95E+08	0.0078887	6.29E-07	0.0442423	1.00E-06	0.0001540	4.27E-08	-0.07	0.16	0.87	0.53	-1.23	pn	-1.23	0.53		
UV09-416	s01	@1	pn	5.36E-09	2.58E-09	6.53E+08	0.0078605	4.94E-07	0.0439493	4.43E-06	0.0001519	3.21E-08	-0.26	0.08	-0.19	0.46			-1.23	0.53	-3.61	0.57	masse
UV09-416	s01	@2	pn	5.28E-09	2.60E-09	6.92E+08	0.0078578	5.19E-07	0.0438952	4.88E-06	0.0001515	4.29E-08	0.03	0.11	-0.39	0.39			-1.23	0.53	-4.85	0.57	masse
UV09-416	s01	@3	pn	5.24E-09	2.63E-09	6.68E+08	0.0078614	4.65E-07	0.0439527	4.02E-06	0.0001519	4.21E-08	-0.18	0.10	0.02	0.52			-1.23	0.53	-3.54	0.56	masse
UV09-416	s01	@4	pn	5.17E-09	2.67E-09	7.15E+08	0.0078553	5.37E-07	0.0438634	5.12E-06	0.0001513	4.17E-08	0.08	0.11	-0.46	0.44			-1.23	0.53	-5.57	0.58	masse
UV09-416	s01	@5	pn	5.21E-09	2.73E-09	8.27E+08	0.0078512	4.50E-07	0.0438328	2.56E-06	0.0001510	3.23E-08	-0.08	0.10	-0.65	0.41			-1.23	0.53	-6.27	0.54	presputtering time to 300s
UV09-416	s01	@6	pn	5.13E-09	2.79E-09	7.35E+08	0.0078623	4.06E-07	0.0439460	2.41E-06	0.0001518	3.21E-08	0.02	0.10	-0.25	0.46			-1.23	0.53	-3.69	0.54	masse
UV09-416	s01	@7	cp	5.11E-09	2.82E-09	1.01E+09	0.0078783	3.51E-07	0.0441360	2.48E-06	0.0001530	2.83E-08	-0.16	0.07	-0.79	0.39			2.59	0.10	-3.19	0.15	rim
UV09-416	s01	@8	cp-pn	5.11E-09	2.84E-09	1.03E+09	0.0078724	3.86E-07	0.0440523	3.38E-06	0.0001525	3.63E-08	0.07	0.08	-0.37	0.32			-	-	-	-	rim
UV09-416	s01	@9	cp-pn	5.11E-09	2.86E-09	9.98E+08	0.0078743	2.52E-07	0.0440869	1.77E-06	0.0001527	2.02E-08	-0.10	0.07	-0.69	0.33			-	-	-	-	rim
UV09-416	s01	@10	cp	5.07E-09	2.88E-09	1.08E+09	0.0078882	3.46E-07	0.0442218	1.39E-06	0.0001536	2.56E-08	0.10	0.10	-0.75	0.34			2.59	0.10	-1.25	0.12	rim
UV09-416	s01	@11	pn	5.03E-09	2.91E-09	8.29E+08	0.0078541	3.45E-07	0.0438711	3.13E-06	0.0001514	3.90E-08	-0.16	0.06	-0.15	0.48			-1.23	0.53	-5.39	0.55	masse
UV09-416	s01	@12	pn-cp	5.10E-09	2.93E-09	8.60E+08	0.0078666	3.65E-07	0.0439804	1.54E-06	0.0001521	2.74E-08	0.16	0.10	-0.16	0.41			-	-	-	-	surface)
UV09-416	s01	@13	pn	5.08E-09	2.94E-09	8.38E+08	0.0078565	4.48E-07	0.0438999	2.87E-06	0.0001515	2.53E-08	-0.19	0.09	-0.70	0.37			-1.23	0.53	-4.74	0.55	masse
UV09-416	s01	@14	pn	4.97E-09	2.95E-09	8.06E+08	0.0078552	3.32E-07	0.0438629	2.43E-06	0.0001512	3.77E-08	0.07	0.08	-0.59	0.42			-1.23	0.53	-5.58	0.54	hole?)
UV09-416	s01	@15	pn	4.90E-09	2.95E-09	7.93E+08	0.0078516	3.83E-07	0.0438506	2.66E-06	0.0001511	3.65E-08	-0.24	0.08	-0.80	0.43			-1.23	0.53	-5.86	0.54	hole?)
UV09-416	s01	@16	pn	4.97E-09	2.95E-09	7.65E+08	0.0078643	4.19E-07	0.0439630	2.68E-06	0.0001519	2.78E-08	0.07	0.09	-0.38	0.36			-1.23	0.53	-3.30	0.54	near hole?)
UV09-416	s01	@17	pn	4.94E-09	2.94E-09	8.19E+08	0.0078560	5.44E-07	0.0438898	3.48E-06	0.0001514	3.94E-08	-0.14	0.09	-0.45	0.44			-1.23	0.53	-4.97	0.55	masse
UV09-416	s01	@18	pn	4.91E-09	2.95E-09	8.92E+08	0.0078524	3.78E-07	0.0438251	2.21E-06	0.0001510	3.18E-08	0.16	0.09	-0.70	0.42			-1.23	0.53	-6.44	0.54	masse
UV09-416	s01	@19	pn	4.87E-09	2.95E-09	8.05E+08	0.0078586	3.75E-07	0.0439237	2.65E-06	0.0001517	3.02E-08	-0.20	0.09	-0.22	0.39			-1.23	0.53	-4.20	0.54	masse
UV09-416	s01	@20	pn	4.80E-09	2.95E-09	7.63E+08	0.0078614	3.84E-07	0.0439393	2.42E-06	0.0001519	2.83E-08	-0.02	0.09	0.08	0.45			-1.23	0.53	-3.84	0.54	masse
UV09-416	s01	@21	pn	4.84E-09	2.94E-09	7.46E+08	0.0078501	4.09E-07	0.0438407	2.39E-06	0.0001511	3.14E-08	-0.31	0.10	-0.45	0.45			-1.23	0.53	-6.09	0.54	vein (uneven surface, rim)

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE B (2016-II-B)

Session	Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	$\delta'^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
2016-II-B	UV09-416	s02	@1	pn	4.87E-09	2.94E-09	8.59E+08	0.0078523	3.43E-07	0.0438303	1.13E-06	0.0001510	2.40E-08	0.09	0.09	-0.84	0.38		-1.23	0.53	-6.33	0.53	near vein (smooth surface)
2016-II-B	UV09-416	s02	@2	pn-cp	4.73E-09	2.94E-09	8.66E+08	0.0078656	4.58E-07	0.0439992	2.99E-06	0.0001522	3.71E-08	-0.18	0.10	-0.10	0.42		-	-	-	-	rim
2016-II-B	UV09-416	s02	@3	pn	4.77E-09	2.95E-09	8.56E+08	0.0078545	3.48E-07	0.0438767	3.43E-06	0.0001514	3.88E-08	-0.17	0.08	-0.34	0.29		-1.23	0.53	-5.27	0.55	masse (smooth surface)
2016-II-B	UV09-416	s02	@4	pn	4.74E-09	2.96E-09	8.44E+08	0.0078589	3.19E-07	0.0439187	3.07E-06	0.0001517	2.85E-08	-0.10	0.08	0.17	0.34		-1.23	0.53	-4.31	0.55	masse (smooth surface)
2016-II-B	UV09-416	s02	@5	pn	4.73E-09	2.95E-09	7.62E+08	0.0078587	3.07E-07	0.0438927	1.03E-06	0.0001515	3.29E-08	0.18	0.09	-0.08	0.42		-1.23	0.53	-4.90	0.53	near vein
2016-II-B	UV09-416	s02	@6	pn	4.74E-09	2.95E-09	8.59E+08	0.0078539	3.57E-07	0.0438586	3.21E-06	0.0001512	3.03E-08	-0.04	0.06	-0.49	0.43		-1.23	0.53	-5.68	0.55	masse, near vein
2016-II-B	UV09-416	s02	@7	pn	5.18E-09	2.94E-09	7.93E+08	0.0078558	4.67E-07	0.0438829	3.28E-06	0.0001514	3.63E-08	-0.09	0.08	-0.21	0.37		-1.23	0.53	-5.13	0.55	masse (smooth surface)
2016-II-B	UV09-416	s02	@8	pn	7.81E-09	2.94E-09	8.83E+08	0.0078524	4.35E-07	0.0438315	2.37E-06	0.0001510	3.57E-08	0.08	0.10	-0.84	0.46		-1.23	0.53	-6.30	0.54	near vein
2016-II-B	UV09-416	s02	@9	pn	7.76E-09	2.93E-09	8.91E+08	0.0078529	3.53E-07	0.0438495	2.80E-06	0.0001511	3.32E-08	-0.07	0.07	-0.73	0.37		-1.23	0.53	-5.89	0.55	masse (smooth surface)
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@10*	*pn-cp*	*1.01E-08*	*2.93E-09*	*9.22E+08*	*0.0078784*	*2.97E-07*	*0.0441111*	*2.74E-06*	*0.0001529*	*3.02E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*out of liquid nitrogen*
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@11*	*cp*	*7.49E-08*	*2.94E-09*	*1.19E+09*	*0.0078830*	*3.58E-07*	*0.0441778*	*2.32E-06*	*0.0001534*	*2.95E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@12*	*pn*	*9.15E-07*	*2.97E-09*	*7.69E+08*	*0.0078644*	*4.33E-07*	*0.0439666*	*2.59E-06*	*0.0001521*	*2.39E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@13*	*pn*	*6.62E-06*	*2.98E-09*	*8.69E+08*	*0.0078539*	*3.43E-07*	*0.0438748*	*3.11E-06*	*0.0001514*	*2.61E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@14*	*pn*	*9.83E-08*	*2.95E-09*	*8.05E+08*	*0.0078549*	*3.59E-07*	*0.0438538*	*1.27E-06*	*0.0001512*	*2.20E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@15*	*pn*	*5.56E-08*	*2.94E-09*	*8.01E+08*	*0.0078577*	*3.33E-07*	*0.0439193*	*2.84E-06*	*0.0001518*	*3.60E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@16*	*pn*	*4.54E-08*	*2.94E-09*	*9.22E+08*	*0.0078511*	*3.61E-07*	*0.0438167*	*8.04E-07*	*0.0001509*	*2.43E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s02*	*@17*	*pn*	*4.01E-08*	*2.95E-09*	*8.66E+08*	*0.0078543*	*3.94E-07*	*0.0438625*	*2.99E-06*	*0.0001513*	*3.04E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@1*	*pn*	*3.75E-08*	*2.97E-09*	*9.03E+08*	*0.0078550*	*3.55E-07*	*0.0438630*	*2.23E-06*	*0.0001513*	*3.13E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@2*	*cp*	*3.54E-08*	*2.98E-09*	*1.14E+09*	*0.0078823*	*3.97E-07*	*0.0441595*	*2.83E-06*	*0.0001532*	*2.28E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@3*	*pn*	*3.37E-08*	*2.97E-09*	*9.15E+08*	*0.0078671*	*3.16E-07*	*0.0440002*	*1.90E-06*	*0.0001521*	*3.06E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@4*	*pn*	*3.20E-08*	*2.94E-09*	*8.44E+08*	*0.0078608*	*3.63E-07*	*0.0439177*	*2.62E-06*	*0.0001516*	*3.30E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@5*	*pn*	*3.08E-08*	*2.92E-09*	*8.07E+08*	*0.0078612*	*3.85E-07*	*0.0439390*	*2.43E-06*	*0.0001518*	*2.72E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@6*	*pn*	*3.06E-08*	*2.91E-09*	*8.44E+08*	*0.0078591*	*2.95E-07*	*0.0439068*	*1.09E-06*	*0.0001516*	*2.28E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@7*	*pn*	*2.98E-08*	*2.91E-09*	*7.90E+08*	*0.0078606*	*3.14E-07*	*0.0439383*	*1.11E-06*	*0.0001518*	*2.20E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@8*	*pn*	*3.01E-08*	*2.91E-09*	*7.69E+08*	*0.0078613*	*2.96E-07*	*0.0439263*	*2.30E-06*	*0.0001517*	*2.39E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@9*	*pn*	*2.90E-08*	*2.90E-09*	*7.04E+08*	*0.0078618*	*2.99E-07*	*0.0439568*	*1.21E-06*	*0.0001520*	*2.79E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@10*	*pn*	*2.88E-08*	*2.90E-09*	*8.21E+08*	*0.0078616*	*3.67E-07*	*0.0439331*	*2.43E-06*	*0.0001517*	*3.03E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@11*	*pn*	*2.82E-08*	*2.89E-09*	*8.37E+08*	*0.0078565*	*4.19E-07*	*0.0438872*	*2.56E-06*	*0.0001515*	*3.29E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@12*	*pn*	*2.77E-08*	*2.88E-09*	*6.40E+08*	*0.0078622*	*3.77E-07*	*0.0439523*	*2.06E-06*	*0.0001520*	*2.62E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@13*	*pn*	*2.76E-08*	*2.87E-09*	*8.53E+08*	*0.0078573*	*3.35E-07*	*0.0438970*	*1.94E-06*	*0.0001515*	*3.00E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@14*	*pn*	*2.73E-08*	*2.87E-09*	*8.04E+08*	*0.0078612*	*4.00E-07*	*0.0439407*	*2.37E-06*	*0.0001519*	*3.85E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@15*	*pn*	*2.65E-08*	*2.86E-09*	*7.36E+08*	*0.0078660*	*3.67E-07*	*0.0439828*	*2.79E-06*	*0.0001522*	*4.67E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@16*	*pn*	*2.68E-08*	*2.85E-09*	*7.95E+08*	*0.0078613*	*3.98E-07*	*0.0439304*	*1.71E-06*	*0.0001518*	*2.95E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@17*	*pn*	*2.66E-08*	*2.86E-09*	*7.57E+08*	*0.0078628*	*3.61E-07*	*0.0439419*	*1.13E-06*	*0.0001519*	*2.64E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@18*	*pn*	*2.62E-08*	*2.85E-09*	*7.72E+08*	*0.0078641*	*4.07E-07*	*0.0439739*	*2.61E-06*	*0.0001521*	*3.61E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@19*	*pn*	*2.59E-08*	*2.85E-09*	*8.05E+08*	*0.0078609*	*3.31E-07*	*0.0439240*	*2.23E-06*	*0.0001518*	*2.88E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	*UV09-416*	*s03*	*@20*	*pn*	*2.60E-08*	*2.85E-09*	*7.22E+08*	*0.0078552*	*3.72E-07*	*0.0438984*	*2.20E-06*	*0.0001517*	*3.11E-08*	-	-	-	-		-	-	-	-	*chamber pressure too high*
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@1	py	1.06E-08	2.32E-09	1.07E+09	0.0078663	2.70E-07	0.0439998	4.83E-07	0.0001522	2.54E-08	-0.11	0.08	-0.19	0.39	1.55					
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@2	py	9.35E-09	2.33E-09	1.08E+09	0.0078667	2.12E-07	0.0439972	3.70E-07	0.0001522	2.22E-08	-0.02	0.07	-0.43	0.33	1.49					
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@3	py	8.54E-09	2.32E-09	1.07E+09	0.0078650	3.05E-07	0.0439910	5.66E-07	0.0001522	2.52E-08	-0.17	0.08	0.11	0.37	1.35					
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@4	py	8.01E-09	2.31E-09	1.06E+09	0.0078676	2.40E-07	0.0439946	6.31E-07	0.0001522	2.88E-08	0.13	0.08	-0.01	0.40	1.43					
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@5	py	7.45E-09	2.29E-09	1.04E+09	0.0078654	2.27E-07	0.0439905	4.01E-07	0.0001522	2.56E-08	-0.11	0.07	0.05	0.38	1.34					
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@86	py	7.02E-09	2.29E-09	1.03E+09	0.0078653	2.84E-07	0.0439882	4.82E-07	0.0001522	2.77E-08	-0.10	0.09	0.12	0.39	1.28					back to 60s presputtering
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@87	py	6.75E-09	2.28E-09	1.03E+09	0.0078651	2.93E-07	0.0439891	4.52E-07	0.0001522	2.64E-08	-0.14	0.09	-0.06	0.38	1.30	(average)				
2016-II-B	Standard (Y)	PyTZ	@88	py	6.76E-09	2.28E-09	1.04E+09	0.0078671	2.35E-07	0.0439925	3.88E-07	0.0001522	2.53E-08	0.08	0.07	0.19	0.37	1.38	3.39	5.96			
2016-II-B	Standard (Y)	Maine	@90	py	6.70E-09	2.27E-09	1.03E+09	0.0078126	2.51E-07	0.0433937	4.98E-07	0.0001483	2.52E-08	0.13	0.08	0.05	0.37	2.42					
2016-II-B	Standard (Y)	Maine	@91	py	6.33E-09	2.27E-09	1.03E+09	0.0078119	2.94E-07	0.0433965	4.33E-07	0.0001483	2.41E-08	0.00	0.08	0.23	0.37	2.48	(average)				
2016-II-B	Standard (Y)	Maine	@92	py	6.16E-09	2.26E-09	1.04E+09	0.0078116	3.01E-07	0.0433932	4.76E-07	0.0001483	2.32E-08	0.00	0.09	0.29	0.35	2.40	4.42	3.77			
2016-II-B	Standard (Y)	NiS	@93	NiS	5.99E-09	2.25E-09	5.91E+08	0.0079628	5.58E-07	0.0450568	6.43E-06	0.0001596	4.57E-08					1.48					intensities unstable
2016-II-B	Standard (Y)	NiS	@94	NiS	5.69E-09	2.24E-09	5.45E+08	0.0079649	7.40E-07	0.0450891	5.46E-06	0.0001597	4.28E-08					2.19					intensities unstable
2016-II-B	Standard (Y)	NiS	@95	NiS	5.54E-09	2.23E-09	5.61E+08	0.0079683	5.52E-07	0.0451439	3.34E-06	0.0001601	4.08E-08					3.41					large error on 34S/32S
2016-II-B	Standard (Y)	NiS	@96	NiS	5.65E-09	2.22E-09	5.69E+08	0.0079760	4.71E-07	0.0451934	1.93E-06	0.0001604	3.19E-08	0.08	0.12	1.11	0.38	4.50					
2016-II-B	Standard (Y)	NiS	@97	NiS	5.30E-09	2.21E-09	5.39E+08	0.0079716	4.74E-07	0.0451448	3.85E-06	0.0001601	4.49E-08					3.43	(average)				large error on 34S/32S
2016-II-B	Standard (Y)	NiS	@98	NiS	5.29E-09	2.20E-09	5.27E+08	0.0079703	5.28E-07	0.0451265	4.05E-06	0.0001600	4.19E-08					3.02	3.76	3.32			large error on 34S/32S

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE C (2016-II-C)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	$\Delta'33S$	± 2σ	$\Delta'36S$	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	$\delta'^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (Y)	PyTZ	@1	py	1.06E-08	2.32E-09	1.07E+09	0.0078663	2.70E-07	0.0439998	4.83E-07	0.0001522	2.54E-08	-0.08	0.08	-0.20	0.39	1.55					
Standard (Y)	PyTZ	@2	py	9.35E-09	2.33E-09	1.08E+09	0.0078667	2.12E-07	0.0439972	3.70E-07	0.0001522	2.22E-08	0.01	0.07	-0.45	0.32	1.49					
Standard (Y)	PyTZ	@3	py	8.54E-09	2.32E-09	1.07E+09	0.0078650	3.05E-07	0.0439910	5.66E-07	0.0001522	2.52E-08	-0.14	0.09	0.06	0.37	1.35					
Standard (Y)	PyTZ	@4	py	8.01E-09	2.31E-09	1.06E+09	0.0078676	2.40E-07	0.0439946	6.31E-07	0.0001522	2.88E-08	0.16	0.08	-0.08	0.40	1.43					
Standard (Y)	PyTZ	@5	py	7.45E-09	2.29E-09	1.04E+09	0.0078654	2.27E-07	0.0439905	4.01E-07	0.0001522	2.56E-08	-0.08	0.07	-0.04	0.37	1.34					
Standard (Y)	PyTZ	@86	py	7.02E-09	2.29E-09	1.03E+09	0.0078653	2.84E-07	0.0439882	4.82E-07	0.0001522	2.77E-08	-0.07	0.09	0.01	0.39	1.28					back to 60s presputtering
Standard (Y)	PyTZ	@87	py	6.75E-09	2.28E-09	1.03E+09	0.0078651	2.93E-07	0.0439891	4.52E-07	0.0001521	2.64E-08	-0.11	0.09	-0.19	0.38	1.30					
Standard (Y)	PyTZ	@88	py	6.76E-09	2.28E-09	1.04E+09	0.0078671	2.35E-07	0.0439925	3.88E-07	0.0001522	2.53E-08	0.11	0.07	0.04	0.36	1.38					
Standard (Y)	Maine	@90	py	6.70E-09	2.27E-09	1.03E+09	0.0078126	2.51E-07	0.0433937	4.98E-07	0.0001482	2.52E-08	0.14	0.08	0.00	0.37	2.42					
Standard (Y)	Maine	@91	py	6.33E-09	2.27E-09	1.03E+09	0.0078119	2.94E-07	0.0433965	4.33E-07	0.0001483	2.41E-08	0.02	0.08	0.16	0.36	2.48					
Standard (Y)	Maine	@92	py	6.16E-09	2.26E-09	1.04E+09	0.0078116	3.01E-07	0.0433932	4.76E-07	0.0001483	2.32E-08	0.02	0.09	0.20	0.35	2.40					
Standard (Y)	NiS	@93	NiS	5.99E-09	2.25E-09	5.91E+08	0.0079628	5.58E-07	0.0450568	6.43E-06	0.0001595	4.57E-08					1.48					intensities unstable
Standard (Y)	NiS	@94	NiS	5.69E-09	2.24E-09	5.45E+08	0.0079649	7.40E-07	0.0450891	5.46E-06	0.0001597	4.28E-08					2.19					intensities unstable
Standard (Y)	NiS	@95	NiS	5.54E-09	2.23E-09	5.61E+08	0.0079683	5.52E-07	0.0451439	3.34E-06	0.0001600	4.08E-08					3.41					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	@96	NiS	5.65E-09	2.22E-09	5.69E+08	0.0079760	4.71E-07	0.0451934	1.93E-06	0.0001604	3.19E-08	0.13	0.12	0.61	0.37	4.50					
Standard (Y)	NiS	@97	NiS	5.30E-09	2.21E-09	5.39E+08	0.0079716	4.74E-07	0.0451448	3.85E-06	0.0001600	4.49E-08					3.43					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	@98	NiS	5.29E-09	2.20E-09	5.27E+08	0.0079703	5.28E-07	0.0451265	4.05E-06	0.0001600	4.19E-08					3.02					large error on 34S/32S
UVKC-08-29	s02	@1	po	2.31E-08	2.11E-09	6.35E+08	0.0078717	3.46E-07	0.0440457	1.02E-06	0.0001526	3.80E-08	0.08	0.09	0.33	0.47		-0.70	0.00	-1.95	0.05	presputtering 300s
UVKC-08-29	s02	@2	po	2.09E-08	2.11E-09	6.01E+08	0.0078726	3.88E-07	0.0440734	7.66E-07	0.0001529	2.95E-08	-0.12	0.11	0.84	0.41		-0.70	0.00	-1.32	0.03	60s
UVKC-08-29	s02	@3	po	1.92E-08	2.08E-09	5.80E+08	0.0078734	3.31E-07	0.0440737	6.13E-07	0.0001529	2.75E-08	-0.03	0.10	0.91	0.38		-0.70	0.00	-1.31	0.03	
UVKC-08-29	s02	@4	pn	1.88E-08	2.07E-09	5.76E+08	0.0078733	5.04E-07	0.0440986	7.55E-07	0.0001530	2.87E-08	-0.33	0.14	0.65	0.41		-1.33	0.53	-0.12	0.53	
UVKC-08-29	s02	@5	po	1.83E-08	2.06E-09	6.15E+08	0.0078802	4.25E-07	0.0441368	8.34E-07	0.0001533	3.34E-08	0.11	0.12	0.86	0.47		-0.70	0.00	0.12	0.04	
UVKC-08-29	s01	@1	py	1.79E-08	2.06E-09	4.19E+08	0.0078612	5.42E-07	0.0439527	1.31E-06	0.0001521	3.56E-08	-0.18	0.15	1.46	0.48		3.06	1.11	-7.83	1.11	
UVKC-08-29	s03	@1	po	1.78E-08	2.05E-09	5.62E+08	0.0078708	4.08E-07	0.0440541	6.04E-07	0.0001527	3.22E-08	-0.13	0.11	0.85	0.43		-0.70	0.00	-1.76	0.03	
UVKC-08-29	s03	@2	po	1.74E-08	2.04E-09	5.56E+08	0.0078683	4.51E-07	0.0440436	9.65E-07	0.0001527	3.43E-08	-0.33	0.13	0.97	0.49		-0.70	0.00	-2.00	0.04	
UVKC-08-29	s03	@3	po	1.70E-08	2.04E-09	5.74E+08	0.0078727	3.79E-07	0.0440760	8.66E-07	0.0001529	3.23E-08	-0.14	0.12	0.70	0.47		-0.70	0.00	-1.26	0.04	
UVKC-08-29	s04	@1	pn	1.61E-08	2.01E-09	6.01E+08	0.0078634	5.30E-07	0.0439702	1.78E-06	0.0001522	3.55E-08	-0.11	0.13	0.95	0.46		-1.33	0.53	-3.04	0.54	
UVKC-08-29	s04	@2	po	1.60E-08	2.01E-09	5.44E+08	0.0078726	4.84E-07	0.0440756	7.04E-07	0.0001529	3.41E-08	-0.15	0.13	1.21	0.46		-0.70	0.00	-1.27	0.03	
UVKC-08-29	s04	@3	po	1.59E-08	2.00E-09	5.48E+08	0.0078756	4.93E-07	0.0440921	1.63E-06	0.0001531	3.73E-08	0.04	0.12	1.43	0.47		-0.70	0.00	-0.89	0.07	
UVKC-08-29	s04	@4	-	1.57E-08	2.00E-09	3.28E+08	0.0078703	8.11E-07	0.0440507	2.43E-06	0.0001527	4.15E-08	-	-	-	-		-	-	-	-	bordure trou
UVKC-08-29	s05	@1	-	1.51E-08	1.97E-09	4.79E+08	0.0078598	4.80E-07	0.0439307	8.65E-07	0.0001521	3.20E-08	-	-	-	-		-	-	-	-	trop excentré
UVKC-08-29	s05	@2	-	1.48E-08	1.96E-09	4.57E+08	0.0078618	5.35E-07	0.0439431	1.07E-06	0.0001522	3.74E-08	-	-	-	-		-	-	-	-	trop excentré
UVKC-08-29	s05	@3	-	1.46E-08	1.94E-09	4.18E+08	0.0078572	5.60E-07	0.0439200	9.55E-07	0.0001520	4.06E-08	-	-	-	-		-	-	-	-	trop excentré
Standard (Y)	PyTZ	@1	py	9.67E-09	1.99E-09	9.02E+08	0.0078670	3.03E-07	0.0439898	5.14E-07	0.0001522	2.77E-08	0.13	0.09	-0.12	0.39	1.32					
TEST	Emeraude	@1	py	6.10E-09	1.95E-09	8.51E+08	0.0080593	2.48E-07	0.0461224	5.59E-07	0.0001665	2.48E-08	0.15	0.07	-1.42	0.33	11.46					témoin
TEST	Emeraude	@2	py	6.09E-09	1.95E-09	8.50E+08	0.0080607	3.29E-07	0.0461308	6.30E-07	0.0001665	2.49E-08	0.23	0.09	-1.26	0.35	11.64					témoin
TEST	Emeraude	@3	py	5.92E-09	1.95E-09	8.48E+08	0.0080610	3.01E-07	0.0461249	6.27E-07	0.0001665	2.62E-08	0.34	0.09	-1.35	0.36	11.52					témoin
TEST	Emeraude	@4	py	5.85E-09	1.94E-09	8.42E+08	0.0080568	3.75E-07	0.0461019	5.45E-07	0.0001663	3.20E-08	0.08	0.10	-1.21	0.43	11.02					témoin
TEST	Emeraude	@5	py	5.75E-09	1.95E-09	8.33E+08	0.0080580	2.49E-07	0.0460897	5.67E-07	0.0001663	3.37E-08	0.36	0.08	-1.08	0.47	10.75					témoin
TEST	Emeraude	@6	py	5.56E-09	1.95E-09	8.44E+08	0.0080591	2.30E-07	0.0461078	5.66E-07	0.0001663	2.30E-08	0.29	0.07	-1.46	0.31	11.14					témoin
TEST	Emeraude	@7	py	5.46E-09	1.95E-09	8.45E+08	0.0080568	2.90E-07	0.0461086	4.56E-07	0.0001663	3.34E-08	0.00	0.08	-1.64	0.43	11.16					témoin
TEST	Emeraude	@8	py	5.56E-09	1.95E-09	8.42E+08	0.0080581	2.84E-07	0.0460924	6.85E-07	0.0001662	2.80E-08	0.34	0.08	-1.40	0.37	10.81					témoin
TEST	Emeraude	@9	py	5.37E-09	1.94E-09	8.39E+08	0.0080569	3.53E-07	0.0460920	5.73E-07	0.0001661	2.56E-08	0.19	0.10	-2.00	0.34	10.80					témoin
TEST	Emeraude	@10	py	5.10E-09	1.94E-09	8.42E+08	0.0080548	3.13E-07	0.0460783	5.83E-07	0.0001661	2.85E-08	0.09	0.08	-1.61	0.38	10.50					témoin
TEST	Emeraude	@11	py	5.10E-09	1.95E-09	8.43E+08	0.0080559	3.22E-07	0.0460831	6.71E-07	0.0001662	3.36E-08	0.17	0.09	-1.13	0.47	10.61					témoin
TEST	Emeraude	@12	py	5.01E-09	1.95E-09	8.39E+08	0.0080569	3.45E-07	0.0460770	4.48E-07	0.0001661	3.22E-08	0.36	0.10	-1.64	0.40	10.48					témoin
TEST	Emeraude	@13	py	4.86E-09	1.95E-09	8.44E+08	0.0080543	2.98E-07	0.0460728	5.74E-07	0.0001661	2.42E-08	0.08	0.09	-1.35	0.33	10.39					témoin
TEST	Emeraude	@14	py	4.84E-09	1.95E-09	8.47E+08	0.0080579	2.69E-07	0.0460843	5.98E-07	0.0001662	2.42E-08	0.41	0.08	-1.41	0.31	10.64					témoin
TEST	Emeraude	@15	py	4.78E-09	1.95E-09	8.51E+08	0.0080568	2.69E-07	0.0460874	6.95E-07	0.0001663	2.41E-08	0.24	0.08	-1.10	0.33	10.70					témoin
TEST	Emeraude	@16	py	4.71E-09	1.95E-09	8.50E+08	0.0080559	2.81E-07	0.0460910	5.91E-07	0.0001662	2.91E-08	0.08	0.08	-1.51	0.37	10.78					témoin
TEST	Emeraude	@17	py	4.71E-09	1.96E-09	8.46E+08	0.0080569	2.78E-07	0.0460799	5.89E-07	0.0001661	3.21E-08	0.32	0.08	-1.59	0.41	10.54					témoin
TEST	Emeraude	@18	py	4.41E-09	1.95E-09	8.37E+08	0.0080546	3.46E-07	0.0460681	7.33E-07	0.0001660	2.81E-08	0.17	0.10	-1.63	0.36	10.28					témoin
TEST	Emeraude	@19	py	4.52E-09	1.95E-09	8.45E+08	0.0080552	3.04E-07	0.0460805	7.00E-07	0.0001661	3.03E-08	0.11	0.09	-1.73	0.40	10.55					témoin
TEST	Emeraude	@20	py	4.46E-09	1.95E-09	8.42E+08	0.0080567	3.52E-07	0.0460811	5.22E-07	0.0001661	2.72E-08	0.29	0.10	-1.66	0.36	10.56					témoin

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE C (2016-II-C)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
TEST	Emeraude	@21	py	4.47E-09	1.95E-09	8.35E+08	0.0080567	3.46E-07	0.0460889	7.23E-07	0.0001662	2.73E-08	0.20	0.09	-1.38	0.35	10.73					témoin
TEST	Emeraude	@22	py	4.40E-09	1.95E-09	8.39E+08	0.0080570	3.46E-07	0.0460964	5.42E-07	0.0001662	2.39E-08	0.16	0.09	-1.65	0.31	10.90					témoin
TEST	Emeraude	@23	py	4.28E-09	1.95E-09	8.37E+08	0.0080559	3.96E-07	0.0460931	6.11E-07	0.0001663	2.43E-08	0.06	0.10	-1.10	0.32	10.83					témoin
TEST	Emeraude	@24	py	4.24E-09	1.95E-09	8.34E+08	0.0080594	3.42E-07	0.0461069	7.00E-07	0.0001664	2.92E-08	0.33	0.10	-1.34	0.39	11.13					témoin
TEST	Emeraude	@25	py	4.22E-09	1.95E-09	8.32E+08	0.0080594	3.75E-07	0.0461185	6.03E-07	0.0001664	2.79E-08	0.21	0.10	-1.85	0.39	11.38					témoin
TEST	Emeraude	@26	py	4.14E-09	1.94E-09	8.29E+08	0.0080611	3.28E-07	0.0461565	7.01E-07	0.0001667	2.34E-08	0.00	0.10	-1.62	0.33	12.20					témoin
TEST	Emeraude	@27	py	4.16E-09	1.94E-09	8.30E+08	0.0080631	3.91E-07	0.0461607	6.91E-07	0.0001666	2.49E-08	0.21	0.10	-1.89	0.35	12.29					témoin
TEST	Emeraude	@28	py	4.09E-09	1.93E-09	8.25E+08	0.0080635	3.01E-07	0.0461608	7.42E-07	0.0001666	2.44E-08	0.25	0.09	-1.86	0.30	12.29					témoin
TEST	Emeraude	@29	py	4.04E-09	1.93E-09	8.17E+08	0.0080644	3.03E-07	0.0461700	7.24E-07	0.0001667	2.83E-08	0.26	0.09	-1.67	0.38	12.49					témoin
TEST	Emeraude	@30	py	4.03E-09	1.93E-09	8.16E+08	0.0080626	2.99E-07	0.0461286	7.64E-07	0.0001664	2.48E-08	0.50	0.08	-1.73	0.35	11.59	(average)				témoin
TEST	Emeraude	@31	py	3.94E-09	1.93E-09	8.21E+08	0.0080572	3.31E-07	0.0460821	4.97E-07	0.0001662	3.18E-08	0.34	0.09	-1.39	0.43	10.59	11.06	1.22			témoin
TEST	Emeraude	@32	py	3.87E-09	1.92E-09	8.18E+08	0.0079898	3.05E-07	0.0453522	7.33E-07	0.0001612	2.92E-08	0.08	0.09	-1.29	0.39	-5.38					témoin
TEST	Emeraude	@33	py	3.89E-09	1.92E-09	8.14E+08	0.0079730	3.39E-07	0.0451560	6.31E-07	0.0001599	2.93E-08	0.18	0.09	-0.72	0.40	-9.71					témoin
TEST	Emeraude	@34	py	3.94E-09	1.92E-09	8.02E+08	0.0079755	3.44E-07	0.0451844	7.00E-07	0.0001601	2.27E-08	0.17	0.09	-0.89	0.36	-9.09	(average)				témoin
TEST	Emeraude	@35	py	3.87E-09	1.92E-09	7.88E+08	0.0079876	2.87E-07	0.0453087	7.20E-07	0.0001609	2.95E-08	0.30	0.08	-1.05	0.39	-6.34	-7.63	4.19			témoin
TEST	PyTZ2	@1	py	3.79E-09	1.92E-09	8.29E+08	0.0078828	2.74E-07	0.0441890	6.01E-07	0.0001534	2.17E-08	-0.17	0.09	-0.41	0.31	3.40					témoin
TEST	PyTZ2	@2	py	3.73E-09	1.92E-09	8.46E+08	0.0078863	3.34E-07	0.0441929	6.36E-07	0.0001535	3.26E-08	0.23	0.10	0.04	0.41	3.49					témoin
TEST	PyTZ2	@3	py	3.68E-09	1.92E-09	8.36E+08	0.0078761	3.29E-07	0.0440974	6.32E-07	0.0001528	2.26E-08	0.04	0.09	-0.81	0.33	1.32					témoin
TEST	PyTZ2	@4	py	3.68E-09	1.92E-09	8.31E+08	0.0078739	2.97E-07	0.0440908	7.23E-07	0.0001527	2.55E-08	-0.16	0.09	-0.88	0.36	1.17					témoin
TEST	PyTZ2	@5	py	3.65E-09	1.93E-09	8.31E+08	0.0078760	2.88E-07	0.0440906	6.96E-07	0.0001528	2.93E-08	0.11	0.08	-0.56	0.42	1.17					témoin
TEST	PyTZ2	@6	py	3.61E-09	1.93E-09	8.20E+08	0.0078749	3.41E-07	0.0440804	7.47E-07	0.0001526	3.14E-08	0.09	0.09	-0.96	0.43	0.94					témoin
TEST	PyTZ2	@7	py	3.58E-09	1.93E-09	8.27E+08	0.0078735	2.91E-07	0.0440830	7.06E-07	0.0001527	2.81E-08	-0.12	0.08	-0.50	0.43	1.00					témoin
TEST	PyTZ2	@8	py	3.55E-09	1.93E-09	8.25E+08	0.0078745	2.92E-07	0.0440762	6.22E-07	0.0001526	2.70E-08	0.09	0.08	-0.94	0.39	0.84					témoin
TEST	PyTZ2	@9	py	3.47E-09	1.94E-09	8.14E+08	0.0078747	2.98E-07	0.0440701	4.83E-07	0.0001526	2.53E-08	0.18	0.08	-0.51	0.36	0.70					témoin
TEST	PyTZ2	@10	py	3.48E-09	1.94E-09	8.19E+08	0.0078715	4.04E-07	0.0440612	5.09E-07	0.0001525	2.51E-08	-0.12	0.11	-0.72	0.36	0.50					témoin
TEST	PyTZ2	@11	py	3.43E-09	1.94E-09	8.13E+08	0.0078726	2.92E-07	0.0440557	5.85E-07	0.0001525	2.97E-08	0.08	0.08	-0.62	0.41	0.38					témoin
TEST	PyTZ2	@12	py	3.41E-09	1.94E-09	8.13E+08	0.0078727	3.03E-07	0.0440506	4.63E-07	0.0001525	3.12E-08	0.15	0.08	-0.65	0.44	0.26					témoin
TEST	PyTZ2	@13	py	3.39E-09	1.94E-09	8.12E+08	0.0078683	4.48E-07	0.0440338	6.37E-07	0.0001524	2.44E-08	-0.22	0.11	-0.66	0.37	-0.12					témoin
TEST	PyTZ2	@14	py	3.36E-09	1.94E-09	7.96E+08	0.0078671	3.16E-07	0.0439945	8.32E-07	0.0001521	2.63E-08	0.09	0.09	-0.63	0.38	-1.01					témoin
TEST	PyTZ2	@15	py	3.44E-09	1.94E-09	7.97E+08	0.0078686	2.82E-07	0.0440089	5.83E-07	0.0001523	2.70E-08	0.12	0.08	-0.06	0.38	-0.69	(average)				témoin
TEST	PyTZ2	@16	py	4.09E-09	1.94E-09	7.58E+08	0.0078566	2.89E-07	0.0439089	7.07E-07	0.0001517	2.57E-08	-0.26	0.09	0.43	0.41	-2.96	0.65	3.07			témoin
TEST	*PyTZ2*	*@17*	*py*	*5.97E-09*	*1.94E-09*	*7.88E+08*	*0.0078671*	*2.41E-07*	*0.0439886*	*1.01E-06*	*0.0001521*	*3.20E-08*	-	-	-	-	*-1.15*	-	-			*out of liquid nitrogen*
TEST	*PyTZ2*	*@18*	*py*	*4.19E-09*	*1.94E-09*	*7.63E+08*	*0.0078603*	*3.66E-07*	*0.0439294*	*8.62E-07*	*0.0001517*	*2.79E-08*	-	-	-	-	*-2.49*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ2*	*@19*	*py*	*5.03E-09*	*1.94E-09*	*7.52E+08*	*0.0078588*	*3.88E-07*	*0.0439160*	*8.57E-07*	*0.0001517*	*2.35E-08*	-	-	-	-	*-2.80*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ2*	*@20*	*py*	*5.04E-09*	*1.94E-09*	*7.52E+08*	*0.0078600*	*3.40E-07*	*0.0439156*	*7.49E-07*	*0.0001517*	*2.41E-08*	-	-	-	-	*-2.81*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ2*	*@21*	*py*	*6.95E-09*	*1.94E-09*	*7.61E+08*	*0.0078630*	*3.55E-07*	*0.0439465*	*8.51E-07*	*0.0001519*	*3.05E-08*	-	-	-	-	*-2.11*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ2*	*@22*	*py*	*2.41E-08*	*1.94E-09*	*7.42E+08*	*0.0078590*	*3.67E-07*	*0.0439187*	*7.01E-07*	*0.0001517*	*2.85E-08*	-	-	-	-	*-2.74*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ2*	*@23*	*py*	*8.21E-08*	*1.93E-09*	*7.37E+08*	*0.0078632*	*2.97E-07*	*0.0439434*	*1.18E-06*	*0.0001519*	*2.47E-08*	-	-	-	-	*-2.18*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ2*	*@24*	*py*	*1.60E-07*	*1.93E-09*	*7.24E+08*	*0.0078605*	*3.48E-07*	*0.0439232*	*7.92E-07*	*0.0001517*	*3.29E-08*	-	-	-	-	*-2.64*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ2*	*@25*	*py*	*1.16E-07*	*1.92E-09*	*7.11E+08*	*0.0078588*	*3.75E-07*	*0.0439102*	*8.19E-07*	*0.0001517*	*2.43E-08*	-	-	-	-	*-2.93*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@1*	*py*	*4.69E-08*	*1.92E-09*	*7.13E+08*	*0.0078526*	*3.23E-07*	*0.0438264*	*6.20E-07*	*0.0001511*	*2.21E-08*	-	-	-	-	*-2.40*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@2*	*py*	*2.69E-08*	*1.91E-09*	*7.21E+08*	*0.0078550*	*3.78E-07*	*0.0438635*	*6.95E-07*	*0.0001513*	*2.90E-08*	-	-	-	-	*-1.56*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@3*	*py*	*2.00E-08*	*1.91E-09*	*7.18E+08*	*0.0078563*	*3.04E-07*	*0.0438960*	*6.92E-07*	*0.0001515*	*2.05E-08*	-	-	-	-	*-0.82*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@4*	*py*	*1.68E-08*	*1.91E-09*	*7.13E+08*	*0.0078558*	*3.39E-07*	*0.0438894*	*6.94E-07*	*0.0001515*	*2.93E-08*	-	-	-	-	*-0.97*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@5*	*py*	*1.67E-08*	*1.90E-09*	*6.87E+08*	*0.0078524*	*3.79E-07*	*0.0438587*	*1.07E-06*	*0.0001514*	*2.88E-08*	-	-	-	-	*-1.67*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@6*	*py*	*1.76E-08*	*1.90E-09*	*7.03E+08*	*0.0078557*	*3.61E-07*	*0.0438707*	*9.20E-07*	*0.0001515*	*2.66E-08*	-	-	-	-	*-1.39*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@7*	*py*	*1.62E-08*	*1.90E-09*	*7.05E+08*	*0.0078572*	*4.19E-07*	*0.0438923*	*1.24E-06*	*0.0001515*	*3.04E-08*	-	-	-	-	*-0.90*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@8*	*py*	*1.83E-08*	*1.91E-09*	*7.22E+08*	*0.0078551*	*3.71E-07*	*0.0438904*	*7.90E-07*	*0.0001516*	*2.59E-08*	-	-	-	-	*-0.94*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@9*	*py*	*3.42E-08*	*1.92E-09*	*7.39E+08*	*0.0078589*	*3.39E-07*	*0.0439021*	*1.12E-06*	*0.0001517*	*2.72E-08*	-	-	-	-	*-0.68*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@10*	*py*	*8.84E-08*	*1.94E-09*	*7.41E+08*	*0.0078587*	*3.62E-07*	*0.0439104*	*8.55E-07*	*0.0001516*	*2.85E-08*	-	-	-	-	*-0.49*	-	-			*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@11*	*py*	*2.16E-07*	*1.95E-09*	*6.80E+08*	*0.0078562*	*4.49E-07*	*0.0439017*	*8.86E-07*	*0.0001516*	*3.38E-08*	-	-	-	-	*-0.68*	-	-			*chamber pressure too high*

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE C (2016-II-C)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ Notes
TEST	*PyTZ1*	*@12*	*py*	*3.84E-07*	*1.94E-09*	*7.49E+08*	*0.0078579*	*3.70E-07*	*0.0438987*	*1.26E-06*	*0.0001516*	*2.87E-08*	-	-	-	-	*-0.75*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@13*	*py*	*7.69E-08*	*1.93E-09*	*7.42E+08*	*0.0078562*	*3.15E-07*	*0.0438899*	*7.08E-07*	*0.0001515*	*2.99E-08*	-	-	-	-	*-0.95*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@14*	*py*	*3.82E-08*	*1.92E-09*	*7.10E+08*	*0.0078553*	*3.77E-07*	*0.0438781*	*7.20E-07*	*0.0001515*	*3.10E-08*	-	-	-	-	*-1.22*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@15*	*py*	*2.80E-08*	*1.91E-09*	*7.11E+08*	*0.0078537*	*3.81E-07*	*0.0438397*	*1.16E-06*	*0.0001512*	*3.29E-08*	-	-	-	-	*-2.10*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@16*	*py*	*2.25E-08*	*1.91E-09*	*7.35E+08*	*0.0078570*	*3.35E-07*	*0.0438847*	*8.94E-07*	*0.0001515*	*2.95E-08*	-	-	-	-	*-1.07*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@17*	*py*	*1.94E-08*	*1.90E-09*	*7.24E+08*	*0.0078549*	*3.83E-07*	*0.0438868*	*1.22E-06*	*0.0001516*	*3.17E-08*	-	-	-	-	*-1.02*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@18*	*py*	*1.77E-08*	*1.90E-09*	*7.31E+08*	*0.0078596*	*3.79E-07*	*0.0439058*	*1.43E-06*	*0.0001516*	*3.20E-08*	-	-	-	-	*-0.59*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	*PyTZ1*	*@19*	*py*	*1.60E-08*	*1.90E-09*	*7.19E+08*	*0.0078629*	*3.60E-07*	*0.0439527*	*5.60E-07*	*0.0001520*	*2.23E-08*	-	-	-	-	*0.47*	-	-		*chamber pressure too high*
TEST	PyTZ1	@20	py	1.49E-08	1.90E-09	6.75E+08	0.0078635	2.14E-07	0.0439692	7.88E-07	0.0001520	2.90E-08	-0.07	0.07	-0.09	0.42	0.85				témoin
TEST	PyTZ1	@21	py	1.44E-08	1.90E-09	7.59E+08	0.0078643	4.05E-07	0.0439681	7.51E-07	0.0001520	2.98E-08	0.04	0.10	-0.37	0.38	0.83				témoin
TEST	PyTZ1	@22	py	1.34E-08	1.90E-09	7.76E+08	0.0078669	3.07E-07	0.0439948	5.67E-07	0.0001521	2.61E-08	0.07	0.09	-0.61	0.38	1.43				témoin
TEST	PyTZ1	@23	py	1.29E-08	1.91E-09	7.81E+08	0.0078692	2.88E-07	0.0440244	6.53E-07	0.0001523	3.14E-08	0.01	0.09	-0.52	0.45	2.11				témoin
TEST	PyTZ1	@24	py	1.26E-08	1.91E-09	7.87E+08	0.0078716	3.30E-07	0.0440382	5.07E-07	0.0001524	1.82E-08	0.15	0.09	-0.78	0.28	2.42				témoin
TEST	PyTZ1	@25	py	1.20E-08	1.91E-09	7.96E+08	0.0078718	2.67E-07	0.0440469	6.62E-07	0.0001526	1.94E-08	0.08	0.08	0.20	0.30	2.62				témoin
TEST	PyTZ1	@26	py	1.17E-08	1.91E-09	7.63E+08	0.0078719	3.19E-07	0.0440477	5.90E-07	0.0001525	2.60E-08	0.08	0.09	-0.16	0.39	2.63				témoin
TEST	PyTZ1	@27	py	1.15E-08	1.92E-09	7.92E+08	0.0078724	4.08E-07	0.0440497	5.92E-07	0.0001526	2.74E-08	0.12	0.11	-0.10	0.39	2.68				témoin
TEST	PyTZ1	@28	py	1.10E-08	1.92E-09	8.04E+08	0.0078720	3.47E-07	0.0440595	6.45E-07	0.0001526	2.11E-08	-0.04	0.10	0.03	0.31	2.90				témoin
TEST	PyTZ1	@29	py	1.07E-08	1.91E-09	7.95E+08	0.0078720	2.64E-07	0.0440526	5.84E-07	0.0001526	2.94E-08	0.03	0.08	0.05	0.41	2.75				témoin
TEST	PyTZ1	@30	py	1.08E-08	1.92E-09	7.99E+08	0.0078733	2.79E-07	0.0440562	5.89E-07	0.0001526	2.93E-08	0.16	0.08	-0.36	0.41	2.83				témoin
TEST	PyTZ1	a@1	py	1.03E-08	1.92E-09	8.26E+08	0.0078747	3.22E-07	0.0440714	1.07E-06	0.0001527	2.56E-08	0.17	0.09	-0.27	0.36	3.17				témoin
TEST	PyTZ1	a@2	py	1.00E-08	1.92E-09	7.81E+08	0.0078724	3.26E-07	0.0440596	5.99E-07	0.0001526	2.41E-08	0.00	0.09	-0.02	0.34	2.91				témoin
TEST	PyTZ1	a@3	py	1.00E-08	1.93E-09	7.04E+08	0.0078757	3.53E-07	0.0440671	8.06E-07	0.0001527	2.43E-08	0.34	0.10	0.21	0.34	3.08				témoin
TEST	PyTZ1	a@4	py	9.71E-09	1.92E-09	8.26E+08	0.0078720	3.75E-07	0.0440600	6.75E-07	0.0001526	2.53E-08	-0.05	0.10	-0.08	0.35	2.91				témoin
TEST	PyTZ1	a@5	py	9.52E-09	1.91E-09	7.99E+08	0.0078728	3.34E-07	0.0440633	6.80E-07	0.0001527	2.56E-08	0.02	0.09	-0.01	0.39	2.99				témoin
TEST	PyTZ1	b@1	py	9.50E-09	1.91E-09	8.04E+08	0.0078749	3.26E-07	0.0440684	4.40E-07	0.0001527	3.18E-08	0.22	0.10	-0.11	0.42	3.11				témoin
TEST	PyTZ1	b@2	py	9.16E-09	1.91E-09	8.23E+08	0.0078729	4.05E-07	0.0440679	6.26E-07	0.0001526	2.43E-08	-0.03	0.11	-0.28	0.34	3.09				témoin
TEST	PyTZ1	b@3	py	9.06E-09	1.91E-09	8.12E+08	0.0078719	3.58E-07	0.0440568	5.67E-07	0.0001526	2.37E-08	-0.03	0.10	-0.44	0.37	2.84				témoin
TEST	PyTZ1	b@4	py	8.97E-09	1.91E-09	8.26E+08	0.0078748	2.59E-07	0.0440719	5.39E-07	0.0001527	2.19E-08	0.18	0.08	-0.43	0.33	3.18				témoin
TEST	PyTZ1	b@5	py	8.73E-09	1.92E-09	8.05E+08	0.0078718	3.27E-07	0.0440625	6.64E-07	0.0001526	3.04E-08	-0.10	0.09	-0.29	0.43	2.97				témoin
TEST	PyTZ1	c@1	py	8.67E-09	1.92E-09	8.00E+08	0.0078719	3.57E-07	0.0440624	5.60E-07	0.0001526	2.95E-08	-0.09	0.10	-0.35	0.40	2.97				témoin
TEST	PyTZ1	c@2	py	8.69E-09	1.92E-09	8.13E+08	0.0078733	2.70E-07	0.0440611	5.30E-07	0.0001526	3.19E-08	0.10	0.08	-0.52	0.44	2.94				témoin
TEST	PyTZ1	c@3	py	8.52E-09	1.92E-09	8.29E+08	0.0078739	3.42E-07	0.0440682	7.11E-07	0.0001526	3.14E-08	0.10	0.10	-0.40	0.44	3.10				témoin
TEST	PyTZ1	c@4	py	8.23E-09	1.91E-09	8.12E+08	0.0078719	3.77E-07	0.0440642	6.54E-07	0.0001526	2.36E-08	-0.10	0.10	-0.19	0.35	3.01	(average)			témoin
TEST	PyTZ1	c@5	py	8.35E-09	1.90E-09	8.13E+08	0.0078730	3.53E-07	0.0440702	6.95E-07	0.0001527	2.83E-08	-0.03	0.10	-0.14	0.38	3.15	1.11	3.92		témoin
Standard (Y)	PyTZ	d@1	py	1.46E-08	1.91E-09	8.25E+08	0.0078654	3.62E-07	0.0439886	6.66E-07	0.0001521	2.23E-08	-0.06	0.10	-0.24	0.32	1.29				
Standard (Y)	PyTZ	d@2	py	1.20E-08	1.91E-09	8.21E+08	0.0078666	3.02E-07	0.0439903	4.98E-07	0.0001521	2.67E-08	0.07	0.09	-0.23	0.38	1.33				
Standard (Y)	PyTZ	d@3	py	9.97E-09	1.91E-09	8.26E+08	0.0078647	3.28E-07	0.0439901	6.43E-07	0.0001522	2.27E-08	-0.16	0.09	-0.04	0.33	1.33				
Standard (Y)	PyTZ	d@4	py	7.29E-09	1.91E-09	8.25E+08	0.0078654	2.19E-07	0.0439896	5.98E-07	0.0001522	2.81E-08	-0.07	0.07	-0.11	0.42	1.31	(average)			
Standard (Y)	PyTZ	d@5	py	5.78E-09	1.92E-09	8.31E+08	0.0078670	3.70E-07	0.0439941	5.14E-07	0.0001522	2.08E-08	0.08	0.11	-0.30	0.31	1.42	1.37	0.16		
Standard (Y)	NiS	d@1	NiS	5.03E-09	1.91E-09	4.38E+08	0.0079686	6.16E-07	0.0451157	4.14E-06	0.0001597	4.50E-08	0.09	0.13	-0.18	0.48	2.78				
Standard (Y)	NiS	d@2	NiS	4.65E-09	1.91E-09	4.51E+08	0.0079691	6.11E-07	0.0451363	2.27E-06	0.0001600	3.90E-08	-0.08	0.15	0.37	0.54	3.24				
Standard (Y)	NiS	d@3	NiS	4.42E-09	1.90E-09	4.36E+08	0.0079683	5.51E-07	0.0450903	3.28E-06	0.0001597	4.18E-08	0.33	0.13	0.72	0.43	2.22				
Standard (Y)	NiS	d@4	NiS	4.10E-09	1.89E-09	4.29E+08	0.0079694	6.18E-07	0.0451116	3.11E-06	0.0001597	3.83E-08	0.24	0.15	-0.03	0.48	2.69	(average)			
Standard (Y)	NiS	d@5	NiS	3.93E-09	1.88E-09	4.09E+08	0.0079610	4.96E-07	0.0450874	3.43E-06	0.0001596	3.41E-08	-0.55	0.13	0.29	0.41	2.15	3.05	1.43		
Standard (Y)	Maine	d@1	py	3.79E-09	1.88E-09	8.23E+08	0.0078172	4.42E-07	0.0434454	6.14E-07	0.0001485	2.96E-08	0.13	0.12	-0.31	0.42	3.61				
Standard (Y)	Maine	d@2	py	3.68E-09	1.87E-09	2.03E+08	0.0078096	1.18E-06	0.0434202	1.80E-06	0.0001485	5.02E-08	-0.55	0.30	0.56	0.80	3.03				
Standard (Y)	Maine	d@3	py	3.55E-09	1.87E-09	8.14E+08	0.0078139	2.83E-07	0.0434390	7.11E-07	0.0001486	2.19E-08	-0.22	0.09	0.27	0.36	3.46				
Standard (Y)	Maine	d@4	py	3.60E-09	1.87E-09	8.17E+08	0.0078166	3.47E-07	0.0434445	6.03E-07	0.0001487	3.22E-08	0.06	0.10	0.68	0.47	3.59	(average)			
Standard (Y)	Maine	d@5	py	3.52E-09	1.86E-09	8.19E+08	0.0078159	3.40E-07	0.0434422	7.06E-07	0.0001486	2.13E-08	-0.01	0.09	0.64	0.33	3.53	3.06	1.11		
Standard (Y)	Montroc	d@1	cp	3.73E-09	1.86E-09	7.61E+08	0.0079020	3.56E-07	0.0443854	5.65E-07	0.0001547	2.97E-08	0.01	0.10	-0.71	0.44	2.23	2.23			
Standard (Y)	PnMN	d@1	pn	4.13E-09	1.86E-09	3.98E+08	0.0078853	5.10E-07	0.0442377	1.26E-06	0.0001541	4.22E-08	-0.41	0.13	1.47	0.56	-1.33	-1.33	0.53		
Standard (Y)	MIF-Po	d@1	po	3.88E-08	1.82E-09	5.79E+08	0.0079185	4.11E-07	0.0443896	6.98E-07	0.0001545	3.46E-08	2.05	0.11	-2.23	0.49	-0.70	-0.70			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE D (2016-II-D)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	$\Delta'^{33}S$	± 2σ	$\Delta'^{36}S$	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	$\delta'^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (Y)	PyTZ	d@1	py	1.46E-08	1.91E-09	8.25E+08	0.0078654	3.62E-07	0.0439886	6.66E-07	0.0001521	2.23E-08	-0.08	0.10	-0.41	0.35	1.29					
Standard (Y)	PyTZ	d@2	py	1.20E-08	1.91E-09	8.21E+08	0.0078666	3.02E-07	0.0439903	4.98E-07	0.0001521	2.67E-08	0.05	0.09	-0.37	0.40	1.33					
Standard (Y)	PyTZ	d@3	py	9.97E-09	1.91E-09	8.26E+08	0.0078647	3.28E-07	0.0439901	6.43E-07	0.0001522	2.27E-08	-0.18	0.09	-0.16	0.35	1.33					
Standard (Y)	PyTZ	d@4	py	7.29E-09	1.91E-09	8.25E+08	0.0078654	2.19E-07	0.0439896	5.98E-07	0.0001522	2.81E-08	-0.09	0.07	-0.20	0.44	1.31					
Standard (Y)	PyTZ	d@5	py	5.78E-09	1.92E-09	8.31E+08	0.0078670	3.70E-07	0.0439941	5.14E-07	0.0001522	2.08E-08	0.06	0.11	-0.36	0.34	1.42					
Standard (Y)	NiS	d@1	NiS	5.03E-09	1.91E-09	4.38E+08	0.0079686	6.16E-07	0.0451157	4.14E-06	0.0001598	4.50E-08	0.00	0.13	-0.63	0.50	2.78					
Standard (Y)	NiS	d@2	NiS	4.65E-09	1.91E-09	4.51E+08	0.0079691	6.11E-07	0.0451363	2.27E-06	0.0001600	3.90E-08	-0.17	0.15	-0.06	0.56	3.24					
Standard (Y)	NiS	d@3	NiS	4.42E-09	1.90E-09	4.36E+08	0.0079683	5.51E-07	0.0450903	3.28E-06	0.0001597	4.18E-08	0.24	0.13	0.31	0.45	2.22					
Standard (Y)	NiS	d@4	NiS	4.10E-09	1.89E-09	4.29E+08	0.0079694	6.18E-07	0.0451116	3.11E-06	0.0001598	3.83E-08	0.15	0.15	-0.43	0.50	2.69					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	NiS	d@5	NiS	3.93E-09	1.88E-09	4.09E+08	0.0079610	4.96E-07	0.0450874	3.43E-06	0.0001596	3.41E-08	-0.64	0.13	-0.08	0.43	2.15					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	Maine	d@1	py	3.79E-09	1.88E-09	8.23E+08	0.0078172	4.42E-07	0.0434454	6.14E-07	0.0001486	2.96E-08	0.15	0.12	-0.08	0.44	3.61					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	Maine	d@2	py	3.68E-09	1.87E-09	2.03E+08	0.0078096	1.18E-06	0.0434202	1.80E-06	0.0001485	5.02E-08	-0.53	0.30	0.81	0.81	3.03					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	Maine	d@3	py	3.55E-09	1.87E-09	8.14E+08	0.0078139	2.83E-07	0.0434390	7.11E-07	0.0001486	2.19E-08	-0.21	0.09	0.53	0.39	3.46					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	Maine	d@4	py	3.60E-09	1.87E-09	8.17E+08	0.0078166	3.47E-07	0.0434445	6.03E-07	0.0001487	3.22E-08	0.08	0.10	0.97	0.49	3.59					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	Maine	d@5	py	3.52E-09	1.86E-09	8.19E+08	0.0078159	3.40E-07	0.0434422	7.06E-07	0.0001487	2.13E-08	0.01	0.10	0.95	0.35	3.53					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	Montroc	d@1	cp	3.73E-09	1.86E-09	7.61E+08	0.0079020	3.56E-07	0.0443854	5.65E-07	0.0001548	2.97E-08	-0.03	0.10	-0.71	0.46	2.23	2.23				primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	PnMN	d@1	pn	4.13E-09	1.86E-09	3.98E+08	0.0078853	5.10E-07	0.0442377	1.26E-06	0.0001541	4.22E-08	-0.44	0.13	1.54	0.58	-1.33	-1.33	0.53			primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	MIF-Po	d@1	po	3.88E-08	1.82E-09	5.79E+08	0.0079185	4.11E-07	0.0443896	6.98E-07	0.0001546	3.46E-08	2.01	0.11	-2.20	0.51	-0.70					primary intensities <1.9nA
Std_inside_ring	PyTZ1	@1	py	5.31E-09	1.75E-09	7.62E+08	0.0078770	3.12E-07	0.0440851	7.79E-07	0.0001528	3.12E-08	0.27	0.09	-0.59	0.46	3.48					primary intensities <1.9nA
Std_inside_ring	PyTZ1	@2	py	4.80E-09	1.74E-09	7.39E+08	0.0078746	2.94E-07	0.0440852	9.59E-07	0.0001528	2.84E-08	-0.03	0.09	-0.17	0.39	3.49					primary intensities <1.9nA
UV11-192	s03	@1	pn	4.76E-09	1.72E-09	6.51E+08	0.0078778	4.15E-07	0.0441243	1.60E-06	0.0001531	2.99E-08	-0.07	0.11	-0.02	0.41		-1.33	0.53	0.46	0.53	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s03	@2	pn	4.63E-09	1.71E-09	5.81E+08	0.0078805	4.34E-07	0.0441484	7.84E-07	0.0001534	3.21E-08	-0.01	0.12	0.61	0.45		-1.33	0.53	1.01	0.53	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s03	@3	pn-rim	4.61E-09	1.70E-09	3.93E+08	0.0078654	5.21E-07	0.0440108	1.76E-06	0.0001526	4.15E-08	-0.34	0.15	1.75	0.63		-1.33	0.53	-2.11	0.54	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@1	cp	4.60E-09	1.67E-09	7.17E+08	0.0078965	4.35E-07	0.0442960	5.68E-07	0.0001543	2.29E-08	0.30	0.12	0.02	0.34		2.23	0.00	0.79	0.03	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@2	pn	4.44E-09	1.66E-09	5.03E+08	0.0078847	5.06E-07	0.0441911	1.41E-06	0.0001538	3.42E-08	0.03	0.14	1.32	0.50		-1.33	0.53	1.98	0.53	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@3	pn	4.47E-09	1.66E-09	4.07E+08	0.0078839	6.29E-07	0.0441319	1.52E-06	0.0001534	3.23E-08	0.60	0.16	1.75	0.52		-1.33	0.53	0.64	0.53	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@4	cp	4.42E-09	1.65E-09	6.99E+08	0.0078951	3.10E-07	0.0442878	6.75E-07	0.0001543	3.04E-08	0.22	0.09	0.33	0.45		2.23	0.00	0.60	0.03	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@5	pn-rim	4.42E-09	1.65E-09	4.59E+08	0.0078704	4.14E-07	0.0440387	3.61E-06	0.0001527	3.91E-08	-0.02	0.10	1.41	0.60		-1.33	0.53	-1.48	0.55	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@6	Na-sph	4.40E-09	1.64E-09	7.46E+08	0.0078806	3.40E-07	0.0441162	2.06E-06	0.0001529	2.87E-08	0.37	0.09	-1.08	0.42		-	-	-	-	uncalibrated phase
Std_inside_ring	PyTZ1	@3	py	3.90E-09	1.61E-09	7.02E+08	0.0078744	3.36E-07	0.0440788	5.98E-07	0.0001528	2.82E-08	0.02	0.10	0.14	0.42	3.34					primary intensities <1.9nA
Std_inside_ring	PyTZ1	@4	py	4.12E-09	1.60E-09	6.89E+08	0.0078733	2.88E-07	0.0440756	8.31E-07	0.0001528	3.05E-08	-0.08	0.08	-0.05	0.50	3.27	(average)				primary intensities <1.9nA
Std_inside_ring	PyTZ1	@5	py	4.02E-09	1.60E-09	6.70E+08	0.0078725	3.98E-07	0.0440703	7.97E-07	0.0001528	3.09E-08	-0.12	0.11	0.41	0.45	3.15	3.35	0.29			primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@7	cp	4.26E-09	1.60E-09	7.01E+08	0.0078984	3.90E-07	0.0443186	6.39E-07	0.0001543	3.05E-08	0.28	0.10	-0.45	0.44		2.23	0.00	1.30	0.03	primary intensities <1.9nA
UV11-192	s01	@8	cp	4.04E-09	1.59E-09	6.89E+08	0.0078980	2.94E-07	0.0443113	7.23E-07	0.0001544	3.04E-08	0.32	0.09	0.08	0.43		2.23	0.00	1.13	0.03	primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	MIF-Po	d@2	po	2.73E-09	1.59E-09	5.03E+08	0.0079172	5.53E-07	0.0443902	5.52E-07	0.0001546	3.23E-08	1.84	0.15	-1.82	0.45	-0.69					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	MIF-Po	d@3	po	2.64E-09	1.58E-09	4.90E+08	0.0079142	3.59E-07	0.0443793	7.66E-07	0.0001548	3.44E-08	1.58	0.10	-0.45	0.45	-0.93					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	PoOU	d@1	po	2.41E-09	1.58E-09	4.91E+08	0.0078858	4.96E-07	0.0441947	9.96E-07	0.0001538	2.97E-08	0.12	0.13	1.25	0.44	-					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	PoOU	d@2	po	2.39E-09	1.58E-09	4.85E+08	0.0078810	5.52E-07	0.0441904	8.34E-07	0.0001538	3.75E-08	-0.43	0.15	1.38	0.53	-					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	PoOU	d@3	po	2.39E-09	1.58E-09	4.84E+08	0.0078886	5.51E-07	0.0441933	1.06E-06	0.0001538	3.40E-08	0.49	0.14	1.28	0.48	-					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	NiS	d@6	po	2.41E-09	1.57E-09	3.79E+08	0.0079668	7.85E-07	0.0451150	4.17E-06	0.0001598	5.67E-08	-0.22	0.17	-0.36	0.57	2.77					primary intensities <1.9nA
Standard (Y)	PyTZ	e@2	py	2.07E-09	2.04E-09	8.73E+08	0.0078657	2.76E-07	0.0439843	5.21E-07	0.0001521	2.48E-08	0.02	0.08	-0.66	0.42	1.19	(average)				Nordine augmente le courant
Standard (Y)	PyTZ	e@3	py	2.03E-09	2.04E-09	8.61E+08	0.0078651	2.43E-07	0.0439829	5.34E-07	0.0001521	1.90E-08	-0.05	0.08	-0.40	0.33	1.16	1.29	0.17			
Standard (Y)	Maine	d@1	py	2.15E-09	2.04E-09	9.10E+08	0.0078075	2.89E-07	0.0433604	5.43E-07	0.0001480	2.52E-08	-0.09	0.09	-0.11	0.40	1.65					
Standard (Y)	Maine	d@2	py	1.99E-09	2.05E-09	9.09E+08	0.0078120	2.51E-07	0.0433921	6.18E-07	0.0001482	2.45E-08	0.11	0.08	-0.32	0.38	2.38	(average)				
Standard (Y)	Maine	d@3	py	1.98E-09	2.05E-09	8.98E+08	0.0078118	2.62E-07	0.0433903	6.01E-07	0.0001482	2.49E-08	0.10	0.09	0.27	0.40	2.34	2.95	1.48			
Standard (Y)	NiS	e@1	NiS	2.07E-09	2.04E-09	4.60E+08	0.0079731	5.27E-07	0.0451589	1.64E-06	0.0001602	2.53E-08	0.08	0.14	0.47	0.40	3.74					
Standard (Y)	NiS	e@2	NiS	1.88E-09	2.04E-09	4.42E+08	0.0079637	8.10E-07	0.0450625	4.04E-06	0.0001595	4.93E-08	-0.01	0.15	0.23	0.55	1.60	(average)				
Standard (Y)	NiS	e@3	NiS	1.87E-09	2.04E-09	4.81E+08	0.0079742	4.81E-07	0.0451621	2.34E-06	0.0001603	4.10E-08	0.17	0.13	0.69	0.46	3.81	2.78	1.57			
Standard (Y)	MIF-Po	e@1	po	1.97E-09	2.09E-09	6.49E+08	0.0079188	3.58E-07	0.0443877	8.00E-07	0.0001546	3.23E-08	2.06	0.10	-1.59	0.49	-0.74	(average)				
Standard (Y)	MIF-Po	e@2	po	1.96E-09	2.06E-09	6.44E+08	0.0079168	3.86E-07	0.0443871	5.98E-07	0.0001547	3.01E-08	1.82	0.11	-1.25	0.44	-0.76	-0.74	0.06			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE E (2016-II-E)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	$\Delta'33S$	± 2σ	$\Delta'36S$	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	$\delta'^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (Y)	PyTZ	e@2	py	2.07E-09	2.04E-09	8.73E+08	0.0078657	2.76E-07	0.0439843	5.21E-07	0.0001521	2.48E-08	0.01	0.08	-0.56	0.40	1.19	(average)				
Standard (Y)	PyTZ	e@3	py	2.03E-09	2.04E-09	8.61E+08	0.0078651	2.43E-07	0.0439829	5.34E-07	0.0001521	1.90E-08	-0.05	0.08	-0.30	0.30	1.16	1.18	0.04			
Standard (Y)	Maine	d@1	py	2.15E-09	2.04E-09	9.10E+08	0.0078075	2.89E-07	0.0433604	5.43E-07	0.0001480	2.52E-08	-0.12	0.09	0.01	0.38	1.65					
Standard (Y)	Maine	d@2	py	1.99E-09	2.05E-09	9.09E+08	0.0078120	2.51E-07	0.0433921	6.18E-07	0.0001482	2.45E-08	0.09	0.08	-0.21	0.36	2.38					
Standard (Y)	Maine	d@3	py	1.98E-09	2.05E-09	8.98E+08	0.0078118	2.62E-07	0.0433903	6.01E-07	0.0001482	2.49E-08	0.08	0.09	0.39	0.38	2.34					
Standard (Y)	NiS	e@1	NiS	2.07E-09	2.04E-09	4.60E+08	0.0079731	5.27E-07	0.0451589	1.64E-06	0.0001602	2.53E-08	0.11	0.14	0.53	0.38	3.74					
Standard (Y)	NiS	e@2	NiS	1.88E-09	2.04E-09	4.42E+08	0.0079637	8.10E-07	0.0450625	4.04E-06	0.0001595	4.93E-08	0.02	0.15	0.29	0.54	1.60					
Standard (Y)	NiS	e@3	NiS	1.87E-09	2.04E-09	4.81E+08	0.0079742	4.81E-07	0.0451621	2.34E-06	0.0001603	4.10E-08	0.20	0.13	0.75	0.44	3.81					
Standard (Y)	MIF-Po	e@1	po	1.97E-09	2.09E-09	6.49E+08	0.0079188	3.58E-07	0.0443877	8.00E-07	0.0001546	3.23E-08	2.07	0.10	-1.51	0.47	-0.74					
Standard (Y)	MIF-Po	e@2	po	1.96E-09	2.06E-09	6.44E+08	0.0079168	3.86E-07	0.0443871	5.98E-07	0.0001547	3.01E-08	1.83	0.11	-1.16	0.42	-0.76					
Std_inside_ring				3.07E-09	2.07E-09	8.35E+08	0.0078875	3.12E-07	0.0441971	5.96E-07	0.0001536	2.66E-08	0.31	0.09	0.13	0.37						
Std_inside_ring				3.05E-09	2.06E-09	8.32E+08	0.0078842	4.11E-07	0.0441857	6.43E-07	0.0001535	2.16E-08	0.03	0.11	-0.16	0.36						
Std_inside_ring				2.74E-09	2.06E-09	8.37E+08	0.0078835	3.68E-07	0.0441968	6.62E-07	0.0001535	2.72E-08	-0.20	0.11	-0.30	0.37						
Std_inside_ring				2.65E-09	2.06E-09	8.23E+08	0.0078848	3.04E-07	0.0441870	6.14E-07	0.0001535	2.59E-08	0.08	0.09	0.09	0.37						
2301	g1	@1		2.45E-09	2.06E-09	5.58E+08	0.0078697	4.19E-07	0.0440680	7.40E-07	0.0001529	2.48E-08	-0.45	0.12	1.29	0.36						
2301	g1	@2		2.46E-09	2.06E-09	5.56E+08	0.0078681	3.96E-07	0.0440664	5.70E-07	0.0001529	3.86E-08	-0.64	0.11	1.35	0.51						
2301	g1	@3		2.47E-09	2.06E-09	5.23E+08	0.0078682	3.33E-07	0.0440577	7.32E-07	0.0001528	2.70E-08	-0.52	0.10	1.02	0.37						
2301	g1	@4		2.39E-09	2.06E-09	4.92E+08	0.0078665	5.46E-07	0.0440512	1.18E-06	0.0001528	3.22E-08	-0.67	0.15	1.49	0.46						
2301	g2	@1		2.29E-09	2.06E-09	4.95E+08	0.0078622	3.99E-07	0.0440283	8.60E-07	0.0001528	3.32E-08	-0.94	0.11	2.23	0.44						
2301	g2	@2		2.30E-09	2.06E-09	5.11E+08	0.0078657	5.26E-07	0.0440432	8.82E-07	0.0001528	2.99E-08	-0.68	0.14	1.73	0.44						
2301	g2	@3		2.30E-09	2.06E-09	5.55E+08	0.0078678	4.08E-07	0.0440584	7.56E-07	0.0001529	3.54E-08	-0.59	0.12	1.72	0.49						
2301	g2	@4		2.27E-09	2.05E-09	5.46E+08	0.0078671	4.36E-07	0.0440485	6.35E-07	0.0001528	2.48E-08	-0.56	0.12	1.73	0.37						
2301	g2	@5		2.23E-09	2.05E-09	4.87E+08	0.0078629	4.24E-07	0.0440355	1.10E-06	0.0001530	3.32E-08	-0.94	0.11	3.04	0.46						
Std_inside_ring				2.47E-09	2.05E-09	7.87E+08	0.0078846	2.75E-07	0.0441905	6.94E-07	0.0001536	3.23E-08	0.02	0.09	0.50	0.44						
2315	g4	@1		2.72E-09	2.06E-09	5.99E+08	0.0078669	4.23E-07	0.0440609	7.31E-07	0.0001530	3.18E-08	-0.73	0.12	2.37	0.45						
2315	g4	@2		2.80E-09	2.06E-09	5.61E+08	0.0078666	4.33E-07	0.0440583	8.27E-07	0.0001530	3.60E-08	-0.73	0.12	2.22	0.51						
2315	g4	@3		4.01E-09	2.06E-09	5.07E+08	0.0078650	4.61E-07	0.0440366	1.26E-06	0.0001530	4.15E-08	-0.69	0.12	3.00	0.52						
2315	g4	@4		1.07E-08	2.06E-09	5.14E+08	0.0078661	5.72E-07	0.0440354	1.36E-06	0.0001530	3.29E-08	-0.53	0.15	3.26	0.48						
2315	g4	@5		8.08E-08	2.06E-09	5.49E+08	0.0078638	3.63E-07	0.0440264	7.88E-07	0.0001528	3.35E-08	-0.72	0.11	2.43	0.48						
Std_inside_ring				4.82E-07	2.07E-09	8.16E+08	0.0078847	2.58E-07	0.0441858	4.61E-07	0.0001535	3.02E-08	0.09	0.08	0.24	0.42						
2277	g1	@2		7.24E-09	2.07E-09	1.14E+08	0.0078962	1.84E-06	0.0442609	2.46E-06	0.0001542	7.68E-08	0.67	0.48	1.47	1.14						
2277	g1	@3		5.71E-09	2.07E-09	9.22E+07	0.0078920	1.79E-06	0.0443306	3.03E-06	0.0001548	8.27E-08	-0.66	0.47	2.37	1.06						
2277	g1	@4		4.96E-09	2.07E-09	1.37E+08	0.0078596	1.52E-06	0.0440095	3.77E-06	0.0001527	7.22E-08	-1.06	0.39	2.26	0.97						
2277	g1	@5		4.13E-09	2.07E-09	2.29E+08	0.0078767	8.72E-07	0.0441164	1.82E-06	0.0001533	4.92E-08	-0.12	0.21	1.65	0.65						
2277	g1	@6		3.91E-09	2.07E-09	1.58E+08	0.0078749	1.39E-06	0.0441550	2.40E-06	0.0001536	6.53E-08	-0.80	0.36	1.95	0.92						
2277	g1	@2bis		3.52E-09	2.07E-09	8.63E+07	0.0079020	2.83E-06	0.0442817	3.82E-06	0.0001542	7.39E-08	1.17	0.67	0.21	1.00						
Std_inside_ring				3.50E-09	2.06E-09	8.25E+08	0.0078842	3.51E-07	0.0442033	5.41E-07	0.0001536	2.51E-08	-0.18	0.10	-0.10	0.36						
Std_inside_ring				3.10E-09	2.06E-09	8.06E+08	0.0078854	3.11E-07	0.0441983	8.00E-07	0.0001536	2.52E-08	0.04	0.09	0.05	0.39						
2288	g1	@1		3.14E-09	2.07E-09	5.47E+08	0.0078702	4.38E-07	0.0440214	8.43E-07	0.0001526	3.76E-08	0.15	0.12	1.24	0.57						
2288	g1	@2		2.86E-09	2.07E-09	5.67E+08	0.0078693	4.39E-07	0.0440286	7.75E-07	0.0001526	3.68E-08	-0.05	0.12	0.99	0.51						
2288	g1	@3		2.80E-09	2.06E-09	4.99E+08	0.0078698	6.04E-07	0.0440414	1.35E-06	0.0001527	3.60E-08	-0.13	0.14	1.43	0.46						
2288	g1	@4		2.72E-09	2.07E-09	4.68E+08	0.0078662	4.26E-07	0.0439761	3.27E-06	0.0001522	4.96E-08	0.17	0.12	0.95	0.57						
Standard (E)	Vivisha	@1	djr	2.49E-09	2.07E-09	9.59E+08	0.0078766	2.57E-07	0.0441189	5.42E-07	0.0001530	2.31E-08	-0.16	0.08	-0.61	0.35	-0.29					
Standard (E)	Vivisha	@2	djr	2.53E-09	2.07E-09	9.62E+08	0.0078786	2.82E-07	0.0441142	7.54E-07	0.0001529	2.80E-08	0.14	0.09	-0.58	0.38	-0.40					
Standard (E)	Vivisha	@3	djr	2.45E-09	2.07E-09	9.18E+08	0.0078797	3.06E-07	0.0441278	7.37E-07	0.0001530	1.96E-08	0.12	0.08	-0.54	0.31	-0.09					
Standard (E)	NiS	@1	NiS	2.39E-09	2.07E-09	4.56E+08	0.0079693	6.07E-07	0.0450990	4.04E-06	0.0001596	4.78E-08	0.31	0.14	-0.60	0.48	2.41					
Standard (E)	NiS	@2	NiS	2.40E-09	2.07E-09	4.45E+08	0.0079667	5.61E-07	0.0450894	3.57E-06	0.0001596	4.36E-08	0.09	0.13	-0.11	0.52	2.20					
Standard (E)	Maine	@1	py	2.35E-09	2.07E-09	8.76E+08	0.0078167	2.19E-07	0.0434476	5.48E-07	0.0001486	2.26E-08	0.03	0.07	0.34	0.30	3.66					
Standard (E)	Maine	@2	py	2.29E-09	2.07E-09	8.71E+08	0.0078142	2.67E-07	0.0434296	6.06E-07	0.0001484	2.87E-08	-0.07	0.08	-0.06	0.41	3.24					
Standard (E)	MifPo	@1	po	2.47E-09	2.07E-09	6.37E+08	0.0079166	4.25E-07	0.0443804	5.46E-07	0.0001546	2.05E-08	1.88	0.11	-1.33	0.30	-0.91					
Standard (E)	MifPo	@2	po	2.27E-09	2.07E-09	6.36E+08	0.0079159	3.81E-07	0.0443871	5.04E-07	0.0001547	2.66E-08	1.71	0.11	-0.94	0.38	-0.76					
Standard (E)	Enon	@1	pn	2.25E-09	2.06E-09	5.50E+08	0.0078677	4.70E-07	0.0439925	1.02E-06	0.0001525	3.76E-08	0.17	0.13	1.80	0.54						
Standard (E)	Enon	@2	pn	2.23E-09	2.06E-09	5.64E+08	0.0078686	5.05E-07	0.0440184	1.02E-06	0.0001526	2.88E-08	-0.02	0.13	1.65	0.41						

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE E (2016-II-E)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ Notes
Mir	E	@1		2.05E-09	2.07E-09	3.20E+08	0.0078594	7.62E-07	0.0439250	4.42E-06	0.0001521	5.22E-08	-0.10	0.16	2.16	0.62					
Mir	E	@2		2.07E-09	2.07E-09	2.97E+08	0.0078589	8.17E-07	0.0439730	4.48E-06	0.0001523	3.92E-08	-0.73	0.17	1.60	0.61					
Mir	E	@3		2.05E-09	2.07E-09	3.06E+08	0.0078635	9.69E-07	0.0440257	3.10E-06	0.0001528	5.35E-08	-0.76	0.21	2.29	0.65					
Mir	E	@4		2.07E-09	2.07E-09	5.87E+08	0.0078693	4.52E-07	0.0440312	3.12E-06	0.0001527	4.30E-08	-0.08	0.11	1.57	0.54					
Std_inside_ring				2.00E-09	2.06E-09	8.24E+08	0.0078863	3.62E-07	0.0442013	7.01E-07	0.0001536	2.63E-08	0.11	0.11	0.18	0.38					
Mir	C	@1		2.00E-09	2.06E-09	8.54E+08	0.0078775	3.65E-07	0.0441409	9.18E-07	0.0001532	2.88E-08	-0.31	0.11	0.23	0.37					
Mir	C	@2		2.01E-09	2.05E-09	8.26E+08	0.0078745	3.57E-07	0.0441126	1.28E-06	0.0001530	3.17E-08	-0.36	0.11	0.14	0.40					
Mir	C	@3		2.02E-09	2.05E-09	8.79E+08	0.0078826	3.05E-07	0.0441671	5.27E-07	0.0001534	2.71E-08	0.03	0.09	-0.10	0.40					
Mir	C	@4		2.00E-09	2.05E-09	8.61E+08	0.0078789	3.41E-07	0.0441514	6.33E-07	0.0001533	3.01E-08	-0.26	0.10	0.26	0.41					
Mir	C	@5		1.98E-09	2.05E-09	5.14E+08	0.0078745	4.80E-07	0.0441126	3.00E-06	0.0001532	3.40E-08	-0.36	0.13	1.42	0.47					
2288	g1	@5		1.95E-09	2.05E-09	5.84E+08	0.0078677	4.88E-07	0.0440245	6.14E-07	0.0001526	2.72E-08	-0.20	0.13	1.18	0.38					
2288	g1	@6		1.94E-09	2.04E-09	5.57E+08	0.0078697	3.60E-07	0.0440313	7.12E-07	0.0001528	3.03E-08	-0.03	0.10	1.98	0.43					
2288	g2	@1		1.96E-09	2.04E-09	4.42E+08	0.0078693	5.50E-07	0.0440303	1.89E-06	0.0001529	4.07E-08	-0.07	0.14	3.07	0.55					
2288	g2	@2		1.94E-09	2.03E-09	3.42E+08	0.0078674	7.02E-07	0.0440719	3.85E-06	0.0001532	4.05E-08	-0.79	0.16	2.99	0.49					
Std_inside_ring				1.89E-09	2.03E-09	7.87E+08	0.0078837	3.04E-07	0.0441794	7.16E-07	0.0001534	3.09E-08	0.03	0.09	-0.59	0.43					
Mir	Ao	@1		1.90E-09	2.03E-09	7.95E+08	0.0078472	4.15E-07	0.0437984	7.65E-07	0.0001509	2.95E-08	-0.18	0.12	0.00	0.39					
Mir	Ao	@2		1.88E-09	2.03E-09	4.54E+08	0.0078556	4.59E-07	0.0439245	1.35E-06	0.0001519	3.96E-08	-0.57	0.13	1.13	0.57					
Mir	Ao	@3		1.88E-09	2.03E-09	4.85E+08	0.0078529	4.58E-07	0.0438668	7.18E-07	0.0001516	3.95E-08	-0.25	0.13	1.45	0.55					
Mir	Ao	@4		1.85E-09	2.03E-09	6.59E+08	0.0078630	3.00E-07	0.0439733	2.16E-06	0.0001522	2.95E-08	-0.21	0.08	0.53	0.43					
Std_inside_ring				1.81E-09	2.03E-09	7.74E+08	0.0078778	2.96E-07	0.0441425	8.06E-07	0.0001532	3.03E-08	-0.28	0.09	-0.11	0.46					
Std_inside_ring				1.85E-09	2.03E-09	7.80E+08	0.0078819	3.02E-07	0.0441735	6.90E-07	0.0001534	2.36E-08	-0.13	0.09	-0.10	0.37					
2315	g3	@1		1.82E-09	2.03E-09	4.48E+08	0.0078552	4.91E-07	0.0438891	2.13E-06	0.0001519	3.48E-08	-0.22	0.11	2.33	0.63					
2315	g3	@2		1.81E-09	2.03E-09	3.65E+08	0.0078591	5.19E-07	0.0439215	3.12E-06	0.0001520	3.63E-08	-0.09	0.12	1.56	0.47					
2315	g3	@3		1.82E-09	2.03E-09	4.48E+08	0.0078532	5.38E-07	0.0438355	1.14E-06	0.0001514	3.58E-08	0.15	0.15	1.87	0.46					
2315	g3	@4		1.80E-09	2.03E-09	4.25E+08	0.0078515	5.63E-07	0.0438350	3.19E-06	0.0001514	4.96E-08	-0.06	0.14	1.82	0.56					
2315	G1	@1		1.92E-09	2.03E-09	4.67E+08	0.0078538	4.78E-07	0.0438705	1.75E-06	0.0001516	4.48E-08	-0.18	0.13	1.53	0.65					
2315	G1	@2		2.14E-09	2.04E-09	3.43E+08	0.0078528	5.33E-07	0.0438598	2.71E-06	0.0001515	3.21E-08	-0.18	0.14	1.55	0.32					
2315	G1	@3		2.17E-09	2.04E-09	3.13E+08	0.0078559	5.81E-07	0.0438836	1.76E-06	0.0001517	4.02E-08	-0.06	0.15	1.74	0.57					
Std_inside_ring				2.09E-09	2.04E-09	7.90E+08	0.0078844	3.62E-07	0.0441850	6.22E-07	0.0001535	2.74E-08	0.06	0.10	-0.18	0.38					
Mir	F	@1		2.97E-09	2.04E-09	7.11E+08	0.0078641	3.35E-07	0.0439834	1.47E-06	0.0001522	2.42E-08	-0.19	0.10	0.27	0.37					
Mir	F	@2		3.02E-09	2.04E-09	7.12E+08	0.0078634	5.12E-07	0.0439846	2.40E-06	0.0001523	4.17E-08	-0.29	0.12	0.96	0.65					
Mir	F	@3		1.04E-08	2.04E-09	5.64E+07	0.0078820	2.86E-06	0.0441974	4.82E-06	0.0001538	9.97E-08	-0.40	0.70	1.29	1.38					
Mir	F	@4		5.92E-08	2.04E-09	7.16E+08	0.0078702	4.16E-07	0.0440634	1.81E-06	0.0001529	3.70E-08	-0.34	0.10	1.18	0.50					
Mir	D	@1		1.68E-07	2.04E-09	5.56E+08	0.0078637	4.56E-07	0.0439865	1.73E-06	0.0001524	4.00E-08	-0.27	0.13	1.65	0.46					
Mir	D	@2		1.87E-08	2.04E-09	4.85E+08	0.0078641	4.08E-07	0.0440231	1.13E-06	0.0001527	3.06E-08	-0.65	0.11	2.03	0.45					
Mir	D	@3		1.13E-08	2.04E-09	5.21E+08	0.0078685	4.56E-07	0.0440228	1.38E-06	0.0001527	3.31E-08	-0.08	0.12	1.86	0.49					
Mir	D	@4		9.77E-09	2.04E-09	5.14E+08	0.0078585	6.11E-07	0.0439567	4.28E-06	0.0001521	4.41E-08	-0.59	0.12	1.21	0.45					
Std_inside_ring				9.34E-09	2.04E-09	7.87E+08	0.0078793	3.60E-07	0.0441564	5.93E-07	0.0001534	2.51E-08	-0.25	0.10	0.37	0.33					
Std_inside_ring				9.42E-09	2.06E-09	7.65E+08	0.0078788	3.23E-07	0.0441192	7.07E-07	0.0001531	2.88E-08	0.11	0.09	0.24	0.40					
Standard (E)	Vivisha	@1	djr	2.09E-08	2.14E-09	1.01E+09	0.0078811	2.82E-07	0.0441387	3.73E-07	0.0001531	3.30E-08	0.18	0.08	-0.70	0.43	0.16				
Standard (E)	Vivisha	@2	djr	1.02E-08	2.13E-09	1.01E+09	0.0078788	2.40E-07	0.0441359	4.32E-07	0.0001531	2.38E-08	-0.09	0.07	-0.41	0.36	0.09	(average)			
Standard (E)	Vivisha	@3	djr	8.90E-09	2.13E-09	1.01E+09	0.0078781	1.86E-07	0.0441247	4.93E-07	0.0001530	2.46E-08	-0.05	0.07	-0.65	0.35	-0.16	-0.11	0.43		
Standard (E)	NiS	@1	NiS	5.24E-09	2.08E-09	4.52E+08	0.0079680	5.76E-07	0.0451160	3.14E-06	0.0001599	5.09E-08	-0.05	0.12	0.07	0.55	2.79				
Standard (E)	NiS	@2	NiS	4.63E-09	2.07E-09	4.47E+08	0.0079676	6.51E-07	0.0451148	1.62E-06	0.0001599	3.95E-08	-0.08	0.18	0.48	0.52	2.76	(average)			
Standard (E)	NiS	@3	NiS	4.31E-09	2.06E-09	4.99E+08	0.0079752	4.99E-07	0.0452126	1.77E-06	0.0001605	3.77E-08	-0.23	0.13	-0.24	0.49	4.93	3.03	2.13		
Standard (E)	Maine	@1	py	3.50E-09	2.07E-09	8.63E+08	0.0078201	2.54E-07	0.0434873	5.07E-07	0.0001489	2.97E-08	0.00	0.08	0.44	0.39	4.57				
Standard (E)	Maine	@2	py	3.08E-09	2.06E-09	8.70E+08	0.0078200	2.88E-07	0.0434760	5.12E-07	0.0001489	2.59E-08	0.12	0.09	0.89	0.38	4.31	(average)			
Standard (E)	Maine	@3	py	2.88E-09	2.06E-09	8.14E+08	0.0078168	3.77E-07	0.0434567	8.96E-07	0.0001487	2.58E-08	-0.06	0.11	0.71	0.44	3.87	3.25	2.08		
Standard (E)	MIF-Po	@1	po	2.69E-09	2.05E-09	6.31E+08	0.0079179	3.67E-07	0.0443835	5.30E-07	0.0001546	3.01E-08	2.01	0.10	-1.28	0.42	-0.84				
Standard (E)	MIF-Po	@2	po	2.58E-09	2.04E-09	6.19E+08	0.0079126	3.58E-07	0.0443570	6.73E-07	0.0001545	2.85E-08	1.64	0.09	-1.31	0.40	-1.44	(average)			
Standard (E)	MIF-Po	@3	po	2.53E-09	2.04E-09	6.10E+08	0.0079171	3.87E-07	0.0443725	5.38E-07	0.0001545	2.97E-08	2.04	0.11	-1.82	0.45	-1.09	-0.93	0.51		

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE F (2016-II-F)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (E)	Vivisha	@1	djr	2.09E-08	2.14E-09	1.01E+09	0.0078811	2.82E-07	0.0441387	3.73E-07	0.0001531	3.30E-08	0.19	0.09	-0.45	0.48	0.16					
Standard (E)	Vivisha	@2	djr	1.02E-08	2.13E-09	1.01E+09	0.0078788	2.40E-07	0.0441359	4.32E-07	0.0001531	2.38E-08	-0.07	0.08	-0.18	0.41	0.09					
Standard (E)	Vivisha	@3	djr	8.90E-09	2.13E-09	1.01E+09	0.0078781	1.86E-07	0.0441247	4.93E-07	0.0001530	2.46E-08	-0.04	0.08	-0.43	0.40	-0.16					
Standard (E)	NiS	@1	NiS	5.24E-09	2.08E-09	4.52E+08	0.0079680	5.76E-07	0.0451160	3.14E-06	0.0001598	5.09E-08	0.03	0.13	0.49	0.59	2.79					
Standard (E)	NiS	@2	NiS	4.63E-09	2.07E-09	4.47E+08	0.0079676	6.51E-07	0.0451148	1.62E-06	0.0001599	3.95E-08	0.00	0.18	0.90	0.56	2.76					
Standard (E)	NiS	@3	NiS	4.31E-09	2.06E-09	4.99E+08	0.0079752	4.99E-07	0.0452126	1.77E-06	0.0001605	3.77E-08	-0.15	0.13	0.19	0.53	4.93					
Standard (E)	Maine	@1	py	3.50E-09	2.07E-09	8.63E+08	0.0078201	2.54E-07	0.0434873	5.07E-07	0.0001489	2.97E-08	-0.03	0.09	0.51	0.44	4.57					
Standard (E)	Maine	@2	py	3.08E-09	2.06E-09	8.70E+08	0.0078200	2.88E-07	0.0434760	5.12E-07	0.0001489	2.59E-08	0.08	0.09	0.95	0.43	4.31					
Standard (E)	Maine	@3	py	2.88E-09	2.06E-09	8.14E+08	0.0078168	3.77E-07	0.0434567	8.96E-07	0.0001487	2.58E-08	-0.10	0.12	0.76	0.49	3.87					
Standard (E)	MIF-Po	@1	po	2.69E-09	2.05E-09	6.31E+08	0.0079179	3.67E-07	0.0443835	5.30E-07	0.0001546	3.01E-08	2.04	0.11	-1.04	0.47	-0.84					
Standard (E)	MIF-Po	@2	po	2.58E-09	2.04E-09	6.19E+08	0.0079126	3.58E-07	0.0443570	6.73E-07	0.0001544	2.85E-08	1.67	0.10	-1.08	0.45	-1.44					
Standard (E)	MIF-Po	@3	po	2.53E-09	2.04E-09	6.10E+08	0.0079171	3.87E-07	0.0443725	5.38E-07	0.0001545	2.97E-08	2.07	0.12	-1.60	0.49	-1.09					
Mir	Fb	@1		2.45E-09	2.02E-09	6.90E+08	0.0078692	3.60E-07	0.0440550	2.19E-06	0.0001527	3.68E-08	-0.36	0.09	0.56	0.48						
Mir	Fb	@2		2.24E-09	2.02E-09	7.09E+08	0.0078672	4.15E-07	0.0440486	1.88E-06	0.0001525	3.23E-08	-0.54	0.11	-0.28	0.48						
Mir	Fb	@3		2.21E-09	2.01E-09	5.46E+07	0.0078800	3.38E-06	0.0441143	4.97E-06	0.0001533	1.12E-07	0.33	0.86	1.86	1.52						
Mir	Fb	@4		2.15E-09	2.01E-09	7.11E+07	0.0078995	3.03E-06	0.0442350	4.09E-06	0.0001542	8.37E-08	1.41	0.76	2.70	1.03						
Mir	Fb	@5		2.14E-09	2.00E-09	5.88E+08	0.0078662	5.49E-07	0.0440519	2.96E-06	0.0001527	3.55E-08	-0.71	0.12	0.96	0.43						
Mir	Fb	@6		2.12E-09	2.00E-09	4.08E+08	0.0078742	4.86E-07	0.0441120	3.17E-06	0.0001532	3.60E-08	-0.38	0.12	1.82	0.50						
Std_inside_ring				2.08E-09	2.00E-09	8.05E+08	0.0078866	3.45E-07	0.0442023	6.31E-07	0.0001535	2.33E-08	0.15	0.11	-0.38	0.36						
Std_inside_ring				2.06E-09	1.99E-09	7.86E+08	0.0078844	2.91E-07	0.0442074	9.18E-07	0.0001535	3.19E-08	-0.18	0.09	-0.85	0.50						
Standard (Y)	Montroc	@1	cp	4.11E-09	1.97E-09	7.69E+08	0.0079011	3.31E-07	0.0443774	7.03E-07	0.0001547	3.17E-08	-0.02	0.11	-0.35	0.47	2.05	2.05				
Standard (Y)	PnMN	@1	pn	3.23E-09	1.96E-09	3.94E+08	0.0078890	5.19E-07	0.0442376	7.94E-07	0.0001539	4.62E-08	0.05	0.15	0.74	0.67	-1.33	-1.33				
Standard (Y)	PyTZ1	@6	py	1.10E-08	1.95E-09	8.65E+08	0.0078762	3.45E-07	0.0440873	8.72E-07	0.0001527	2.49E-08	0.15	0.10	-0.37	0.43	3.53					
TEST	Norilsk	a@1	pn	1.23E-06	2.03E-09	4.52E+08	0.0079327	4.96E-07	0.0447220	8.95E-07	0.0001573	3.18E-08	0.04	0.15	1.18	0.49	-0.08					témoin; Pn
TEST	Norilsk	a@2	pn	6.14E-08	2.03E-09	4.61E+08	0.0079316	5.19E-07	0.0447271	9.53E-07	0.0001573	3.30E-08	-0.14	0.15	1.18	0.49	0.03					témoin; Pn
TEST	Norilsk	a@3	pn	5.03E-08	2.03E-09	4.57E+08	0.0079340	4.63E-07	0.0447253	8.51E-07	0.0001574	3.85E-08	0.17	0.13	1.70	0.55	-0.01					témoin; Pn
TEST	Norilsk	a@4	pn	4.56E-08	2.04E-09	4.53E+08	0.0079342	4.03E-07	0.0447228	8.77E-07	0.0001572	3.26E-08	0.23	0.12	0.45	0.49	-0.06					témoin; Pn
TEST	Norilsk	a@5	pn	4.24E-08	2.04E-09	4.70E+08	0.0079314	4.45E-07	0.0447353	6.91E-07	0.0001573	2.57E-08	-0.27	0.13	0.96	0.43	0.22					témoin; Pn
TEST	Norilsk	a@6	pn	3.94E-08	2.05E-09	4.64E+08	0.0079361	4.03E-07	0.0447346	8.04E-07	0.0001574	3.54E-08	0.34	0.12	1.21	0.50	0.20					témoin; Pn
TEST	Norilsk	a@7	pn	3.83E-08	2.05E-09	4.54E+08	0.0079313	5.86E-07	0.0447247	8.17E-07	0.0001572	3.14E-08	-0.16	0.15	0.67	0.47	-0.02					témoin; Pn
TEST	Norilsk	b@1	pn	3.78E-08	2.06E-09	4.60E+08	0.0079316	4.72E-07	0.0447233	7.44E-07	0.0001572	3.35E-08	-0.11	0.15	0.75	0.50	-0.05					témoin; Pn
TEST	Norilsk	b@2	pn	4.03E-08	2.07E-09	4.71E+08	0.0079336	4.90E-07	0.0447267	8.72E-07	0.0001572	3.13E-08	0.11	0.13	0.51	0.47	0.02					témoin; Pn
TEST	Norilsk	b@3	pn	4.04E-08	2.09E-09	4.63E+08	0.0079330	6.38E-07	0.0447273	8.18E-07	0.0001573	4.28E-08	0.02	0.17	1.07	0.60	0.04					témoin; Pn
TEST	Norilsk	b@4	pn	3.69E-08	2.11E-09	4.66E+08	0.0079320	5.55E-07	0.0447242	6.76E-07	0.0001572	3.49E-08	-0.07	0.15	0.43	0.51	-0.03					témoin; Pn
TEST	Norilsk	b@5	pn	3.54E-08	2.13E-09	4.73E+08	0.0079352	5.03E-07	0.0447302	8.06E-07	0.0001572	3.49E-08	0.26	0.14	0.52	0.52	0.10					témoin; Pn
TEST	Norilsk	b@6	pn	3.33E-08	2.14E-09	4.77E+08	0.0079337	5.87E-07	0.0447298	7.49E-07	0.0001572	3.38E-08	0.09	0.16	0.57	0.50	0.09					témoin; Pn
TEST	Norilsk	b@7	pn	3.22E-08	2.14E-09	4.70E+08	0.0079322	4.79E-07	0.0447236	5.40E-07	0.0001572	4.33E-08	-0.03	0.13	0.55	0.61	-0.05					témoin; Pn
TEST	Norilsk	c@1	pn	3.14E-08	2.13E-09	4.64E+08	0.0079333	4.30E-07	0.0447192	1.02E-06	0.0001571	3.99E-08	0.15	0.13	0.51	0.60	-0.14					témoin; Pn
TEST	Norilsk	c@2	pn	3.01E-08	2.12E-09	4.60E+08	0.0079320	5.48E-07	0.0447176	8.38E-07	0.0001570	3.82E-08	0.01	0.14	-0.30	0.57	-0.18					témoin; Pn
TEST	Norilsk	c@3	pn	2.93E-08	2.11E-09	4.45E+08	0.0079273	5.64E-07	0.0446822	1.67E-06	0.0001570	4.57E-08	-0.18	0.14	1.19	0.67	-0.97					témoin; Pn
TEST	Norilsk	d@1	pn	2.85E-08	2.11E-09	4.62E+08	0.0079364	5.11E-07	0.0447288	8.49E-07	0.0001572	4.45E-08	0.43	0.13	0.72	0.58	0.07					témoin; Pn
TEST	Norilsk	d@2	pn	2.78E-08	2.10E-09	4.64E+08	0.0079341	4.21E-07	0.0447183	1.02E-06	0.0001572	3.10E-08	0.27	0.12	0.86	0.46	-0.17					témoin; Pn
TEST	Norilsk	d@3	pn	2.72E-08	2.09E-09	4.62E+08	0.0079316	4.68E-07	0.0447251	9.59E-07	0.0001572	4.03E-08	-0.12	0.14	0.88	0.58	-0.01					témoin; Pn
TEST	Norilsk	d@4	pn	2.69E-08	2.09E-09	4.52E+08	0.0079370	5.89E-07	0.0447372	1.19E-06	0.0001573	3.29E-08	0.41	0.16	0.54	0.55	0.26					témoin; Pn
TEST	Norilsk	e@1	pn	2.59E-08	2.10E-09	4.66E+08	0.0079345	4.68E-07	0.0447330	9.08E-07	0.0001572	4.02E-08	0.15	0.13	0.50	0.57	0.16					témoin; Pn
TEST	Norilsk	e@2	pn	2.57E-08	2.09E-09	4.63E+08	0.0079326	5.39E-07	0.0447225	1.16E-06	0.0001573	3.06E-08	0.03	0.14	1.19	0.43	-0.07					témoin; Pn
TEST	Norilsk	e@3	pn	2.51E-08	2.09E-09	4.64E+08	0.0079332	5.01E-07	0.0447260	9.03E-07	0.0001573	3.40E-08	0.06	0.14	1.35	0.47	0.01					témoin; Pn
TEST	Norilsk	e@4	pn	2.43E-08	2.09E-09	4.61E+08	0.0079329	3.94E-07	0.0447268	1.06E-06	0.0001573	4.08E-08	0.01	0.11	1.02	0.57	0.02					témoin; Pn
TEST	Norilsk	e@5	pn	2.41E-08	2.09E-09	4.66E+08	0.0079347	4.79E-07	0.0447335	8.38E-07	0.0001573	3.54E-08	0.17	0.14	0.58	0.51	0.17					témoin; Pn
TEST	Norilsk	f@1	cp	2.40E-08	2.09E-09	8.67E+08	0.0079389	3.05E-07	0.0448052	1.72E-06	0.0001575	3.04E-08	-0.12	0.10	-0.97	0.45	1.50					Cp (surface trouee)
TEST	Norilsk	f@2	cp	2.35E-08	2.09E-09	8.62E+08	0.0079448	3.10E-07	0.0448431	7.50E-07	0.0001577	2.57E-08	0.20	0.10	-1.02	0.41	2.34					Cp (surface trouee)
TEST	Norilsk	f@3	pn	2.29E-08	2.09E-09	4.53E+08	0.0079305	5.54E-07	0.0446829	1.70E-06	0.0001569	3.96E-08	0.21	0.16	0.79	0.55	-1.24					Cp (surface trouee)
TEST	Norilsk	g@2	pn	2.25E-08	2.08E-09	4.67E+08	0.0079332	4.78E-07	0.0447426	6.65E-07	0.0001575	4.88E-08	-0.13	0.13	1.57	0.67	0.38					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@3	pn	2.19E-08	2.08E-09	4.57E+08	0.0079344	5.32E-07	0.0447222	9.19E-07	0.0001573	3.80E-08	0.25	0.15	1.54	0.54	-0.08					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@4	pn	2.16E-08	2.08E-09	4.56E+08	0.0079327	4.71E-07	0.0447300	8.63E-07	0.0001573	3.90E-08	-0.04	0.13	1.24	0.56	0.10					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@5	pn	2.14E-08	2.08E-09	4.54E+08	0.0079329	4.53E-07	0.0447230	8.85E-07	0.0001573	3.71E-08	0.05	0.13	1.12	0.55	-0.06					témoin; Pn

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE F (2016-II-F)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
TEST	Norilsk	g@6	pn	2.10E-08	2.08E-09	4.54E+08	0.0079331	4.80E-07	0.0447237	7.90E-07	0.0001573	3.80E-08	0.07	0.14	1.45	0.55	-0.04					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@7	pn	2.10E-08	2.07E-09	4.51E+08	0.0079332	4.78E-07	0.0447231	8.11E-07	0.0001573	3.72E-08	0.09	0.13	1.07	0.54	-0.06					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@8	pn	2.06E-08	2.07E-09	4.50E+08	0.0079330	4.76E-07	0.0447188	9.36E-07	0.0001573	3.36E-08	0.12	0.14	1.24	0.51	-0.16					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@9	pn	2.04E-08	2.07E-09	4.54E+08	0.0079328	5.81E-07	0.0447264	7.80E-07	0.0001574	4.24E-08	0.00	0.16	1.72	0.56	0.02					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@1	pn	2.27E-08	2.08E-09	4.60E+08	0.0079326	4.43E-07	0.0447282	1.08E-06	0.0001574	4.00E-08	-0.04	0.13	1.71	0.54	0.06					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@10	pn	2.00E-08	2.07E-09	4.53E+08	0.0079337	5.33E-07	0.0447170	7.37E-07	0.0001572	4.30E-08	0.23	0.16	1.22	0.62	-0.19					témoin; Pn
TEST	Norilsk	g@11	pn	1.98E-08	2.07E-09	4.48E+08	0.0079316	5.25E-07	0.0446979	1.54E-06	0.0001571	3.62E-08	0.18	0.14	1.04	0.59	-0.62					témoin; Pn
TEST	Norilsk	h@1	pn	1.93E-08	2.06E-09	6.61E+08	0.0079367	3.96E-07	0.0447646	1.89E-06	0.0001573	3.83E-08	0.07	0.12	-0.16	0.52	0.87					Pn (surface trouee)
TEST	Norilsk	h@2	cp	1.95E-08	2.06E-09	7.41E+08	0.0079441	3.54E-07	0.0448306	5.72E-07	0.0001576	2.74E-08	0.25	0.11	-1.23	0.43	2.06					Pn (surface trouee)
TEST	Norilsk	h@3	cp	1.93E-08	2.06E-09	7.21E+08	0.0079425	5.09E-07	0.0448096	2.54E-06	0.0001576	3.30E-08	0.29	0.11	-0.54	0.44	1.59					Pn (surface trouee)
TEST	Norilsk	h@4	cp	1.90E-08	2.06E-09	8.12E+08	0.0079392	3.38E-07	0.0447886	1.20E-06	0.0001575	2.48E-08	0.11	0.10	-0.14	0.40	1.12					Pn (surface trouee)
TEST	Norilsk	h@5	pn	1.87E-08	2.05E-09	8.17E+08	0.0079356	3.55E-07	0.0447453	1.86E-06	0.0001572	2.94E-08	0.14	0.10	-0.19	0.43	0.44					Pn (surface trouee)
TEST	Norilsk	i@1	pn	1.84E-08	2.05E-09	4.49E+08	0.0079340	4.23E-07	0.0447275	9.81E-07	0.0001574	3.68E-08	0.14	0.13	1.58	0.54	0.04					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@2	pn	1.82E-08	2.05E-09	4.46E+08	0.0079324	5.86E-07	0.0447244	7.69E-07	0.0001573	4.83E-08	-0.02	0.16	1.16	0.64	-0.03					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@3	pn	1.81E-08	2.04E-09	4.45E+08	0.0079330	4.60E-07	0.0447167	9.39E-07	0.0001573	3.16E-08	0.15	0.13	1.45	0.50	-0.20					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@4	pn	1.79E-08	2.04E-09	4.45E+08	0.0079332	4.62E-07	0.0447190	1.07E-06	0.0001574	3.37E-08	0.15	0.13	1.90	0.50	-0.15					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@5	pn	1.75E-08	2.04E-09	4.49E+08	0.0079318	4.29E-07	0.0447219	9.45E-07	0.0001574	4.06E-08	-0.07	0.13	1.85	0.58	-0.09					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@6	pn	1.78E-08	2.04E-09	4.55E+08	0.0079345	3.97E-07	0.0447309	8.68E-07	0.0001573	4.00E-08	0.17	0.12	1.19	0.56	0.12					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@7	pn	1.75E-08	2.04E-09	4.46E+08	0.0079330	5.07E-07	0.0447187	9.20E-07	0.0001573	4.86E-08	0.12	0.14	1.38	0.67	-0.16					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@8	pn	1.72E-08	2.04E-09	4.44E+08	0.0079338	5.04E-07	0.0447165	9.84E-07	0.0001573	3.37E-08	0.24	0.15	1.31	0.44	-0.21					témoin; Pn
TEST	Norilsk	i@9	pn	1.70E-08	2.03E-09	4.47E+08	0.0079361	4.52E-07	0.0447157	9.92E-07	0.0001573	4.52E-08	0.55	0.13	1.62	0.60	-0.22					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@2	pn	1.66E-08	2.03E-09	4.40E+08	0.0079280	5.20E-07	0.0446750	1.13E-06	0.0001571	4.88E-08	-0.01	0.14	1.98	0.65	-1.13					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@3	pn	1.65E-08	2.02E-09	4.33E+08	0.0079325	5.78E-07	0.0446705	8.32E-07	0.0001570	3.13E-08	0.60	0.16	1.80	0.45	-1.23					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@4	pn	1.63E-08	2.02E-09	4.71E+08	0.0079325	5.28E-07	0.0447078	7.68E-07	0.0001571	2.98E-08	0.18	0.15	0.90	0.47	-0.40					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@5	pn	1.62E-08	2.02E-09	4.33E+08	0.0079262	5.91E-07	0.0446751	9.69E-07	0.0001570	3.16E-08	-0.25	0.16	1.49	0.47	-1.13					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@6	pn	1.60E-08	2.02E-09	4.34E+08	0.0079308	5.66E-07	0.0446802	9.67E-07	0.0001569	3.62E-08	0.28	0.15	0.91	0.50	-1.02					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@7	pn	1.58E-08	2.01E-09	4.34E+08	0.0079277	4.80E-07	0.0446794	8.23E-07	0.0001568	4.61E-08	-0.10	0.13	0.34	0.66	-1.04					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@8	pn	1.56E-08	2.01E-09	4.34E+08	0.0079265	5.92E-07	0.0446656	1.02E-06	0.0001569	4.04E-08	-0.09	0.15	1.15	0.57	-1.34					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@9	pn	1.55E-08	2.01E-09	4.30E+08	0.0079302	5.37E-07	0.0446773	7.61E-07	0.0001570	4.14E-08	0.24	0.15	1.34	0.57	-1.08					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@1	pn	1.71E-08	2.03E-09	4.40E+08	0.0079289	4.89E-07	0.0446860	8.66E-07	0.0001570	3.69E-08	-0.02	0.14	1.13	0.53	-0.89					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@10	pn	1.54E-08	2.01E-09	4.25E+08	0.0079290	5.87E-07	0.0446634	1.02E-06	0.0001569	3.56E-08	0.25	0.16	1.49	0.52	-1.39					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@11	pn	1.52E-08	2.00E-09	4.26E+08	0.0079267	5.15E-07	0.0446746	1.12E-06	0.0001570	4.83E-08	-0.17	0.14	1.71	0.67	-1.14					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@12	pn	1.53E-08	2.00E-09	4.29E+08	0.0079289	5.25E-07	0.0446702	8.92E-07	0.0001568	4.07E-08	0.15	0.15	0.69	0.58	-1.24					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@13	pn	1.51E-08	2.00E-09	7.81E+08	0.0079373	3.72E-07	0.0447620	1.89E-06	0.0001573	3.16E-08	0.17	0.09	-0.04	0.45	0.81					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@14	pn	1.49E-08	2.00E-09	4.25E+08	0.0079283	4.58E-07	0.0446935	8.23E-07	0.0001571	2.81E-08	-0.19	0.13	1.43	0.38	-0.72					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@15	pn	1.49E-08	2.00E-09	4.48E+08	0.0079325	5.04E-07	0.0447011	7.18E-07	0.0001571	3.53E-08	0.26	0.14	1.02	0.51	-0.55					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@16	pn	1.47E-08	2.00E-09	4.25E+08	0.0079296	5.28E-07	0.0446784	8.86E-07	0.0001570	3.51E-08	0.15	0.16	1.53	0.52	-1.06					témoin; Pn
TEST	Norilsk	j@17	pn	1.43E-08	2.00E-09	3.96E+08	0.0079302	4.72E-07	0.0447014	1.06E-06	0.0001571	4.70E-08	-0.04	0.14	1.30	0.65	-0.54					témoin; Pn
TEST	Norilsk	k@1	pn	1.44E-08	2.00E-09	4.44E+08	0.0079314	4.10E-07	0.0447153	1.01E-06	0.0001571	4.15E-08	-0.04	0.12	0.53	0.57	-0.23					témoin; Pn
TEST	Norilsk	k@2	pn	1.43E-08	2.00E-09	4.42E+08	0.0079320	5.42E-07	0.0447186	8.10E-07	0.0001572	3.71E-08	0.00	0.15	0.78	0.55	-0.16					témoin; Pn
TEST	Norilsk	k@3	pn	1.41E-08	1.99E-09	4.32E+08	0.0079315	4.73E-07	0.0447185	8.61E-07	0.0001572	4.27E-08	-0.06	0.13	0.91	0.55	-0.16					témoin; Pn
TEST	Norilsk	k@4	pn	1.41E-08	1.99E-09	4.78E+08	0.0079357	5.13E-07	0.0447457	8.86E-07	0.0001573	3.79E-08	0.15	0.14	0.07	0.54	0.45					témoin; Pn
TEST	Norilsk	l@1	pn	1.40E-08	1.98E-09	4.39E+08	0.0079339	4.55E-07	0.0447325	9.69E-07	0.0001573	3.69E-08	0.08	0.14	1.23	0.52	0.15					témoin; Pn
TEST	Norilsk	l@2	pn	1.39E-08	1.98E-09	4.42E+08	0.0079324	5.23E-07	0.0447317	9.60E-07	0.0001574	3.83E-08	-0.10	0.14	1.37	0.53	0.13					témoin; Pn
TEST	Norilsk	l@3	pn	1.38E-08	1.98E-09	4.41E+08	0.0079344	4.84E-07	0.0447303	8.45E-07	0.0001572	3.93E-08	0.17	0.13	0.15	0.56	0.10					témoin; Pn
TEST	Norilsk	m@1	pn	1.36E-08	1.97E-09	4.52E+08	0.0079336	4.18E-07	0.0447363	7.48E-07	0.0001573	3.81E-08	0.00	0.13	0.80	0.57	0.24					témoin; Pn
TEST	Norilsk	m@2	pn	1.35E-08	1.97E-09	4.40E+08	0.0079325	5.28E-07	0.0447288	9.43E-07	0.0001572	4.10E-08	-0.05	0.14	0.52	0.56	0.07					témoin; Pn
TEST	Norilsk	m@3	pn	1.34E-08	1.97E-09	4.31E+08	0.0079351	4.46E-07	0.0447273	9.56E-07	0.0001573	3.23E-08	0.29	0.12	0.87	0.49	0.04					témoin; Pn
TEST	Norilsk	m@4	pn	1.34E-08	1.97E-09	4.34E+08	0.0079328	5.41E-07	0.0447300	8.07E-07	0.0001572	4.00E-08	-0.03	0.15	0.54	0.56	0.10					témoin; Pn
TEST	Norilsk	m@5	pn	1.33E-08	1.97E-09	4.38E+08	0.0079345	5.72E-07	0.0447308	8.03E-07	0.0001572	3.58E-08	0.17	0.16	0.57	0.61	0.11					témoin; Pn
TEST	Norilsk	m@6	pn	1.33E-08	1.97E-09	4.32E+08	0.0079344	6.14E-07	0.0447265	9.33E-07	0.0001572	3.20E-08	0.21	0.16	0.50	0.48	0.02					témoin; Pn
TEST	Norilsk	n@1	pn	1.31E-08	1.97E-09	4.39E+08	0.0079331	5.48E-07	0.0447334	7.55E-07	0.0001573	4.85E-08	-0.03	0.15	0.61	0.62	0.17					témoin; Pn
TEST	Norilsk	n@2	pn	1.30E-08	1.97E-09	4.41E+08	0.0079336	3.52E-07	0.0447320	8.92E-07	0.0001572	3.34E-08	0.04	0.11	0.16	0.45	0.14					témoin; Pn
TEST	Norilsk	n@3	pn	1.30E-08	1.97E-09	4.60E+08	0.0079365	3.97E-07	0.0447395	9.10E-07	0.0001573	4.04E-08	0.32	0.12	0.59	0.60	0.31					témoin; Pn
TEST	Norilsk	n@4	pn	1.28E-08	1.97E-09	4.36E+08	0.0079334	5.24E-07	0.0447314	8.75E-07	0.0001572	4.07E-08	0.03	0.15	0.42	0.57	0.13	(average)				témoin; Pn
TEST	Norilsk	n@5	pn	1.28E-08	1.96E-09	4.34E+08	0.0079317	4.66E-07	0.0447317	7.38E-07	0.0001573	4.23E-08	-0.19	0.13	0.94	0.58	0.13	-0.19	0.94			témoin; Pn

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE F (2016-II-F)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
TEST	Norilsk	o@2	cp	1.26E-08	1.97E-09	8.30E+08	0.0079439	3.11E-07	0.0448493	6.92E-07	0.0001578	2.53E-08	0.01	0.10	-1.04	0.39	2.48					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@3	cp	1.25E-08	2.01E-09	8.48E+08	0.0079444	2.14E-07	0.0448481	4.76E-07	0.0001578	3.10E-08	0.09	0.08	-0.99	0.45	2.45					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@4	cp	1.25E-08	2.07E-09	8.77E+08	0.0079461	3.20E-07	0.0448469	4.67E-07	0.0001577	2.60E-08	0.31	0.10	-1.36	0.40	2.43					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@5	cp	1.23E-08	2.15E-09	9.12E+08	0.0079451	3.06E-07	0.0448470	5.54E-07	0.0001577	3.02E-08	0.19	0.10	-1.62	0.46	2.43					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@6	cp	1.23E-08	2.24E-09	9.47E+08	0.0079427	3.06E-07	0.0448393	6.97E-07	0.0001577	2.66E-08	-0.03	0.09	-1.24	0.43	2.26					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@7	cp	1.23E-08	2.34E-09	9.90E+08	0.0079446	2.16E-07	0.0448413	5.77E-07	0.0001576	2.94E-08	0.19	0.09	-1.56	0.44	2.30					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@8	cp	1.21E-08	2.45E-09	1.04E+09	0.0079442	3.06E-07	0.0448420	5.63E-07	0.0001576	2.52E-08	0.13	0.10	-1.93	0.39	2.32					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@9	cp	1.21E-08	2.56E-09	1.09E+09	0.0079440	2.58E-07	0.0448455	5.31E-07	0.0001577	2.09E-08	0.07	0.09	-1.54	0.36	2.39					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@1	cp	1.28E-08	1.96E-09	8.26E+08	0.0079444	2.59E-07	0.0448481	6.09E-07	0.0001577	3.07E-08	0.09	0.09	-1.30	0.46	2.45					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@10	cp	1.22E-08	2.68E-09	1.14E+09	0.0079463	1.89E-07	0.0448509	3.98E-07	0.0001576	2.07E-08	0.29	0.08	-2.11	0.36	2.52					témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@11	cp	1.18E-08	2.79E-09	1.18E+09	0.0079450	2.42E-07	0.0448459	7.10E-07	0.0001576	2.13E-08	0.19	0.09	-2.37	0.37	2.40	(average)				témoin; Cp
TEST	Norilsk	o@12	cp	1.18E-08	2.90E-09	1.23E+09	0.0079446	2.48E-07	0.0448491	5.80E-07	0.0001575	1.93E-08	0.10	0.09	-2.67	0.35	2.47	2.21	0.10			témoin; Cp
TEST	*Norilsk*	*o@13*	*cp*	*1.18E-08*	*3.01E-09*	*1.27E+09*	*0.0079453*	*2.13E-07*	*0.0448478*	*3.89E-07*	*0.0001575*	*1.98E-08*	*0.21*	*0.08*	*-2.49*	*0.37*	*2.45*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*p@1*	*cp*	*1.17E-08*	*3.12E-09*	*1.34E+09*	*0.0079471*	*2.01E-07*	*0.0448637*	*4.41E-07*	*0.0001577*	*2.50E-08*	*0.26*	*0.08*	*-2.33*	*0.38*	*2.80*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*p@2*	*cp*	*1.16E-08*	*3.24E-09*	*1.38E+09*	*0.0079454*	*2.36E-07*	*0.0448595*	*4.59E-07*	*0.0001577*	*2.34E-08*	*0.08*	*0.09*	*-2.23*	*0.37*	*2.71*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*p@3*	*cp*	*1.17E-08*	*3.35E-09*	*1.40E+09*	*0.0079464*	*2.23E-07*	*0.0448569*	*4.62E-07*	*0.0001575*	*2.60E-08*	*0.25*	*0.08*	*-3.15*	*0.42*	*2.65*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*p@4*	*cp*	*1.15E-08*	*3.46E-09*	*1.46E+09*	*0.0079459*	*1.53E-07*	*0.0448567*	*6.55E-07*	*0.0001575*	*1.82E-08*	*0.18*	*0.07*	*-2.99*	*0.33*	*2.64*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*p@5*	*cp*	*1.15E-08*	*3.58E-09*	*1.51E+09*	*0.0079464*	*2.31E-07*	*0.0448578*	*6.78E-07*	*0.0001575*	*2.26E-08*	*0.23*	*0.09*	*-3.26*	*0.35*	*2.67*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*p@6*	*cp*	*1.14E-08*	*3.72E-09*	*1.57E+09*	*0.0079462*	*2.07E-07*	*0.0448577*	*8.17E-07*	*0.0001575*	*2.38E-08*	*0.20*	*0.08*	*-3.32*	*0.38*	*2.67*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*p@7*	*cp*	*1.15E-08*	*3.88E-09*	*1.64E+09*	*0.0079467*	*1.53E-07*	*0.0448626*	*5.36E-07*	*0.0001576*	*1.99E-08*	*0.22*	*0.07*	*-3.05*	*0.35*	*2.78*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*q@1*	*cp*	*1.14E-08*	*4.05E-09*	*1.71E+09*	*0.0079469*	*1.69E-07*	*0.0448649*	*5.73E-07*	*0.0001575*	*2.08E-08*	*0.21*	*0.07*	*-3.23*	*0.35*	*2.83*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*q@2*	*cp*	*1.12E-08*	*4.21E-09*	*1.77E+09*	*0.0079468*	*1.72E-07*	*0.0448639*	*6.62E-07*	*0.0001574*	*2.08E-08*	*0.22*	*0.08*	*-3.92*	*0.36*	*2.80*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*q@3*	*cp*	*1.13E-08*	*4.36E-09*	*1.82E+09*	*0.0079468*	*1.88E-07*	*0.0448582*	*8.52E-07*	*0.0001573*	*1.72E-08*	*0.28*	*0.07*	*-4.36*	*0.31*	*2.68*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*q@4*	*cp*	*1.13E-08*	*4.49E-09*	*1.86E+09*	*0.0079466*	*2.25E-07*	*0.0448597*	*9.83E-07*	*0.0001573*	*1.34E-08*	*0.24*	*0.08*	*-4.26*	*0.31*	*2.71*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*q@5*	*cp*	*1.12E-08*	*4.38E-09*	*1.81E+09*	*0.0079470*	*2.30E-07*	*0.0448599*	*1.32E-06*	*0.0001573*	*1.99E-08*	*0.28*	*0.08*	*-4.84*	*0.39*	*2.72*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*r@1*	*cp*	*1.12E-08*	*3.81E-09*	*-3.53E+05*	*0.0115705*	*8.11E-04*	*0.0464508*	*6.99E-04*	*0.0001598*	*1.67E-06*	*358.25*	*141.11*	*-55.98*	*62.09*	*37.56*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*r@2*	*cp*	*1.09E-08*	*3.24E-09*	*8.13E+05*	*0.0075434*	*1.09E-04*	*0.0441610*	*1.74E-04*	*0.0001555*	*6.12E-07*	*-43.86*	*28.54*	*14.46*	*18.92*	*-12.99*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*r@3*	*cp*	*1.10E-08*	*2.92E-09*	*1.16E+09*	*0.0079470*	*2.00E-07*	*0.0448636*	*3.96E-07*	*0.0001576*	*2.25E-08*	*0.24*	*0.08*	*-2.91*	*0.38*	*2.80*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*r@4*	*cp*	*1.09E-08*	*2.67E-09*	*-6.14E+05*	*0.0373408*	*1.65E-02*	*0.1064017*	*1.97E-02*	*0.0001350*	*7.53E-06*	*#####*	*1734.22*	*#####*	*772.06*	*866.39*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*r@5*	*cp*	*1.10E-08*	*2.37E-09*	*3.69E+05*	*0.0079651*	*2.25E-04*	*0.0451323*	*1.88E-04*	*0.0001583*	*8.05E-07*	*-0.52*	*55.46*	*-10.19*	*19.58*	*8.77*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@2*	*cp*	*1.10E-08*	*1.71E-09*	*6.38E+08*	*0.0079460*	*3.92E-07*	*0.0448590*	*5.50E-07*	*0.0001578*	*2.93E-08*	*0.17*	*0.11*	*-1.62*	*0.44*	*2.70*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@3*	*cp*	*1.07E-08*	*1.42E-09*	*5.80E+08*	*0.0079448*	*4.54E-07*	*0.0448546*	*7.56E-07*	*0.0001578*	*3.39E-08*	*0.06*	*0.13*	*-1.03*	*0.52*	*2.60*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@4*	*cp*	*1.06E-08*	*1.34E-09*	*5.48E+08*	*0.0079445*	*4.19E-07*	*0.0448543*	*9.24E-07*	*0.0001578*	*3.27E-08*	*0.03*	*0.12*	*-0.93*	*0.49*	*2.59*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@5*	*cp*	*1.05E-08*	*1.27E-09*	*5.22E+08*	*0.0079453*	*5.49E-07*	*0.0448520*	*8.80E-07*	*0.0001578*	*3.02E-08*	*0.15*	*0.15*	*-1.33*	*0.47*	*2.54*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@6*	*cp*	*1.05E-08*	*1.22E-09*	*4.99E+08*	*0.0079453*	*3.54E-07*	*0.0448498*	*8.31E-07*	*0.0001578*	*3.82E-08*	*0.18*	*0.11*	*-0.88*	*0.53*	*2.49*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@7*	*cp*	*1.03E-08*	*1.12E-09*	*4.29E+08*	*0.0079433*	*5.01E-07*	*0.0448416*	*8.43E-07*	*0.0001577*	*4.15E-08*	*0.03*	*0.14*	*-1.11*	*0.60*	*2.31*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@8*	*cp*	*1.05E-08*	*1.02E-09*	*4.14E+08*	*0.0079458*	*6.37E-07*	*0.0448484*	*9.04E-07*	*0.0001578*	*4.60E-08*	*0.27*	*0.17*	*-0.73*	*0.65*	*2.46*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@9*	*cp*	*1.04E-08*	*9.99E-10*	*4.04E+08*	*0.0079458*	*5.41E-07*	*0.0448483*	*1.38E-06*	*0.0001578*	*3.97E-08*	*0.27*	*0.16*	*-1.00*	*0.46*	*2.46*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@1*	*cp*	*1.08E-08*	*2.07E-09*	*8.47E+08*	*0.0079448*	*2.61E-07*	*0.0448591*	*6.24E-07*	*0.0001578*	*2.43E-08*	*0.02*	*0.09*	*-1.44*	*0.41*	*2.70*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@10*	*cp*	*1.03E-08*	*9.78E-10*	*3.96E+08*	*0.0079426*	*5.44E-07*	*0.0448434*	*1.20E-06*	*0.0001579*	*4.14E-08*	*-0.09*	*0.15*	*-0.32*	*0.57*	*2.35*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@11*	*cp*	*1.01E-08*	*9.57E-10*	*3.86E+08*	*0.0079482*	*5.63E-07*	*0.0448480*	*1.15E-06*	*0.0001578*	*3.90E-08*	*0.57*	*0.15*	*-1.07*	*0.53*	*2.45*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@12*	*cp*	*1.01E-08*	*9.34E-10*	*3.76E+08*	*0.0079454*	*6.49E-07*	*0.0448436*	*1.06E-06*	*0.0001578*	*2.85E-08*	*0.26*	*0.19*	*-0.93*	*0.46*	*2.35*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*s@13*	*cp*	*1.01E-08*	*9.08E-10*	*3.68E+08*	*0.0079412*	*6.34E-07*	*0.0448424*	*1.10E-06*	*0.0001578*	*4.51E-08*	*-0.24*	*0.17*	*-0.59*	*0.58*	*2.33*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*t@1*	*cp*	*1.06E-08*	*8.87E-10*	*3.56E+08*	*0.0079445*	*5.34E-07*	*0.0448441*	*1.53E-06*	*0.0001578*	*4.24E-08*	*0.15*	*0.15*	*-0.82*	*0.57*	*2.36*					*source unstable*
TEST	*Norilsk*	*t@2*	*cp*	*1.04E-08*	*8.67E-10*	*3.43E+08*	*0.0079421*	*8.08E-07*	*0.0448284*	*1.27E-06*	*0.0001578*	*4.42E-08*	*0.03*	*0.21*	*-0.29*	*0.55*	*2.01*					*source unstable*
Standard (E)	NiS	g@1	NiS	3.66E-09	1.89E-09	4.72E+08	0.0079695	6.08E-07	0.0451222	4.68E-06	0.0001598	4.07E-08	0.15	0.12	0.18	0.49	2.93	(average)				
Standard (E)	NiS	g@2	NiS	3.46E-09	1.88E-09	4.52E+08	0.0079728	4.55E-07	0.0451754	2.19E-06	0.0001602	3.71E-08	-0.03	0.14	0.01	0.49	4.10	3.50	1.94			
Standard (E)	Vivisha	g@1	djr	3.32E-09	1.87E-09	8.85E+08	0.0078801	3.25E-07	0.0441349	6.03E-07	0.0001531	2.71E-08	0.11	0.11	-0.16	0.44	0.07	(average)				
Standard (E)	Vivisha	g@2	djr	3.27E-09	1.86E-09	8.97E+08	0.0078798	2.76E-07	0.0441415	6.06E-07	0.0001531	2.45E-08	0.00	0.09	-0.52	0.45	0.22	0.08	0.29			
Standard (E)	MIF-Po	g@1	po	3.17E-09	1.86E-09	5.74E+08	0.0079135	3.86E-07	0.0443789	6.83E-07	0.0001545	2.76E-08	1.53	0.11	-1.64	0.51	-0.94	(average)				
Standard (E)	MIF-Po	g@2	po	3.18E-09	1.85E-09	5.62E+08	0.0079178	3.93E-07	0.0443833	9.87E-07	0.0001544	3.51E-08	2.03	0.13	-2.50	0.54	-0.85	-1.03	0.50			
Standard (E)	Maine	g@1	py	3.05E-09	1.85E-09	7.81E+08	0.0078209	2.39E-07	0.0434941	5.26E-07	0.0001488	2.28E-08	-0.01	0.08	-0.38	0.41	4.73	(average)				
Standard (E)	Maine	g@2	py	3.05E-09	1.84E-09	7.74E+08	0.0078167	4.01E-07	0.0434698	4.89E-07	0.0001486	2.86E-08	-0.26	0.12	-0.38	0.46	4.17	4.33	0.68			
Std_inside_ring	PyTZ1	@1	py	3.28E-09	1.83E-09	7.98E+08	0.0078770	3.07E-07	0.0440904	6.66E-07	0.0001529	3.16E-08	0.22	0.10	0.24	0.47	3.60	(average)				
Std_inside_ring	PyTZ1	@2	py	3.10E-09	1.82E-09	7.93E+08	0.0078761	3.05E-07	0.0440831	5.92E-07	0.0001528	2.96E-08	0.19	0.10	0.43	0.48	3.44	3.53	0.17			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE G (2016-II-G)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (E)	NiS	g@1	NiS	3.66E-09	1.89E-09	4.72E+08	0.0079695	6.08E-07	0.0451222	4.68E-06	0.0001598	4.07E-08	0.14	0.14	0.36	0.52	2.93					large error on 34S/32S
Standard (E)	NiS	g@2	NiS	3.46E-09	1.88E-09	4.52E+08	0.0079728	4.55E-07	0.0451754	2.19E-06	0.0001602	3.71E-08	-0.04	0.16	0.16	0.52	4.10					
Standard (E)	Vivisha	g@1	djr	3.32E-09	1.87E-09	8.85E+08	0.0078801	3.25E-07	0.0441349	6.03E-07	0.0001531	2.71E-08	0.11	0.13	0.01	0.48	0.07	(average)				
Standard (E)	Vivisha	g@2	djr	3.27E-09	1.86E-09	8.97E+08	0.0078798	2.76E-07	0.0441415	6.06E-07	0.0001531	2.45E-08	0.00	0.12	-0.39	0.48	0.22	0.15	0.21			
Standard (E)	MIF-Po	g@1	po	3.17E-09	1.86E-09	5.74E+08	0.0079135	3.86E-07	0.0443789	6.83E-07	0.0001545	2.76E-08	1.53	0.14	-1.55	0.54	-0.94					
Standard (E)	MIF-Po	g@2	po	3.18E-09	1.85E-09	5.62E+08	0.0079178	3.93E-07	0.0443833	9.87E-07	0.0001544	3.51E-08	2.03	0.15	-2.45	0.56	-0.85					
Standard (E)	Maine	g@1	py	3.05E-09	1.85E-09	7.81E+08	0.0078209	2.39E-07	0.0434941	5.26E-07	0.0001488	2.28E-08	0.00	0.11	-0.30	0.45	4.73					
Standard (E)	Maine	g@2	py	3.05E-09	1.84E-09	7.74E+08	0.0078167	4.01E-07	0.0434698	4.89E-07	0.0001486	2.86E-08	-0.25	0.14	-0.34	0.50	4.17					
Std_inside_ring	PyTZ1	@1	py	3.28E-09	1.83E-09	7.98E+08	0.0078770	3.07E-07	0.0440904	6.66E-07	0.0001528	3.16E-08	0.23	0.12	0.19	0.50	3.60					
Std_inside_ring	PyTZ1	@2	py	3.10E-09	1.82E-09	7.93E+08	0.0078761	3.05E-07	0.0440831	5.92E-07	0.0001528	2.96E-08	0.19	0.12	0.35	0.51	3.44					
UV13-80	s01	@1	pn	3.10E-09	1.82E-09	4.20E+08	0.0078698	7.17E-07	0.0440789	4.42E-06	0.0001529	4.89E-08	-0.56	0.17	1.53	0.61		-	-	-	-	phase centrale, Po-Pn ?
UV13-80	s01	@2	pn	3.09E-09	1.81E-09	4.75E+08	0.0078729	5.41E-07	0.0440393	3.73E-06	0.0001526	4.60E-08	0.30	0.15	1.04	0.62		-	-	-	-	phase centrale, Po-Pn ?
UV13-80	s01	@3	pn	3.07E-09	1.81E-09	4.57E+08	0.0078768	5.72E-07	0.0440967	1.92E-06	0.0001530	3.87E-08	0.12	0.17	0.96	0.61		-	-	-	-	phase centrale, Po-Pn ?
UV13-80	s01	@4	pn	3.07E-09	1.81E-09	4.21E+08	0.0078688	7.10E-07	0.0440584	4.83E-06	0.0001528	5.01E-08	-0.45	0.16	1.39	0.59		-	-	-	-	phase centrale, Po-Pn ?
UV13-80	s01	@5	djr	3.06E-09	1.80E-09	7.04E+08	0.0078744	3.97E-07	0.0440778	1.50E-06	0.0001526	2.57E-08	0.04	0.14	-0.57	0.43		0.15	0.21	-2.07	0.22	bordure, Djr
UV13-80	s01	@6	djr	3.01E-09	1.80E-09	6.72E+08	0.0078766	4.44E-07	0.0441115	1.75E-06	0.0001529	3.53E-08	-0.07	0.15	-0.31	0.55		0.15	0.21	-1.30	0.23	bordure, Djr
UV13-80	s01	@7	K-pn	2.99E-09	1.79E-09	5.15E+08	0.0078775	3.63E-07	0.0441509	1.23E-06	0.0001533	3.51E-08	-0.40	0.13	0.49	0.53		-	-	-	-	bout
UV13-80	s01	@8	K-pn	2.98E-09	1.79E-09	4.56E+08	0.0078768	5.21E-07	0.0440975	3.32E-06	0.0001529	4.10E-08	0.12	0.17	0.70	0.54		-	-	-	-	phase centrale, Po-Pn ?
UV13-163	s01	@1	po	2.94E-09	1.79E-09	4.95E+08	0.0078905	4.47E-07	0.0442645	8.27E-07	0.0001540	2.55E-08	-0.07	0.14	0.52	0.41		-0.94	0.25	3.25	0.25	Po
UV13-163	s01	@2	po	2.96E-09	1.79E-09	4.88E+08	0.0078878	4.34E-07	0.0442533	7.07E-07	0.0001541	4.31E-08	-0.28	0.15	1.45	0.66		-0.94	0.25	3.00	0.25	Po
UV13-163	s01	@3	po-pn	2.95E-09	1.78E-09	4.65E+08	0.0078845	4.47E-07	0.0441956	8.76E-07	0.0001536	3.58E-08	-0.04	0.15	0.66	0.59		-	-	-	-	Pn
UV13-163	s01	@4	pn	2.93E-09	1.78E-09	4.71E+08	0.0078778	4.77E-07	0.0441187	6.89E-07	0.0001533	3.82E-08	0.00	0.16	1.82	0.61		-	-	-	-	Po-Pn
Std_inside_ring	PyTZ1	@3	py	2.91E-09	1.78E-09	7.69E+08	0.0078741	3.04E-07	0.0440870	5.58E-07	0.0001527	2.35E-08	-0.10	0.12	-0.32	0.44	3.53					
Std_inside_ring	PyTZ1	@4	py	2.94E-09	1.78E-09	7.74E+08	0.0078761	3.09E-07	0.0440840	7.91E-07	0.0001529	2.39E-08	0.18	0.13	0.75	0.45	3.46	(average)				
Std_inside_ring	PyTZ1	@5	py	8.09E-09	1.68E-09	7.54E+08	0.0078763	1.93E-07	0.0440950	5.03E-07	0.0001531	2.69E-08	0.09	0.11	1.65	0.45	3.71	3.55	0.22			
Standard (E)	NiS	h@1	NiS	4.16E-09	1.67E-09	3.83E+08	0.0079664	5.70E-07	0.0450777	3.54E-06	0.0001592	4.41E-08	0.26	0.16	-1.68	0.53	1.94					large error on 34S/32S
Standard (E)	NiS	h@2	NiS	3.76E-09	1.67E-09	3.61E+08	0.0079708	6.95E-07	0.0451304	2.29E-06	0.0001598	6.07E-08	0.22	0.19	-0.37	0.84	3.11	(average)				
Standard (E)	NiS	h@3	NiS	3.65E-09	1.67E-09	3.71E+08	0.0079639	5.81E-07	0.0451120	1.72E-06	0.0001596	4.23E-08	-0.44	0.16	-0.66	0.60	2.70	2.96	1.56			
Standard (E)	Maine	h@1	py	3.63E-09	1.67E-09	6.98E+08	0.0078196	3.27E-07	0.0434794	6.97E-07	0.0001487	3.36E-08	0.00	0.13	0.17	0.56	4.39					
Standard (E)	Maine	h@2	py	3.48E-09	1.67E-09	6.99E+08	0.0078172	4.31E-07	0.0434523	5.40E-07	0.0001485	2.82E-08	0.01	0.15	-0.46	0.53	3.77	(average)				
Standard (E)	Maine	h@3	py	3.33E-09	1.67E-09	7.00E+08	0.0078137	3.53E-07	0.0434306	7.58E-07	0.0001483	3.00E-08	-0.18	0.13	-0.46	0.54	3.27	4.06	1.13			
Standard (E)	MIF-Po	h@1	po	3.24E-09	1.67E-09	5.15E+08	0.0079178	4.03E-07	0.0443834	8.48E-07	0.0001544	3.07E-08	2.02	0.14	-2.10	0.52	-0.84					
Standard (E)	MIF-Po	h@2	po	3.20E-09	1.66E-09	5.11E+08	0.0079168	4.35E-07	0.0443790	7.03E-07	0.0001543	2.33E-08	1.95	0.15	-2.71	0.44	-0.94	(average)				
Standard (E)	MIF-Po	h@3	po	3.12E-09	1.66E-09	5.08E+08	0.0079130	5.07E-07	0.0443698	8.02E-07	0.0001542	3.69E-08	1.58	0.16	-2.70	0.57	-1.15	-0.94	0.25			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE I (2016-II-I)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (Y)	Maine	f@1	py	3.91E-09	2.25E-09	7.55E+08	0.0078130	3.98E-07	0.0433973	7.10E-07	0.0001481	3.05E-08	0.17	0.10	-0.41	0.47	2.50					
Standard (Y)	Maine	f@2	py	3.84E-09	2.25E-09	9.73E+08	0.0078107	2.63E-07	0.0433854	7.80E-07	0.0001481	2.17E-08	0.03	0.08	-0.08	0.40	2.22					
Standard (Y)	Maine	f@3	py	3.71E-09	2.24E-09	9.71E+08	0.0078100	2.36E-07	0.0433877	5.46E-07	0.0001481	2.62E-08	-0.10	0.08	-0.28	0.43	2.28					
Standard (Y)	Maine	f@4	py	3.63E-09	2.23E-09	9.67E+08	0.0078097	2.59E-07	0.0433928	7.90E-07	0.0001482	2.89E-08	-0.19	0.09	0.02	0.46	2.39					
Standard (Y)	Maine	f@5	py	3.91E-09	2.24E-09	9.75E+08	0.0078128	2.73E-07	0.0433980	7.07E-07	0.0001482	2.36E-08	0.14	0.09	-0.32	0.39	2.52					
Standard (Y)	NiS	f@1	NiS	1.82E-08	2.24E-09	5.32E+08	0.0079590	7.32E-07	0.0450266	5.34E-06	0.0001591	5.28E-08	-0.27	0.15	-0.52	0.64	0.81					
Standard (Y)	NiS	f@2	NiS	8.98E-09	2.25E-09	5.37E+08	0.0079759	4.04E-07	0.0451820	2.16E-06	0.0001602	3.80E-08	0.09	0.10	-0.65	0.50	4.25					
Standard (Y)	NiS	f@3	NiS	7.75E-09	2.25E-09	4.93E+08	0.0079681	5.99E-07	0.0451203	2.20E-06	0.0001598	4.01E-08	-0.19	0.13	-0.35	0.48	2.88					
Standard (Y)	NiS	f@4	NiS	7.14E-09	2.25E-09	4.95E+08	0.0079653	4.41E-07	0.0450991	3.71E-06	0.0001597	4.44E-08	-0.29	0.10	0.08	0.52	2.41					
Standard (Y)	NiS	f@5	NiS	6.84E-09	2.25E-09	5.14E+08	0.0079734	4.34E-07	0.0451557	2.00E-06	0.0001601	4.26E-08	0.07	0.13	-0.01	0.52	3.67					
Standard (Y)	MIF-Po	f@1	po	4.38E-09	2.24E-09	6.98E+08	0.0079194	4.04E-07	0.0444012	7.91E-07	0.0001546	2.76E-08	1.94	0.11	-2.18	0.44	-0.44					
Standard (Y)	MIF-Po	f@2	po	3.80E-09	2.24E-09	6.98E+08	0.0079185	4.04E-07	0.0444015	7.26E-07	0.0001547	2.76E-08	1.82	0.12	-1.63	0.42	-0.44	po				
Standard (Y)	MIF-Po	f@3	po	3.63E-09	2.24E-09	6.96E+08	0.0079184	3.91E-07	0.0444010	9.22E-07	0.0001546	2.74E-08	1.81	0.11	-1.96	0.40	-0.45	-0.44	0.01			
Standard (Y)	PnMN	f@2	pn	2.93E-09	2.24E-09	4.51E+08	0.0078880	6.07E-07	0.0442309	1.21E-06	0.0001540	3.81E-08	-0.06	0.15	1.37	0.54	-1.48					
Standard (Y)	PnMN	f@3	pn	2.86E-09	2.24E-09	4.37E+08	0.0078906	5.33E-07	0.0442525	9.52E-07	0.0001540	4.06E-08	0.02	0.14	0.63	0.58	-1.00	pn				
Standard (Y)	PnMN	f@4	pn	2.83E-09	2.25E-09	4.38E+08	0.0078905	5.92E-07	0.0442700	8.92E-07	0.0001543	3.46E-08	-0.19	0.16	1.32	0.49	-0.60	-1.03	0.89			
Standard (Y)	Montroc	f@2	cp	2.78E-09	2.25E-09	9.28E+08	0.0079045	3.46E-07	0.0443990	6.47E-07	0.0001549	1.81E-08	0.09	0.11	-0.09	0.33	2.54	cp				
Standard (Y)	Montroc	f@3	cp	2.76E-09	2.25E-09	9.22E+08	0.0079052	2.85E-07	0.0444045	7.24E-07	0.0001549	2.33E-08	0.12	0.08	-0.59	0.39	2.66	2.60	0.18			
Standard (Y)	PyTZ	f@6	py	2.82E-09	2.25E-09	1.00E+09	0.0078681	3.11E-07	0.0440046	4.95E-07	0.0001522	2.17E-08	0.06	0.09	-0.27	0.36	1.65					
Standard (Y)	PyTZ	f@7	py	2.56E-09	2.24E-09	9.70E+08	0.0078665	3.07E-07	0.0440058	7.59E-07	0.0001523	2.32E-08	-0.16	0.09	-0.09	0.39	1.68					
Std_inside_ring	PyTZ1	f@8	py	2.52E-09	2.24E-09	1.02E+09	0.0078792	2.37E-07	0.0441220	4.12E-07	0.0001530	3.01E-08	*0.10*	*0.08*	*-0.49*	*0.44*	*4.32*					le morceau s'est tourne sur une arete dans l'Indium donc peu de surface
UV13-163	s02	@1b	djr	2.64E-09	2.23E-09	9.32E+08	0.0079058	2.90E-07	0.0444423	7.04E-07	0.0001552	2.95E-08	-0.25	0.09	-0.41	0.44		0.05	0.00	6.27	0.03	Djr
UV13-163	s02	@2	po	2.51E-09	2.24E-09	6.93E+08	0.0078978	3.42E-07	0.0443270	6.20E-07	0.0001545	2.40E-08	0.08	0.10	0.41	0.38		-0.44	0.01	4.16	0.03	Po
UV13-163	s02	@3	pn-djr	2.45E-09	2.24E-09	6.40E+08	0.0078977	3.57E-07	0.0443537	1.52E-06	0.0001547	3.18E-08	-0.25	0.09	0.76	0.46		-	-	-	-	Pn
UV13-163	s02	@4	pn-djr	2.44E-09	2.24E-09	6.51E+08	0.0078983	4.12E-07	0.0443447	1.60E-06	0.0001547	3.42E-08	-0.07	0.11	0.59	0.49		-	-	-	-	Pn
UV13-163	s02	@5	djr	2.38E-09	2.24E-09	8.69E+08	0.0079013	3.10E-07	0.0443914	7.83E-07	0.0001549	2.77E-08	-0.24	0.10	0.01	0.42		0.05	0.00	5.12	0.04	Djr
UV13-163	s01	@5	djr	2.36E-09	2.23E-09	8.03E+08	0.0079048	3.35E-07	0.0444233	6.22E-07	0.0001551	3.19E-08	-0.16	0.10	0.03	0.47		0.05	0.00	5.84	0.03	Djr
UV13-163	s01	@6	po	2.35E-09	2.23E-09	5.81E+08	0.0078931	4.27E-07	0.0442922	8.71E-07	0.0001544	3.41E-08	-0.12	0.12	0.98	0.50		-0.44	0.01	3.37	0.04	Po
UV13-163	s01	@7	pn	2.38E-09	2.22E-09	5.10E+08	0.0078937	5.19E-07	0.0443027	8.52E-07	0.0001544	3.35E-08	-0.16	0.14	0.84	0.48		-1.03	0.89	4.19	0.89	Pn
UV13-6	s01	@1	djr	2.33E-09	2.23E-09	7.79E+08	0.0078739	3.00E-07	0.0440804	8.30E-07	0.0001529	2.75E-08	-0.09	0.09	0.63	0.43		0.05	0.00	-1.91	0.04	hétérogène à petite échelle; phase mixte au milieu= ce qui reste de Po?
UV13-6	s01	@2	djr	2.39E-09	2.23E-09	7.48E+08	0.0078721	3.31E-07	0.0440585	1.01E-06	0.0001528	2.95E-08	-0.06	0.10	0.84	0.45		0.05	0.00	-2.41	0.05	idem
UV13-6	s01	@3	pn	2.37E-09	2.22E-09	6.34E+08	0.0078612	4.50E-07	0.0439721	2.59E-06	0.0001523	4.27E-08	-0.44	0.11	1.45	0.51		-1.03	0.89	-3.30	0.89	Pn?
UV13-6	s01	@4	djr	2.38E-09	2.23E-09	8.49E+08	0.0078729	3.77E-07	0.0440616	2.59E-06	0.0001527	3.05E-08	0.00	0.10	0.64	0.43		-1.03	0.89	-1.26	0.89	Djr?
UV13-6	s01	@5	pn	2.38E-09	2.23E-09	6.60E+08	0.0078663	3.23E-07	0.0440063	1.67E-06	0.0001524	3.89E-08	-0.19	0.09	1.10	0.56		-1.03	0.89	-2.52	0.89	Pn?
UV13-6	s01	@6	djr	2.38E-09	2.23E-09	7.44E+08	0.0078735	3.04E-07	0.0440879	1.17E-06	0.0001530	2.94E-08	-0.23	0.08	0.88	0.44		0.05	0.00	-1.74	0.05	Djr

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE I (2016-II-I)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
UV13-6	s02	@1	po	2.28E-09	2.23E-09	6.10E+08	0.0078648	3.95E-07	0.0439706	8.72E-07	0.0001522	2.70E-08	0.04	0.12	1.19	0.41		-0.44	0.01	-3.92	0.04	Po homogene
UV13-6	s02	@2	po	2.24E-09	2.23E-09	5.96E+08	0.0078657	4.30E-07	0.0439877	9.30E-07	0.0001524	3.05E-08	-0.04	0.12	1.32	0.46		-0.44	0.01	-3.53	0.04	idem a cote
UV13-6	s02	@3	pn	2.23E-09	2.25E-09	5.00E+08	0.0078584	3.80E-07	0.0439073	1.09E-06	0.0001519	4.05E-08	-0.04	0.12	2.17	0.57		-1.03	0.89	-4.77	0.89	Pn
UV13-6	s02	@4	pn	2.26E-09	2.24E-09	4.92E+08	0.0078538	3.96E-07	0.0439026	1.42E-06	0.0001520	4.31E-08	-0.57	0.11	2.62	0.63		-1.03	0.89	-4.88	0.89	Pn
UV13-6	s02	@5	djr-pn	2.22E-09	2.25E-09	6.85E+08	0.0078647	3.87E-07	0.0439879	1.05E-06	0.0001523	2.93E-08	-0.18	0.10	1.18	0.44		-	-	-	-	Djr
UV13-6	s02	@6	djr	2.24E-09	2.25E-09	4.79E+08	0.0078780	5.34E-07	0.0441182	2.13E-06	0.0001532	3.18E-08	-0.02	0.13	0.88	0.52		0.05	0.00	-1.05	0.10	Djr
UV13-6	s02	@7	djr	2.40E-09	2.25E-09	8.68E+08	0.0078708	2.07E-07	0.0440476	7.65E-07	0.0001526	2.92E-08	-0.10	0.08	0.46	0.43		0.05	0.00	-2.65	0.03	Djr
Std inside ring	PyTZ1	@9		2.41E-09	2.24E-09	1.02E+09	0.0078783	2.98E-07	0.0441225	4.92E-07	0.0001531	2.14E-08	-0.02	0.09	0.04	0.36	*4.33*					
UV09-493	s01	@1	po	2.35E-09	2.26E-09	5.85E+08	0.0078622	4.09E-07	0.0439552	8.42E-07	0.0001521	3.42E-08	-0.11	0.12	1.10	0.51		-0.44	0.01	-4.27	0.04	Po
UV09-493	s01	@2	po	2.14E-09	2.27E-09	5.52E+08	0.0078640	4.71E-07	0.0439880	9.16E-07	0.0001524	2.99E-08	-0.27	0.13	1.72	0.44		-0.44	0.01	-3.52	0.04	Po
UV09-493	s01	@3	po	2.19E-09	2.26E-09	5.64E+08	0.0078665	3.72E-07	0.0439734	6.92E-07	0.0001522	2.67E-08	0.22	0.11	1.23	0.43		-0.44	0.01	-3.85	0.03	Po
UV09-493	s01	@4	pn	2.15E-09	2.27E-09	4.42E+08	0.0078705	5.45E-07	0.0440156	7.34E-07	0.0001526	4.14E-08	0.23	0.14	1.61	0.60		-1.03	0.89	-2.31	0.89	Pn
UV09-493	s01	@5	pn	2.30E-09	2.27E-09	4.52E+08	0.0078637	4.77E-07	0.0439785	1.66E-06	0.0001523	3.45E-08	-0.20	0.13	1.57	0.53		-1.03	0.89	-3.15	0.89	Pn
UV09-493	s02	@1	po	2.33E-09	2.27E-09	5.32E+08	0.0078629	4.57E-07	0.0439776	7.86E-07	0.0001523	2.92E-08	-0.29	0.13	1.53	0.45		-1.03	0.89	-3.17	0.89	Po
UV09-493	s02	@2	pn	2.11E-09	2.27E-09	4.40E+08	0.0078821	4.71E-07	0.0441986	1.02E-06	0.0001538	2.84E-08	-0.42	0.13	1.56	0.45		2.60	0.18	-1.79	0.18	Pn
Std inside ring	PyTZ1	@10		2.29E-09	2.27E-09	9.55E+08	0.0078762	3.59E-07	0.0441069	5.35E-07	0.0001530	2.26E-08	-0.11	0.11	0.27	0.39	*3.98*					
UV13-534	s01	@1	po	2.24E-09	2.27E-09	6.75E+08	0.0078642	2.86E-07	0.0440115	7.51E-07	0.0001525	2.47E-08	-0.51	0.09	1.33	0.41		-0.44	0.01	-2.99	0.04	Po
UV13-534	s01	@2	po	2.13E-09	2.27E-09	6.73E+08	0.0078670	3.52E-07	0.0440148	6.16E-07	0.0001525	2.62E-08	-0.20	0.10	1.36	0.41		-0.44	0.01	-2.91	0.03	Po
UV13-534	s01	@3	po	2.06E-09	2.27E-09	6.67E+08	0.0078697	4.35E-07	0.0440246	7.29E-07	0.0001526	3.41E-08	0.02	0.12	1.06	0.50		-0.44	0.01	-2.69	0.03	Po
UV13-534	s01	@1b	po	2.11E-09	2.28E-09	6.77E+08	0.0078664	3.42E-07	0.0439980	6.48E-07	0.0001524	3.11E-08	-0.08	0.10	1.35	0.47		-0.44	0.01	-3.29	0.03	Po
UV13-534	s01	@4	pn	2.23E-09	2.28E-09	5.27E+08	0.0078697	4.30E-07	0.0440351	8.13E-07	0.0001527	3.47E-08	-0.10	0.12	1.72	0.51		-1.03	0.89	-1.86	0.89	Pn
UV13-534	s01	@5	po	2.24E-09	2.28E-09	6.61E+08	0.0078652	4.19E-07	0.0440148	6.06E-07	0.0001525	3.32E-08	-0.43	0.12	1.24	0.48		-0.44	0.01	-2.91	0.03	Po
UV13-534	s01	@6	pn	2.21E-09	2.28E-09	6.95E+08	0.0078695	3.49E-07	0.0440404	1.16E-06	0.0001527	2.47E-08	-0.18	0.09	1.35	0.39		-1.03	0.89	-1.74	0.89	Pn
UV13-534	s01	@7	djr	2.20E-09	2.28E-09	9.61E+08	0.0078775	2.82E-07	0.0441040	6.32E-07	0.0001529	2.74E-08	0.09	0.09	-0.04	0.45		0.05	0.00	-1.38	0.03	Djr
UV13-534	s01	@8	djr	2.11E-09	2.27E-09	9.57E+08	0.0078747	3.50E-07	0.0440828	1.42E-06	0.0001529	2.61E-08	-0.01	0.09	0.52	0.43		0.05	0.00	-1.86	0.06	Djr
UV13-534	s02	@1	djr	2.22E-09	2.28E-09	9.82E+08	0.0078769	2.69E-07	0.0440995	5.71E-07	0.0001529	2.86E-08	0.07	0.08	0.13	0.42		0.05	0.00	-1.48	0.03	Djr
UV13-534	s02	@2	pn	2.07E-09	2.27E-09	5.56E+08	0.0078614	5.68E-07	0.0439568	1.79E-06	0.0001522	2.95E-08	-0.24	0.12	1.56	0.47		-1.03	0.89	-3.64	0.89	Pn
UV13-534	s02	@3	po	2.05E-09	2.28E-09	6.74E+08	0.0078679	3.96E-07	0.0440210	7.21E-07	0.0001525	3.02E-08	-0.16	0.11	0.85	0.46		-0.44	0.01	-2.77	0.03	Po
UV13-534	s02	@4	djr	2.06E-09	2.28E-09	9.81E+08	0.0078759	3.35E-07	0.0441023	7.56E-07	0.0001530	2.71E-08	-0.10	0.10	0.23	0.41		0.05	0.00	-1.41	0.03	Djr
UV13-80	s01	@9	pn	2.16E-09	2.28E-09	5.86E+08	0.0078673	3.59E-07	0.0440044	2.82E-06	0.0001524	4.61E-08	-0.04	0.09	0.96	0.56		-1.03	0.89	-2.56	0.89	Po/Pn
UV13-80	s01	@10	pn	1.98E-09	2.28E-09	4.67E+08	0.0078786	6.77E-07	0.0441080	4.96E-06	0.0001532	5.03E-08	0.19	0.14	1.51	0.42		-1.03	0.89	-0.21	0.91	Po/Pn
UV13-80	s01	@11	djr	2.13E-09	2.27E-09	7.99E+08	0.0078747	3.51E-07	0.0441030	1.71E-06	0.0001530	2.79E-08	-0.26	0.10	0.64	0.44		0.05	0.00	-1.40	0.08	Djr
UV13-80	s01	@12	K-pn	2.13E-09	2.28E-09	6.17E+08	0.0078784	3.49E-07	0.0441279	1.74E-06	0.0001532	3.14E-08	-0.07	0.11	0.59	0.44		-	-	-	-	à côté de @7
UV13-80	s01	@13	pn	2.11E-09	2.28E-09	5.53E+08	0.0078611	5.30E-07	0.0439622	3.04E-06	0.0001522	3.23E-08	-0.34	0.13	1.49	0.43		-1.03	0.89	-3.52	0.90	phase striée au milieu
UV13-80	s01	@14	K-pn	1.95E-09	2.28E-09	5.40E+08	0.0078761	4.73E-07	0.0441099	2.22E-06	0.0001532	4.67E-08	-0.16	0.12	1.73	0.65		-	-	-	-	à côté de @3
Std inside ring	PyTZ1	@11	py	1.99E-09	2.28E-09	1.00E+09	0.0078774	2.82E-07	0.0441085	5.56E-07	0.0001529	2.49E-08	0.02	0.09	-0.13	0.42	4.01	4.16	0.38			
Standard (Y)	PyTZ	j@1	py	2.15E-09	2.32E-09	9.90E+08	0.0078684	2.61E-07	0.0440176	5.51E-07	0.0001524	2.10E-08	-0.06	0.08	0.03	0.37	1.95	1.76	0.33			
Standard (Y)	Maine	j@1	py	2.12E-09	2.31E-09	1.02E+09	0.0078108	2.98E-07	0.0433812	4.65E-07	0.0001481	2.97E-08	0.09	0.10	0.11	0.47	2.13	2.34	0.31			
Standard (Y)	NiS	j@1	NiS	1.99E-09	2.30E-09	5.86E+08	0.0079792	4.09E-07	0.0452202	9.97E-07	0.0001605	2.68E-08	0.07	0.12	0.02	0.39	5.10	3.19	3.02			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE J (2016-II-J)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Std inside ring	PyTZ1	@11	*py*	1.99E-09	2.28E-09	1.00E+09	0.0078774	2.82E-07	0.0441085	5.56E-07	0.0001529	2.49E-08	0.05	0.09	-0.10	0.41	4.01					
Standard (Y)	PyTZ	j@1	py	2.15E-09	2.32E-09	9.90E+08	0.0078684	2.61E-07	0.0440176	5.51E-07	0.0001524	2.10E-08	-0.03	0.08	0.08	0.36	1.95					
Standard (Y)	Maine	j@1	py	2.12E-09	2.31E-09	1.02E+09	0.0078108	2.98E-07	0.0433812	4.65E-07	0.0001481	2.97E-08	0.15	0.10	0.34	0.46	2.13					
Standard (Y)	NiS	j@1	NiS	1.99E-09	2.30E-09	5.86E+08	0.0079792	4.09E-07	0.0452202	9.97E-07	0.0001605	2.68E-08	0.06	0.12	-0.34	0.38	5.10					
TEST	PyTZ3	aa@1	py	2.05E-09	2.30E-09	9.17E+08	0.0079026	3.03E-07	0.0443937	6.15E-07	0.0001549	3.17E-08	-0.06	0.09	0.11	0.47	4.94					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@2	py	1.90E-09	2.29E-09	9.15E+08	0.0079018	2.74E-07	0.0443902	5.58E-07	0.0001549	2.58E-08	-0.14	0.09	0.20	0.40	4.86					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@3	py	1.91E-09	2.29E-09	9.11E+08	0.0079028	3.20E-07	0.0443920	7.97E-07	0.0001548	2.81E-08	-0.02	0.09	-0.26	0.41	4.90					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@4	py	1.88E-09	2.30E-09	9.20E+08	0.0079042	2.63E-07	0.0444012	7.23E-07	0.0001549	3.16E-08	0.05	0.08	-0.04	0.46	5.11					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@5	py	1.88E-09	2.29E-09	9.03E+08	0.0079017	3.22E-07	0.0443928	5.87E-07	0.0001549	2.69E-08	-0.18	0.09	-0.12	0.43	4.92					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@6	py	1.84E-09	2.29E-09	9.24E+08	0.0079048	3.58E-07	0.0444069	5.50E-07	0.0001550	2.23E-08	0.06	0.10	-0.11	0.36	5.24					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@7	py	1.84E-09	2.30E-09	9.06E+08	0.0079029	3.15E-07	0.0444026	6.34E-07	0.0001550	2.85E-08	-0.13	0.09	0.06	0.42	5.14					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@8	py	1.83E-09	2.29E-09	9.10E+08	0.0079039	2.90E-07	0.0444000	5.62E-07	0.0001550	2.39E-08	0.02	0.08	0.24	0.38	5.08					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	aa@9	py	1.83E-09	2.28E-09	8.71E+08	0.0079021	3.06E-07	0.0443766	5.46E-07	0.0001548	2.27E-08	0.07	0.09	0.03	0.40	4.55					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@1	py	1.80E-09	2.29E-09	9.11E+08	0.0078998	3.11E-07	0.0443638	9.87E-07	0.0001546	3.07E-08	-0.08	0.09	-0.56	0.44	4.27					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@2	py	1.84E-09	2.28E-09	9.12E+08	0.0079015	3.36E-07	0.0443929	6.69E-07	0.0001549	2.59E-08	-0.21	0.10	0.01	0.41	4.92					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@3	py	1.82E-09	2.29E-09	9.23E+08	0.0079060	1.70E-07	0.0444201	6.34E-07	0.0001551	2.37E-08	0.06	0.07	0.03	0.37	5.53					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@4	py	1.79E-09	2.29E-09	9.16E+08	0.0079024	2.86E-07	0.0443911	6.03E-07	0.0001549	2.84E-08	-0.07	0.09	-0.19	0.40	4.88					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@5	py	1.76E-09	2.29E-09	9.18E+08	0.0079029	2.40E-07	0.0444045	5.68E-07	0.0001550	2.51E-08	-0.16	0.08	0.02	0.38	5.18					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@6	py	1.77E-09	2.29E-09	9.20E+08	0.0079034	2.73E-07	0.0444006	4.79E-07	0.0001549	2.84E-08	-0.06	0.09	-0.07	0.42	5.09					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@7	py	1.76E-09	2.30E-09	9.21E+08	0.0079034	2.54E-07	0.0443946	7.29E-07	0.0001549	2.71E-08	0.02	0.08	0.10	0.40	4.96					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@8	py	1.74E-09	2.29E-09	9.17E+08	0.0079037	2.98E-07	0.0444032	5.71E-07	0.0001549	2.21E-08	-0.04	0.09	-0.41	0.36	5.15					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	bb@9	py	1.74E-09	2.29E-09	9.20E+08	0.0079020	2.13E-07	0.0443915	6.12E-07	0.0001548	2.75E-08	-0.12	0.07	-0.46	0.42	4.89					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@1	py	1.72E-09	2.29E-09	9.15E+08	0.0079024	3.37E-07	0.0443986	6.66E-07	0.0001549	2.76E-08	-0.16	0.10	-0.35	0.43	5.05					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@2	py	1.71E-09	2.28E-09	8.99E+08	0.0079026	2.60E-07	0.0443964	6.99E-07	0.0001548	2.29E-08	-0.10	0.09	-0.45	0.37	5.00					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@3	py	1.72E-09	2.28E-09	9.08E+08	0.0079036	2.87E-07	0.0444009	6.27E-07	0.0001549	2.66E-08	-0.03	0.08	-0.25	0.42	5.10					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@4	py	1.71E-09	2.28E-09	8.27E+08	0.0079008	3.81E-07	0.0443726	4.07E-07	0.0001547	2.49E-08	-0.05	0.11	-0.42	0.38	4.46					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@5	py	1.70E-09	2.27E-09	9.15E+08	0.0079022	2.54E-07	0.0443942	5.55E-07	0.0001548	2.54E-08	-0.13	0.08	-0.38	0.39	4.95					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@6	py	1.69E-09	2.27E-09	8.71E+08	0.0079008	2.71E-07	0.0443840	5.97E-07	0.0001548	2.85E-08	-0.18	0.09	-0.28	0.43	4.72					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@7	py	1.70E-09	2.28E-09	8.67E+08	0.0079037	2.79E-07	0.0443936	6.52E-07	0.0001549	2.99E-08	0.07	0.08	-0.26	0.48	4.94					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@8	py	1.68E-09	2.27E-09	8.99E+08	0.0079034	2.17E-07	0.0444016	7.51E-07	0.0001549	2.95E-08	-0.06	0.07	-0.05	0.44	5.12					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@9	py	1.87E-09	2.27E-09	9.35E+08	0.0079014	2.54E-07	0.0443868	6.90E-07	0.0001548	2.84E-08	-0.14	0.08	-0.61	0.38	4.78					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	cc@10	py	1.90E-09	2.27E-09	8.26E+08	0.0079018	3.43E-07	0.0443770	7.35E-07	0.0001548	2.11E-08	0.02	0.10	-0.11	0.35	4.56					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	dd@1	py	1.92E-09	2.27E-09	8.78E+08	0.0079036	3.40E-07	0.0443998	6.30E-07	0.0001549	3.18E-08	-0.01	0.10	-0.45	0.49	5.08					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	dd@2	py	1.95E-09	2.26E-09	8.69E+08	0.0079024	3.02E-07	0.0443931	5.82E-07	0.0001548	1.95E-08	-0.10	0.09	-0.34	0.33	4.93					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	dd@3	py	2.70E-09	2.25E-09	8.40E+08	0.0079021	2.45E-07	0.0443814	6.00E-07	0.0001548	3.22E-08	0.01	0.08	-0.20	0.47	4.66					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	dd@4	py	3.82E-09	2.26E-09	8.36E+08	0.0079018	3.29E-07	0.0443905	6.24E-07	0.0001548	2.21E-08	-0.13	0.09	-0.28	0.35	4.87					témoin; hétérogène
TEST	*PyTZ3*	*dd@5*	*py*	*1.96E-08*	*2.26E-09*	*8.73E+08*	*0.0079021*	*3.09E-07*	*0.0443921*	*5.57E-07*	*0.0001548*	*2.56E-08*	*-0.11*	*0.09*	*-0.35*	*0.39*	*4.90*					*chamber pressure rise*
TEST	*PyTZ3*	*dd@6*	*py*	*1.21E-07*	*2.27E-09*	*8.76E+08*	*0.0079035*	*2.44E-07*	*0.0444004*	*5.67E-07*	*0.0001549*	*2.37E-08*	*-0.03*	*0.08*	*-0.50*	*0.40*	*5.09*					*chamber pressure rise*
TEST	*PyTZ3*	*dd@7*	*py*	*3.26E-07*	*2.27E-09*	*8.39E+08*	*0.0079032*	*3.03E-07*	*0.0443989*	*7.53E-07*	*0.0001549*	*2.25E-08*	*-0.05*	*0.09*	*-0.02*	*0.35*	*5.06*					*chamber pressure rise*
TEST	*PyTZ3*	*dd@8*	*py*	*2.66E-08*	*2.27E-09*	*8.85E+08*	*0.0079030*	*2.55E-07*	*0.0444027*	*5.06E-07*	*0.0001549*	*2.69E-08*	*-0.12*	*0.08*	*-0.23*	*0.41*	*5.14*					*chamber pressure rise*
TEST	*PyTZ3*	*dd@9*	*py*	*1.40E-08*	*2.26E-09*	*8.56E+08*	*0.0079035*	*3.00E-07*	*0.0443986*	*5.75E-07*	*0.0001549*	*3.30E-08*	*-0.01*	*0.09*	*-0.15*	*0.45*	*5.05*					*chamber pressure rise*
TEST	*PyTZ3*	*ee@1*	*py*	*1.09E-08*	*2.27E-09*	*7.77E+08*	*0.0078829*	*3.79E-07*	*0.0441870*	*6.60E-07*	*0.0001535*	*2.84E-08*	*-0.16*	*0.11*	*0.01*	*0.43*	*0.27*					*chamber pressure rise*
TEST	PyTZ3	ee@2	py	9.51E-09	2.26E-09	7.37E+08	0.0078826	2.74E-07	0.0441818	1.24E-06	0.0001535	2.51E-08	-0.13	0.09	0.52	0.36	0.15					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ee@3	py	8.78E-09	2.26E-09	7.84E+08	0.0078845	4.07E-07	0.0441872	7.09E-07	0.0001535	3.33E-08	0.04	0.11	0.11	0.51	0.28					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ee@4	py	8.05E-09	2.26E-09	7.69E+08	0.0078830	3.01E-07	0.0441730	6.63E-07	0.0001534	2.11E-08	0.01	0.09	0.26	0.35	-0.05					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ee@5	py	7.62E-09	2.26E-09	7.70E+08	0.0078835	3.75E-07	0.0441915	8.09E-07	0.0001536	2.65E-08	-0.14	0.10	0.40	0.44	0.38					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ee@6	py	7.31E-09	2.26E-09	7.66E+08	0.0078834	3.04E-07	0.0441874	9.93E-07	0.0001536	3.15E-08	-0.11	0.09	0.39	0.50	0.28					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ee@7	py	7.23E-09	2.26E-09	7.65E+08	0.0078829	3.36E-07	0.0441826	1.16E-06	0.0001535	3.14E-08	-0.11	0.10	0.03	0.48	0.17					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ee@8	py	7.61E-09	2.27E-09	7.65E+08	0.0078830	3.30E-07	0.0441817	8.96E-07	0.0001535	2.67E-08	-0.09	0.10	0.31	0.42	0.15					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ee@9	py	7.79E-09	2.28E-09	7.66E+08	0.0078811	3.97E-07	0.0441587	6.89E-07	0.0001533	2.84E-08	-0.06	0.11	0.18	0.36	-0.37					témoin; hétérogène

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE J (2016-II-J)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
TEST	PyTZ3	ff@1	py	7.35E-09	2.31E-09	7.77E+08	0.0078807	3.43E-07	0.0441612	1.06E-06	0.0001533	2.79E-08	-0.14	0.09	0.20	0.46	-0.31					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@2	py	6.95E-09	2.32E-09	7.98E+08	0.0078815	2.49E-07	0.0441709	1.01E-06	0.0001534	3.35E-08	-0.16	0.09	0.16	0.43	-0.09					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@3	py	6.46E-09	2.33E-09	7.99E+08	0.0078836	3.13E-07	0.0441787	6.98E-07	0.0001534	2.60E-08	0.02	0.09	-0.09	0.40	0.08					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@4	py	6.16E-09	2.32E-09	7.97E+08	0.0078847	3.61E-07	0.0441875	7.17E-07	0.0001534	2.45E-08	0.06	0.10	-0.30	0.38	0.28					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@5	py	5.88E-09	2.30E-09	7.67E+08	0.0078805	2.44E-07	0.0441607	5.93E-07	0.0001534	3.26E-08	-0.16	0.08	0.35	0.49	-0.32					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@6	py	5.53E-09	2.29E-09	7.48E+08	0.0078794	3.81E-07	0.0441377	1.17E-06	0.0001532	2.75E-08	-0.03	0.10	0.30	0.42	-0.84					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@7	py	5.61E-09	2.29E-09	7.25E+08	0.0078784	2.97E-07	0.0441318	1.07E-06	0.0001532	3.00E-08	-0.09	0.10	0.71	0.46	-0.98					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@8	py	5.22E-09	2.27E-09	7.32E+08	0.0078782	2.62E-07	0.0441347	6.33E-07	0.0001531	2.68E-08	-0.15	0.08	0.03	0.38	-0.91					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	ff@9	py	4.73E-09	2.26E-09	7.57E+08	0.0078819	2.96E-07	0.0441694	8.43E-07	0.0001533	2.49E-08	-0.09	0.09	-0.18	0.40	-0.13					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	gg@1	py	4.43E-09	2.26E-09	7.99E+08	0.0078904	3.00E-07	0.0442513	4.45E-07	0.0001540	2.59E-08	0.04	0.09	0.64	0.40	1.73					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	gg@2	py	4.18E-09	2.25E-09	7.86E+08	0.0078870	2.34E-07	0.0442378	7.83E-07	0.0001539	1.73E-08	-0.23	0.08	0.29	0.30	1.42					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	gg@3	py	3.85E-09	2.24E-09	7.85E+08	0.0078897	3.64E-07	0.0442396	5.22E-07	0.0001539	3.65E-08	0.09	0.10	0.27	0.52	1.46					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	gg@4	py	3.55E-09	2.25E-09	7.85E+08	0.0078871	2.95E-07	0.0442320	5.49E-07	0.0001539	2.64E-08	-0.15	0.09	0.68	0.40	1.29					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@1	py	3.27E-09	2.24E-09	8.32E+08	0.0078975	3.37E-07	0.0443422	9.25E-07	0.0001546	2.85E-08	-0.12	0.09	0.04	0.40	3.78					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@2	py	3.14E-09	2.24E-09	3.54E+08	0.0078998	5.31E-07	0.0443303	1.16E-06	0.0001544	4.23E-08	0.31	0.14	-0.34	0.59	3.51					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@3	py	2.99E-09	2.24E-09	2.50E+08	0.0078930	9.33E-07	0.0442708	1.51E-06	0.0001539	5.35E-08	0.14	0.25	-0.87	0.73	2.17					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@4	py	2.88E-09	2.24E-09	8.60E+08	0.0078981	2.79E-07	0.0443354	6.72E-07	0.0001545	3.11E-08	0.04	0.08	-0.17	0.46	3.62					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@5	py	2.81E-09	2.24E-09	8.67E+08	0.0078981	4.19E-07	0.0443262	7.74E-07	0.0001544	2.49E-08	0.14	0.11	-0.13	0.38	3.42					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@6	py	2.70E-09	2.24E-09	8.17E+08	0.0078946	3.62E-07	0.0443034	5.35E-07	0.0001543	2.48E-08	-0.03	0.10	0.12	0.38	2.90					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@7	py	2.67E-09	2.24E-09	8.43E+08	0.0078947	2.88E-07	0.0443080	6.14E-07	0.0001542	3.07E-08	-0.08	0.09	-0.46	0.47	3.01					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@8	py	2.67E-09	2.24E-09	7.32E+08	0.0078956	2.92E-07	0.0443085	7.88E-07	0.0001543	2.52E-08	0.04	0.09	-0.37	0.39	3.02					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@9	py	2.52E-09	2.24E-09	4.75E+08	0.0078886	3.98E-07	0.0442399	7.75E-07	0.0001541	3.75E-08	-0.05	0.11	1.45	0.54	1.47					témoin; hétérogène
TEST	PyTZ3	hh@10	py	2.48E-09	2.24E-09	4.12E+08	0.0078875	5.39E-07	0.0442467	1.04E-06	0.0001540	3.47E-08	-0.27	0.14	0.77	0.49	1.62					témoin; hétérogène
Standard (Y)	PyTZ3	k@1	py	3.00E-09	2.26E-09	8.89E+08	0.0079049	2.64E-07	0.0444110	5.34E-07	0.0001551	2.26E-08	0.02	0.08	0.66	0.36	5.33					
Standard (Y)	PyTZ3	k@2	py	2.72E-09	2.25E-09	8.93E+08	0.0079046	2.90E-07	0.0444073	6.28E-07	0.0001551	2.37E-08	0.02	0.09	0.38	0.38	5.25					
Standard (Y)	PyTZ3	k@3	py	2.73E-09	2.25E-09	8.90E+08	0.0079035	3.43E-07	0.0444041	6.08E-07	0.0001550	2.34E-08	-0.08	0.09	0.00	0.40	5.17					
Standard (Y)	PyTZ3	k@4	py	2.70E-09	2.25E-09	8.90E+08	0.0079048	2.24E-07	0.0444160	4.33E-07	0.0001551	2.25E-08	-0.05	0.07	0.26	0.37	5.44	(average)				
Standard (Y)	PyTZ3	k@5	py	2.67E-09	2.24E-09	8.86E+08	0.0079047	2.64E-07	0.0444149	6.20E-07	0.0001550	2.39E-08	-0.05	0.08	-0.09	0.36	5.42	3.27	4.42			
Standard (Y)	NiS	k@1	NiS	4.47E-09	2.33E-09	5.36E+08	0.0079635	5.04E-07	0.0450426	4.46E-06	0.0001594	4.97E-08	0.13	0.10	0.08	0.51	1.16					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	k@2	NiS	3.66E-09	2.27E-09	5.14E+08	0.0079757	4.07E-07	0.0451865	1.32E-06	0.0001604	3.34E-08	0.01	0.10	0.21	0.48	4.35					heterogeneous
Standard (Y)	NiS	k@3	NiS	3.26E-09	2.25E-09	4.82E+08	0.0079612	5.32E-07	0.0450739	3.55E-06	0.0001596	3.48E-08	-0.52	0.13	0.12	0.42	1.85					large error on 34S/32S
Standard (Y)	NiS	k@4	NiS	3.02E-09	2.25E-09	4.84E+08	0.0079710	5.23E-07	0.0451258	2.48E-06	0.0001599	4.26E-08	0.11	0.13	-0.03	0.57	3.01	(average)				
Standard (Y)	NiS	k@5	NiS	2.86E-09	2.24E-09	4.82E+08	0.0079723	4.15E-07	0.0451531	1.35E-06	0.0001602	4.19E-08	-0.04	0.11	0.23	0.63	3.61	3.18	2.98			
Standard (Y)	PyTZ	k@1	py	2.52E-09	2.23E-09	9.65E+08	0.0078673	3.02E-07	0.0440001	5.03E-07	0.0001522	2.44E-08	0.04	0.10	-0.40	0.37	1.55					
Standard (Y)	PyTZ	k@2	py	2.46E-09	2.22E-09	9.40E+08	0.0078662	3.70E-07	0.0439999	7.22E-07	0.0001522	2.50E-08	-0.10	0.10	-0.31	0.39	1.55	(average)				
Standard (Y)	PyTZ	k@3	py	2.41E-09	2.22E-09	9.46E+08	0.0078686	3.12E-07	0.0440055	7.94E-07	0.0001521	2.43E-08	0.15	0.10	-0.80	0.35	1.68	1.68	0.38			
Standard (Y)	Maine	k@1	py	2.44E-09	2.22E-09	9.75E+08	0.0078156	3.32E-07	0.0434474	4.56E-07	0.0001485	3.05E-08	-0.03	0.10	0.16	0.45	3.65					
Standard (Y)	Maine	k@2	py	2.32E-09	2.22E-09	9.05E+08	0.0078162	2.96E-07	0.0434518	7.26E-07	0.0001486	2.77E-08	0.00	0.09	0.13	0.39	3.75	(average)				
Standard (Y)	Maine	k@3	py	2.24E-09	2.22E-09	9.67E+08	0.0078163	2.66E-07	0.0434531	9.01E-07	0.0001486	2.36E-08	-0.01	0.08	0.06	0.38	3.78	3.33	1.61			
Standard (Y)	Montroc	k@1	cp	2.31E-09	2.22E-09	9.32E+08	0.0079059	2.02E-07	0.0444124	4.82E-07	0.0001549	2.30E-08	0.13	0.07	-1.11	0.35	2.84	2.84				
Standard (Y)	PnMN	k@1	pn	2.04E-09	2.22E-09	4.48E+08	0.0078864	5.62E-07	0.0442473	9.80E-07	0.0001541	2.42E-08	-0.42	0.15	0.97	0.42	-1.11	(average)				
Standard (Y)	PnMN	k@2	pn	2.02E-09	2.23E-09	4.49E+08	0.0078898	4.89E-07	0.0442482	8.99E-07	0.0001540	4.73E-08	0.00	0.13	0.48	0.65	-1.09	-1.10	0.03			
Standard (Y)	MIF-Po	k@1	po	2.39E-09	2.22E-09	6.91E+08	0.0079180	3.44E-07	0.0444004	6.03E-07	0.0001547	3.14E-08	1.80	0.10	-1.83	0.47	-0.46	-0.46				
																		djr				
Standard (E)	Vivisha	k@1	djr	3.47E-09	2.24E-09	1.02E+09	0.0078798	2.81E-07	0.0441338	6.91E-07	0.0001530	2.94E-08	0.07	0.09	-0.76	0.43	0.05	0.05				

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE K (2016-II-K)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
Standard (Y)	PyTZ3	k@1	py	3.00E-09	2.26E-09	8.89E+08	0.0079049	2.64E-07	0.0444110	5.34E-07	0.0001551	2.26E-08	0.01	0.08	0.39	0.36	5.33					
Standard (Y)	PyTZ3	k@2	py	2.72E-09	2.25E-09	8.93E+08	0.0079046	2.90E-07	0.0444073	6.28E-07	0.0001551	2.37E-08	0.01	0.08	0.12	0.38	5.25					
Standard (Y)	PyTZ3	k@3	py	2.73E-09	2.25E-09	8.90E+08	0.0079035	3.43E-07	0.0444041	6.08E-07	0.0001550	2.34E-08	-0.09	0.09	-0.24	0.41	5.17					
Standard (Y)	PyTZ3	k@4	py	2.70E-09	2.25E-09	8.90E+08	0.0079048	2.24E-07	0.0444160	4.33E-07	0.0001551	2.25E-08	-0.06	0.07	0.04	0.37	5.44					
Standard (Y)	PyTZ3	k@5	py	2.67E-09	2.24E-09	8.86E+08	0.0079047	2.64E-07	0.0444149	6.20E-07	0.0001550	2.39E-08	-0.06	0.08	-0.28	0.36	5.42					
Standard (Y)	NiS	k@1	NiS	4.47E-09	2.33E-09	5.36E+08	0.0079635	5.04E-07	0.0450426	4.46E-06	0.0001594	4.97E-08	0.11	0.09	0.10	0.51	1.16					
Standard (Y)	NiS	k@2	NiS	3.66E-09	2.27E-09	5.14E+08	0.0079757	4.07E-07	0.0451865	1.32E-06	0.0001604	3.34E-08	-0.01	0.10	0.30	0.48	4.35					
Standard (Y)	NiS	k@3	NiS	3.26E-09	2.25E-09	4.82E+08	0.0079612	5.32E-07	0.0450739	3.55E-06	0.0001596	3.48E-08	-0.54	0.12	0.18	0.42	1.85					
Standard (Y)	NiS	k@4	NiS	3.02E-09	2.25E-09	4.84E+08	0.0079710	5.23E-07	0.0451258	2.48E-06	0.0001600	4.26E-08	0.09	0.13	0.06	0.57	3.01					
Standard (Y)	NiS	k@5	NiS	2.86E-09	2.24E-09	4.82E+08	0.0079723	4.15E-07	0.0451531	1.35E-06	0.0001602	4.19E-08	-0.06	0.10	0.33	0.63	3.61					
Standard (Y)	PyTZ	k@1	py	2.52E-09	2.23E-09	9.65E+08	0.0078673	3.02E-07	0.0440001	5.03E-07	0.0001522	2.44E-08	0.04	0.09	-0.66	0.38	1.55					
Standard (Y)	PyTZ	k@2	py	2.46E-09	2.22E-09	9.40E+08	0.0078662	3.70E-07	0.0439999	7.22E-07	0.0001522	2.50E-08	-0.10	0.10	-0.55	0.39	1.55	(average)				
Standard (Y)	PyTZ	k@3	py	2.41E-09	2.22E-09	9.46E+08	0.0078686	3.12E-07	0.0440055	7.94E-07	0.0001522	2.43E-08	0.15	0.09	-1.01	0.36	1.68	1.59	0.15			
Standard (Y)	Maine	k@1	py	2.44E-09	2.22E-09	9.75E+08	0.0078156	3.32E-07	0.0434474	4.56E-07	0.0001486	3.05E-08	-0.03	0.10	-0.23	0.45	3.65					
Standard (Y)	Maine	k@2	py	2.32E-09	2.22E-09	9.05E+08	0.0078162	2.96E-07	0.0434518	7.26E-07	0.0001486	2.77E-08	0.00	0.09	-0.24	0.39	3.75					
Standard (Y)	Maine	k@3	py	2.24E-09	2.22E-09	9.67E+08	0.0078163	2.66E-07	0.0434531	9.01E-07	0.0001486	2.36E-08	0.00	0.08	-0.29	0.38	3.78					
Standard (Y)	Montroc	k@1	cp	2.31E-09	2.22E-09	9.32E+08	0.0079059	2.02E-07	0.0444124	4.82E-07	0.0001549	2.30E-08	0.12	0.07	-1.10	0.36	2.84	2.84				
Standard (Y)	PnMN	k@1	pn	2.04E-09	2.22E-09	4.48E+08	0.0078864	5.62E-07	0.0442473	9.80E-07	0.0001541	2.42E-08	-0.42	0.14	0.92	0.42	-1.11	(average)				
Standard (Y)	PnMN	k@2	pn	2.02E-09	2.23E-09	4.49E+08	0.0078898	4.89E-07	0.0442482	8.99E-07	0.0001540	4.73E-08	-0.01	0.13	0.44	0.66	-1.09	-1.10	0.03			
Standard (Y)	MIF-Po	k@1	po	2.39E-09	2.22E-09	6.91E+08	0.0079180	3.44E-07	0.0444004	6.03E-07	0.0001547	3.14E-08	1.79	0.10	-1.80	0.47	-0.46					
Standard (E)	Vivisha	k@1	djr	3.47E-09	2.24E-09	1.02E+09	0.0078798	2.81E-07	0.0441338	6.91E-07	0.0001531	2.94E-08	0.07	0.08	-0.79	0.43	0.05					
TEST	Norilsk1	aa@1	cp	3.01E-09	2.22E-09	8.73E+08	0.0079381	2.89E-07	0.0448029	7.69E-07	0.0001576	2.77E-08	-0.34	0.08	-0.64	0.42	1.45					témoin
TEST	Norilsk1	aa@2	cp	2.79E-09	2.22E-09	8.81E+08	0.0079448	3.35E-07	0.0448476	6.04E-07	0.0001578	2.55E-08	-0.01	0.09	-1.25	0.38	2.44					témoin
TEST	Norilsk1	aa@3	pn	2.88E-09	2.22E-09	7.92E+08	0.0079368	2.86E-07	0.0447576	1.30E-06	0.0001573	3.61E-08	0.02	0.08	-0.48	0.50	0.71					témoin
TEST	Norilsk1	aa@4	cp	3.72E-09	2.22E-09	8.76E+08	0.0079425	3.15E-07	0.0448416	6.38E-07	0.0001579	2.94E-08	-0.23	0.09	-0.76	0.45	2.31					témoin
TEST	Norilsk1	bb@1	pn	2.91E-09	2.22E-09	4.60E+08	0.0079359	4.62E-07	0.0447447	7.78E-07	0.0001574	3.62E-08	0.06	0.13	0.37	0.53	0.42					témoin
TEST	Norilsk1	bb@2	pn	2.51E-09	2.22E-09	4.62E+08	0.0079300	4.78E-07	0.0447288	8.90E-07	0.0001574	3.07E-08	-0.51	0.14	0.99	0.45	0.07					témoin
TEST	Norilsk1	bb@3	pn	2.54E-09	2.23E-09	4.54E+08	0.0079345	4.87E-07	0.0447422	9.35E-07	0.0001573	3.06E-08	-0.09	0.14	0.04	0.47	0.37					témoin
TEST	Norilsk1	bb@4	pn	2.51E-09	2.22E-09	4.58E+08	0.0079346	3.42E-07	0.0447399	9.00E-07	0.0001574	3.32E-08	-0.05	0.10	0.70	0.46	0.32					témoin
TEST	Norilsk1	cc@1	cp	2.49E-09	2.22E-09	8.86E+08	0.0079430	3.77E-07	0.0448502	5.27E-07	0.0001579	2.27E-08	-0.26	0.10	-1.07	0.35	2.50					témoin
TEST	Norilsk1	cc@2	cp	2.44E-09	2.22E-09	8.84E+08	0.0079450	3.13E-07	0.0448512	7.12E-07	0.0001579	2.61E-08	-0.03	0.08	-1.20	0.41	2.52					témoin
TEST	Norilsk1	cc@3	cp	2.43E-09	2.22E-09	8.78E+08	0.0079454	3.64E-07	0.0448469	6.53E-07	0.0001579	3.07E-08	0.07	0.10	-0.94	0.42	2.43					témoin
TEST	Norilsk1	cc@4	cp	2.39E-09	2.22E-09	8.84E+08	0.0079431	3.37E-07	0.0448529	7.80E-07	0.0001579	2.78E-08	-0.28	0.09	-0.98	0.43	2.56					témoin
TEST	Norilsk1	dd@1	pn	2.39E-09	2.22E-09	4.81E+08	0.0079340	4.52E-07	0.0447287	1.13E-06	0.0001574	3.31E-08	0.00	0.12	0.92	0.52	0.07					témoin
TEST	Norilsk1	dd@2	pn	2.35E-09	2.22E-09	4.61E+08	0.0079348	4.32E-07	0.0447462	9.72E-07	0.0001574	2.96E-08	-0.09	0.11	0.04	0.47	0.46					témoin
TEST	Norilsk1	dd@3	pn	2.33E-09	2.22E-09	4.61E+08	0.0079321	5.48E-07	0.0447425	8.52E-07	0.0001576	3.96E-08	-0.40	0.15	1.65	0.56	0.38					témoin
TEST	Norilsk1	dd@4	pn	2.30E-09	2.22E-09	4.64E+08	0.0079375	5.58E-07	0.0447492	1.03E-06	0.0001574	3.33E-08	0.21	0.15	0.51	0.46	0.53					témoin
TEST	Norilsk1	ee@1	cp	2.31E-09	2.22E-09	8.95E+08	0.0079431	3.24E-07	0.0448461	7.00E-07	0.0001579	2.14E-08	-0.20	0.09	-0.82	0.37	2.41					témoin
TEST	Norilsk1	ee@2	pn	2.28E-09	2.22E-09	4.63E+08	0.0079321	4.44E-07	0.0447435	7.55E-07	0.0001575	3.92E-08	-0.40	0.13	0.86	0.55	0.40					témoin
TEST	Norilsk1	ff@1	pn	2.24E-09	2.22E-09	4.66E+08	0.0079341	5.15E-07	0.0447232	2.08E-06	0.0001574	3.89E-08	0.08	0.12	1.08	0.55	-0.06					témoin
TEST	Norilsk1	ff@2	pn	2.24E-09	2.22E-09	4.61E+08	0.0079353	5.27E-07	0.0447430	6.76E-07	0.0001574	2.81E-08	0.00	0.14	0.29	0.41	0.39					témoin
TEST	Norilsk1	ff@3	pn	2.25E-09	2.22E-09	4.78E+08	0.0079295	3.89E-07	0.0447188	1.02E-06	0.0001573	3.54E-08	-0.45	0.11	1.11	0.49	-0.15					témoin
TEST	Norilsk1	ff@4	cp	2.21E-09	2.22E-09	9.03E+08	0.0079454	2.44E-07	0.0448553	6.40E-07	0.0001580	3.11E-08	-0.02	0.08	-0.28	0.42	2.61					témoin
TEST	Norilsk1	ff@5	cp	2.21E-09	2.22E-09	8.94E+08	0.0079466	2.90E-07	0.0448636	5.88E-07	0.0001581	2.49E-08	0.04	0.08	-0.58	0.39	2.80					témoin
TEST	Norilsk1	ff@6	cp	2.15E-09	2.21E-09	9.00E+08	0.0079437	2.95E-07	0.0448607	7.40E-07	0.0001580	3.29E-08	-0.30	0.08	-0.72	0.45	2.73					témoin
TEST	Norilsk1	gg@1	pn	2.16E-09	2.22E-09	4.64E+08	0.0079351	4.51E-07	0.0447309	1.15E-06	0.0001574	4.04E-08	0.11	0.13	0.92	0.57	0.12					témoin
TEST	Norilsk1	gg@2	pn	2.13E-09	2.22E-09	4.63E+08	0.0079350	4.27E-07	0.0447322	9.07E-07	0.0001574	3.76E-08	0.09	0.12	0.85	0.53	0.15					témoin
TEST	Norilsk1	gg@3	pn	2.16E-09	2.22E-09	4.57E+08	0.0079321	6.07E-07	0.0447287	1.36E-06	0.0001574	3.32E-08	-0.23	0.15	1.10	0.52	0.07					témoin
TEST	Norilsk1	gg@4	pn	2.38E-09	2.22E-09	4.57E+08	0.0079336	4.72E-07	0.0447380	8.61E-07	0.0001575	3.34E-08	-0.16	0.13	1.33	0.50	0.27					témoin
TEST	Norilsk1	hh@1	cp	2.31E-09	2.22E-09	9.00E+08	0.0079436	2.42E-07	0.0448381	9.19E-07	0.0001578	2.62E-08	-0.05	0.08	-0.94	0.41	2.23					témoin
TEST	Norilsk1	hh@2	cp	2.21E-09	2.21E-09	8.82E+08	0.0079430	2.72E-07	0.0448361	4.85E-07	0.0001577	2.80E-08	-0.10	0.08	-1.42	0.41	2.19					témoin
TEST	Norilsk1	hh@3	cp	2.36E-09	2.22E-09	8.83E+08	0.0079437	2.53E-07	0.0448353	5.46E-07	0.0001579	2.79E-08	0.00	0.08	-0.45	0.42	2.17					témoin
TEST	Norilsk1	hh@4	cp	2.99E-09	2.22E-09	8.94E+08	0.0079430	3.61E-07	0.0448462	6.30E-07	0.0001579	2.53E-08	-0.21	0.10	-0.58	0.42	2.41					témoin
TEST	*Norilsk1*	*ii@1*	*pn*	*6.00E-09*	*2.22E-09*	*4.67E+08*	*0.0079319*	*4.87E-07*	*0.0447307*	*1.04E-06*	*0.0001574*	*2.91E-08*	*-0.29*	*0.13*	*0.74*	*0.42*	*0.11*					*chamber pressure rise*
TEST	*Norilsk1*	*ii@2*	*pn*	*4.16E-08*	*2.23E-09*	*4.66E+08*	*0.0079317*	*4.37E-07*	*0.0447271*	*1.08E-06*	*0.0001573*	*3.68E-08*	*-0.26*	*0.12*	*0.64*	*0.55*	*0.03*					*chamber pressure rise*
TEST	*Norilsk1*	*ii@3*	*pn*	*1.85E-07*	*2.22E-09*	*4.52E+08*	*0.0079325*	*5.77E-07*	*0.0447143*	*9.43E-07*	*0.0001573*	*4.05E-08*	*-0.01*	*0.15*	*1.12*	*0.58*	*-0.25*					*chamber pressure rise*
TEST	*Norilsk1*	*ii@4*	*pn*	*1.24E-07*	*2.22E-09*	*4.69E+08*	*0.0079332*	*5.40E-07*	*0.0447321*	*8.88E-07*	*0.0001573*	*3.43E-08*	*-0.14*	*0.13*	*0.50*	*0.52*	*0.14*					*chamber pressure rise*
TEST	*Norilsk1*	*jj@1*	*cp*	*1.67E-08*	*2.22E-09*	*8.88E+08*	*0.0079439*	*2.79E-07*	*0.0448485*	*6.87E-07*	*0.0001579*	*2.83E-08*	*-0.14*	*0.08*	*-0.83*	*0.42*	*2.46*					*chamber pressure rise*
TEST	*Norilsk1*	*jj@2*	*cp*	*1.26E-08*	*2.22E-09*	*8.92E+08*	*0.0079431*	*3.01E-07*	*0.0448420*	*6.32E-07*	*0.0001579*	*2.84E-08*	*-0.15*	*0.09*	*-0.72*	*0.42*	*2.32*					*chamber pressure rise*
TEST	*Norilsk1*	*jj@3*	*cp*	*1.10E-08*	*2.22E-09*	*8.78E+08*	*0.0079384*	*3.15E-07*	*0.0447862*	*8.31E-07*	*0.0001574*	*2.79E-08*	*-0.11*	*0.09*	*-1.12*	*0.42*	*1.07*					*chamber pressure rise*
TEST	*Norilsk1*	*jj@4*	*cp*	*1.01E-08*	*2.22E-09*	*8.87E+08*	*0.0079435*	*3.41E-07*	*0.0448362*	*4.15E-07*	*0.0001578*	*3.24E-08*	*-0.04*	*0.09*	*-0.90*	*0.46*	*2.19*					*chamber pressure rise*

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE K (2016-II-K)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
TEST	Norilsk1	kk@1	pn	9.62E-09	2.22E-09	5.01E+08	0.0079368	4.39E-07	0.0447733	9.24E-07	0.0001577	3.51E-08	-0.16	0.13	0.79	0.51	1.06					témoin
TEST	Norilsk1	kk@2	pn	9.26E-09	2.22E-09	4.93E+08	0.0079369	3.92E-07	0.0447713	7.95E-07	0.0001576	3.14E-08	-0.12	0.11	0.43	0.43	1.02					témoin
TEST	Norilsk1	kk@3	pn	8.83E-09	2.22E-09	4.86E+08	0.0079364	4.49E-07	0.0447695	9.84E-07	0.0001577	3.08E-08	-0.17	0.13	0.99	0.46	0.98					témoin
TEST	Norilsk1	kk@4	pn	8.46E-09	2.22E-09	4.82E+08	0.0079375	5.92E-07	0.0447602	8.85E-07	0.0001576	3.53E-08	0.08	0.16	1.11	0.50	0.77					témoin
TEST	Norilsk1	kk@5	pn	8.45E-09	2.23E-09	4.82E+08	0.0079358	3.94E-07	0.0447604	8.68E-07	0.0001576	3.67E-08	-0.13	0.11	1.07	0.54	0.78					témoin
TEST	Norilsk1	ll@1	pn	8.65E-09	2.24E-09	4.84E+08	0.0079321	5.13E-07	0.0447143	8.57E-07	0.0001572	3.88E-08	-0.07	0.13	0.74	0.57	-0.25					témoin
TEST	Norilsk1	ll@2	pn	8.45E-09	2.25E-09	4.86E+08	0.0079310	3.70E-07	0.0447093	8.29E-07	0.0001572	3.48E-08	-0.15	0.10	0.94	0.48	-0.37					témoin
TEST	Norilsk1	ll@3	pn	8.50E-09	2.28E-09	4.92E+08	0.0079314	4.90E-07	0.0447072	6.35E-07	0.0001572	3.67E-08	-0.08	0.13	0.57	0.55	-0.41					témoin
TEST	Norilsk1	ll@4	pn	8.10E-09	2.29E-09	4.91E+08	0.0079315	4.32E-07	0.0447050	7.89E-07	0.0001572	3.55E-08	-0.04	0.12	1.03	0.50	-0.46					témoin
TEST	Norilsk1	mm@1	pn	7.90E-09	2.27E-09	4.95E+08	0.0079325	3.90E-07	0.0447271	8.37E-07	0.0001573	3.74E-08	-0.17	0.11	0.80	0.52	0.03					témoin
TEST	Norilsk1	mm@2	pn	7.48E-09	2.26E-09	4.95E+08	0.0079355	4.67E-07	0.0447283	7.70E-07	0.0001574	3.65E-08	0.19	0.12	0.82	0.50	0.06					témoin
TEST	Norilsk1	mm@3	pn	7.30E-09	2.26E-09	4.89E+08	0.0079335	5.66E-07	0.0447273	9.21E-07	0.0001574	3.85E-08	-0.04	0.15	0.89	0.54	0.04					témoin
TEST	Norilsk1	mm@4	pn	7.10E-09	2.25E-09	4.85E+08	0.0079318	4.90E-07	0.0447251	8.79E-07	0.0001574	3.40E-08	-0.24	0.12	1.57	0.52	-0.01					témoin
TEST	Norilsk1	nn@1	cp	6.96E-09	2.25E-09	9.39E+08	0.0079468	2.57E-07	0.0448633	6.69E-07	0.0001581	2.97E-08	0.07	0.08	-0.30	0.47	2.79					témoin
TEST	Norilsk1	nn@2	cp	6.75E-09	2.25E-09	9.41E+08	0.0079449	3.32E-07	0.0448561	6.15E-07	0.0001580	2.54E-08	-0.09	0.10	-0.66	0.38	2.63					témoin
TEST	Norilsk1	nn@3	cp	6.66E-09	2.24E-09	9.32E+08	0.0079452	2.71E-07	0.0448644	4.78E-07	0.0001581	2.53E-08	-0.15	0.09	-0.31	0.39	2.82					témoin
TEST	Norilsk1	nn@4	cp	6.44E-09	2.24E-09	9.41E+08	0.0079467	3.56E-07	0.0448651	6.76E-07	0.0001581	2.72E-08	0.03	0.10	-0.53	0.43	2.83					témoin
TEST	Norilsk1	oo@1	pn	6.34E-09	2.25E-09	5.06E+08	0.0079383	4.19E-07	0.0447766	7.56E-07	0.0001578	3.63E-08	-0.01	0.11	1.69	0.47	1.14					témoin
TEST	Norilsk1	oo@2	cp	6.37E-09	2.24E-09	9.59E+08	0.0079478	4.72E-07	0.0448894	2.73E-06	0.0001583	2.28E-08	-0.10	0.09	-0.30	0.43	3.37					témoin
TEST	Norilsk1	oo@3	pn	6.24E-09	2.24E-09	5.04E+08	0.0079312	6.37E-07	0.0447054	3.60E-06	0.0001573	3.31E-08	-0.08	0.11	1.66	0.57	-0.45					témoin
TEST	Norilsk1	oo@4	pn	6.07E-09	2.24E-09	4.95E+08	0.0079363	4.35E-07	0.0447596	9.84E-07	0.0001575	3.14E-08	-0.06	0.13	0.69	0.49	0.76					témoin
TEST	Norilsk1	oo@5	pn	6.08E-09	2.24E-09	5.05E+08	0.0079331	4.45E-07	0.0447550	7.60E-07	0.0001576	4.88E-08	-0.42	0.12	1.48	0.65	0.65					témoin
TEST	Norilsk1	oo@6	pn	6.10E-09	2.24E-09	4.87E+08	0.0079368	6.17E-07	0.0447512	7.98E-07	0.0001575	3.34E-08	0.10	0.16	0.85	0.47	0.57					témoin
TEST	Norilsk1	oo@7	cp	5.90E-09	2.24E-09	9.38E+08	0.0079465	2.81E-07	0.0448777	5.48E-07	0.0001582	2.86E-08	-0.14	0.08	-0.23	0.43	3.11					témoin
TEST	Norilsk1	oo@8	cp	5.83E-09	2.24E-09	9.26E+08	0.0079428	2.92E-07	0.0448352	1.02E-06	0.0001579	2.11E-08	-0.12	0.07	-0.08	0.35	2.16					témoin
TEST	Norilsk1	oo@9	cp	5.80E-09	2.24E-09	9.50E+08	0.0079472	2.79E-07	0.0448724	5.92E-07	0.0001580	2.87E-08	0.01	0.08	-1.26	0.43	2.99					témoin
TEST	Norilsk1	oo@10	pn	5.72E-09	2.24E-09	4.92E+08	0.0079347	3.31E-07	0.0447555	9.38E-07	0.0001576	2.98E-08	-0.22	0.10	1.14	0.42	0.39					témoin
TEST	Norilsk1	oo@11	pn	5.65E-09	2.24E-09	4.90E+08	0.0079355	4.29E-07	0.0447498	1.26E-06	0.0001575	3.19E-08	-0.05	0.12	1.11	0.41	0.54					témoin
TEST	Norilsk1	oo@12	pn	5.69E-09	2.24E-09	4.89E+08	0.0079366	5.22E-07	0.0447492	1.16E-06	0.0001575	2.62E-08	0.10	0.13	1.04	0.46	0.53					témoin
TEST	Norilsk1	oo@13	pn	5.55E-09	2.24E-09	4.97E+08	0.0079362	3.90E-07	0.0447552	8.07E-07	0.0001576	3.48E-08	-0.03	0.10	1.40	0.45	0.66					témoin
TEST	Norilsk1	oo@14	pn	5.55E-09	2.24E-09	4.91E+08	0.0079330	3.59E-07	0.0447368	9.42E-07	0.0001575	3.41E-08	-0.22	0.10	1.28	0.49	0.25					témoin
TEST	Norilsk1	oo@15	pn	5.49E-09	2.24E-09	4.88E+08	0.0079358	5.15E-07	0.0447456	7.69E-07	0.0001575	3.30E-08	0.03	0.13	0.71	0.47	0.45					témoin
TEST	Norilsk1	pp@1	pn	5.43E-09	2.24E-09	4.70E+08	0.0079266	5.96E-07	0.0446605	9.43E-07	0.0001570	3.76E-08	-0.14	0.15	1.38	0.47	-1.46					témoin
TEST	Norilsk1	pp@2	pn	5.35E-09	2.23E-09	4.69E+08	0.0079248	4.89E-07	0.0446527	7.46E-07	0.0001570	4.26E-08	-0.28	0.14	1.61	0.57	-1.63					témoin
TEST	Norilsk1	pp@3	pn	5.39E-09	2.23E-09	4.69E+08	0.0079280	5.36E-07	0.0446587	8.50E-07	0.0001569	2.86E-08	0.06	0.13	0.77	0.43	-1.50					témoin
TEST	Norilsk1	pp@4	pn	5.37E-09	2.23E-09	4.76E+08	0.0079224	4.95E-07	0.0446059	1.37E-06	0.0001567	3.70E-08	-0.03	0.13	1.77	0.51	-2.68					témoin
TEST	Norilsk1	pp@5	pn	5.28E-09	2.23E-09	4.60E+08	0.0079237	5.21E-07	0.0446481	6.93E-07	0.0001569	3.64E-08	-0.37	0.14	1.41	0.51	-1.74					témoin
TEST	Norilsk1	pp@6	pn	5.29E-09	2.23E-09	4.63E+08	0.0079272	5.61E-07	0.0446477	8.88E-07	0.0001569	3.23E-08	0.08	0.14	1.25	0.42	-1.74					témoin
TEST	Norilsk1	pp@7	pn	5.22E-09	2.23E-09	4.59E+08	0.0079271	5.67E-07	0.0446342	1.14E-06	0.0001568	3.01E-08	0.23	0.15	1.68	0.41	-2.05					témoin
TEST	Norilsk1	pp@8	pn	5.16E-09	2.23E-09	4.59E+08	0.0079269	4.23E-07	0.0446388	8.72E-07	0.0001568	3.85E-08	0.15	0.11	1.37	0.56	-1.95	(average)				témoin
TEST	Norilsk1	pp@9	pn	5.18E-09	2.23E-09	4.62E+08	0.0079258	5.23E-07	0.0446275	8.88E-07	0.0001568	2.66E-08	0.14	0.14	1.65	0.39	-2.20	-0.07	1.82			témoin
TEST	Norilsk1	qq@1	cp	5.13E-09	2.23E-09	9.35E+08	0.0079479	3.12E-07	0.0448773	7.31E-07	0.0001581	3.00E-08	0.04	0.08	-0.58	0.44	3.10					témoin
TEST	Norilsk1	qq@2	cp	5.20E-09	2.23E-09	9.31E+08	0.0079462	2.91E-07	0.0448716	5.73E-07	0.0001582	2.75E-08	-0.10	0.09	-0.21	0.40	2.98					témoin
TEST	Norilsk1	qq@3	cp	5.20E-09	2.23E-09	9.32E+08	0.0079483	2.96E-07	0.0448795	7.55E-07	0.0001582	2.50E-08	0.07	0.08	-0.42	0.41	3.15	(average)				témoin
TEST	Norilsk1	qq@4	cp	5.00E-09	2.23E-09	9.35E+08	0.0079472	3.10E-07	0.0448796	8.52E-07	0.0001582	2.70E-08	-0.07	0.09	-0.39	0.44	3.16	2.54	0.96			témoin
Standard (E)	NiS	l@1	NiS	3.85E-09	2.21E-09	4.80E+08	0.0079703	5.43E-07	0.0451359	2.62E-06	0.0001600	4.18E-08	-0.11	0.13	0.20	0.59	3.23					
Standard (E)	NiS	l@2	NiS	3.55E-09	2.19E-09	4.81E+08	0.0079693	7.97E-07	0.0451485	3.61E-06	0.0001601	3.80E-08	-0.39	0.15	-0.23	0.49	3.51					large error on 34S/32S
Standard (E)	NiS	l@3	NiS	3.42E-09	2.19E-09	4.70E+08	0.0079754	5.17E-07	0.0451665	1.35E-06	0.0001602	3.85E-08	0.18	0.13	0.05	0.50	3.91					
Standard (E)	NiS	l@4	NiS	3.23E-09	2.19E-09	4.71E+08	0.0079715	5.23E-07	0.0451373	2.19E-06	0.0001601	3.73E-08	0.02	0.12	0.17	0.49	3.26	(average)				
Standard (E)	NiS	l@5	NiS	3.05E-09	2.19E-09	4.76E+08	0.0079672	6.30E-07	0.0451277	3.07E-06	0.0001600	3.87E-08	-0.41	0.13	0.49	0.49	3.05	3.09	1.89			large error on 34S/32S
Standard (E)	*Vivisha*	*l@1*	*-*	*2.95E-09*	*2.19E-09*	*-2.17E+05*	*0.0104535*	*4.64E-04*	*0.0452957*	*4.93E-04*	*0.0001780*	*1.63E-06*										*not djr*
Standard (E)	*Vivisha*	*l@2*	*-*	*2.77E-09*	*2.19E-09*	*-2.03E+05*	*0.0074915*	*4.54E-04*	*0.0450582*	*5.04E-04*	*0.0001783*	*1.47E-06*										*not djr*
Standard (E)	Maine	l@1	py	2.69E-09	2.19E-09	9.15E+08	0.0078146	3.34E-07	0.0434396	9.10E-07	0.0001487	2.63E-08	-0.06	0.09	0.77	0.43	3.47					
Standard (E)	Maine	l@2	py	2.58E-09	2.19E-09	8.78E+08	0.0078163	2.96E-07	0.0434483	6.78E-07	0.0001488	2.40E-08	0.06	0.08	1.01	0.40	3.67					
Standard (E)	Maine	l@3	py	2.52E-09	2.20E-09	9.18E+08	0.0078179	3.32E-07	0.0434641	6.76E-07	0.0001488	2.62E-08	0.08	0.10	0.42	0.45	4.04					
Standard (E)	Maine	l@4	py	2.42E-09	2.20E-09	9.21E+08	0.0078186	2.86E-07	0.0434823	5.65E-07	0.0001489	2.33E-08	-0.06	0.09	0.34	0.33	4.46	(average)				
Standard (E)	Maine	l@5	py	2.42E-09	2.21E-09	9.12E+08	0.0078220	2.64E-07	0.0435076	5.77E-07	0.0001491	2.74E-08	0.08	0.08	0.74	0.42	5.04	3.98	1.04			
Standard (E)	MIF-Po	l@1	po	2.38E-09	2.20E-09	6.87E+08	0.0079189	3.22E-07	0.0444039	6.42E-07	0.0001548	2.75E-08	1.86	0.10	-1.42	0.43	-0.38					
Standard (E)	MIF-Po	l@2	po	2.36E-09	2.19E-09	6.83E+08	0.0079177	4.11E-07	0.0444036	5.79E-07	0.0001548	3.21E-08	1.72	0.11	-1.11	0.44	-0.39	(average)				
Standard (E)	MIF-Po	l@3	po	2.44E-09	2.20E-09	6.83E+08	0.0079208	3.27E-07	0.0444141	6.64E-07	0.0001548	2.49E-08	1.99	0.09	-1.66	0.39	-0.15	-0.35	0.27			
Standard (E)	Vivisha	l@3	djr	3.63E-09	2.21E-09	9.57E+08	0.0078795	2.72E-07	0.0441259	5.51E-07	0.0001531	2.50E-08	0.12	0.08	-0.44	0.37	-0.13	(average)				
Standard (E)	Vivisha	l@4	djr	4.39E-09	2.21E-09	9.69E+08	0.0078793	2.67E-07	0.0441309	5.76E-07	0.0001532	1.88E-08	0.03	0.08	-0.04	0.36	-0.02	-0.03	0.18			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE L (2016-II-L)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	δ'$^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (E)	NiS	l@1	NiS	3.85E-09	2.21E-09	4.80E+08	0.0079703	5.43E-07	0.0451359	2.62E-06	0.0001600	4.18E-08	-0.15	0.13	0.78	0.68	3.23					
Standard (E)	NiS	l@2	NiS	3.55E-09	2.19E-09	4.81E+08	0.0079693	7.97E-07	0.0451485	3.61E-06	0.0001601	3.80E-08	-0.43	0.15	0.36	0.59	3.51					large error on 34S/32S
Standard (E)	NiS	l@3	NiS	3.42E-09	2.19E-09	4.70E+08	0.0079754	5.17E-07	0.0451665	1.35E-06	0.0001602	3.85E-08	0.14	0.14	0.64	0.60	3.91					
Standard (E)	NiS	l@4	NiS	3.23E-09	2.19E-09	4.71E+08	0.0079715	5.23E-07	0.0451373	2.19E-06	0.0001600	3.73E-08	-0.02	0.12	0.73	0.59	3.26	(average)				
Standard (E)	NiS	l@5	NiS	3.05E-09	2.19E-09	4.76E+08	0.0079672	6.30E-07	0.0451277	3.07E-06	0.0001600	3.87E-08	-0.45	0.14	1.03	0.59	3.05	3.39	0.66			large error on 34S/32S
Standard (E)	*Vivisha*	*l@1*	*-*	*2.95E-09*	*2.19E-09*	*-2.17E+05*	*0.0104535*	*4.64E-04*	*0.0452957*	*4.93E-04*	*0.0001780*	*1.63E-06*										*not djr*
Standard (E)	*Vivisha*	*l@2*	*-*	*2.77E-09*	*2.19E-09*	*-2.03E+05*	*0.0074915*	*4.54E-04*	*0.0450582*	*5.04E-04*	*0.0001783*	*1.47E-06*										*not djr*
Standard (E)	Maine	l@1	py	2.69E-09	2.19E-09	9.15E+08	0.0078146	3.34E-07	0.0434396	9.10E-07	0.0001487	2.63E-08	-0.11	0.10	-0.04	0.54	3.47					
Standard (E)	Maine	l@2	py	2.58E-09	2.19E-09	8.78E+08	0.0078163	2.96E-07	0.0434483	6.78E-07	0.0001487	2.40E-08	0.00	0.09	0.19	0.51	3.67					
Standard (E)	Maine	l@3	py	2.52E-09	2.20E-09	9.18E+08	0.0078179	3.32E-07	0.0434641	6.76E-07	0.0001488	2.62E-08	0.02	0.10	-0.40	0.56	4.04					
Standard (E)	Maine	l@4	py	2.42E-09	2.20E-09	9.21E+08	0.0078186	2.86E-07	0.0434823	5.65E-07	0.0001489	2.33E-08	-0.11	0.09	-0.48	0.47	4.46					
Standard (E)	Maine	l@5	py	2.42E-09	2.21E-09	9.12E+08	0.0078220	2.64E-07	0.0435076	5.77E-07	0.0001491	2.74E-08	0.03	0.08	-0.08	0.53	5.04					
Standard (E)	MIF-Po	l@1	po	2.38E-09	2.20E-09	6.87E+08	0.0079189	3.22E-07	0.0444039	6.42E-07	0.0001548	2.75E-08	1.81	0.10	-1.53	0.54	-0.38					
Standard (E)	MIF-Po	l@2	po	2.36E-09	2.19E-09	6.83E+08	0.0079177	4.11E-07	0.0444036	5.79E-07	0.0001548	3.21E-08	1.67	0.12	-1.24	0.55	-0.39	(average)				
Standard (E)	MIF-Po	l@3	po	2.44E-09	2.20E-09	6.83E+08	0.0079208	3.27E-07	0.0444141	6.64E-07	0.0001548	2.49E-08	1.94	0.10	-1.80	0.51	-0.15	-0.31	0.27			
Standard (E)	Vivisha	l@3	djr	3.63E-09	2.21E-09	9.57E+08	0.0078795	2.72E-07	0.0441259	5.51E-07	0.0001530	2.50E-08	0.07	0.09	-0.82	0.50	-0.13	(average)				
Standard (E)	Vivisha	l@4	djr	4.39E-09	2.21E-09	9.69E+08	0.0078793	2.67E-07	0.0441309	5.76E-07	0.0001531	1.88E-08	-0.02	0.09	-0.43	0.48	-0.02	-0.08	0.16			
TEST	PyTZ2	aa@1	py	7.23E-09	2.26E-09	9.46E+08	0.0078759	2.54E-07	0.0440864	4.45E-07	0.0001528	2.65E-08	0.07	0.08	-0.68	0.52	1.07					
TEST	PyTZ2	aa@2	py	7.33E-09	2.25E-09	9.27E+08	0.0078748	2.69E-07	0.0440868	6.78E-07	0.0001528	3.21E-08	-0.06	0.09	-0.80	0.58	1.08					
TEST	PyTZ2	aa@3	py	7.36E-09	2.25E-09	9.26E+08	0.0078753	2.95E-07	0.0440877	6.57E-07	0.0001528	2.33E-08	-0.02	0.09	-0.98	0.50	1.10					
TEST	PyTZ2	aa@4	py	7.30E-09	2.24E-09	9.28E+08	0.0078752	2.24E-07	0.0440886	5.65E-07	0.0001529	2.67E-08	-0.05	0.08	-0.45	0.51	1.12					
TEST	PyTZ2	aa@5	py	7.40E-09	2.25E-09	9.32E+08	0.0078755	3.18E-07	0.0440893	6.94E-07	0.0001528	2.60E-08	-0.01	0.09	-0.58	0.53	1.14					
TEST	PyTZ2	aa@6	py	7.19E-09	2.25E-09	9.29E+08	0.0078748	2.38E-07	0.0440866	5.52E-07	0.0001527	2.81E-08	-0.07	0.08	-1.37	0.55	1.08					
TEST	PyTZ2	aa@7	py	7.09E-09	2.24E-09	9.21E+08	0.0078752	2.37E-07	0.0440852	6.61E-07	0.0001528	2.62E-08	0.00	0.08	-0.43	0.52	1.05					
TEST	PyTZ2	aa@8	py	6.98E-09	2.24E-09	9.27E+08	0.0078735	2.72E-07	0.0440837	6.72E-07	0.0001528	2.26E-08	-0.20	0.09	-0.46	0.49	1.01	(average)				
TEST	PyTZ2	aa@9	py	6.97E-09	2.24E-09	9.28E+08	0.0078755	2.97E-07	0.0440916	8.06E-07	0.0001528	2.87E-08	-0.04	0.09	-1.03	0.55	1.19	1.09	0.11			
TEST	Emeraude	aa@2	py	6.66E-09	2.24E-09	9.33E+08	0.0079882	2.89E-07	0.0453372	6.56E-07	0.0001612	2.20E-08	-0.21	0.09	-0.83	0.49	-5.71					
TEST	Emeraude	aa@3	py	6.69E-09	2.24E-09	9.34E+08	0.0079990	2.90E-07	0.0454403	8.75E-07	0.0001619	2.85E-08	-0.02	0.08	-0.53	0.54	-3.44					
TEST	Emeraude	aa@4	py	6.50E-09	2.24E-09	9.33E+08	0.0080595	4.03E-07	0.0461133	6.44E-07	0.0001664	2.81E-08	-0.08	0.11	-1.14	0.52	11.26					
TEST	Emeraude	aa@5	py	6.45E-09	2.24E-09	9.31E+08	0.0080579	2.33E-07	0.0461085	5.25E-07	0.0001663	2.81E-08	-0.22	0.08	-1.47	0.53	11.16					
TEST	Emeraude	aa@6	py	6.42E-09	2.24E-09	9.33E+08	0.0080520	2.39E-07	0.0460190	6.66E-07	0.0001657	2.90E-08	0.05	0.08	-1.18	0.50	9.22					
TEST	Emeraude	aa@7	py	6.37E-09	2.25E-09	9.35E+08	0.0080607	3.57E-07	0.0461327	6.93E-07	0.0001665	2.79E-08	-0.15	0.10	-1.32	0.52	11.68					
TEST	Emeraude	aa@8	py	6.26E-09	2.25E-09	9.33E+08	0.0080612	2.56E-07	0.0461454	4.59E-07	0.0001666	2.87E-08	-0.23	0.08	-1.12	0.50	11.96					
TEST	Emeraude	aa@9	py	6.22E-09	2.25E-09	9.34E+08	0.0080640	2.89E-07	0.0461560	6.11E-07	0.0001667	3.16E-08	0.00	0.09	-1.24	0.56	12.19					
Standard (Y)	Emeraude	m@1	py	1.87E-08	2.30E-09	8.77E+08	0.0080591	3.50E-07	0.0460993	6.16E-07	0.0001663	1.83E-08	0.02	0.10	-1.12	0.45	10.96	11.20	1.96			
Standard (Y)	PnMN	m@1	pn	1.26E-08	2.28E-09	4.32E+08	0.0078925	4.71E-07	0.0442554	1.02E-06	0.0001542	4.29E-08	0.20	0.13	0.97	0.68	-0.93	-0.93	0.53			
Standard (Y)	NiS	m@1	NiS	8.78E-09	2.26E-09	4.92E+08	0.0079569	5.79E-07	0.0449865	4.69E-06	0.0001589	4.07E-08	-0.13	0.13	-0.16	0.53	-0.09	(average)				not the same phase
Standard (Y)	NiS	m@2	NiS	6.55E-09	2.26E-09	4.97E+08	0.0079749	3.67E-07	0.0451814	2.12E-06	0.0001602	3.89E-08	-0.10	0.12	-0.44	0.60	4.24	3.53	0.91			
Standard (Y)	Maine	m@1	py	5.21E-09	2.26E-09	1.01E+09	0.0078166	3.29E-07	0.0434459	6.47E-07	0.0001485	2.56E-08	0.07	0.10	-0.99	0.59	3.62	4.05	1.20			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE M (2016-II-M)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
Standard (Y)	Emeraude	m@1	py	1.87E-08	2.30E-09	8.77E+08	0.0080591	3.50E-07	0.0460993	6.16E-07	0.0001663	1.83E-08	0.05	0.11	-0.81	0.45	10.96	10.96	0.09			
Standard (Y)	PnMN	m@1	pn	1.26E-08	2.28E-09	4.32E+08	0.0078925	4.71E-07	0.0442554	1.02E-06	0.0001542	4.29E-08	0.18	0.14	1.20	0.68	-0.93	pn -0.93	0.53			
Standard (Y)	NiS	m@1	NiS	8.78E-09	2.26E-09	4.92E+08	0.0079569	5.79E-07	0.0449865	4.69E-06	0.0001589	4.07E-08	-0.13	0.14	0.11	0.53	-0.09					not the same phase
Standard (Y)	NiS	m@2	NiS	6.55E-09	2.26E-09	4.97E+08	0.0079749	3.67E-07	0.0451814	2.12E-06	0.0001602	3.89E-08	-0.10	0.13	-0.15	0.60	4.24					
Standard (Y)	Maine	m@1	py	5.21E-09	2.26E-09	1.01E+09	0.0078166	3.29E-07	0.0434459	6.47E-07	0.0001486	2.56E-08	0.04	0.11	-0.76	0.58	3.62					
TEST	Norilsk2	a@1	cp	3.61E-09	2.25E-09	9.07E+08	0.0079423	3.04E-07	0.0448471	6.34E-07	0.0001579	2.57E-08	-0.37	0.10	-0.13	0.51	2.71					temoin
TEST	Norilsk2	a@2	cp	3.38E-09	2.25E-09	8.89E+08	0.0079465	2.49E-07	0.0448517	6.18E-07	0.0001578	2.99E-08	0.12	0.10	-1.07	0.53	2.81					temoin
TEST	Norilsk2	a@3	cp	3.38E-09	2.24E-09	8.87E+08	0.0079441	2.74E-07	0.0448486	6.94E-07	0.0001578	2.74E-08	-0.15	0.11	-0.93	0.52	2.74					temoin
TEST	Norilsk2	a@4	cp	3.30E-09	2.24E-09	8.89E+08	0.0079437	3.46E-07	0.0448537	6.33E-07	0.0001580	2.78E-08	-0.26	0.11	-0.09	0.53	2.86					temoin
TEST	Norilsk2	a@5	cp	3.30E-09	2.24E-09	8.86E+08	0.0079464	2.67E-07	0.0448592	7.87E-07	0.0001579	3.20E-08	0.01	0.10	-0.51	0.55	2.98					temoin
TEST	Norilsk2	a@6	cp	3.34E-09	2.24E-09	8.85E+08	0.0079458	2.46E-07	0.0448572	7.24E-07	0.0001579	2.45E-08	-0.04	0.10	-0.61	0.51	2.94					temoin
TEST	Norilsk2	a@7	cp	4.13E-09	2.24E-09	8.88E+08	0.0079437	2.80E-07	0.0448517	7.77E-07	0.0001579	2.06E-08	-0.24	0.10	-0.65	0.50	2.81					temoin
TEST	Norilsk2	a@8	cp	1.14E-08	2.23E-09	8.87E+08	0.0079472	3.52E-07	0.0448553	8.80E-07	0.0001578	3.14E-08	0.16	0.11	-1.14	0.56	2.89					temoin
TEST	Norilsk2	a@9	cp	4.38E-08	2.23E-09	8.83E+08	0.0079450	3.28E-07	0.0448549	7.46E-07	0.0001578	2.88E-08	-0.12	0.11	-1.12	0.55	2.88					temoin
TEST	Norilsk2	a@10	cp	1.18E-07	2.23E-09	8.81E+08	0.0079435	2.92E-07	0.0448516	6.32E-07	0.0001578	2.03E-08	-0.27	0.10	-0.88	0.48	2.81					temoin
TEST	Norilsk2	b@1	cp	1.48E-08	2.22E-09	8.89E+08	0.0079455	3.26E-07	0.0448621	8.20E-07	0.0001579	2.39E-08	-0.13	0.11	-0.96	0.50	3.04					temoin
TEST	Norilsk2	b@2	cp	1.09E-08	2.22E-09	8.84E+08	0.0079454	3.03E-07	0.0448641	7.32E-07	0.0001579	2.43E-08	-0.17	0.11	-0.75	0.50	3.09					temoin
TEST	Norilsk2	b@3	cp	9.49E-09	2.22E-09	8.81E+08	0.0079431	3.01E-07	0.0448597	8.46E-07	0.0001579	2.49E-08	-0.41	0.10	-1.04	0.51	2.99					temoin
TEST	Norilsk2	b@4	cp	8.71E-09	2.22E-09	8.87E+08	0.0079460	2.88E-07	0.0448654	7.98E-07	0.0001579	3.11E-08	-0.11	0.10	-1.15	0.56	3.12					temoin
TEST	Norilsk2	b@5	cp	8.16E-09	2.22E-09	8.82E+08	0.0079445	2.75E-07	0.0448564	7.18E-07	0.0001579	2.75E-08	-0.20	0.10	-0.63	0.51	2.92					temoin
TEST	Norilsk2	b@6	cp	7.76E-09	2.21E-09	8.83E+08	0.0079437	3.67E-07	0.0448588	7.55E-07	0.0001579	3.03E-08	-0.33	0.11	-0.86	0.54	2.97					temoin
TEST	Norilsk2	b@7	cp	7.37E-09	2.21E-09	8.85E+08	0.0079472	3.68E-07	0.0448683	1.03E-06	0.0001580	2.73E-08	0.01	0.11	-0.73	0.53	3.18					temoin
TEST	Norilsk2	b@8	cp	7.10E-09	2.21E-09	8.83E+08	0.0079457	3.11E-07	0.0448645	6.45E-07	0.0001579	2.38E-08	-0.14	0.11	-0.79	0.48	3.10					temoin
TEST	Norilsk2	b@9	cp	6.88E-09	2.21E-09	8.82E+08	0.0079452	3.03E-07	0.0448607	8.03E-07	0.0001579	2.56E-08	-0.15	0.10	-0.96	0.49	3.01					temoin
TEST	Norilsk2	b@10	cp	6.63E-09	2.22E-09	8.81E+08	0.0079466	3.22E-07	0.0448629	7.93E-07	0.0001578	2.81E-08	-0.01	0.11	-1.25	0.54	3.06					temoin
TEST	Norilsk2	c@1	cp	6.50E-09	2.22E-09	8.64E+08	0.0079445	2.88E-07	0.0448446	8.36E-07	0.0001578	2.70E-08	-0.06	0.10	-0.80	0.56	2.66					temoin
TEST	Norilsk2	c@2	cp	6.35E-09	2.23E-09	8.66E+08	0.0079435	2.41E-07	0.0448509	8.17E-07	0.0001578	3.16E-08	-0.25	0.10	-1.15	0.56	2.80					temoin
TEST	Norilsk2	c@3	cp	6.23E-09	2.24E-09	8.64E+08	0.0079441	3.32E-07	0.0448476	6.35E-07	0.0001578	3.30E-08	-0.14	0.11	-1.22	0.57	2.72					temoin
TEST	Norilsk2	c@4	cp	6.09E-09	2.23E-09	8.73E+08	0.0079442	3.38E-07	0.0448521	7.33E-07	0.0001578	2.82E-08	-0.18	0.11	-1.05	0.53	2.82					temoin
TEST	Norilsk2	c@5	cp	5.95E-09	2.23E-09	8.70E+08	0.0079433	3.08E-07	0.0448511	8.31E-07	0.0001579	2.82E-08	-0.28	0.10	-0.62	0.54	2.80					temoin
TEST	Norilsk2	c@6	cp	5.83E-09	2.23E-09	8.71E+08	0.0079442	3.05E-07	0.0448444	8.14E-07	0.0001577	2.67E-08	-0.10	0.11	-1.19	0.51	2.65					temoin
TEST	Norilsk2	c@7	cp	5.71E-09	2.23E-09	8.81E+08	0.0079441	2.10E-07	0.0448557	8.49E-07	0.0001578	2.80E-08	-0.23	0.09	-1.12	0.51	2.90					temoin
TEST	Norilsk2	c@8	cp	5.52E-09	2.23E-09	8.76E+08	0.0079433	2.95E-07	0.0448484	7.56E-07	0.0001578	2.98E-08	-0.26	0.10	-1.16	0.55	2.74					temoin
TEST	Norilsk2	c@9	cp	5.51E-09	2.23E-09	8.78E+08	0.0079447	2.87E-07	0.0448579	8.11E-07	0.0001579	2.34E-08	-0.19	0.10	-0.50	0.49	2.95					temoin
TEST	Norilsk2	c@10	cp	5.41E-09	2.23E-09	8.72E+08	0.0079436	3.31E-07	0.0448430	5.63E-07	0.0001579	2.68E-08	-0.15	0.11	-0.33	0.51	2.62					temoin
TEST	Norilsk2	d@1	cp	5.32E-09	2.22E-09	8.64E+08	0.0079424	3.86E-07	0.0448413	8.58E-07	0.0001578	2.64E-08	-0.29	0.12	-0.85	0.50	2.58					temoin
TEST	Norilsk2	d@2	cp	5.17E-09	2.22E-09	8.63E+08	0.0079448	2.84E-07	0.0448461	7.11E-07	0.0001578	1.98E-08	-0.04	0.10	-1.06	0.47	2.69					temoin
TEST	Norilsk2	d@3	cp	5.13E-09	2.22E-09	8.65E+08	0.0079432	3.41E-07	0.0448391	7.51E-07	0.0001577	3.01E-08	-0.16	0.11	-0.91	0.56	2.53					temoin
TEST	Norilsk2	d@4	cp	5.11E-09	2.22E-09	8.66E+08	0.0079434	2.29E-07	0.0448437	6.65E-07	0.0001578	2.68E-08	-0.19	0.09	-1.04	0.49	2.63					temoin
TEST	Norilsk2	d@5	cp	5.04E-09	2.22E-09	8.72E+08	0.0079464	3.41E-07	0.0448450	5.65E-07	0.0001578	2.48E-08	0.18	0.11	-1.03	0.50	2.66					temoin
TEST	Norilsk2	e@1	cp	4.91E-09	2.22E-09	8.63E+08	0.0079428	3.46E-07	0.0448285	4.38E-07	0.0001578	2.26E-08	-0.09	0.11	-0.30	0.48	2.30					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@2	cp	4.88E-09	2.22E-09	8.72E+08	0.0079427	2.71E-07	0.0448386	7.15E-07	0.0001578	2.40E-08	-0.22	0.10	-0.28	0.49	2.52					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@3	cp	4.86E-09	2.22E-09	8.81E+08	0.0079447	3.49E-07	0.0448520	6.93E-07	0.0001579	2.36E-08	-0.12	0.11	-0.61	0.48	2.82					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@4	cp	4.82E-09	2.22E-09	8.95E+08	0.0079457	2.83E-07	0.0448620	1.07E-06	0.0001580	2.50E-08	-0.11	0.10	-0.23	0.48	3.04					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@5	cp	4.74E-09	2.21E-09	8.97E+08	0.0079462	2.95E-07	0.0448646	8.44E-07	0.0001580	2.53E-08	-0.07	0.10	-0.66	0.51	3.10					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@6	cp	4.76E-09	2.21E-09	9.02E+08	0.0079456	2.68E-07	0.0448629	9.07E-07	0.0001580	2.38E-08	-0.13	0.10	-0.43	0.52	3.06					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@7	cp	4.66E-09	2.21E-09	8.94E+08	0.0079435	3.27E-07	0.0448369	6.03E-07	0.0001578	2.24E-08	-0.09	0.11	-0.64	0.47	2.48					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@8	cp	4.63E-09	2.21E-09	9.02E+08	0.0079465	2.11E-07	0.0448638	9.55E-07	0.0001580	2.41E-08	-0.03	0.09	-0.48	0.50	3.08					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@9	cp	4.50E-09	2.21E-09	9.04E+08	0.0079468	2.86E-07	0.0448644	6.89E-07	0.0001580	2.92E-08	0.00	0.10	-0.31	0.54	3.10					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@10	cp	4.53E-09	2.21E-09	9.09E+08	0.0079451	2.98E-07	0.0448581	5.88E-07	0.0001579	2.43E-08	-0.14	0.10	-0.59	0.49	2.96					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@11	cp	4.48E-09	2.21E-09	9.04E+08	0.0079461	2.42E-07	0.0448654	7.35E-07	0.0001580	2.70E-08	-0.09	0.10	-0.42	0.51	3.12					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@12	cp	4.48E-09	2.22E-09	9.07E+08	0.0079470	3.15E-07	0.0448665	6.85E-07	0.0001580	2.69E-08	0.00	0.11	-0.57	0.52	3.14					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@13	cp	4.41E-09	2.21E-09	9.07E+08	0.0079455	2.00E-07	0.0448640	6.15E-07	0.0001580	2.05E-08	-0.15	0.09	-0.34	0.48	3.09					650ºC ?
TEST	Norilsk2	e@14	cp	4.40E-09	2.21E-09	9.20E+08	0.0079477	2.98E-07	0.0448769	1.03E-06	0.0001581	2.65E-08	-0.03	0.10	-0.40	0.54	3.38					650ºC ?

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE M (2016-II-M)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ	Notes
TEST	Norilsk2	f@1	cp	4.35E-09	2.21E-09	9.21E+08	0.0079478	2.59E-07	0.0448777	6.93E-07	0.0001580	1.99E-08	-0.02	0.10	-0.62	0.47	3.39					650ºC ?
TEST	Norilsk2	f@2	cp	4.31E-09	2.21E-09	9.20E+08	0.0079472	2.49E-07	0.0448790	7.45E-07	0.0001582	2.22E-08	-0.11	0.10	0.03	0.48	3.42					650ºC ?
TEST	Norilsk2	f@3	cp	4.20E-09	2.21E-09	9.18E+08	0.0079478	3.44E-07	0.0448743	9.92E-07	0.0001580	2.77E-08	0.02	0.11	-0.51	0.53	3.32					650ºC ?
TEST	Norilsk2	f@4	cp	4.25E-09	2.21E-09	9.17E+08	0.0079463	3.03E-07	0.0448725	9.88E-07	0.0001580	3.12E-08	-0.15	0.10	-0.67	0.54	3.28					650ºC ?
TEST	Norilsk2	f@5	cp	4.23E-09	2.21E-09	9.16E+08	0.0079466	2.80E-07	0.0448729	7.08E-07	0.0001581	2.54E-08	-0.12	0.10	-0.06	0.52	3.28					650ºC ?
TEST	Norilsk2	g@1	cp	4.21E-09	2.21E-09	9.07E+08	0.0079463	3.03E-07	0.0448596	6.84E-07	0.0001579	2.27E-08	0.00	0.11	-0.71	0.49	2.99					250ºC
TEST	Norilsk2	g@2	cp	4.16E-09	2.21E-09	9.08E+08	0.0079460	2.38E-07	0.0448650	7.65E-07	0.0001579	2.39E-08	-0.10	0.10	-0.84	0.51	3.11					250ºC
TEST	Norilsk2	g@3	cp	4.10E-09	2.21E-09	9.06E+08	0.0079455	3.40E-07	0.0448585	9.13E-07	0.0001579	2.27E-08	-0.09	0.11	-0.81	0.57	2.96					250ºC
TEST	Norilsk2	g@4	cp	4.07E-09	2.20E-09	9.02E+08	0.0079442	2.19E-07	0.0448611	9.77E-07	0.0001579	3.27E-08	-0.29	0.09	-0.77	0.55	3.02					250ºC
TEST	Norilsk2	g@5	cp	4.09E-09	2.21E-09	9.04E+08	0.0079463	2.99E-07	0.0448629	8.80E-07	0.0001579	3.30E-08	-0.04	0.10	-0.82	0.59	3.06					250ºC
TEST	Norilsk2	h@1	cp	4.04E-09	2.20E-09	8.98E+08	0.0079444	3.49E-07	0.0448552	7.16E-07	0.0001579	2.43E-08	-0.19	0.11	-0.60	0.50	2.89					250ºC
TEST	Norilsk2	h@2	cp	4.00E-09	2.20E-09	8.95E+08	0.0079440	2.74E-07	0.0448584	8.05E-07	0.0001580	2.39E-08	-0.28	0.10	-0.21	0.50	2.96					250ºC
TEST	Norilsk2	h@3	cp	4.00E-09	2.20E-09	8.96E+08	0.0079459	3.41E-07	0.0448604	6.44E-07	0.0001580	2.05E-08	-0.06	0.11	-0.26	0.49	3.01					250ºC
TEST	Norilsk2	h@4	cp	3.97E-09	2.20E-09	8.93E+08	0.0079453	2.77E-07	0.0448583	7.12E-07	0.0001579	2.25E-08	-0.11	0.10	-0.44	0.50	2.96					250ºC
TEST	Norilsk2	h@5	cp	4.02E-09	2.20E-09	8.94E+08	0.0079442	2.64E-07	0.0448557	8.36E-07	0.0001579	2.48E-08	-0.23	0.10	-0.53	0.52	2.90					250ºC
TEST	Norilsk2	i@1	cp	3.92E-09	2.20E-09	8.57E+08	0.0079451	2.65E-07	0.0448499	7.37E-07	0.0001578	2.40E-08	-0.05	0.10	-0.69	0.52	2.77					250ºC
TEST	Norilsk2	i@2	cp	3.88E-09	2.20E-09	8.53E+08	0.0079445	2.98E-07	0.0448412	6.73E-07	0.0001578	2.36E-08	-0.02	0.11	-0.70	0.49	2.58					250ºC
TEST	Norilsk2	i@3	cp	3.83E-09	2.20E-09	8.60E+08	0.0079441	2.54E-07	0.0448467	8.38E-07	0.0001578	2.59E-08	-0.14	0.10	-0.65	0.50	2.70					250ºC
TEST	Norilsk2	i@4	cp	3.83E-09	2.20E-09	8.58E+08	0.0079451	3.76E-07	0.0448515	9.02E-07	0.0001580	2.92E-08	-0.06	0.12	-0.03	0.52	2.81					250ºC
TEST	Norilsk2	i@5	cp	3.83E-09	2.19E-09	8.59E+08	0.0079431	2.96E-07	0.0448488	7.12E-07	0.0001579	2.41E-08	-0.28	0.10	-0.48	0.50	2.75					250ºC
TEST	Norilsk2	j@1	cp	3.83E-09	2.20E-09	8.82E+08	0.0079448	3.21E-07	0.0448512	7.18E-07	0.0001579	2.81E-08	-0.10	0.10	-0.52	0.53	2.80					250ºC
TEST	Norilsk2	j@2	cp	3.77E-09	2.20E-09	8.76E+08	0.0079455	2.83E-07	0.0448490	7.56E-07	0.0001578	2.36E-08	0.02	0.10	-0.65	0.50	2.75					250ºC
TEST	Norilsk2	j@3	cp	3.78E-09	2.19E-09	8.76E+08	0.0079453	2.80E-07	0.0448529	6.67E-07	0.0001578	2.79E-08	-0.06	0.10	-1.08	0.50	2.84					250ºC
TEST	Norilsk2	j@4	cp	3.78E-09	2.19E-09	8.75E+08	0.0079439	3.08E-07	0.0448465	7.59E-07	0.0001578	2.02E-08	-0.15	0.11	-0.57	0.47	2.70					250ºC
TEST	Norilsk2	j@5	cp	3.74E-09	2.20E-09	8.75E+08	0.0079447	2.95E-07	0.0448492	6.97E-07	0.0001578	2.99E-08	-0.09	0.11	-0.72	0.55	2.76					250ºC
TEST	Norilsk2	k@1	cp	3.71E-09	2.19E-09	7.86E+08	0.0079434	2.63E-07	0.0448480	8.46E-07	0.0001579	3.07E-08	-0.23	0.10	-0.04	0.55	2.73					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@2	cp	3.70E-09	2.19E-09	7.87E+08	0.0079457	3.04E-07	0.0448471	8.75E-07	0.0001578	3.02E-08	0.06	0.11	-0.79	0.54	2.71					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@3	cp	3.67E-09	2.19E-09	7.84E+08	0.0079436	3.30E-07	0.0448351	6.14E-07	0.0001577	2.92E-08	-0.06	0.11	-1.03	0.55	2.44					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@4	cp	3.62E-09	2.18E-09	7.80E+08	0.0079445	3.17E-07	0.0448464	8.55E-07	0.0001578	3.01E-08	-0.07	0.11	-0.82	0.57	2.69					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@5	cp	3.64E-09	2.18E-09	7.83E+08	0.0079442	2.95E-07	0.0448470	1.07E-06	0.0001578	3.12E-08	-0.13	0.10	-0.97	0.56	2.71					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@6	cp	3.62E-09	2.19E-09	7.83E+08	0.0079444	3.37E-07	0.0448457	9.14E-07	0.0001578	2.59E-08	-0.09	0.11	-0.84	0.50	2.68					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@7	cp	3.61E-09	2.18E-09	7.76E+08	0.0079430	2.41E-07	0.0448455	1.01E-06	0.0001579	2.66E-08	-0.26	0.10	-0.37	0.50	2.67					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@8	cp	3.54E-09	2.18E-09	7.80E+08	0.0079435	3.86E-07	0.0448391	8.11E-07	0.0001578	3.24E-08	-0.12	0.11	-0.68	0.58	2.53					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@9	cp	3.58E-09	2.18E-09	7.91E+08	0.0079443	3.55E-07	0.0448508	7.94E-07	0.0001578	2.76E-08	-0.15	0.11	-0.85	0.53	2.79					témoin ?
TEST	Norilsk2	k@10	cp	3.58E-09	2.17E-09	7.94E+08	0.0079445	2.83E-07	0.0448471	7.98E-07	0.0001579	2.79E-08	-0.09	0.10	-0.45	0.53	2.71					témoin ?
TEST	Norilsk2	l@1	cp	3.59E-09	2.17E-09	7.73E+08	0.0079433	3.66E-07	0.0448421	8.87E-07	0.0001578	2.25E-08	-0.18	0.12	-0.49	0.48	2.60					témoin ?
TEST	Norilsk2	l@2	cp	3.53E-09	2.18E-09	7.74E+08	0.0079431	3.55E-07	0.0448438	8.80E-07	0.0001578	2.12E-08	-0.23	0.11	-0.95	0.46	2.64					témoin ?
TEST	Norilsk2	l@3	cp	3.51E-09	2.17E-09	7.67E+08	0.0079438	3.00E-07	0.0448400	7.54E-07	0.0001579	2.77E-08	-0.09	0.11	-0.25	0.53	2.55					témoin ?
TEST	Norilsk2	l@4	cp	3.51E-09	2.17E-09	7.67E+08	0.0079453	3.41E-07	0.0448410	7.87E-07	0.0001577	2.59E-08	0.08	0.11	-1.34	0.50	2.58	(average)				témoin ?
TEST	Norilsk2	l@5	cp	3.52E-09	2.17E-09	7.69E+08	0.0079442	3.16E-07	0.0448386	8.71E-07	0.0001578	2.88E-08	-0.03	0.11	-0.48	0.55	2.52	2.86	0.46			témoin ?
Standard (E)	NiS	n	NiS	9.31E-09	2.15E-09	4.61E+08	0.0079566	5.17E-07	0.0450205	4.19E-06	0.0001592	5.48E-08	-0.55	0.15	0.37	0.65	0.67					
Standard (E)	NiS	n@0	NiS	5.77E-09	2.15E-09	4.61E+08	0.0079747	5.87E-07	0.0451604	2.72E-06	0.0001601	2.94E-08	0.12	0.15	0.48	0.57	3.77	(average)				
Standard (E)	NiS	n@1	NiS	4.76E-09	2.14E-09	4.91E+08	0.0079745	5.80E-07	0.0451862	2.81E-06	0.0001603	3.90E-08	-0.20	0.14	0.67	0.58	4.34	3.26	3.48			
Standard (E)	Vivisha	n@1	djr	4.25E-09	2.14E-09	9.66E+08	0.0078788	2.98E-07	0.0441313	6.25E-07	0.0001530	2.44E-08	-0.10	0.11	-0.97	0.51	-0.01	-0.01	-			
Standard (E)	Maine	n@1	py	3.86E-09	2.14E-09	8.98E+08	0.0078204	3.93E-07	0.0434913	6.59E-07	0.0001489	2.54E-08	-0.02	0.12	-0.16	0.52	4.66					
Standard (E)	Maine	n@2	py	3.59E-09	2.13E-09	8.78E+08	0.0078209	2.90E-07	0.0435126	7.86E-07	0.0001491	2.20E-08	-0.21	0.10	0.13	0.50	5.15	(average)				
Standard (E)	Maine	n@3	py	3.47E-09	2.13E-09	9.14E+08	0.0078241	2.71E-07	0.0435229	5.19E-07	0.0001491	2.92E-08	0.08	0.10	-0.53	0.55	5.39	4.71	1.57			
Standard (E)	MIF-Po	n@1	po	3.28E-09	2.13E-09	6.50E+08	0.0079200	3.66E-07	0.0443997	5.90E-07	0.0001548	3.45E-08	1.99	0.12	-1.25	0.61	-0.48	(average)				
Standard (E)	MIF-Po	n@2	po	3.20E-09	2.13E-09	6.43E+08	0.0079179	4.31E-07	0.0443965	6.73E-07	0.0001547	3.38E-08	1.76	0.13	-1.59	0.58	-0.55	-0.51	0.10			
Standard (E)	Montroc	n@1	cp	3.10E-09	2.12E-09	6.86E+08	0.0078834	4.21E-07	0.0441625	1.72E-06	0.0001534	3.15E-08	0.11	0.11	-0.11	0.56	-2.80					different phase ?
Standard (E)	Montroc	n@2	cp	3.02E-09	2.12E-09	6.88E+08	0.0078825	3.90E-07	0.0441575	1.12E-06	0.0001534	2.83E-08	0.06	0.12	0.28	0.53	-2.92					not used for IMF correction

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE N (2016-II-N)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	$\Delta'33S$	± 2σ	$\Delta'36S$	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst correction	±2σ	$\delta'^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (E)	NiS	n	NiS	9.31E-09	2.15E-09	4.61E+08	0.0079566	5.17E-07	0.0450205	4.19E-06	0.0001592	5.48E-08	-0.50	0.14	0.02	0.55	0.67					
Standard (E)	NiS	n@0	NiS	5.77E-09	2.15E-09	4.61E+08	0.0079747	5.87E-07	0.0451604	2.72E-06	0.0001601	2.94E-08	0.17	0.14	0.06	0.44	3.77					
Standard (E)	NiS	n@1	NiS	4.76E-09	2.14E-09	4.91E+08	0.0079745	5.80E-07	0.0451862	2.81E-06	0.0001603	3.90E-08	-0.15	0.13	0.24	0.46	4.34					
Standard (E)	Vivisha	n@1	djr	4.25E-09	2.14E-09	9.66E+08	0.0078788	2.98E-07	0.0441313	6.25E-07	0.0001530	2.44E-08	-0.07	0.09	-0.79	0.36	-0.01					
Standard (E)	Maine	n@1	py	3.86E-09	2.14E-09	8.98E+08	0.0078204	3.93E-07	0.0434913	6.59E-07	0.0001490	2.54E-08	0.00	0.11	0.40	0.38	4.66					
Standard (E)	Maine	n@2	py	3.59E-09	2.13E-09	8.78E+08	0.0078209	2.90E-07	0.0435126	7.86E-07	0.0001491	2.20E-08	-0.20	0.09	0.69	0.35	5.15					
Standard (E)	Maine	n@3	py	3.47E-09	2.13E-09	9.14E+08	0.0078241	2.71E-07	0.0435229	5.19E-07	0.0001491	2.92E-08	0.10	0.08	0.03	0.42	5.39					
Standard (E)	MIF-Po	n@1	po	3.28E-09	2.13E-09	6.50E+08	0.0079200	3.66E-07	0.0443997	5.90E-07	0.0001548	3.45E-08	2.02	0.10	-1.18	0.50	-0.48					
Standard (E)	MIF-Po	n@2	po	3.20E-09	2.13E-09	6.43E+08	0.0079179	4.31E-07	0.0443965	6.73E-07	0.0001547	3.38E-08	1.80	0.12	-1.51	0.46	-0.55					
Standard (E)	Montroc	n@1	cp	3.10E-09	2.12E-09	6.86E+08	0.0078834	4.21E-07	0.0441625	1.72E-06	0.0001534	3.15E-08	0.15	0.10	0.11	0.44						different phase ?
Standard (E)	Montroc	n@2	cp	3.02E-09	2.12E-09	6.88E+08	0.0078825	3.90E-07	0.0441575	1.12E-06	0.0001534	2.83E-08	0.09	0.11	0.51	0.40						not used for IMF correction
Std_inside_ring	PyTZ1	n@7	py	5.17E-09	2.10E-09	9.12E+08	0.0078771	2.80E-07	0.0440936	5.49E-07	0.0001529	2.75E-08	0.16	0.09	-0.10	0.39	3.68					
Std_inside_ring	PyTZ1	n@8	py	5.51E-09	2.11E-09	9.11E+08	0.0078766	2.82E-07	0.0441011	9.13E-07	0.0001530	2.47E-08	0.00	0.08	0.24	0.36	3.85					
Std_inside_ring	PyTZ1	n@9	py	5.59E-09	2.10E-09	9.15E+08	0.0078756	2.17E-07	0.0440942	7.29E-07	0.0001528	2.67E-08	-0.05	0.07	-0.40	0.37	3.69					
Std_inside_ring	PyTZ1	n@10	py	5.66E-09	2.10E-09	9.03E+08	0.0078773	3.14E-07	0.0440961	7.83E-07	0.0001529	2.24E-08	0.15	0.09	-0.08	0.32	3.73					
Std_inside_ring	PyTZ1	n@11	py	5.76E-09	2.10E-09	9.11E+08	0.0078753	2.87E-07	0.0440979	9.19E-07	0.0001529	2.70E-08	-0.13	0.08	-0.03	0.40	3.77					
UV11-114	s02	@1	py	6.81E-09	2.10E-09	8.82E+08	0.0078904	2.34E-07	0.0442418	6.54E-07	0.0001537	2.74E-08	0.11	0.08	-0.97	0.38		3.74	0.36	-1.95	0.36	
UV11-114	s02	@2	py	6.20E-09	2.10E-09	8.48E+08	0.0078886	2.74E-07	0.0442334	9.31E-07	0.0001538	3.53E-08	-0.02	0.08	-0.05	0.45		3.74	0.36	-2.14	0.36	
UV11-114	s02	@3	po	6.20E-09	2.10E-09	5.90E+08	0.0078625	3.75E-07	0.0439508	6.06E-07	0.0001521	4.35E-08	-0.04	0.11	1.13	0.61		-0.25	0.53	-4.55	0.53	
UV11-114	s02	@4	pn	5.86E-09	2.09E-09	5.29E+08	0.0078602	4.14E-07	0.0439201	7.02E-07	0.0001520	3.74E-08	0.03	0.11	1.44	0.48		-0.93	0.53	-4.58	0.53	
UV11-114	s01	@1	py	5.70E-09	2.09E-09	8.82E+08	0.0078898	3.24E-07	0.0442442	4.53E-07	0.0001539	2.77E-08	0.01	0.09	-0.13	0.40		3.74	0.36	-1.89	0.36	
UV11-114	s01	@2	cp	5.47E-09	2.09E-09	8.27E+08	0.0078918	3.61E-07	0.0442794	5.75E-07	0.0001543	2.69E-08	-0.14	0.10	0.84	0.39		2.45	0.06	0.19	0.06	
UV11-114	s01	@3	po	5.50E-09	2.10E-09	5.93E+08	0.0078697	5.03E-07	0.0439955	9.54E-07	0.0001524	4.38E-08	0.35	0.13	0.99	0.60		-0.25	0.53	-3.54	0.53	
UV11-114	s01	@4	pn	5.31E-09	2.10E-09	5.59E+08	0.0078632	4.24E-07	0.0439882	8.58E-07	0.0001524	4.20E-08	-0.39	0.12	1.31	0.58		-0.93	0.53	-3.03	0.53	
UV11-114	s01	@5	po	5.19E-09	2.10E-09	5.96E+08	0.0078676	3.86E-07	0.0439979	7.74E-07	0.0001524	2.69E-08	0.06	0.11	0.77	0.38		-0.25	0.53	-3.48	0.53	
UV11-114	s01	@6	pn	5.13E-09	2.10E-09	5.58E+08	0.0078686	4.45E-07	0.0440063	8.16E-07	0.0001524	3.42E-08	0.10	0.13	0.67	0.48		-0.93	0.53	-2.61	0.53	
UV11-114	s01	@7	po	5.10E-09	2.10E-09	6.00E+08	0.0078662	3.98E-07	0.0439923	4.92E-07	0.0001525	3.60E-08	-0.06	0.11	1.65	0.50		2.45	0.06	-6.32	0.06	
Std_inside_ring	PyTZ1	@12	py	5.57E-09	2.10E-09	9.41E+08	0.0078756	2.54E-07	0.0440927	4.61E-07	0.0001529	2.32E-08	-0.03	0.09	-0.21	0.37	3.66					
UV09-457	s01	@1	po /mss	5.22E-09	2.11E-09	5.61E+08	0.0078684	3.95E-07	0.0440086	7.90E-07	0.0001524	3.38E-08	0.04	0.12	0.77	0.47		-0.25	0.53	-3.24	0.53	
UV09-457	s01	@2	trou	5.00E-09	2.11E-09	5.57E+08	0.0078638	4.28E-07	0.0439757	7.42E-07	0.0001522	4.23E-08	-0.16	0.12	0.71	0.59		-	-	-	-	hole
UV09-457	s01	@3	po /mss	4.90E-09	2.11E-09	5.48E+08	0.0078695	4.81E-07	0.0440275	7.51E-07	0.0001525	3.34E-08	-0.04	0.12	-0.01	0.45		-0.25	0.53	-2.81	0.53	
UV09-457	s01	@4	djr	5.07E-09	2.11E-09	3.01E+08	0.0078839	6.12E-07	0.0441645	1.26E-06	0.0001533	5.83E-08	0.19	0.17	-0.27	0.78		0.20	0.59	-0.16	0.59	
UV09-457	s01	@5	djr	4.98E-09	2.10E-09	5.51E+08	0.0078788	4.10E-07	0.0441143	1.83E-06	0.0001528	3.10E-08	0.12	0.11	-1.29	0.40		0.20	0.59	-1.29	0.59	
UV11-21	s01	@1	pn	5.13E-09	2.11E-09	4.72E+08	0.0078648	4.49E-07	0.0439599	1.14E-06	0.0001521	4.26E-08	0.15	0.12	0.65	0.60		-0.93	0.53	-3.67	0.53	
UV11-21	s01	@2	pn	5.13E-09	2.11E-09	5.48E+08	0.0078671	4.28E-07	0.0440050	7.43E-07	0.0001524	2.45E-08	-0.08	0.12	0.47	0.32		-0.93	0.53	-2.64	0.53	
UV11-21	s01	@3	pn	5.22E-09	2.10E-09	4.18E+08	0.0078647	5.62E-07	0.0439813	1.63E-06	0.0001523	3.32E-08	-0.12	0.14	1.23	0.46		-0.93	0.53	-3.18	0.54	
UV11-21	s01	@3b	pn	5.21E-09	2.11E-09	4.49E+08	0.0078609	4.57E-07	0.0439198	1.44E-06	0.0001518	4.46E-08	0.12	0.13	0.13	0.60		-0.93	0.53	-4.58	0.53	
UV11-21	s01	@4	pn or cp	5.24E-09	2.11E-09	5.16E+08	0.0078486	6.24E-07	0.0438313	1.87E-06	0.0001511	3.33E-08	-0.40	0.15	-0.12	0.41		-	-	-	-	veine de chalco?
UV11-62	s02	@1	pn	5.04E-09	2.11E-09	6.17E+08	0.0078558	3.83E-07	0.0438722	1.34E-06	0.0001516	2.64E-08	0.03	0.10	1.01	0.37		-0.93	0.53	-5.67	0.53	
UV11-62	s02	@2	pn	4.87E-09	2.12E-09	5.46E+08	0.0078628	4.54E-07	0.0439626	1.77E-06	0.0001521	2.82E-08	-0.13	0.12	0.20	0.38		-0.93	0.53	-3.61	0.54	
UV11-62	s02	@3	djr	4.90E-09	2.12E-09	6.76E+08	0.0078666	4.24E-07	0.0440083	1.85E-06	0.0001523	3.37E-08	-0.18	0.10	-0.39	0.44		0.20	0.59	-3.70	0.59	
UV11-62	s02	@4	pn	4.91E-09	2.12E-09	5.67E+08	0.0078654	4.13E-07	0.0439546	2.90E-06	0.0001521	3.62E-08	0.28	0.09	0.98	0.42		-0.93	0.53	-3.79	0.55	
UV11-62	s02	@5	pn	5.05E-09	2.12E-09	5.58E+08	0.0078593	4.24E-07	0.0439242	1.62E-06	0.0001519	3.22E-08	-0.13	0.13	0.62	0.48		-0.93	0.53	-4.48	0.54	
UV11-192	s01	@9	pn	5.08E-09	2.12E-09	5.97E+08	0.0078816	4.30E-07	0.0441708	1.64E-06	0.0001533	2.81E-08	-0.17	0.11	-0.66	0.37		-0.93	0.53	1.12	0.54	b / centre, phase jaune pale
UV11-192	s01	@10	cp	5.14E-09	2.12E-09	8.86E+08	0.0078996	2.35E-07	0.0443229	5.24E-07	0.0001543	2.53E-08	0.34	0.07	-0.94	0.38		2.45	0.06	1.17	0.06	a / centre, phase jaune
UV11-192	s01	@11	cp-pn	5.09E-09	2.12E-09	7.48E+08	0.0078950	2.84E-07	0.0442724	7.23E-07	0.0001540	2.90E-08	0.34	0.09	-0.83	0.44		-	-	-	-	b / centre, phase jaune pale
UV11-192	s01	@12	cp-pn	5.27E-09	2.12E-09	7.59E+08	0.0078938	2.94E-07	0.0442782	1.20E-06	0.0001540	2.94E-08	0.12	0.08	-0.81	0.42		-	-	-	-	a / centre, phase jaune
UV11-192	s01	@13	pn	5.22E-09	2.11E-09	5.09E+08	0.0078848	4.46E-07	0.0441947	7.47E-07	0.0001536	3.46E-08	-0.05	0.13	0.46	0.50		-0.93	0.53	1.66	0.53	c / rim, phase jaune pale
UV11-192	s01	@14	Na-sph	5.18E-09	2.11E-09	9.55E+08	0.0078889	2.62E-07	0.0442057	6.66E-07	0.0001534	2.33E-08	0.35	0.08	-1.61	0.36		-	-	-	-	d / rim, veines gris foncé
Std_inside_ring	PyTZ1	o@12	py	5.06E-09	2.11E-09	9.42E+08	0.0078760	2.66E-07	0.0440942	4.83E-07	0.0001528	2.42E-08	0.00	0.08	-0.34	0.40	3.69					
Std_inside_ring	PyTZ1	o@13	py	4.86E-09	2.11E-09	9.23E+08	0.0078748	3.31E-07	0.0440980	9.42E-07	0.0001528	2.08E-08	-0.19	0.10	-0.58	0.33	3.78	(average)				
Std_inside_ring	PyTZ1	o@14	py	4.87E-09	2.11E-09	9.27E+08	0.0078776	2.27E-07	0.0441003	8.59E-07	0.0001529	2.84E-08	0.13	0.07	0.05	0.40	3.83	3.74	0.36			

SESSION 3 - FEB 2016 - SERIE N (2016-II-N)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S /32S	error	34S /32S	error	36S/32S corrected	error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'34inst calculated	Δ'34inst correction	±2σ	δ'34S corr	± 2σ Notes
Standard (E)	NiS	o@1	NiS	2.88E-09	2.11E-09	4.71E+08	0.0079640	5.78E-07	0.0450620	4.24E-06	0.0001595	4.97E-08	-0.04	0.10	0.34	0.52	1.59				
Standard (E)	NiS	o@2	NiS	2.82E-09	2.11E-09	4.44E+08	0.0079687	4.82E-07	0.0451267	2.69E-06	0.0001600	4.44E-08	-0.20	0.12	0.48	0.53	3.03				
Standard (E)	NiS	o@3	NiS	2.75E-09	2.11E-09	4.45E+08	0.0079647	6.28E-07	0.0450884	3.19E-06	0.0001596	4.13E-08	-0.27	0.13	0.09	0.48	2.18				
Standard (E)	NiS	o@4	NiS	2.69E-09	2.10E-09	4.49E+08	0.0079744	5.46E-07	0.0451564	1.86E-06	0.0001601	3.56E-08	0.19	0.15	0.13	0.52	3.68	(average)			
Standard (E)	NiS	o@5	NiS	2.61E-09	2.10E-09	4.43E+08	0.0079710	5.19E-07	0.0451483	1.29E-06	0.0001601	3.19E-08	-0.16	0.14	0.53	0.47	3.50	3.03	2.48		
Standard (E)	Maine	o@1	py	2.52E-09	2.10E-09	9.05E+08	0.0078152	3.15E-07	0.0434467	6.15E-07	0.0001486	2.01E-08	-0.14	0.10	0.03	0.31	3.64				
Standard (E)	Maine	o@2	py	2.52E-09	2.09E-09	9.09E+08	0.0078181	2.80E-07	0.0434561	6.98E-07	0.0001486	2.88E-08	0.13	0.08	-0.29	0.39	3.85				
Standard (E)	Maine	o@3	py	2.46E-09	2.09E-09	9.03E+08	0.0078180	2.54E-07	0.0434596	7.08E-07	0.0001487	2.44E-08	0.06	0.08	0.33	0.39	3.93				
Standard (E)	Maine	o@4	py	2.40E-09	2.09E-09	9.01E+08	0.0078155	3.20E-07	0.0434503	5.12E-07	0.0001487	2.85E-08	-0.15	0.09	0.22	0.42	3.72				
Standard (E)	Maine	o@5	py	2.38E-09	2.09E-09	9.07E+08	0.0078178	2.48E-07	0.0434537	7.83E-07	0.0001486	2.04E-08	0.11	0.08	-0.47	0.31	3.80				
Standard (E)	Maine	o@6	py	2.33E-09	2.09E-09	8.68E+08	0.0078210	2.98E-07	0.0434970	7.39E-07	0.0001490	2.68E-08	0.01	0.09	0.27	0.40	4.79	py			
Standard (E)	Maine	o@7	py	2.32E-09	2.08E-09	8.95E+08	0.0078188	3.62E-07	0.0434778	5.58E-07	0.0001489	2.64E-08	-0.04	0.11	0.65	0.39	4.35	4.33	1.27		
																		djr			
Standard (E)	Vivisha	o@1	djr	2.26E-09	2.08E-09	9.78E+08	0.0078808	2.55E-07	0.0441497	4.61E-07	0.0001532	2.33E-08	-0.03	0.08	-0.38	0.35	0.41	0.20	0.59		
Standard (E)	MIF-Po	o@1	po	2.23E-09	2.09E-09	6.73E+08	0.0079233	3.17E-07	0.0444218	4.78E-07	0.0001549	3.09E-08	2.18	0.09	-1.25	0.43	0.02				
Standard (E)	MIF-Po	o@2	po	2.21E-09	2.09E-09	6.68E+08	0.0079201	3.79E-07	0.0444211	6.78E-07	0.0001549	3.27E-08	1.79	0.11	-1.36	0.46	0.01	po			
Standard (E)	MIF-Po	o@3	po	2.19E-09	2.09E-09	6.58E+08	0.0079186	3.16E-07	0.0444087	6.64E-07	0.0001548	3.05E-08	1.75	0.10	-1.11	0.43	-0.27	-0.25	0.53		
Standard (E)	Montroc	o@1	cp	2.14E-09	2.09E-09	8.66E+08	0.0079049	2.64E-07	0.0443961	8.08E-07	0.0001547	2.53E-08	0.16	0.08	-1.20	0.38	2.47	cp			
Standard (E)	Montroc	o@2	cp	2.14E-09	2.08E-09	8.51E+08	0.0079030	3.37E-07	0.0443943	6.51E-07	0.0001548	2.88E-08	-0.07	0.09	-0.48	0.41	2.43	2.45	0.06		

SESSION 4 - SEPT 2017 - SERIE Z (2017-IX-Z)

Sample	Sulfide	Point	Phase	Chamber pressure	Primary intensity	32S cps	33S/32S	Error	34S/32S	Error	36S/32S corrected	Error	Δ'33S	± 2σ	Δ'36S	± 2σ	Δ'^{34}inst calculated	Δ'^{34}inst-correction	±2σ	$\delta'^{34}S_{corr}$	± 2σ	Notes
Standard (N)	Lupin	@9	ars	6.64E-09	2.58E-09	1.99E+08	0.0078619	1.32E-06	0.043933	4.36E-06	0.0001516	6.06E-08	0.18	0.07	-0.55	0.17	-			-		
Standard (N)	Lupin	@10	ars	6.27E-09	2.58E-09	1.99E+08	0.0078594	1.24E-06	0.043915	5.45E-06	0.0001515	6.47E-08	0.07	0.07	-0.60	0.17	-			-		
Standard (N)	Lupin	@11	ars	5.99E-09	2.58E-09	1.99E+08	0.0078599	1.33E-06	0.043922	4.95E-06	0.0001517	5.36E-08	0.05	0.07	0.38	0.17	-			-		
Standard (N)	Emerald	@22	py	5.75E-09	2.58E-09	5.18E+08	0.0080432	5.48E-07	0.045943	1.56E-06	0.0001652	4.14E-08	0.07	0.07	-0.36	0.20	7.55			-		
Standard (N)	Emerald	@23	py	5.49E-09	2.58E-09	5.18E+08	0.0080439	4.36E-07	0.045946	1.48E-06	0.0001653	3.01E-08	0.12	0.07	-0.15	0.18	7.63			-		
Standard (N)	Emerald	@24	py	5.43E-09	2.58E-09	5.16E+08	0.0080435	5.34E-07	0.045940	2.04E-06	0.0001652	4.16E-08	0.14	0.07	-0.19	0.18	7.50			-		rho 36S
Standard (N)	Etienne	@24	ga	5.31E-09	2.58E-09	5.48E+08	0.0077389	5.64E-07	0.042592	2.17E-06	0.0001429	3.86E-08	0.30	0.07	-0.33	0.20	-			-		
Standard (N)	Etienne	@25	ga	5.20E-09	2.58E-09	5.43E+08	0.0077390	5.92E-07	0.042597	2.80E-06	0.0001430	3.58E-08	0.26	0.07	0.01	0.19	-			-		
Standard (N)	Etienne	@26	ga	5.11E-09	2.58E-09	5.36E+08	0.0077375	6.20E-07	0.042591	3.20E-06	0.0001431	4.44E-08	0.13	0.07	0.81	0.19	-			-		
Standard (N)	MIF-Po	@24	po	5.00E-09	2.58E-09	3.89E+08	0.0079117	6.09E-07	0.044321	2.67E-06	0.0001541	4.55E-08	1.99	0.07	-1.35	0.21	-2.25			-		
Standard (N)	MIF-Po	@25	po	4.92E-09	2.58E-09	3.88E+08	0.0079128	7.68E-07	0.044321	3.05E-06	0.0001541	5.05E-08	2.13	0.07	-0.88	0.22	-2.24			-		
Standard (N)	MIF-Po	@26	po	4.89E-09	2.58E-09	3.88E+08	0.0079120	7.53E-07	0.044318	3.04E-06	0.0001541	3.93E-08	2.06	0.07	-1.14	0.22	-2.32			-		
Standard (N)	Norilsk	@19	pn	4.82E-09	2.58E-09	2.84E+08	0.0079198	1.13E-06	0.044578	8.45E-06	0.0001560	7.85E-08	0.06	0.07	0.31	0.19	-3.30			-		
Standard (N)	Norilsk	@20	pn	4.73E-09	2.57E-09	2.73E+08	0.0079205	1.28E-06	0.044561	7.63E-06	0.0001559	5.98E-08	0.34	0.07	-0.10	0.22	-3.69			-		
Standard (N)	Norilsk	@16	cp	4.74E-09	2.58E-09	4.96E+08	0.0079355	6.05E-07	0.044751	3.87E-06	0.0001573	4.44E-08	0.05	0.07	0.64	0.18	0.28			-		
Standard (N)	Norilsk	@17	cp	4.61E-09	2.57E-09	4.98E+08	0.0079357	5.24E-07	0.044749	4.02E-06	0.0001571	3.69E-08	0.09	0.07	0.04	0.19	0.25			-		
UV12-107	s01	@11	5po:5pn	9.16E-09	2.59E-09	3.80E+08	0.0078569	7.01E-07	0.043900	3.78E-06	0.0001514	4.68E-08	-0.06	0.07	-0.88	0.19	-	-2.92	0.47	-3.04	0.50	
UV12-107	s01	@12	pn	9.22E-09	2.59E-09	3.36E+08	0.0078846	9.39E-07	0.044205	4.00E-06	0.0001534	4.38E-08	-0.09	0.07	-0.72	0.18	-	-3.51	0.72	4.45	0.74	
UV12-107	s01	@13	djr	9.27E-09	2.59E-09	5.30E+08	0.0078901	6.86E-07	0.044247	5.44E-06	0.0001536	4.70E-08	0.12	0.07	-1.27	0.22	-	-2.70	1.26	4.60	1.28	
UV13-583	s01	@5	pn	1.12E-08	2.33E-09	4.04E+08	0.0078503	9.05E-07	0.043804	5.68E-06	0.0001509	5.14E-08	0.22	0.07	0.17	0.21	-	-3.51	0.72	-4.66	0.77	
UV13-583	s01	@6	6pn:4cp	7.83E-09	2.32E-09	3.05E+08	0.0078594	1.12E-06	0.043933	6.37E-06	0.0001516	5.23E-08	-0.13	0.07	-0.68	0.20	-	-2.11	0.66	-3.11	0.72	some cp from vein?
UV13-583	s01	@7	cp	6.94E-09	2.32E-09	4.88E+08	0.0078654	5.97E-07	0.043967	1.73E-06	0.0001520	3.09E-08	0.24	0.07	0.41	0.18	-	-0.03	1.25	-4.42	1.25	
UV03-129	s01	@5	po	5.62E-09	2.33E-09	4.00E+08	0.0078429	7.28E-07	0.043731	2.93E-06	0.0001504	3.70E-08	0.13	0.07	-0.08	0.20	-	-2.33	0.60	-7.49	0.61	
UV03-129	s01	@2b	7po:3pn	5.48E-09	2.33E-09	3.81E+08	0.0078587	7.21E-07	0.043910	2.51E-06	0.0001515	4.60E-08	0.05	0.07	-0.54	0.21	-	-2.68	0.47	-3.06	0.49	
UV03-129	s01	@6	djr	5.35E-09	2.32E-09	5.43E+07	0.0078586	4.65E-06	0.043923	7.43E-06	0.0001517	7.94E-08	-0.12	0.56	0.24	0.61	-	-2.70	1.26	-2.73	1.30	
UV11-67	s04	@1b	py	5.79E-09	2.33E-09	5.39E+08	0.0078875	5.90E-07	0.044220	2.28E-06	0.0001536	2.95E-08	0.11	0.07	-0.02	0.18	-	-	-	-	-	
UV11-67	s04	@2b	py	5.78E-09	2.36E-09	5.58E+08	0.0078913	4.81E-07	0.044252	1.77E-06	0.0001538	3.00E-08	0.20	0.07	0.10	0.18	-	-	-	-	-	
UV11-67	s03	@5	po	5.55E-09	2.36E-09	4.18E+08	0.0078667	6.98E-07	0.043976	2.17E-06	0.0001521	4.13E-08	0.30	0.07	0.43	0.21	-	-2.33	0.60	-1.90	0.61	
UV11-67	s03	@6	cp	5.52E-09	2.36E-09	3.58E+08	0.0078828	7.09E-07	0.044267	4.66E-06	0.0001539	4.12E-08					-	-	-	-	-	trou
UV11-67	s02	@6	po	5.28E-09	2.38E-09	4.13E+08	0.0078666	7.39E-07	0.043985	2.51E-06	0.0001522	3.76E-08	0.18	0.07	1.16	0.20	-	-2.33	0.60	-1.70	0.61	
UV11-67	s02	@7	cp	5.18E-09	2.40E-09	5.30E+08	0.0079169	6.41E-07	0.044567	4.59E-06	0.0001560	3.77E-08					-	-	-	-	-	trou
UV11-130	s04	@1b	9po:1pn	5.02E-09	2.38E-09	4.19E+08	0.0078543	7.29E-07	0.043875	3.16E-06	0.0001514	4.33E-08	-0.10	0.07	0.86	0.20	-	-2.45	0.54	-4.09	0.56	po with tiny pn exsolutions
UV11-130	s04	@5	cp	4.96E-09	2.39E-09	4.94E+08	0.0078717	7.76E-07	0.044061	7.41E-06	0.0001527	4.95E-08	-0.06	0.07	0.93	0.20	-	-0.03	1.25	-2.27	1.30	cp
UV11-130	s04	@6	9pn:1po	4.90E-09	2.37E-09	3.67E+08	0.0078572	6.88E-07	0.043898	4.62E-06	0.0001515	5.71E-08	0.00	0.07	0.18	0.19	-	-3.39	0.72	-2.63	0.75	mainly pn with some tiny po
Standard (N)	Vivisha	@3	djr	4.65E-09	2.40E-09	6.81E+08	0.0078660	5.57E-07	0.043993	4.30E-06	0.0001520	4.54E-08	0.01	0.07	-0.60	0.18	-3.15	djr		-		
Standard (N)	Vivisha	@4	djr	4.55E-09	2.40E-09	6.26E+08	0.0078695	4.60E-07	0.044032	3.49E-06	0.0001524	3.18E-08	-0.01	0.07	-0.01	0.18	-2.26		-2.70	1.26	-	
Standard (N)	Lupin	@12	ars	3.52E-09	2.41E-09	2.23E+08	0.0078549	1.24E-06	0.043863	6.69E-06	0.0001511	6.40E-08	0.12	0.07	-1.05	0.17	-			-		
Standard (N)	Lupin	@13	ars	3.45E-09	2.40E-09	2.22E+08	0.0078508	1.29E-06	0.043834	5.99E-06	0.0001511	6.51E-08	-0.06	0.07	0.11	0.17	-			-		
Standard (N)	Lupin	@14	ars	3.35E-09	2.40E-09	2.19E+08	0.0078615	1.05E-06	0.043921	4.84E-06	0.0001515	6.10E-08	0.28	0.07	-0.62	0.17	-			-		
Standard (N)	Emerald	@25	py	3.30E-09	2.39E-09	5.76E+08	0.0080411	4.43E-07	0.045936	1.45E-06	0.0001651	3.46E-08	-0.12	0.07	-0.60	0.19	7.42			-		
Standard (N)	Emerald	@26	py	3.26E-09	2.39E-09	5.77E+08	0.0080397	4.60E-07	0.045913	1.39E-06	0.0001650	4.05E-08	-0.04	0.07	-0.26	0.19	6.92			-		
Standard (N)	Emerald	@27	py	3.21E-09	2.38E-09	5.77E+08	0.0080375	4.21E-07	0.045896	1.05E-06	0.0001649	3.34E-08	-0.12	0.07	0.01	0.18	6.53			-		
Standard (N)	Etienne	@27	ga	3.14E-09	2.39E-09	5.94E+08	0.0077357	5.65E-07	0.042612	2.34E-06	0.0001431	3.73E-08	-0.36	0.07	-0.18	0.18	-			-		
Standard (N)	Etienne	@28	ga	3.10E-09	2.39E-09	5.92E+08	0.0077362	5.14E-07	0.042604	2.43E-06	0.0001430	3.49E-08	-0.20	0.07	-0.40	0.19	-			-		
Standard (N)	Etienne	@29	ga	3.06E-09	2.39E-09	6.05E+08	0.0077332	5.54E-07	0.042563	4.58E-06	0.0001427	5.17E-08	-0.09	0.07	-0.52	0.22	-			-		
Standard (N)	MIF-Po	@27	po	3.04E-09	2.39E-09	4.34E+08	0.0079105	7.78E-07	0.044327	2.58E-06	0.0001540	4.53E-08	1.78	0.07	-1.89	0.20	-2.12			-		
Standard (N)	MIF-Po	@28	po	2.95E-09	2.39E-09	4.33E+08	0.0079099	7.17E-07	0.044326	2.83E-06	0.0001541	4.64E-08	1.71	0.07	-1.43	0.28	-2.14	po		-		
Standard (N)	MIF-Po	@29	po	2.95E-09	2.39E-09	4.31E+08	0.0079086	7.13E-07	0.044291	3.86E-06	0.0001538	4.39E-08	1.95	0.07	-1.74	0.19	-2.93		-2.33	0.60	-	
Standard (N)	Norilsk	@21	pn	2.90E-09	2.38E-09	3.05E+08	0.0079177	1.02E-06	0.044566	7.52E-06	0.0001560	6.24E-08	-0.08	0.07	0.49	0.19	-3.57	pn		-		
Standard (N)	Norilsk	@22	pn	2.87E-09	2.39E-09	3.04E+08	0.0079161	1.23E-06	0.044571	8.06E-06	0.0001560	6.36E-08	-0.34	0.07	0.49	0.20	-3.46		-3.51	0.72	-	
Standard (N)	Norilsk	@18	cp	2.84E-09	2.37E-09	5.45E+08	0.0079287	7.77E-07	0.044698	6.57E-06	0.0001568	5.11E-08	-0.20	0.07	0.25	0.20	-0.91	cp		-		
Standard (N)	Norilsk	@19	cp	2.82E-09	2.37E-09	5.56E+08	0.0079350	6.93E-07	0.044750	3.49E-06	0.0001572	3.88E-08	-0.01	0.07	0.37	0.21	0.27		-0.03	1.25	-	

Chapitre III

Origine magmatique des sulfures et sulfates de la kimberlite d'Udachnaya-Est

III.1 INTRODUCTION

1.1. Question de la contamination de la kimberlite d'Udachnaya-Est en Sibérie

Le pipe Est de la kimberlite d'Udachnaya dans le craton Sibérien préserve une grande diversité de kimberlites, allant d'une brèche hydratée et serpentinisée à une kimberlite non-serpentinisée et extraordinairement salée (jusque 6 pds% de Na et Cl) et appauvrie en eau (<1pds% H_2O et teneurs en CO_2 élevé; Kamenetsky et al., 2014). L'effet de la contamination crustale et de l'altération (e.g. augmentation des teneurs en SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, et diminution en MgO) peut être partiellement quantifiée par l'index de contamination crustale (C.I. = (SiO_2 + Al_2O_3 + Na_2O) / (MgO + 2*K_2O)) de Clement (1982). Cet index est une mesure de la proportion de minéraux argileux et tectosilicates par rapport à la proportion d'olivine et de phlogopite. A l'exception d'un échantillon (UV12-119, C.I. = 1,6), les kimberlites et brèches kimberlitiques de cette étude ont des indices de contamination proches de l'unité (0,8 < C.I. < 1,2), en accord avec l'absence de contamination crustale et d'altération. Malgré cette absence apparente de contamination crustale et d'altération, l'origine des compositions inhabituelles en Na, K, Cl et S de la kimberlite d'Udachnaya-Est est débattue (Kopylova et al., 2013; Kamenetsky et al., 2014) du fait que ces kimberlites aient été mises en place à travers une portion de croûte où des saumures sont présentes bien qu'étant hors de la couverture sédimentaire évaporitique (Sharygin et al, 2012).

1.2. Objectifs et conclusions importantes de l'étude

Cette étude a pour but de déterminer la spéciation et la composition isotopique du soufre dans ces kimberlites, pour en identifier les sources. La particularité analytique de cette étude est de combiner deux méthodes complémentaires, soit l'analyse sur roche totale par extraction chimique puis spectrométrie de masse à source gazeuse et l'analyse in situ des sulfures par sonde ionique. Dans les deux articles publiés de ce chapitre, nous montrons :

(1) la particularité les kimberlites salées d'Udachnaya-Est d'être très riches en sulfates.

(2) l'absense de contamination par la couverture sédimentaire et l'absence d'altération post-magmatique par des saumures dans la kimberlite salée, ce qui soutient l'hypothèse mantellique pour l'origine de ses sulfates.

(3) la cohérence des données mesurées par extraction du soufre sur roche totale et spectrométrie de masse à source gazeuse avec les données in situ mesurées par sonde ionique.

III.2 ARTICLE #1

D'Eyrames, E., Thomassot, E., Kitayama, Y., Golovin, A.V., Korsakov, A.V., Ionov, D. (2016). **A mantle origin for sulfates in the unusual "salty" Udachnaya-East kimberlite from sulfur abundances, speciation and their relationship with groundmass carbonates.** *Bulletin de la Société Géologique de France*, t. 187, 11-18.

Bull. Soc. géol. Fr., 2017, 188, 6
BSGF - Earth Sciences Bulletin 2017, 188, 6
© SGF, Published by EDP Sciences 2017
DOI: 10.1051/bsgf/2017007

A mantle origin for sulfates in the unusual "salty" Udachnaya-East kimberlite from sulfur abundances, speciation and their relationship with groundmass carbonates

ELISABETH D'EYRAMES[1], EMILIE THOMASSOT[1*], YUMI KITAYAMA[1], ALEXANDER GOLOVIN[2,3], ANDREY KORSAKOV[2,3] and DMITRI IONOV[4]

Keywords. – Kimberlite, Udachnaya, Siberia, Mantle, Sulfates, Sulfides.

Abstract. – The Udachnaya-East pipe in Yakutia in Siberia hosts a unique dry (serpentine-free) body of hypabyssal kimberlite (<0.64wt% H_2O), associated with a less dry type of kimberlite and a serpentinized kimberlitic breccia. The dry kimberlite is anomalously rich in salts (Na_2O and Cl both up to 6wt%) whereas the slightly less dry and the breccia kimberlite are salt free. Yet the Udachnaya kimberlite is a group-I kimberlite, as is the archetypical kimberlite from Kimberley, South Africa. Samples were studied from the three different types of kimberlite (dry-salty, n=8, non-salty, n=5 and breccia, n=3) regarding their mineralogy, geochemistry, and more specifically their sulfur content. Our results show the salty kimberlite is unprecedentedly rich in sulfur (0.13-0.57wt%) compared to the non-salty kimberlite (0.04-0.12wt%) and the breccia (0.29-0.33wt%). In the salty kimberlite, most of the sulfur is present as sulfates (up to 97% of S_{total}) and is disseminated throughout the groundmass in close association with Na-K-bearing carbonates. Sulfates occur within the crystal structure of these Na-K-bearing carbonates as the replacement of (CO_3) by (SO_3) groups, or as Na- and K-rich sulfates (e.g. aphtitalite, $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$). The associated sulfides are djerfisherite; also Na- and K-rich species. The close association of sulfates and carbonates in these S-rich alkaline rocks suggests that the sulfates crystallized from a mantle-derived magma, a case that has strong implication for the oxygen fugacity of kimberlite magmatism and more generally for the global S budget of the mantle.

Étude minéralogique et géochimique du soufre (sulfates et sulfures) dans les kimberlites diamantifères de Udachnaya-Est (Yakutie, Sibérie) : une origine mantélique pour ces roches magmatiques alcalines "salées"

Mots clés. – Kimberlite, Udachnaya, Sibérie, Manteau, Sulfates, Sulfures

Résumé. – La mine de Udachnaya-Est (Yakutie, Sibérie) est située dans une kimberlite hypabyssale unique, sans serpentine et décrite comme « sèche » au vue de sa teneur en eau (< 0.64 pds% H_2O). Cette kimberlite anhydre, anormalement riche en sels (Na_2O et Cl jusqu'à 6 pds%), est associée, dans le conduit volcanique, à un type de kimberlite pauvre en sels et une brèche kimberlitique également exempte de sels. La teneur en soufre a été déterminée pour des échantillons des trois types (anhydre-salé, n=8; non-salé, n=5; et brèche, n=3). Les résultats montrent que le type salé est particulièrement riche en soufre (0.13-0.57 pds%) comparé au type non-salé (0.04-0.12 pds%) et à la brèche (0.29-0.33 pds%). Dans la kimberlite salée, le soufre est essentiellement sous la forme de sulfates (jusqu'à 97% du S_{total}) et est disséminé dans la matrice en association avec les carbonates de Na et K. Les sulfates sont particulièrement riches en Na et K (aphtitalite, $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$), ou intégrés dans la structure de carbonates alcalins par la substitution du groupe (CO_3) par le groupe (SO_3). Les sulfures associés sont des djerfisherites, également riches en Na et K. La présence de sulfates dans les réseaux cristallins des carbonates suggère une origine profonde de ces sulfates; ce qui a de grandes implications pour la fugacité d'oxygène des magmas kimberlitiques et plus généralement pour le bilan chimique (et par extension bilan isotopique) du soufre dans le manteau.

INTRODUCTION

Kimberlites are volcanic rocks that originate from deep within the Earth where diamonds crystallize (at depth ≥ 150 km). They are potassic rocks traditionally classified as ultrabasic (SiO_2 < 45 wt%) because of the abundance of olivine crystals. The magma travels at high speed through the thick lithosphere propelled by its high content of volatiles and erupts explosively at the surface [Wilson and Head, 2007]. The magma entrains and interacts with abundant mantle and crustal xenoliths, is subject to syn-emplacement stratification and to post-magmatic alteration by meteoric water and

1. Université de Lorraine, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54 501 Vandœuvre-Lès-Nancy, France.
2. V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Science, Prosp. Ak. Koptyuga 3, 630090 Novosibirsk, Russia and Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia.
3. Novosibirsk State University, Pirogova st. 2, Novosibirsk 630090, Russian Federation.
4. Géosciences Montpellier, Université de Montpellier & UMR-CNRS 5243, 34095 Montpellier, France.
*corresponding author : Tel : +33 (0)38 359 4880. E-mail : emilie@crpg.cnrs-nancy.fr.
Manuscript received on December 30, 2015; accepted on April 16, 2016.

hydrothermal fluids [Kamenetsky *et al.*, 2009, 2012]. The loss of volatiles during eruption and the hybrid nature of the rock, which is typically extensively altered, combine to produce a rock whose parental melt is difficult to infer [e.g. Price *et al.*, 2000; Mitchell, 2008].

The common serpentinization of olivine reflects the strong hydrous alteration of most kimberlites, and raises questions over the pristine composition of primary kimberlite magmas. Common characteristics of most kimberlites such as low Na and high water content may either reflect a magmatic composition, or relate to post-magmatic alteration involving meteoritic or hydrothermal waters [Kamenetsky *et al.*, 2014]. To address this issue, we chose the Udachnaya-East kimberlite pipe on the Siberian craton as it hosts an atypical serpentinite-free kimberlite rock with an anomalously low water content (< 0.64 wt%) [Kamenetsky *et al.*, 2012] compared to the average 7 wt% H_2O for close-to-primary Group I kimberlite from South Africa [Becker and Le Roex, 2006] combined with an unusually high content of alkali elements (Na_2O+K_2O > 8 wt%) and chlorine [Kamenetsky *et al.*, 2004]. Previous studies have emphasized that the unusual mineralogical and geochemical composition of this dry and salt-rich kimberlite, is unique and represents the best example of fresh kimberlite [Golovin *et al.*, 2003; Kamenetsky *et al.*, 2009, 2012]; also coined as "salty" kimberlite.

In this view, the salt would essentially have a mantle origin. The alternative, which challenges the pristine character of this kimberlite, is that the high salt contents results from crustal contamination by either buried Cambrian brines or salt-rich country rocks from the sedimentary cover [Kopylova *et al.*, 2013; Polozov *et al.*, 2008]. Extensive studies have been conducted to determine whether the serpentine-free Udachnaya East kimberlite is pristine or contaminated. These studies involved petrology, mineralogy and geochemistry [Kamenetsky *et al.*, 2004, 2012, 2014; Sharygin, 2007, 2008] as well as radiogenic [Kamenetsky *et al.*, 2014; Mass *et al.*, 2005] and stable isotopes [Kamenetsky *et al.*, 2012; Sharp *et al.*, 2007] but none of these studies have allowed establishing unambiguously the origin (pristine vs contaminated) of the anhydrous salty kimberlite type. Among the remarkable geochemical features of these kimberlites, Kamenetsky *et al.* [2012] highlight their high sulfur concentration (up to 0.3 wt%). As for Cl- and K-, the origin of sulfur is a matter of debate. Accordingly, we have undertaken a comparative study of the total sulfur content and its speciation among three different types of hypabyssal kimberlite sampled within the Udachnaya-East pipe: an anhydrous and salty alkaline-rich type which is free of serpentine, a non-salty type, as well as a brecciated type in which olivine is serpentinized. Sulfur extraction by wet chemical processes allowed us to characterize each type regarding its sulfate versus sulfide content, and total concentration of sulfur. In view of this new data together with Raman spectroscopy data, we propose an explanation for the origin of the high sulfate content of the salt-rich kimberlite.

GEOLOGICAL SETTING OF THE UDACHNAYA-EAST KIMBERLITE PIPE

The Siberian craton hosts more than 1070 kimberlite pipes, 50 of which are diamantiferous (fig. 1). The Udachnaya-East kimberlite pipe, one of the numerous Devonian-Carboniferous kimberlites of the Daldyn field in Yakutia, is the largest diamond producer in Russia. Maas *et al.* [2005] reported an emplacement age of 347±25 Ma obtained by Rb-Sr dating of leachates from the Udachnaya-East's kimberlite groundmass. In the Daldyn field, kimberlite pipes are emplaced through a thick (0.4-2 km thick) Ordovician sequence comprising dolomites, limestones, sandstones and marls overlying the Vendian-Cambrian carbonate-evaporite platform. The thick sedimentary cover rests on the Archaean-Proterozoic basement of the Siberian craton [Pelechaty *et al.*, 1996], which ranges in depth from 2,500 m in the northeast to 3,100 m in its southwestern part [Kamenetsky *et al.*, 2014 and references therein]; the Daldyn terrane is Archaean in age [3083±80 Ma, Rozen et *al.*, 1994].

The Udachnaya pipe consists of two adjacent bodies (East and West) that separate at a depth of 250-270 m. Its complex structure reflects several magmatic events. The kimberlite quarried at Udachnaya is often referred to as hypabyssal, which refers to an igneous rock that cooled at shallow depth. Alteration of rocks in the western pipe can be considered as typical of kimberlite, whereas the rocks of the eastern body are unique in having less alteration, and in some parts being completely serpentine-free.

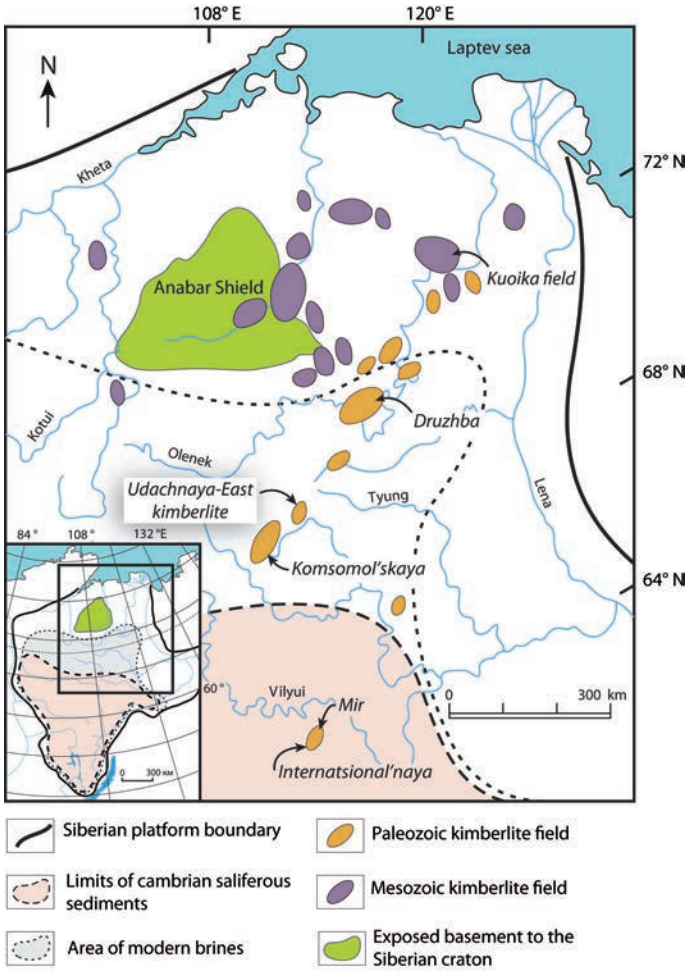


FIG. 1. – Regional map [modified from Sharygin *et al.*, 2011] showing the location of the Udachnaya pipe and some other kimberlite fields relative to the extent of modern brines and saliferous sediments [see Sharygin *et al.*, 2011 and reference therein].

Udachnaya-East pipe hosts several types of hypabyssal kimberlite with different petrographic features ranging from nearly aphanitic texture to breccia (xenoliths exceeding 15 vol% [Mitchell, 1986]). Although Udachanaya is located within the area where brines currently circulate, it is worth noting that none of the Udachnaya-East pipe is emplaced through the Cambrian evaporite cover [see Kamenesky et *al.*, 2014 and references therein].

SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS

Sample location and preparation

Three different kimberlite types have been sampled during 5 distinct field seasons (summer 2004, 2005, 2011, 2012 and 2013) within the Udachnaya-East pipe: salty kimberlite (n=8), non-salty kimberlite (n=5) and kimberlitic breccia (n=3). The salty kimberlite samples were collected between 400 and 500 m down the open pit, from a of approximately 50 m wide body. The non-salty type occurs below and above the salty kimberlite body. Carbonate- sulfate- and salt-rich rocks are highly sensitive to recent chemical and mechanical alteration. To minimize such effects on our samples, in the 2011 and 2012 field seasons, we used a mechanical rock breaker to crush boulders and sampled from the heart of these boulders. Finally, the kimberlitic breccia and the non-salty kimberlite were sampled at the same level.

Thin sections were produced from kimberlite samples of each type. Care was taken regarding the water-soluble phases within the samples; sawing, abrasion and polishing was done with kerosene and the sections were kept under vacuum. This procedure was specifically developed for these samples at the lithology laboratory of ENSG (Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy). Following a first study with an optical microscope under transmitted and reflected light, a section from each kimberlite type was studied by scanning electron microscopy (JSM-6510 JEOL and ZEISS SUPRA 55VP), coupled with a Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) analyser (Brucker AXS).

Whole-rock major element compositions

Fractions of kimberlite samples free of xenoliths were powdered and geochemically analysed by the SARM laboratory (Service d'Analyses des Roches et des Minéraux, Vandœuvre Les Nancy, France). Major element analyses were carried out using an inductively coupled-plasma optical emission spectrometer (ICP OES Icap 6500, from Thermo Scientific). In addition, the powders were also analysed for elemental sulfur and carbon using an induction furnace and absorption bulb (LECO SC144 DRPC).

Raman spectroscopy

The confocal Raman images were collected using a Confocal Raman Microscope alpha 300R at WITec GmbH (Ulm, Germany). The system was equipped with a frequency doubled Nd: YAG laser emitting at 532 nm which was fibre-coupled to the instrument. A 100x (NA 0.9 air) objective was used for excitation and detection, and the Rayleigh light was rejected using an edge filter. In all measurements, the laser with a power of approximately 10 mW was employed. The spot size can be approximated by the FWHM of the airy disc as 0.51x532/0.9=301 nm. A 50 µm core diameter multimode fibre served as the pinhole for confocality and as the entrance slit to the spectrometer (UHTS300) equipped with a back-illuminated CCD camera (peak quantum efficiencies of 90%). A 600 g/mm grating was used to disperse the light. The samples were scanned in X-Y using a highly precise piezoelectric scanner, while a stepper motor performed the movement in the Z-direction (single step 10 nm).

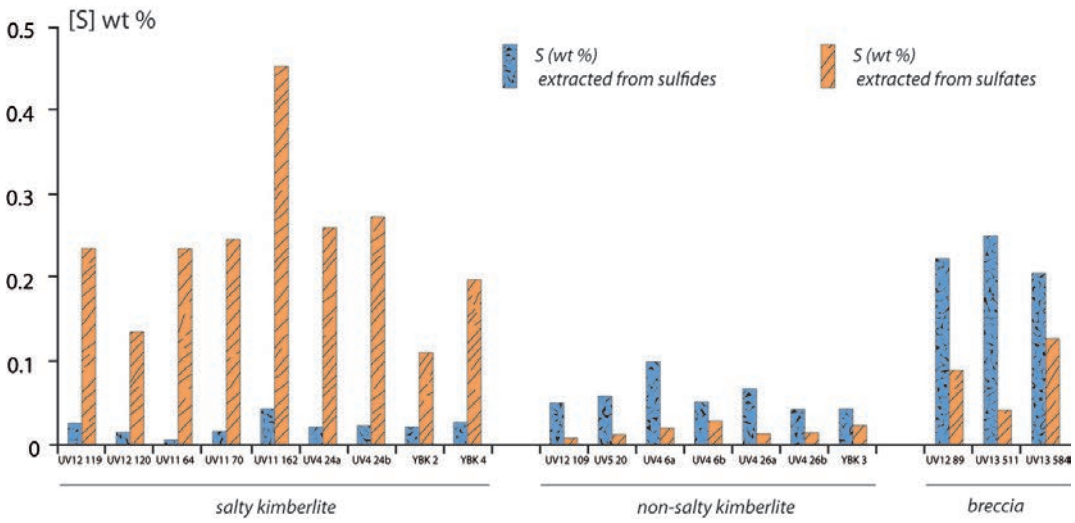


FIG. 2. – Sulfur contents in sulfides and sulfates of the salty, non-salty, and the breccia kimberlites, determined by the weight of Ag_2S extracted from rock powders using our sequential extraction method. Sulfur concentrations are expressed in weight per cent (wt%). Hatched orange: S extracted from sulfates; Speckled blue: S extracted from sulfides.

Sequential sulfur extraction procedure for sulfides and sulfates in kimberlites

To quantify the proportion of sulfates versus sulfides in our bulk samples and allow the S-isotopic composition measurement of each S-species, we developed a new protocol for extracting sulfur out of the same rock powder, first from its sulfides then from its sulfates. The protocol was validated using laboratory references; the extraction yields are 78-95% for pyrite, 89-95% for pyrrhotite, and 95% for gypsum when extracting sequentially sulfides then sulfates. When extracting sulfates only, we obtain yields of 96-99% for celestine, 88-100% for sodium sulfate and 83-95% for barium sulfate.

This sequential extraction protocol was performed on salty kimberlites (8 samples, one being duplicated), non-salty kimberlites (5 samples, 2 duplicated), kimberlite breccia (3 samples). Fragments of kimberlite were chosen to avoid crustal xenoliths, then broken in a steel mortar and ground into powder in an agate mortar. Our distillation apparatus comprised a heated digestion vessel, in which the sample powder reacts sequentially with two different sets of reagents, first to liberate hydrogen sulfide (H_2S) from sulfides and then from sulfates. In the digestion vessel containing the sample powder, we first added 5 ml hydrochloric acid (HCl 10N) and 10 ml acidified $CrCl_2$ solution (CRS solution, Canfield *et al.* [1986]) to extract sulfur from the chromium-reducible sulfides (CRS). While continuously flushed with nitrogen gas, the vessels were heated to 200ºC for 3 hours or until completion of the reaction. The CRS solution reacts with all sulfide species present in the vessel while sulfates are not reduced during this first digestion. The liberated H_2S was flushed with nitrogen gas through a water trap containing deionized water (to trap acids) and was eventually precipitated as silver sulfide (Ag_2S) into a final trap containing 7 ml silver nitrate (0.1N). When the sulfide digestion was completed, we replaced the $AgNO_3$ trap with a zinc acetate trap for the sulfate digestion. Between the two extractions nitrogen was kept flushing and the heating was kept on. For the digestion of sulfates, we adapted the procedures of Thode *et al.* [1961] and Alford *et al.* [2011]. To the digestion vessel, we added 20 mL of a pre-boiled solution made of 60% hydriodic acid, 10% hydrochloric acid and 25% hypophosphorous acid, coined STRIP (STrongly Reducing hydrIodic hypoPhosphorous acid) by Arnold *et al.* [2014]. The vessel was heated to 200ºC for 3 hours or until completion of the reaction. The liberated H_2S was flushed through the water trap and S was trapped in Zn acetate as ZnS. The ZnS precipitate was converted to Ag_2S by adding $AgNO_3$ (0.1N) solution to the trap. The Ag_2S was then washed with ammonia, deionized water, dried and weighed. For each sequential extraction, we introduced enough sample powder into the vessel so that we could extract about 30 mg Ag_2S in total. The concentration of sulfur present in each sample as sulfates and/or sulfides was calculated from the mass of whole rock powder introduced in the digestion vessel and from the mass of Ag_2S extracted.

RESULTS

Petrography

The salty, non-salty and kimberlite breccia, all have a porphyritic texture and carry mantle and crustal xenoliths. The crustal xenoliths are mostly limestone and dolomite. The most abundant mineral in the groundmass is olivine as macrocrysts, which occur either as large rounded to sub-rounded crystals up to 10 mm across (25% to 60% modal composition) or as smaller crystals with a distinctive euhedral habit and displaying compositional zoning with lower forsteritic content in the rims; they are respectively designated in Kamenetsky *et al.* [2008] as Olivine I and Olivine II. Typically scattered at random in the groundmass, olivine occurs also as aggregates mixing the two types of olivine. In both salty and non-salty samples, aggregates of carbonates occur in the groundmass, sometimes with well-defined edges, and occasionally including a few olivine crystals. Small crystals of phlogopite (the largest are < 200 µm) are also disseminated within the groundmass of all three types with a modal abundance of ~1%.

The groundmass of the salty kimberlite consists of olivine, phlogopite, sodalite, monticellite and oxides (perovskite, chromite and Al-spinel group minerals, Ti-magnetite and magnetite, ilmenite/picroilmenite, rutile). Serpentine is absent, which is consistent with the low water content previously reported in the literature (H_2O=0.35 wt% on average from 11 samples, Kamenetsky *et al.* [2012]). Carbonates are an important constituent and occur as calcite, Na-bearing (shortite) and K-bearing alkali carbonates, along with chlorides (halite, sylvite) and few phosphates (apatite).

The groundmass of the non-salty kimberlite differs from dry salty kimberlite as traces of serpentine are present and water-soluble minerals such as alkaline carbonates, chlorides, and alkaline sulfates are absent**.**

The kimberlite breccia differs from the salty and non-salty kimberlite in that serpentinization of olivine is conspicuous both in the groundmass and along the rims and fractures of larger crystals. It also hosts more alteration minerals (oxides and sulfides) than the non-salty kimberlite and lacks the water-soluble minerals.

Sulfide sulfur in the kimberlite groundmass

In both salty and non-salty kimberlites, sulfides are scarce and small (ranging from less than 1µm to 40 µm in diameter). They are disseminated among the groundmass carbonates, the larger ones are oddly shaped with holes and irregularities, while the smaller ones are located at joints between different minerals or along fractures within minerals. In the groundmass of our salty and non-salty kimberlite samples, the only sulfide species we identified is djerfisherite.

In the kimberlite breccia, sulfides are abundant, large (up to 300 µm), and composed of mixed phases of pyrrhotite, pyrite and chalcopyrite

Sulfate sulfur in the kimberlite groundmass

The groundmass of the salty kimberlite is filled with both Ca-Na-K sulfates and carbonates as shown by SEM imaging (fig. 3). Aphtitalite ($(K,Na)_3Na(SO_4)_2$) identified by Raman spectroscopy, occurs in the salty kimberlite groundmass in close association with the carbonate species shortite ($Na_2CO_2(CO_3)_3$). Raman imaging of shortite shows a strong band at 990-1000 cm^{-1} (fig. 4) that is assigned to the presence of SO_4 group in carbonates. Despite the detailed Raman imaging (~300 nm steps) it is not possible to resolve

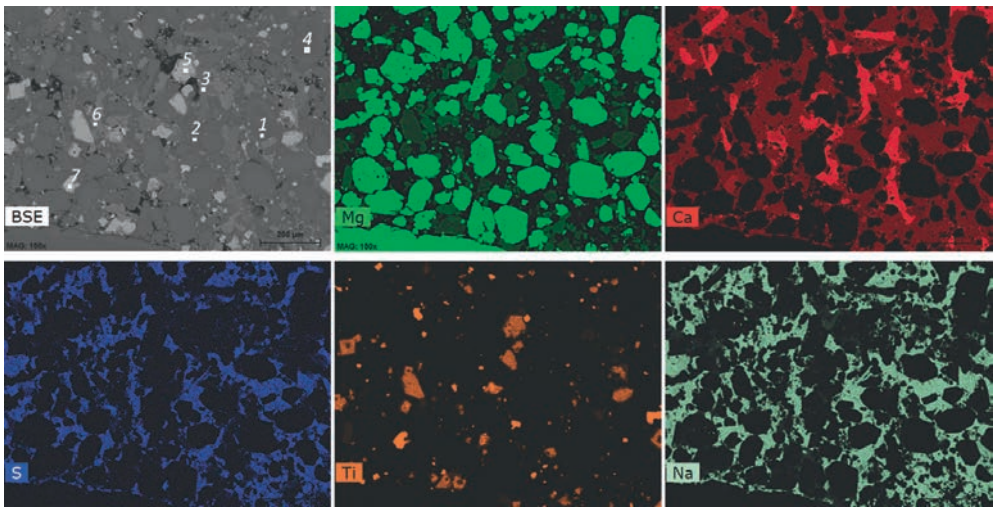


FIG. 3. – Backscattered and scanning electron microscope elemental mapping of a salty kimberlite section (sample UV24-04). Qualitative chemical analysis (secondary electron spectroscopy) has been performed in seven area: 1, 2: Ca-, Na-, K-sulfates; 3: Ca carbonate; 4: Mg-olivine; 5: spinel; 6: monticellite ($CaMgSiO_4$); 7: perovskite ($CaTiO_3$).

if the presence of this band is attributed to SO_4 incorporated in the carbonates or if it is due to very fine exsolution lamellae of aphtitalite from the original homogeneous solid solutions. *In the groundmass of the non-salty kimberlite*, we hardly identified any sulfate except a rare case of the non-water soluble Ba-Sr sulfate (width 5 µm; in sample UV12-109). *In the kimberlite breccia*, an important amount of gypsum, a typical hydrothermal mineral, was found in sample UV12-89.

Geochemistry

Major element analyses have been performed on 9 samples (4 salty, 4 non salty and 1 breccia) and are presented in table I along with the compositional ranges of South African and Canadian kimberlites. Taken as a whole, Udachnaya-East kimberlite displays the classical geochemical composition for group I hypabyssal kimberlites worldwide, with (i) a marked enrichment in magnesium and iron (29±4 wt% MgO and 8±1 wt% Fe_2O_3 in average), (ii) a high volatile content (LOI ranges from 12 to 24 wt%, CO_2 being the major volatile species) and (iii) a modest bulk silica content (26±2 wt% SiO_2). Phosphorus however is depleted in all our samples (0.44±0.14 wt% P_2O_5, on average) compared to South-African group-I kimberlite (2.04±1.2 wt% P_2O_5, on average, Becker and Le Roex [2006]).

Yet, several significant distinctions exist between the three types of kimberlites. First, the salty type is strikingly enriched in sodium (Na_2O=5.9±0.9 wt%) and potassium (K_2O=2.3±1 wt%) compared to the non-salty and breccia types (Na_2O=0.12±0.03 wt% and K_2O=1±0.4 wt%), Canadian kimberlites [Price *et al.*, 2000] and South-African kimberlites [Becker and Le Roex 2006] (table I). Secondly, the salty type is strongly enriched in sulfur (S=0.35±0.15 wt% on average, in agreement with previous results from Kamenetsky et *al.* [2012]). The carbon dioxide content (reflecting the presence of carbonate) is lower in this type (CO_2=8.2±1.2 wt% in average) than in the non-salty type (CO_2=12±1.3 wt% in average).

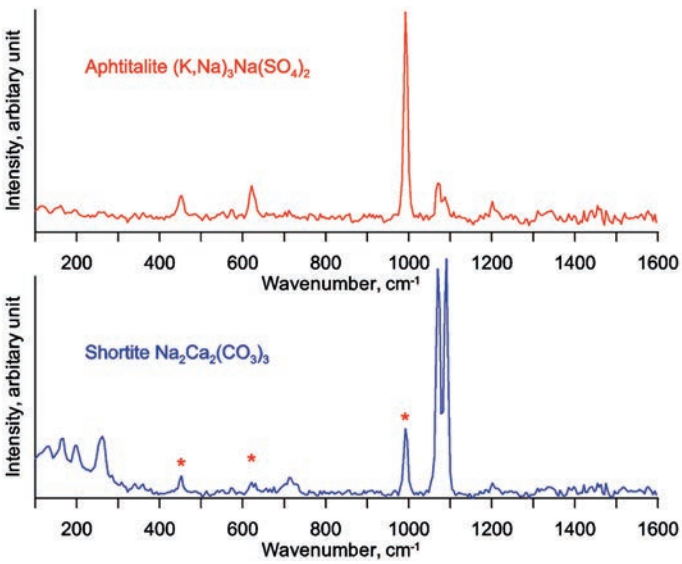


FIG. 4. – Raman spectra (~300 nm steps) of shortite and aphtitalite from a carbonate rich nodule sampled in the salty kimberlite. The shortite spectrum shows a strong band at 990-1000 cm^{-1} that is assigned to the presence of SO_4 group in carbonates

Sulfur contents and speciation

The total sulfur content ([S]total) has been measured using two independent techniques that gave consistent values on duplicated samples (spectrometry table I, and wet chemistry table II). In this section, only the S-concentration quantified using the wet chemistry are used. The bulk sulfur content of the salty kimberlite ranges from 1320 to 4956 ppm ($[S]_{average}$ = 2601±1044 ppm, 9 analyses on 8 samples), and mostly occurs as sulfate (91±4% of $[S]_{total}$, on average, fig. 2). The non-salty kimberlite is significantly poorer in sulfur with bulk concentrations ranging from 572 to 1197 ppm ($[S]_{average}$ = 761±213 ppm, n=7). In addition, 77% of $[S]_{total}$ on average,

TABLE I. – Whole-rock compositions of the three kimberlite types from Udachnaya-East. Geochemical composition ranges of group I kimberlites from South Africa and Canada are shown for comparison: major elements and CO_2 contents (minimum and maximum) are from Becker and Le Roex [2006] (n=12) and Price *et al.* [2000] (4 samples of aphanitic kimberlites from Jericho pipe, Canada).

	Salty kimberlite				Non-salty kimberlite				Breccia	**Composition range from literature**			
										South Africa		Canada	
Samples	**UV12-119**	**UV12-120**	**UV11-70**	**UV04-24**	**UV12-109**	**UV05-20**	**UV04-6**	**UV04-26**	**UV12-89**	min	max	min	max
SiO_2	30.90	26.05	25.75	26.30	24.75	24.87	25.18	28.66	24.29	22.47	32.10	20.77	34.04
TiO_2	1.23	1.05	1.24	1.56	1.16	1.21	1.07	1.08	1.44	1.75	4.53	0.49	1.19
Al_2O_3	4.36	1.60	1.55	2.08	1.75	1.53	1.21	1.23	2.23	2.24	4.43	1.14	2.25
Fe_2O_3	7.12	8.02	8.13	10.25	8.06	8.73	7.70	8.46	6.92	8.54	16.67	6.04	8.54
MnO	0.11	0.13	0.13	0.19	0.14	0.15	0.12	0.13	0.10	0.16	0.23	0.13	0.20
MgO	22.34	29.37	28.82	31.24	27.91	31.24	29.92	34.22	24.95	18.63	33.25	16.65	35.28
CaO	10.84	11.72	9.94	11.03	17.53	15.80	16.06	11.50	17.60	6.96	14.31	7.12	25.45
Na_2O	6.18	5.61	7.02	4.84	0.18	0.16	0.11	0.10	0.14	0.03	0.41	0.10	0.24
K_2O	3.72	1.96	2.14	1.23	1.55	0.62	0.89	0.85	1.20	0.20	1.63	0.17	0.46
P_2O_5	0.47	0.41	0.39	0.73	0.45	0.59	0.34	0.35	0.27	0.33	4.18	0.56	0.96
LOI	14.38	18.20	20.22	11.60	16.35	13.62	17.08	14.49	24.02	8.02	16.71	10.35	25.45
Total	101.63	104.10	105.34	101.05	99.83	98.51	99.67	101.07	103.15	-	-	-	-
S	0.57	0.25	0.30	0.29	0.06	0.04	0.08	0.06	0.36	0.02	0.31	-	-
CO_2	6.50	9.40	8.20	8.60	13.30	11.70	12.60	10.30	17.70	1.60	10.49	4.84	18.82

Major Elements, lost on ignition (LOI), S and CO_2 concentrations are expressed in weight per cent. Minimum and maximum values are underlined.

occurs as sulfides. The bulk sulfur content of the breccia ranges from 2911 to 3321 ppm (3117 ppm on average, n=3), and 73±12% of sulfur occurs as sulfides.

Table II. – Total sulfur content ($[S]_{total}$, in ppm) and speciation ([sulfide] vs [sulfate], in percentage of the total sulfur and in absolute concentration (in ppm) in the three kimberlite types (salty, non-salty, breccia). Duplicated analyses of the same sample are referred to as -a and -b.

Kimberlite type	**Samples**	**$[S]_{total}$**	**sulfide**		**sulfate**	
		ppm	% $[S]_{total}$	ppm	% $[S]_{total}$	ppm
Salty kimberlite	UV 12-119	2606	10	258	90	2348
	UV 12-120	1502	10	148	90	1354
	UV 11-64	2409	3	63	97	2346
	UV 11-70	2621	6	162	94	2459
	UV 11-162	4956	9	433	91	4523
	UV 04-24-a	2807	8	212	92	2595
	UV 04-24-b	2953	8	230	92	2724
	YBK-2	1320	16	214	84	1106
	YBK-4	2243	12	271	88	1973
Non-Salty kimberlite	UV 12-109	582	86	501	14	81
	UV 05-20	706	83	584	17	122
	UV 04-6-a	1197	83	996	17	201
	UV 04-6-b	800	64	512	36	288
	UV 04-26-a	803	83	670	17	133
	UV 04-26-b	572	75	427	25	145
	YBK-3	665	65	432	35	233
Breccia	UV 12-89	3118	71	2226	29	892
	UV 13-511	2911	86	2496	14	415
	UV 13-584	3321	62	2051	38	1270

DISCUSSION

The wet chemistry performed on salty, non-salty and breccia kimberlite of Udachnaya-East shows that the salty kimberlite is not only exceptionally alkali-rich, but also sulfate-rich. The origin of this sulfate enrichment could be magmatic and/or results from contamination by Cambrian evaporites. The study of sulfur speciation, geochemistry and mineralogy regarding the three kimberlite types feeds thus this debate.

Udachnaya-East pipe hosts 3 distinct kimberlite types

Our new results on sulfur content and speciation allow unambiguous distinction between the three geochemical types of kimberlites sampled at Udachnaya-East. Our data set highlights that the salty kimberlite is not only the most alkali-rich (6 to 10 wt% Na_2O + K_2O) but it is also the most S-rich (0.13 to 0.57 wt% S; fig. 5, table I and II). In contrast, the non-salty type is poorest in both alkalis and S (2 wt% Na_2O+K_2O and 0.04 to 0.12 wt% S). The breccia is enriched in sulfur but very poor in alkali elements, hence following a different trend.

Along with differences in bulk sulfur content, S-speciation between sulfide and sulfate is also a strong distinguishing feature between the three rock types (fig. 2; table II): the proportion of sulfate-S in the salty kimberlite ranges between 84 and 97% whereas in the non-salty kimberlite it ranges between 14 and 36%. The breccia can be distinguished from the two other types by its largest content of sulfide-S (on average 0.23 wt%) compared to the salty and non-salty samples (on average 0.02 wt% and 0.06 wt% respectively).

At Udachnaya-East, sulfur was involved in late hydrothermal mineralization and precipitated in veins that crosscut the kimberlite breccia, which could explain its amount of sulfate-S (fig. 2) [Kopylova *et al.*, 2013; Kamenetsky *et al.*, 2014]. Furthermore, sulfurization reactions usually associated to serpentinization of olivine [Mitchell, 1986] may

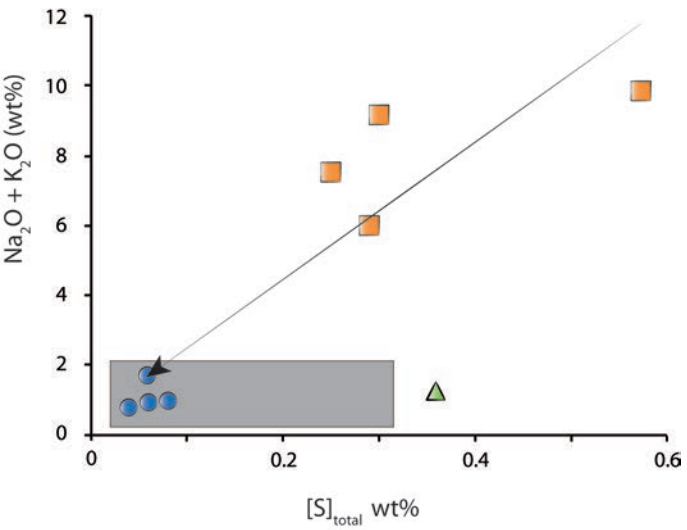


FIG. 5. – Total alkali content (Na_2O+K_2O) versus total sulfur content for the three different types of kimberlites: salty (orange square), non-salty (blue circle) and breccia (green triangle) (table I and II). The shaded area represents the variation of the total alkali and sulfur contents of South-African kimberlites [Le Roex *et al.*, 2003; Becker and Le Roex, 2006]. We observe a positive correlation between total alkali and sulfur content in salty and non-salty kimberlite.

account for addition of sulfur and is thus consistent with the increase of sulfides in the breccia (fig. 2). Likewise, when comparing the sulfide-S content of the salty type (0.02±0.01 wt% S on average) with the one of the non-salty type (0.06±0.02 wt% S on average), the slight but measurable increase within the latter type can be related to the presence of serpentinite minerals [Mitchel, 1986; Giuliani *et al*. 2014]. Thus, for all three types, the amount of sulfides could be related to the extent of serpentinization; the salty sulfate-rich kimberlite being the least altered.

Alkali-rich, soluble species of sulfate are ubiquitous in the groundmass of the salty kimberlite while they are nearly absent in the non-salty type (fig. 2). Because soluble salts and sulfates are expected to behave similarly with water, post-magmatic alteration processes involving water would affect both of them. It is possible that both salts and soluble sulfates crystallized from a brine or were incorporated in the rock during magma ascent by the assimilation of sulfur-rich sediments [Kopylova *et al.*, 2013]. The alternative is that post-magmatic hydrous alteration only affected the non-salty kimberlite, and leached both the magmatic salts and sulfates out from the kimberlite groundmass [Kamenetsky *et al.*, 2014]. This second hypothesis would explain the fact that the few sulfates visible in the non-salty kimberlite are the non-soluble barite and celestine. In that respect and in agreement with our observations, the non-salty kimberlite would be the altered facies of the salty kimberlite after having been leached and slightly serpentinized. The breccia would have undergone more alteration in terms of serpentinization, sulfurization, and secondary sulfate mineralization (addition of gypsum).

Mantle origin of the sulfates in the salty kimberlite

The high carbonate content of hypabyssal kimberlites (up to 50%; Skinner and Clement [1979]) and magmatic textures indicate that carbonate in kimberlite is commonly a magmatic phase [Deines and Gold, 1973; Wilson *et al.*, 2007; Patterson *et al.*, 2009]. In the salty kimberlite, the close association between alkali-carbonates and sulfates, shown by elemental mapping of the groundmass (fig. 3) and Raman spectroscopy (fig. 4), suggests they share a common magmatic origin. Moreover, almost all analyzed alkaline carbonates from Udachnaya-East salty kimberlite contain a significant amount of S determined by microprobe (up to 3 wt% SO_3, Golovin *et al.* [2007]; up to 13 wt% SO_3, Kamenetsky *et al.* [2007]). Because alkali-sulfates are only abundant in the salty kimberlite, which is also the least altered type, we propose that both salts and sulfates may be a significant component of the primary kimberlite magma of Udachnaya-East [Kamenetsky *et al.*, 2007, 2012, 2014]. Indeed, although sulfates are more elusive than sulfides and thus rarely reported so far, this is consistent with the occurrence of sulfate-rich fluids in the mantle evidenced by: i) the recent finding of celestine-bearing veins that pervasively traverse a MARID (Mica-Amphibole-Rutile-Ilmenite-Diopside) mantle xenolith from the Bultfontein Kimberlite (Kimberley, S. Africa; Giuliani *et al.* [2013]); ii) presence of burkeite ($Na_6CO_3(SO_4)_2$) in melt inclusions in olivines from peridotite xenoliths of Udachnaya-East [Korsakov *et al.*, 2009]. The hypothesis that the sulfates have a mantle origin is also supported by S isotopic data measured in 3 samples of salty unaltered kimberlite from Udachnaya-East [Guiliani *et al.* 2014].

CONCLUSION

All three kimberlite types of Udachnaya-East (salty, non-salty and breccia) classify as group I kimberlite, but have distinct characteristics in terms of geochemistry and mineralogy. The breccia hosts the most abundant alteration minerals (serpentine and oxides). The salty kimberlite is especially alkali- and sulfur-rich compared to the non-salty kimberlite, which falls within the common range of kimberlitic compositions. The sulfur in the salty kimberlite is mainly present as alkali-sulfates whereas the main S-species in the non-salty are alkali-sulfides. The close association between alkali-sulfates, carbonates and salts in the groundmass of the salty kimberlite suggests that they all share a common magmatic origin. Thus we propose that sulfates may also be a significant component of the primary kimberlite magma of Udachnaya-East.

Acknowledgments. – Arnaud Marotel for lending us his skills in thin section making, Thomas Rigaudier for his help with the set-up of the chemical extraction procedure. Michel Fialin and Omar Boudouma (service de microanalyse CAMPARIS), Olivier Rouer (Université de Lorraine, Georessources – SCMEM) for their help with identification and analyses of sulfides and sulfates minerals on the electron microprobe. AVG and AVK thanks Russian Science Foundation (RSF 15-17-30012).

SGF guest editor: Marc Jolivet

References

ALFORD S.E., ALT J.C. & SHANKS W.C. (2011). – Sulfur geochemistry and microbial sulfate reduction during low-temperature alteration of uplifted lower oceanic crust: Insights from ODP Hole 735B. – *Chemical Geology*, **286** (3-4), 185-195.

ARNOLD G.L., BRUNNER B., MÜLLER I.A. & RØY H. (2014). – Modern applications for a total sulfur reduction distillation method-what's old is new again. – *Geochemical transactions*, **15** (1), 4.

BECKER M. & LE ROEX A.P. (2006). – Geochemistry of South African on– and off– craton, group I and group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution. – *Journal of Petrology*, **47** (4), 673-703.

CANFIELD D.E., RAISWELL R., WESTRICH J.T., REAVES C.M. & BERNER R.A. (1986). – The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. – *Chemical Geology*, **54**, 149-155.

DEINES P. & GOLD D. (1973). – The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37** (7), 1709-1733.

GIULIANI A., PHILLIPS D., KAMENETSKY V.S., FIORENTINI M.L., FARQUHAR J. & KENDRICK M.A. (2014). – Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: A review. – *Chemical Geology*, **374-375**, 61-83.

GIULIANI A., PHILLIPS D., FIORENTINI M.L., KENDRICK M.A., MAAS R., WING B.A. & KAMENETSKY V.S. (2013). – Mantle oddities: A sulfate fluid preserved in a MARID xenolith from the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). – *Earth and Planetary Science Letters*, **376**, 74-86.

GOLOVIN A.V., SHARYGIN V.V. & POKHILENKO N.P. (2007). – Melt inclusions in olivine phenocrysts in unaltered kimberlites from the Udachnaya-East pipe, Yakutia: Some aspects of kimberlite magma evolution during late crystallization stages. – *Petrology*, **15** (2), 168-183.

GOLOVIN A.V., SHARYGIN V.V., POKHILENKO L.N., MAL' KOVETS V.G., KOLESOV B.A. & SOBOLEV N.V. (2003). – Secondary melt inclusions in olivine from unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Yakutia. – *Doklady Earth Sciences*, **388**, 93-96.

KAMENETSKY M.B., SOBOLEV A.V., KAMENETSKY V.S., MAAS R., DANYUSHEVSKY L.V., THOMAS R. & SOBOLEV N.V. (2004). – Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle. – *Geology*, **32** (10), 845.

KAMENETSKY V.S., KAMENETSKY M.B., SHARYGIN V.V., FAURE K. & GOLOVIN A.V. (2007). – Chloride and carbonate immiscible liquids at the closure of the kimberlite magma evolution (Udachnaya-East kimberlite, Siberia). – *Chemical Geology*, **237**, 384-400.

KAMENETSKY V.S., KAMENETSKY M.B., SOBOLEV A.V., GOLOVIN A.V., DEMOUCHY S., FAURE K. & KUZMIN D.V. (2008). – Olivine in the Udachnaya-East Kimberlite (Yakutia, Russia): Types, compositions and origins. – *Journal of Petrology*, **49** (4), 823-839.

KAMENETSKY V.S., MAAS R., KAMENETSKY M.B., PATON C., PHILLIPS D., GOLOVIN A.V. & GORNOVA M.A. (2009). – Chlorine from the mantle: Magmatic halides in the Udachnaya-East kimberlite, Siberia. – *Earth and Planetary Science Letters*, **285**, 96-104.

KAMENETSKY V.S., KAMENETSKY M.B., GOLOVIN A.V., SHARYGIN V.V. & MAAS R. (2012). – Ultrafresh salty kimberlite of the Udachnaya-East pipe (Yakutia, Russia): A petrological oddity or fortuitous discovery? – *Lithos*, **152**, 173-186.

KAMENETSKY V.S., GOLOVIN A.V., MAAS R., GIULIANI A., KAMENETSKY M.B. & WEISS Y. (2014). – Towards a new model for kimberlite petrogenesis: Evidence from unaltered kimberlites and mantle minerals. – *Earth-Science Reviews*, **139**, 145-167.

KOPYLOVA M.G., KOSTROVITSKY S.I. & EGOROV K.N. (2013). – Salts in southern Yakutian kimberlites and the problem of primary alkali kimberlite melts. – *Earth-Science Reviews*, **119**, 1-16.

KORSAKOV A.V., GOLOVIN A.V., DE GUSSEM K., SHARYGIN I.S. & VANDENABEELE P. (2009). – First finding of burkeite in melt inclusions in olivine from sheared lherzolite xenoliths. – *Spectrochimica Acta – Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **73** (3), 424-427.

LE ROEX A.P., BELL D.R. & DAVIS P. (2003). – Petrogenesis of group I kimberlites from Kimberley, South Africa: evidence from bulk-rock geochemistry. – *Journal of Petrology*, **44**, 12, 2261-2286.

MAAS R., KAMENETSKY M.B., SOBOLEV A.V., KAMENETSKY V.S. & SOBOLEV N.V. (2005). – Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia. – *Geology*, **33**(7), 549-552.

MITCHELL R.H. (1986). – Kimberlites: mineralogy, geochemistry and petrology. – New York, Plenum Press.

MITCHELL R.H. (2008). – Petrology of hypabyssal kimberlites: Relevance to primary magma compositions. – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **174** (1-3), 1-8.

PATTERSON M., FRANCIS D. & MCCANDLESS T. (2009). – Kimberlites: Magmas or mixtures? – *Lithos*, **112**, 191-200.

PELECHATY S.M., GROTZINGER J.P., KASHIRTSEV V.A. & ZHERNOVSKY V.P. (1996). – Chemostratigraphic and sequence stratigraphic constraints on Vendian-Cambrian basin dynamics, Northeast Siberian craton. – *Journal of Geology*, **104**, 543-564.

POLOZOV A.G., SUKHOV S.S., GORNOVA M.A. & GRISHINA S.N. (2008). – Salts from Udachnaya-East kimberlite pipe (Yakutia, Russia): occurrences and mineral composition. – *Proceedings of the 9th International Kimberlite conference*, Extended abstract Nº 9IKC-A-00247. (9), 4-6.

PRICE S.E., RUSSELL J.K. & KOPYLOVA M.G. (2000). – Primitive magma from the Jericho Pipe, NWT, Canada: constraints on primary kimberlite melt chemistry. – *Journal of Petrology*, **41**(6), 789-808.

ROSEN O.M., CONDIE K.C., NATAPOV L.M. & NOZHKIN A.D. (1994). – Paleoproterozoic evolution of the Siberian craton: a preliminary assessment. *In :* K.C. CONDIE, Ed., Archean crustal evolution. – Elsevier, Amsterdam, 411-459.

SHARP Z.D., BARNES J.D., BREARLEY A.J., CHAUSSIDON M., FISCHER T.P. & KAMENETSKY V.S. (2007). – Chlorine isotope homogeneity of the mantle, crust and carbonaceous chondrites. – *Nature*, **446** (7139), 1062-5.

SHARYGIN V.V., GOLOVIN A.V., POKHILENKO N.P. & KAMENETSKY V.S. (2007). – Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlites (Sakha-Yakutia, Russia): paragenesis, composition and origin. – *European Journal of Mineralogy*, **19**, 51-63.

SHARYGIN V.V., KAMENETSKY V.S. & KAMENETSKY M.B. (2008). – Potassium sulfides in kimberlite-hosted chloride-nyerereite and chloride clasts of Udachnaya-East Pipe, Yakutia, Russia. – *The Canadian Mineralogist*, **46** (4), 1079-1095.

SHARYGIN I.S., GOLOVIN A.V. & POKHILENKO N.P. (2011). – Djerfisherite in Kimberlites of the Kuoikskoe field as an indicator of enrichment of Kimberlite melts in chlorine. In: *Doklady Earth Sciences*, **436**, 2, 301-307. – MAIK Nauka/Interperiodica.

SKINNER E.M.W. & CLEMENT C.R. (1979). – Mineralogical classification of southern African kimberlites. *In*: F.R. BOYD and H.O.A. MEYER, Eds, The mantle sample. – *2nd International Kimberlite Conference*. – American Geophysical Union, Washington DC, 129-139.

THODE H.G., MONSTER J. & DUNFORD H.B. (1961). – Sulfur isotope geochemistry. – *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **25** (1950), 150-174.

WILSON L. & HEAD J.W. (2007). – An integrated model of kimberlite ascent and eruption. – *Nature*, **447** (7140), 53-7.

III.3 ARTICLE #2

Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A., Assayag, N., Bouden, N., Ionov, D. (2017). **Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia) the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources.** *Chemical Geology*, *455*, 315–330.
http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.037

Chemical Geology 455 (2017) 315–330

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia): A record of the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources

Yumi Kitayama [a,*], Emilie Thomassot [a], Albert Galy [a], Alexander Golovin [c,d], Andrey Korsakov [c,d], Elisabeth d'Eyrames [a], Nelly Assayag [b], Nordine Bouden [a], Dmitri Ionov [e]

[a] Université de Lorraine, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54 501 Vandœuvre-lès-Nancy, France
[b] Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), 1 Rue Jussieu, 75005 Paris, France
[c] Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Science, Prosp. Ak. Koptyuga 3, 630090 Novosibirsk, Russia
[d] Novosibirsk State University, Pirogova st. 2, Novosibirsk 630090, Russian Federation
[e] Géosciences Montpellier, Université de Montpellier & UMR-CNRS 5243, 34095 Montpellier, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 June 2016
Received in revised form 28 October 2016
Accepted 31 October 2016
Available online 2 November 2016

Keywords:
Kimberlite
Upper mantle
Sulfur isotopes
Sulfide
Sulfate
Siberian craton

ABSTRACT

Kimberlites of the Udachnaya-East pipe (Siberia) include a uniquely dry and serpentine-free rock type with anomalously high contents of chlorine (Cl ≤ 6.1 wt%), alkalies ($Na_2O + K_2O$ ≤ 10 wt%) and sulfur (S ≤ 0.50 wt%), referred to as a "salty" kimberlite. The straightforward interpretation is that the Na-, K-, Cl- and S-rich components originate directly from a carbonate-chloride kimberlitic magma that is anhydrous and alkali-rich. However, because brines and evaporites are present on the Siberian craton, previous studies proposed that the kimberlitic magma was contaminated by the assimilation of salt-rich crustal rocks. To clarify the origin of high Cl, alkalies and S in this unusual kimberlite, here we determine its sulfur speciation and isotopic composition and compare it to that of non-salty kimberlites and kimberlitic breccia from the same pipe, as well as potential contamination sources (hydrothermal sulfides and sulfates, country-rock sediment and brine collected in the area). The average $\delta^{34}S$ of sulfides is −1.4 ± 2.2‰ in the salty kimberlite, 2.1 ± 2.7‰ in the non-salty kimberlites and 14.2 ± 5.8‰ in the breccia. The average $\delta^{34}S$ of sulfates in the salty kimberlites is 11.1 ± 1.8‰ and 27.3 ± 1.6‰ in the breccia. In contrast, the $\delta^{34}S$ of potential contaminants range from 20 to 42‰ for hydrothermal sulfides, from 16 to 34‰ for hydrothermal sulfates, 34‰ for a country-rock sediment (Chukuck suite) and the regional brine aquifer. Our isotope analyses show that (1) in the salty kimberlites, neither sulfates nor sulfides can be simply explained by brine infiltration, hydrothermal alteration or the assimilation of known salt-rich country rocks and instead, we propose that they are late magmatic phases; (2) in the non-salty kimberlite and breccia, brine infiltration lead to sulfate reduction and the formation of secondary sulfides – this explains the removal of salts, alkali-carbonates and sulfates, as well as the minor olivine serpentinization; (3) hydrothermal sulfur was added to the kimberlitic breccia, but not to the massive kimberlites. In situ measurements of sulfides confirm this scenario, clearly showing the addition of two sulfide populations in the breccia (pyrite-pyrrhotites with average $\delta^{34}S$ of 7.9 ± 3.4‰ and chalcopyrites with average $\delta^{34}S$ of 38.0 ± 0.4‰) whereas the salty and non-salty kimberlites preserve a unique population of djerfisherites (Cl- and K-rich sulfides) with $\delta^{34}S$ values within the mantle range. This study provides the first direct evidence of alkaline igneous rocks in which magmatic sulfate is more abundant than sulfide. Although sulfates have been rarely reported in mantle materials, sulfate-rich melts may be more common in the mantle than previously thought and could balance the sulfur isotope budget of Earth's mantle.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Propelled by their high volatile contents, kimberlite magmas travel at high speed through the lithospheric mantle and crust, where they capture fragments of host rocks (xenoliths), before erupting explosively at the surface. Because they bring up diamonds and mantle xenoliths from great depths, kimberlite eruptions provide crucial information on

* Corresponding author at: Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France.
E-mail address: yumi@crpg.cnrs-nancy.fr (Y. Kitayama).

http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.037
0009-2541/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

the composition of the deep lithosphere beneath old continents. However, the nature and composition of the mantle sources of kimberlites are difficult to infer due to the loss of volatiles during eruption, the composite nature and the common hydrous alteration of the volcanic products (e.g. Brooker et al., 2011; Mitchell, 2008; Price et al., 2000; Sparks et al., 2009).

Various models have been proposed to explain the petrological and geochemical characteristics of kimberlites by partial melting, from (i) low-degree partial melting (1 vol.%) of the lithospheric mantle in the garnet stability field (Becker and Le Roex, 2006) to (ii) high-degree (10–20 vol.%) melting of metasomatized mantle, i.e. a lherzolitic/harzburgitic substrate with carbonate-bearing veins (Mitchell, 2004). Commonly accepted models based on petrologic observations and chemical compositions suggest an origin from a carbonate-rich proto-kimberlitic magma that converted the host harzburgitic mantle to dunite by assimilating orthopyroxene, thus liberating CO_2 while becoming progressively enriched in silica and magnesium (Arndt et al., 2010; Patterson et al., 2009; Russell et al., 2012). These models account for the absence of orthopyroxene in kimberlites and the large cargo of olivine fragments entrained during the kimberlite ascent. Clinopyroxene may be assimilated by carbonatitic melts during kimberlite ascent as well (Soltys et al., 2016; Stone and Luth, 2016).

Studies of melt inclusions in olivine from the Udachnaya-East pipe (Siberia, Russia; Fig. 1) suggest that primary kimberlite melts are alkaline-carbonatite, Cl-rich and water-poor (Golovin et al., 2003, 2007; Kamenetsky et al., 2004, 2007, 2012). Kamenetsky et al. (2008) proposed that such alkali-carbonate melts digest the peridotite wall-rocks, leading to carbonate–silicate melt immiscibility and CO_2 saturation of the silicate melt component. The ascent of the alkali-carbonate proto-kimberlite magma is powered by its degassing (release of CO_2) and buoyancy, and is sustained by the continuous consumption of mantle orthopyroxene and the resulting carbonate–silicate liquid unmixing (Kamenetsky and Yaxley, 2015). The silica enrichment of the melt leads to the crystallization of groundmass silicates, which in turn drives the residual melt back to alkali-carbonate compositions (Kamenetsky et al., 2007). At the latest stages of kimberlite evolution, magnetite, djerfisherite $K_6Na(Fe,Ni,Cu)_{24}S_{26}Cl$ and calcite crystallize, further depleting the residual melt in Ca, Fe, Ni, Cu and CO_2 while enriching it in Na, Cl and S, finally giving rise to the crystallization of alkali-carbonates, sulfates, and chlorides (Golovin et al., 2007).

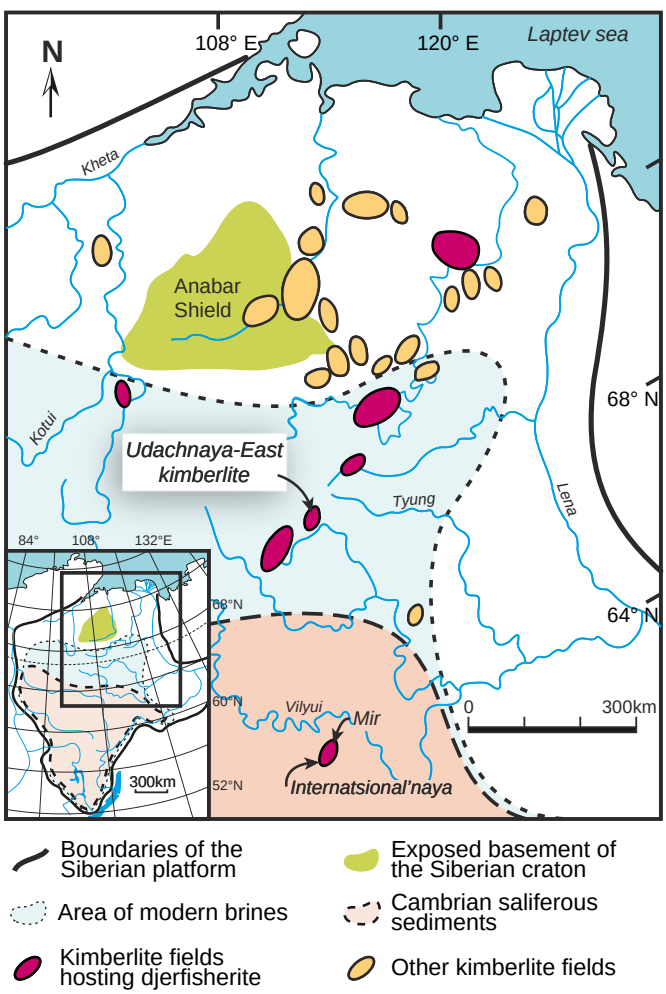


Fig. 1. Regional map showing the location of the Udachnaya pipes and other major kimberlite fields on the Siberian craton relative to the extent of modern brine-bearing and saliferous sediments (after Sharygin et al., 2011).

At the global scale, alkali-chloride-carbonate segregations found in fluid inclusions hosted by fibrous diamonds (Izraeli et al., 2001) and highly saline fluids trapped in fibrous diamond (Weiss et al., 2015) indicate that alkali- and chlorine-rich fluids circulate in the continental lithospheric mantle. One of the most surprising features of anhydrous kimberlites from Udachnaya-East is the presence of unusually high amounts of salts and sulfur. The straightforward interpretation of these Na-, K-, Cl- and S-rich components originating from the mantle source of the kimberlite magma is tempting but should also take into account the interaction of the kimberlitic magma with the crust during its emplacement. Some recent publications claim that unusually high amounts of salts and sulfur in some kimberlites from Udachnaya arise from the assimilation of salt-rich sediments during the ascent of their parental magma through the sedimentary sequence of the Siberian platform, or from the reaction with saline groundwater during or after emplacement (Kopylova et al., 2013, 2016; Kostrovitsky et al., 2013; Polozov et al., 2008).

This debate on the origin of unusually high contents of Na, K, Cl and S may be fundamental for understanding the nature of proto-kimberlitic magmas. Currently, the Oldoinyo Lengaï (Tanzania) is the only example of an active volcano producing significant volumes of CO_2-rich alkaline magma with Na + K >> Ca (Keller and Zaitsev, 2012). In contact with the air, however, its lavas (natrocarbonatite) are immediately affected by chemical alteration, with alkali carbonates replaced by hydrous alkali carbonates first and then by alkali-free carbonates while alkalies and Cl are leached out of the rocks (Dawson et al., 1987; Genge et al., 2001; Keller and Zaitsev, 2006; Zaitsev and Keller, 2006; Zaitsev et al., 2008). Hypabyssal continental alkaline rocks may be better preserved from post-magmatic alteration. In this respect, the unusual salty kimberlite from the Udachnaya-East pipe is of special interest because it is the only worldwide example of kimberlite that is rich in Na, K, Cl and S, especially in the form of sulfates (Kamenetsky et al., 2012).

To assess the source(s) of sulfur in the Udachnaya-East kimberlite, we examine the sulfur phases (sulfides vs sulfates) present in the rocks and measured their isotopic compositions. Sulfur isotopes reflect differences in temperature, pH, redox state and thus may provide means to detect if hydrothermal alteration and/or crustal contamination affected the initial magmatic signatures of kimberlites. We studied three rock types from the Udachnaya-East pipe: (1) a "salty" (salt-bearing), anhydrous (serpentine-free) alkaline-rich kimberlite, (2) a "non-salty" and almost unserpentinized kimberlite, and (3) a salt-free kimberlitic breccia in which olivine is partly serpentinized. Sulfur was extracted by wet chemistry to establish the sulfur speciation (sulfate vs. sulfide) in each rock as well as the total sulfur concentrations. We compare the isotopic composition of sulfides and sulfates from these kimberlites with those of possible local sulfur sources, such as country-rock sediments (Chukuck suite), regional brine and late hydrothermal sulfides and sulfates that crystallized in veins crosscutting the kimberlitic breccia. By combining in situ and whole-rock measurements of S-isotopic compositions, we identify how different sulfide populations may have contributed to the whole-rock compositions. Our results show that the three kimberlite types studied here record different

stages of a complex evolution during and after their emplacement and we propose a scenario to explain their different characteristics.

2. Geological setting of the Udachnaya-East kimberlite pipe

Among over a thousand kimberlite pipes found on the Siberian craton, the Udachnaya-East kimberlite in the Devonian–Carboniferous Daldyn field (Fig. 1) hosts the largest diamond mine in the Republic of Yakutia (Siberia, Russia). Perovskite U-Pb dating indicates an emplacement age of 367 to 353 Ma, similar to the age of other kimberlite pipes in the Daldyn field (Griffin et al., 1999). Maas et al. (2005) reported an age of 347 ± 25 Ma obtained by dating leachates of the kimberlite groundmass using Rb-Sr isotopes. The kimberlitic magma went through the Archaean–Proterozoic basement of the Siberian craton, which is covered with sedimentary rocks ranging in thickness from 2500 m in the north-east to 3100 m in its south-western part (Kamenetsky et al., 2014 and references therein). The Daldyn terrain in the central craton is believed to be Archean in age (3083 ± 80 Ma, Rosen et al., 1994). The lithosphere beneath has been estimated by deep seismic sounding as between 150 and 200 km thick, thinning westwards (130–140 km; Cherepanova et al., 2013, Cherepanova and Artemieva, 2015, Rosen et al., 1994).

The Udachnaya pipe consists of two adjacent bodies (East and West) that separate at a depth of 250-270 m. Its complex structure reflects multiple magmatic events and most investigators believe that the western pipe is older (Kamenetsky, 2013). Alteration of rocks in the western pipe can be considered as typical of kimberlites, whereas the rocks of the eastern body have less alteration and are completely unaltered in some parts. The size of country rock xenoliths varies from less than a millimeter to several meters. Mantle xenoliths are significantly smaller (<50 cm across, generally ≤ 10 cm). They are mainly lherzolites and harzburgites and less commonly, eclogites and pyroxenites.

The Udachnaya-East pipe hosts several types of kimberlite ranging in texture from nearly aphanitic to coarse breccia (Fig. 2). Samples from depths greater than ~370 m include an unaltered variety of kimberlite with a porphyritic texture. These rocks, first described by Marshintsev et al. (1976) as dark-grey massive kimberlite, contain little serpentine and are characterized by unaltered euhedral-subhedral olivine phenocrysts set in a groundmass dominated by carbonates (Kamenetsky et al., 2014). Samples from depths between ~410 to 500 m include an atypical kimberlite that is not only serpentine-free but also anomalously water-poor (0.2 to 0.6 wt% H_2O; Kamenetsky et al., 2012) compared to the average for close-to-primary Group I kimberlites from South Africa (7 wt% H_2O; Becker and Le Roex, 2006). These characteristics are combined with unusually high contents of sulfur (up to 0.5 wt% S; D'Eyrames et al., 2016), alkali elements ($Na_2O + K_2O > 6$ wt%; D'Eyrames et al., 2016) and chlorine, giving these rocks the name "salty kimberlite" (Kamenetsky et al., 2012). Extensive studies have been conducted to determine whether the serpentine-free Udachnaya-East kimberlite is pristine or contaminated, involving petrology, mineralogy and geochemistry (Kamenetsky et al., 2004, 2012, 2014; Sharygin et al., 2007, 2008) as well as radiogenic (Kamenetsky et al., 2014; Maas et al., 2005) and stable isotope geochemistry (Kamenetsky et al., 2012; Sharp et al., 2007). Together, these studies provide evidence that the unusual mineralogical composition of the "salty kimberlite", with Na-K-carbonates and chlorides in addition to fresh olivine, is unique and may represent the best available example of a "fresh kimberlite" (Kamenetsky et al., 2009, 2012). The salty kimberlites contain carbonate-chloride and chloride nodules (Fig. 3-A) whose origin, as for the salty kimberlite groundmass itself, is a matter of debate. Several studies argue for an uncontaminated mantle origin (Maas et al., 2005; Kamenetsky et al., 2007, 2014) whereas others propose a contribution from the sedimentary cover and hydrothermal contamination (Kopylova et al., 2013). Arguments for the incorporation of hydrothermal products after emplacement include the observation that modern halite precipitated in the open-pit mine from saline

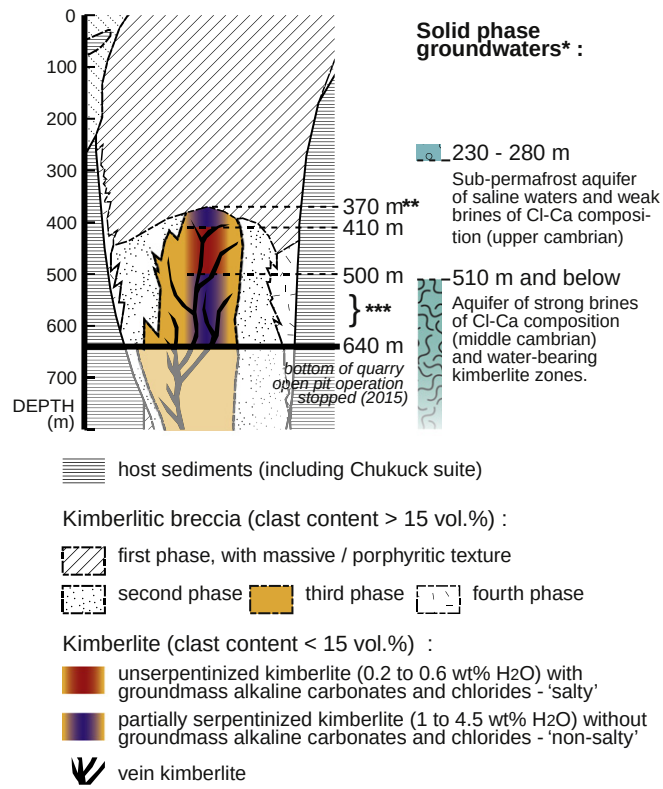


Fig. 2. Cross-section of the Udachnaya-East pipe showing the location of salty and non-salty kimberlites and kimberlite breccia as well as the levels of modern brine horizons in the host sedimentary rocks. Notes: *The levels of solid phase groundwaters are after Fig. 8 in Alexeev et al. (2007) and Drozdov et al. (1989). **Upper boundary after Kharkiv et al. (1998) and Marshintsev et al. (1976); other boundaries were defined during our fieldwork in the quarry in 2003–2015. ***Depths (565 to 585 m) of kimberlite samples studied by Kopylova et al. (2016).

groundwaters (>300 g/l; Kostrovitsky et al., 2013). Nevertheless, although Udachnaya is located within an area of modern brines, no part of the Udachnaya-East pipe is emplaced through the Cambrian evaporite cover (Fig. 1; see Kamenetsky et al., 2014 and references therein).

3. Sample description

The samples were collected during 5 summer field seasons (2004, 2005, 2011, 2012 and 2013). Samples from the Udachnaya-East pipe analyzed in this study include: salty kimberlite (n = 8), non-salty kimberlite (n = 7) and kimberlitic breccia (n = 3). Three samples, including two salty and one non-salty kimberlites were previously analyzed by Kamenetsky (2013).

The salty kimberlite was sampled at depths between 410 and 500 m in the open pit mine (Fig. 2) from a sub-vertical zone about 50 m across. It locally contains cm-size (1 to 30 cm) nodules of chloride and carbonate-chloride composition (Fig. 3–A), it is serpentine-free (Fig. 4–A) and its groundmass is rich in both alkali-carbonates and sulfates (Fig. 5–A). Sulfates occur as small amounts of aphtitalite ($(K,Na)_3Na(SO_4)_2$) as well as SO_4 groups within shortite ($Na_2CO_2(CO_3)_3$ and orthorhombic $(Na,K)_2Ca(CO_3,SO_4)_2$ carbonate, which are either incorporated in the carbonate structure or form very fine exsolution lamellae of aphtitalite (D'Eyrames et al., 2016).

The non-salty kimberlite occurs both at higher levels (370 to 410 m depth) and below the salty kimberlite (from 500 to 640 m; Fig. 2). The non-salty kimberlite samples are mainly from the lower part (below 500 m) except for UV90-01 and UV08-40 that were collected in the upper part (at 400 m). The lower boundary between the salty and non-salty kimberlites (at 500 m depth) coincides with the upper boundary of modern brine-filled horizons (at 510 m depth) in the

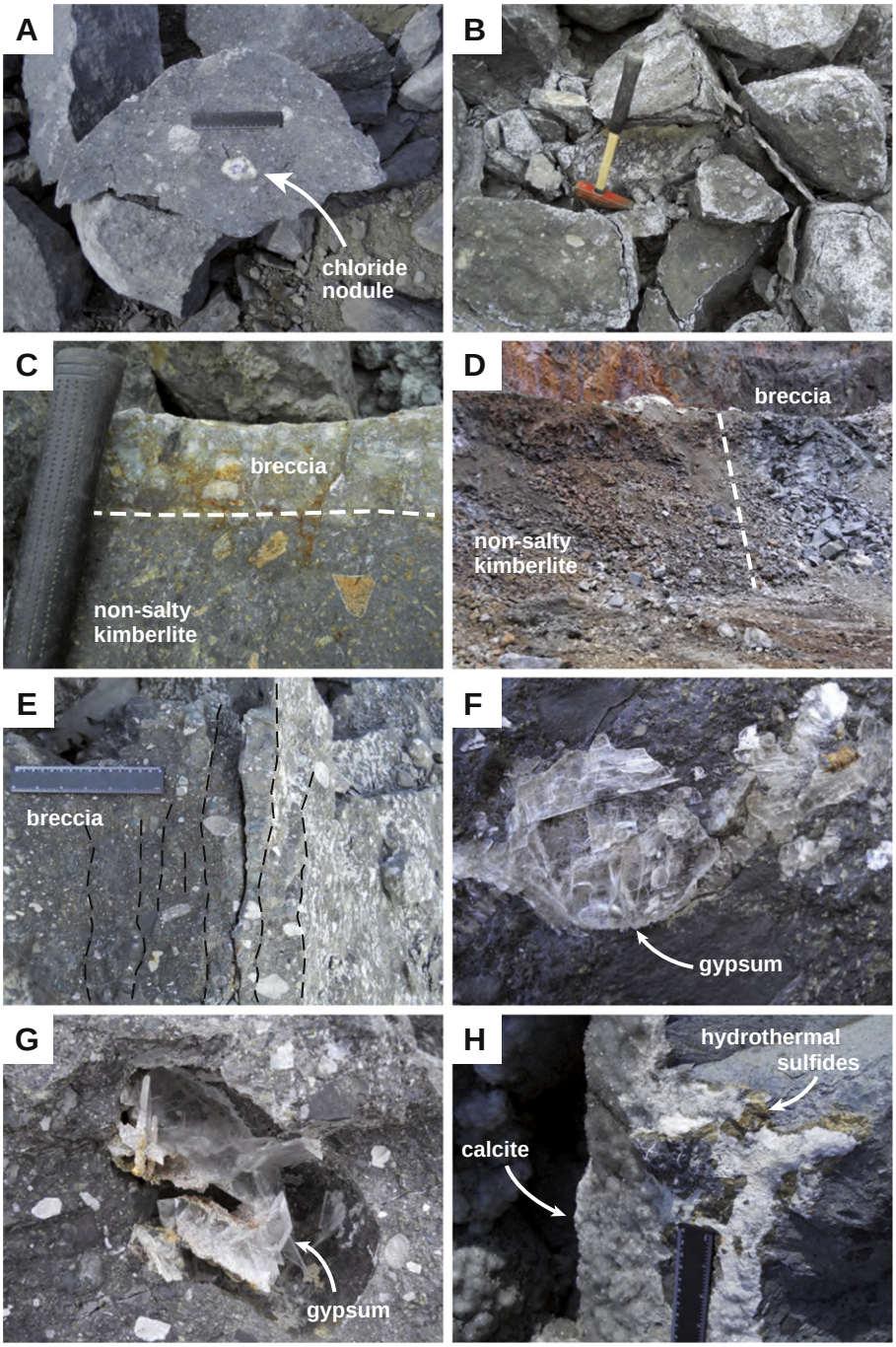


Fig. 3. Field photographs of kimberlites from Udachnaya-East (A–G) and hydrothermal minerals from Udachnaya-West (H). (A) Fresh serpentine-free salty kimberlite from the interior of a broken boulder, showing a porphyritic texture and a chloride nodule. (B) Chemical weathering of salty kimberlite boulders after being exposed to the atmosphere for 1 year. (C) Sharp contact between the kimberlitic breccia and the non-salty kimberlite. The green mineral with rusty weathering in the non-salty kimberlite is unserpentinized or insignificantly serpentinized olivine. (D) Contact between non-salty kimberlite (rusty weathering) and kimberlitic breccia (grey colour) at 620 m depth in the open-pit. (E) Kimberlitic breccia, cut across by parallel fractures (black dashed lines) that are filled with flat crystals of gypsum (white minerals visible on the fracture plane). (F) Flat crystals of gypsum filling the fracture planes within the kimberlitic breccia. (G) Gypsum crystallized in a cavity of the kimberlitic breccia. (H) Hydrothermal vein of sulfide associated with calcite from the Western pipe. Rock hammer and ruler are shown for scale.

sedimentary host rocks (Alexeev et al., 2007; Drozdov et al., 1989; Fig. 2). The non-salty kimberlite displays a rusty alteration (Fig. 3–D) that resembles neither the surface alteration of the breccia (Fig. 3–E) nor that of the salty kimberlite after being exposed to air moisture (Fig. 3–B). In the non-salty kimberlite, olivine can be serpentinized along rims and fractures (Fig. 4–B) and sulfates are nearly absent from the groundmass (Fig. 5–B), except for some rare and very small insoluble sulfates. Secondary gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) can nevertheless be present locally on fracture surfaces or as geodes.

The kimberlitic breccia was sampled at the same levels as the non-salty kimberlite (i.e. below 500 m), where the two rock types are in contact (Figs. 3–C and –D). This non-salty breccia is cut by veins of gypsum (Fig. 3–E), other hydrothermal sulfates and sulfides. Secondary gypsum may also occur as geodes filling leached cavities (Fig. 3–F) or as microcrystals in the groundmass. The breccia contains more crustal xenoliths and oxide minerals (Fig. 4–C) than the salty and non-salty kimberlites.

For comparison, hydrothermal sulfides (chalcopyrite, pyrrhotite and pyrite; $n = 4$) and sulfates (gypsum and celestine; $n = 4$) were

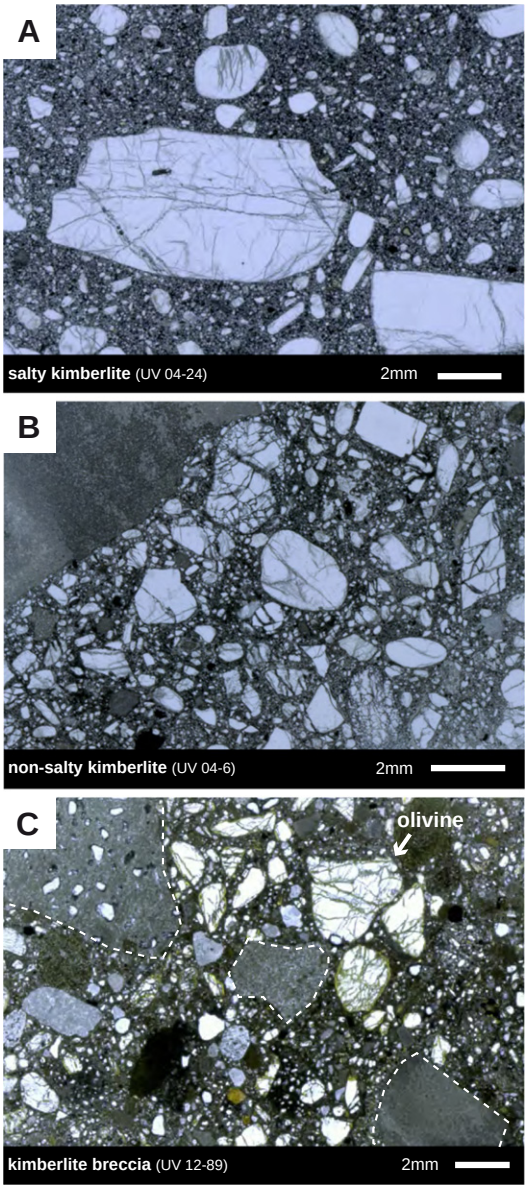


Fig. 4. Photomicrographs of thin sections of kimberlites in plane-polarized light. (A) Salty kimberlite (UV04-24) with unserpentinized olivine crystals. (B) Non-salty kimberlite (UV04-6) showing trace serpentine in fractures of olivine. (C) Kimberlite breccia (UV12-89) with many crustal xenoliths (with dashed contour lines) and partially serpentinized olivine crystals in a serpentinized groundmass. Scale bars (2 mm) are shown at bottom right.

collected from cross-cutting veins in the kimberlite breccia of the East pipe (Figs. 3–F and –G) and the West pipe (Fig. 3–H). A brine containing sulfates was sampled from a depth of 750 m in a drill hole 1 km south of Udachnaya. A sample of salt-bearing Chukuck suite sediment (UV09-305) was taken at a depth of 630 m in a drill hole located between the West and East kimberlite bodies. Salts and sulfates in this sample represent either porous salt of sedimentary origin or hydrothermal salt precipitated from brines that now circulate in rocks near the open pit.

4. Methods

4.1. Sample preparation

Carbonate-, sulfate- and salt-rich rocks are highly sensitive to chemical and mechanical alteration by meteoric waters and air humidity. To minimize such effects on our samples, in the 2011 and 2012 field seasons, we used a mechanical rock breaker to split kimberlite boulders of several tons (field photograph in Supplementary I) and selected our samples from the center of these boulders (Fig. 3–A). Crustal xenoliths were avoided. In laboratory, the samples were further broken in a steel mortar and powdered in an agate mortar. To preserve the water-soluble phases while preparing thin sections, sawing, abrasion and polishing were done using kerosene as the lubricant, and cut sections were kept under vacuum. After a petrographic study of all sections under transmitted and reflected light, selected samples from each kimberlite type were studied by scanning electron microscopy (JSM-6510 JEOL and ZEISS SUPRA 55VP) coupled with an Energy-Dispersive Spectroscopic (EDS) analyzer (Bruker AXS).

4.2. Speciation and isotopic composition of sulfur in whole-rock samples

4.2.1. Sequential sulfur extraction for sulfides and sulfates

To quantify the proportion of sulfates versus sulfides in our bulk samples and allow for the S-isotope analyses of each S-species, we used a two-step protocol previously described in D'Eyrames et al. (2016). This allows for the sequential extraction of all sulfur, first from sulfides (using HCl and a chromium reducing solution, 'CRS'; Canfield et al., 1986), then from sulfates in the same rock powder (by adding a STrongly Reducing hydrIodic hypoPhosphorous acid, 'STRIP', into the digestion vessel; Thode et al., 1961, Alford et al., 2011). To make the chromium reducing solution, we chose a Cr-chloride powder without sulfate (Fisher Scientific) and blanks of sequential extraction verified that no sulfur was extracted from this chemical reagent.

We applied the sequential extraction protocol to salty kimberlites (8 samples, of which 3 were duplicated), non-salty kimberlites (7 samples, 5 duplicated) and kimberlite breccia (3 samples). Three samples previously analyzed by Kamenetsky (2013) were added to our collection for comparison. Hydrothermal and sedimentary sulfides and sulfates were extracted using standard one-step extraction methods (using CRS and STRIP solutions respectively). The concentration of sulfur present in each sample as sulfates and/or sulfides (Table 1) was calculated from the mass of Ag_2S extracted from the initial mass of rock powder loaded to the reaction vessel. For 9 samples (4 salty kimberlite, 4 non-salty kimberlite and 1 breccia) the total sulfur content ($[S]_{total}$) was also measured using combustion infrared detection technique (LECO SC144 DRPC) at the SARM laboratory (Service d'Analyses des Roches et des Minéraux, Vandœuvre Les Nancy, France) and are reported in D'Eyrames et al. (2016). The two techniques returned consistent values on duplicated samples with a median difference of 0.03 wt% sulfur, within the uncertainty of the S-concentration obtained by wet chemistry.

4.2.2. Measurements of sulfur isotopic compositions

Sulfur isotope measurements are reported in the δ notation with respect to V-CDT (Vienna-Canon Diablo Troilite) defined as: $\delta^{34}S$ (in ‰) $= 1000 * [(^{34}S/^{32}S)_{sample} - (^{34}S/^{32}S)_{V\text{-}CDT}] / (^{34}S/^{32}S)_{V\text{-}CDT}$.

Bulk isotope ratio measurements were carried out at the IPGP using a fluorination line to convert the extracted Ag_2S to SF_6 gas. After separation and purification, the SF_6 gas was analyzed using a dual inlet ThermoFinnigan MAT 253 isotope ratio mass spectrometer (see Thomassot et al., 2015 for a detailed description of our protocol). The standard deviation of the $\delta^{34}S$ values was calculated as the quadratic sum of the internal and external errors. The internal standard deviation calculated for each sample is 0.05‰ for $\delta^{34}S$. During our sessions, the standard IAEA-S3 was measured 12 times, giving an external error ($2\sigma_{measurement}$) of 0.38‰ for $\delta^{34}S$.

4.2.3. Uncertainties associated with whole-rock analyses

Our protocol is associated to two mains sources of uncertainties, one related to mass spectrometry and the other related to our extraction protocol. While the first one can be directly quantified using the

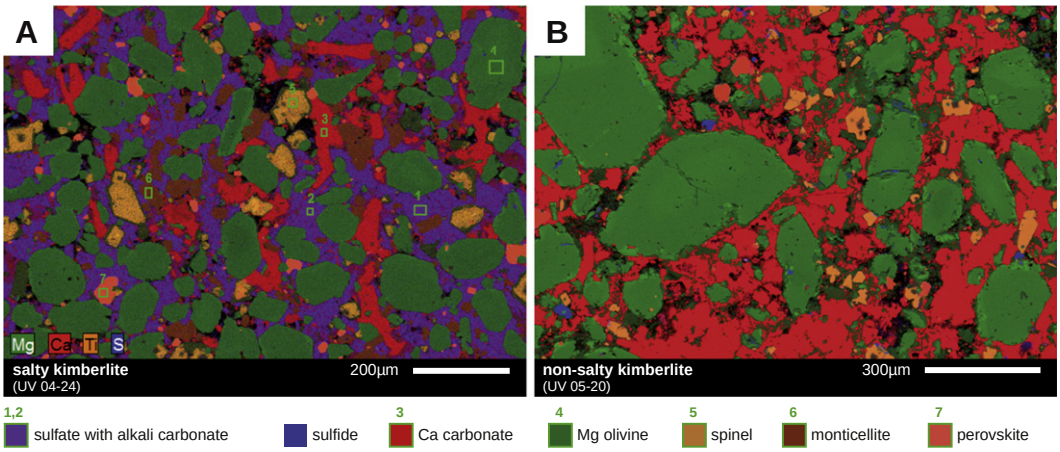


Fig. 5. Scanning electron microscope elemental maps of a salty kimberlite (A; sample UV04-24) and a non-salty kimberlite (B; sample UV05-20). Colour code: Mg in green, Ca in red, Ti in orange and sulfur in blue. Purple is the combination of blue (sulfur) and red (Ca) and corresponds to sulfates associated with alkali-carbonates. Light green rectangles in (A) represent areas where elemental spectrum were obtained for mineral identification.

Table 1
Total sulfur content ($[S]_{total}$, in wt%), speciation ($[S]_{sulfide}$ vs $[S]_{sulfate}$, in percentage of the total sulfur and in wt% absolute concentration) and sulfur isotopic composition of the sulfides and sulfates ($\delta^{34}S$, in ‰ vs V-CDT) in the two kimberlites (salty, non-salty) and the kimberlitic breccia of Udachnaya-East, as well as hydrothermal and sedimentary lithologies from the area.

Host rock	Sample	$[S]_{total}$	$\delta^{34}S_{sulfide}$	$\delta^{34}S_{sulfate}$	$\Delta^{34}S_{sulfide-sulfate}$	$[S]_{sulfide}$		$[S]_{sulfate}$	
		wt%	‰ vs V-CDT	‰ vs V-CDT	‰	% $[S]_{total}$	wt%	% $[S]_{total}$	wt%
Dry, salty kimberlite	UV 12-119	0.26	nd	11.4	nd	9	0.02	91	0.23
	UV 12-120 -a	0.18	−2.4	11.5	−13.9	10	0.02	90	0.16
	-b	0.22	nd	nd	nd	8	0.02	92	0.21
	UV 11-64	0.25	−2.0	10.3	−12.4	4	0.01	96	0.23
	UV 11-70 -a	0.24	nd	nd	nd	7	0.02	93	0.22
	-b	0.26	−2.8	11.2	−14.1	6	0.02	94	0.25
	UV 11-162	0.50	−2.4	9.2	−11.6	9	0.04	91	0.45
	UV 04-24 -a	0.28	−0.4	11.9	−12.4	8	0.02	92	0.26
	-b	0.30	−0.4	12.0	−12.4	8	0.02	92	0.27
	YBK-2	0.13	−0.1	11.2	−11.4	16	0.02	84	0.11
	YBK-2[a]	–	*1.0*	*14.3*	*−13.3*	–	–	–	–
	YBK-4	0.22	−0.9	11.1	−11.9	12	0.03	88	0.20
	YBK-4[b]	–	*2.2*	*14.4*	*−12.2*	–	–	–	–
Non-salty kimberlite	UV 12-109 -a	0.05	nd	nd	–	83	0.04	17	0.01
	-b	0.06	0.2	nd	–	86	0.05	14	0.01
	UV 08-40	0.04	1.5	nd	–	58	0.02	42	0.02
	UV 05-20 -a	0.09	nd	nd	–	38	0.03	62	0.05
	-b	0.07	0.3	nd	–	83	0.06	17	0.01
	UV 04-6 -a	0.12	3.2	nd	–	83	0.10	17	0.02
	-b	0.08	2.9	nd	–	64	0.05	36	0.03
	UV 04-26 -a	0.08	2.8	nd	–	83	0.07	17	0.01
	-b	0.06	2.2	nd	–	75	0.04	25	0.01
	UV 01-90 -a	0.02	nd	nd	–	78	0.01	22	0.004
	-b	0.02	−4.5	nd	–	70	0.02	30	0.01
	YBK-3	0.07	3.9	nd	–	65	0.04	35	0.02
	YBK-3[a]	–	*4.5*	*19.7*	*−15.3*	–	–	–	–
Breccia	UV 13-511	0.29	16.3	25.4	−9.1	86	0.25	14	0.04
	UV 13-584	0.33	15.4	27.8	−12.5	62	0.21	38	0.13
	UV 12-89	0.31	10.9	26.7	−15.8	71	0.22	29	0.09
Hydrothermal sulfides	UV 12-34	44.62	21.8	–	*Py/Po associated with hydrothermal calcite (East pipe)*				
	UV 12-52 -a	31.32	37.3	–	*Cp associated with quartz (West pipe)*				
	-b	51.55	41.6	–					
	UV 12-59	2.66	28.4	–	*Sulfides associated with celestine (West pipe)*				
	UV 12-79	46.00	20.1	–	*Py/Cp associated with hydrothermal calcite (East pipe)*				
Hydrothermal & sedimentary sulfates	UV 14-brine	0.003	–	34.0	*Salty aqueous fluid from 750 m depth (1 km South of Udachnaya)*				
	UV 12-35	15.6	–	34.2	*Gypsum from the kimberlite breccia (East pipe)*				
	UV 12-55	3.83	–	20.1	*Celestine associated with sulfides (West pipe)*				
				19.7					
	UV 12-59	15.3	–	29.7	*Celestine associated with sulfides (West pipe)*				
	UV 12-128B	15.7	–	15.6	*Gypsum (East pipe)*				
	UV 09-305	1.7	–	34.3	*Chukuck suite sediments from 630 m depth (between West and East pipes)*				

Duplicated extractions of the same sample are referred to as -a and -b.
nd: not determined.
[a] Data from the literature (Kamenetsky, 2013; Giuliani et al., 2014). Note the here we kept the sample names of Giuliani et al. (2014) (YBK-2, -3), that correspond to YBK-1, -2 in Kamenetsky (2013).
[b] In Kamenetsky (2013), the $\delta^{34}S_{sulfide}$ of YBK-2 and -3 correspond to total sulfide composition (calculated using the weights of monosulfide and disulfide fractions) while $\delta^{34}S_{sulfide}$ of YBK-4 represents only the monosulfide fraction.

external error obtained measuring international standards, the second one is difficult to evaluate as it is related to the extraction yields of our procedure and the nature of each sample.

In this respect, we surveyed our extraction yields and the reproducibility of our S-isotope measurements over the long-term (during different sessions from March 2015 to September 2016) by applying the procedure to a mix of well-characterized sulfide and sulfate. We tested the effect of low extraction yields (from 68 to 95%) and show that the isotope measurements are not correlated to extraction yields of sulfides (Supplementary II). Measurements of in-house pyrite using our method ($\delta^{34}S_{PyTZ} = -5.2 \pm 0.3‰$, n = 9; with an external error of 0.4‰) are also within uncertainty of the value measured directly on the pyrite by elemental analyzer at the CRPG ($\delta^{34}S_{PyTZ} = -4.9 \pm 0.1‰$, n = 2; with an external error of 0.5‰); the 0.3‰ difference is smaller than symbol size in all our figures (Figs. 6, 9, 10). Sample duplicates of sulfides extracted from the same powder of salty (UV04-24) and non-salty kimberlite samples (UV04-6 & UV04-26, Table 1) and measured on different days are consistent in isotopic compositions ($-0.4 \pm 0.0‰$, $3.0 \pm 0.4‰$ & $2.5 \pm 0.8‰$, respectively; 2σ).

Compared to sulfides, sulfates extracted using our sequential protocol are affected by an incomplete sulfate extraction (yields < 100%) and by a contamination with sulfides remaining in the digestion vessel after incomplete extraction of sulfides. Yields of pure sulfates extracted sequentially after sulfides were 92 to 110% for gypsum (n = 6, average extraction yield = 96 ± 3.1%, SE). Although we always verified that no more Ag_2S was produced with the CRS solution before adding the STRIP solution, yields > 100% may correspond to small amounts of sulfides remaining in the extraction vessel (after sulfide extraction). Given the large difference in the isotopic composition of sulfide and sulfate (Table 1), the incomplete extraction of sulfide is the main factor inducing a bias in the $\delta^{34}S_{sulfate}$ of sulfate-poor samples. Therefore, we considered that the non-salty kimberlite samples ($[S]_{sulfate} \leq 0.03$ wt%) may not return accurate $\delta^{34}S_{sulfate}$ and are not reported in Table 1. For sulfate-rich samples (salty kimberlite and breccia), this effect is not significant. Duplicates of sulfates extracted from the same powder of a salty kimberlite (UV04-24, Table 1) and measured independently are consistent in isotopic compositions ($12.0 \pm 0.2‰$; 2σ).

4.2.4. In situ S-isotope measurements

In-situ isotope ratios were analyzed on the CAMECA IMS-1280 secondary ion microprobe at the CRPG, following the procedure previously described in Kitayama et al. (2012) and Delavault et al. (2016). Instrumental mass fractionation was quantified for each sulfide phase using well characterized reference sulfides (pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, pentlandite and djerfisherite; Table 2) and a correction was applied to each measurement according to the sulfide composition measured by electron probe microanalysis (EPMA: CAMECA SX100 at CAMPARIS of Université Paris VI and at the Georessources – SCMEM of Université de Lorraine; Table 3 and Supplementary III). The external reproducibility on our reference sulfides (i.e. the standard deviation of repeated measurements on the same homogeneous material; $2\sigma_{external}$) is better than 0.20‰ for pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite and pentlandite, and better than 0.76‰ for djerfisherite. Analytical precision on $\delta^{34}S$ values after a few minutes of counting ranged from ±0.02% to 0.20‰ ($2\sigma_{internal}$).

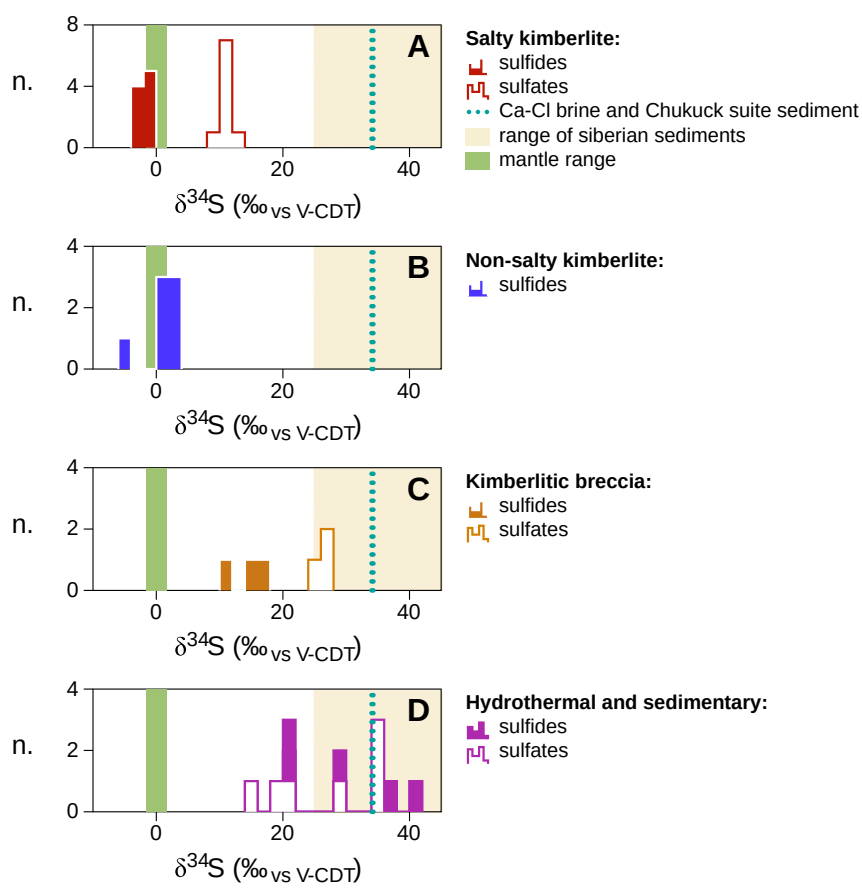


Fig. 6. Histogram of bulk sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}S$) measured in different lithologies from the Udachnaya-East area compared to ranges of the mantle and Siberian sediments. (A) Whole-rock sulfides and sulfates in the salty kimberlites. (B) Whole-rock sulfides in the non-salty kimberlites. (C) Whole-rock sulfides and sulfates in the breccia. (D) Bulk sulfides and sulfates from hydrothermal veins cross-cutting the kimberlites of the West and East pipes. The brine and Chukuck suite sediment measured in this study (blue dotted lines) are within the $\delta^{34}S$ range for sediments on the Siberian craton (yellow area; Kopylova et al., 2013). The green area represents the mantle range, including the depleted mantle ($\delta^{34}S = -1.28 \pm 0.33‰$; Labidi et al., 2013) and peridotitic sulfides enclosed in diamonds from Udachnaya ($\delta^{34}S = 0 \pm 1.65‰$, Rudnick et al., 1993).

Table 2
Isotopic composition of reference sulfides used to calibrate the instrumental mass fractionation of the ion probe.

Reference sulfide	Phase	$\delta^{34}S$ (‰ vs V-CDT)
Maine	*py* (FeS_2)	−19.8
Py TZ	*py* (FeS_2)	−5.2
MIF Po	*po* ($Fe_{0.9}S$)	5.9
Montroc	*cp* ($CuFeS_2$)	2.8
Pn MN	*pn* ($(Fe_{4.3},Ni_{4.7})S_8$)	3.4
Vivisha	*djr* ($K_{5.8}Na_{0.02}(Fe_{16.9},Ni_{0.05},Cu_{7.4})S_{26}Cl$)	−0.7

Maine and MIF Po were previously described in Delavault et al. (2016).
Py TZ, Montroc, Pn MN and Vivisha are described in this study for the first time.

The global uncertainty on $\delta^{34}S$ values is given by $2\sigma_{insitu} = 2 * \sqrt{(\sigma^2_{internal} + \sigma^2_{external})}$ and shown in Table 4 for each measurement.

5. Results

5.1. Bulk sulfur contents, speciation, and isotopic compositions ($\delta^{34}S$)

Table 1 summarizes bulk sulfur contents, speciation, and isotopic compositions ($\delta^{34}S$) of samples from Udachnaya-East as well as hydrothermal and sedimentary lithologies from the area. The bulk sulfur content of salty kimberlites ranges from 0.13 to 0.50 wt% (mean [S] = 0.26 ± 0.18 wt%, 2σ; 11 extractions on 8 samples). Sulfur mostly occurs as sulfate (~91 ± 3% of $[S]_{total}$ is sulfate). Isotopic composition of sulfides in the salty kimberlite (n = 8 on 7 samples) falls within a narrow range of negative values (from −2.8 to −0.1‰; mean $\delta^{34}S_{sulfide} = -1.4 \pm 2.2$‰, 2σ; Fig. 6–A). Sulfates in the salty kimberlite (n = 9 on 8 samples) define a narrow range of S-isotopic compositions enriched in ^{34}S (from 9.2 to 12.0‰; mean $\delta^{34}S_{sulfate} = 11.1 \pm 1.8$‰, 2σ; Fig. 6–A).

The non-salty kimberlite is significantly poorer in sulfur with bulk concentrations ranging from 0.02 to 0.12 wt% (mean [S] = 0.06 ± 0.02 wt%). Sulfides represent the dominant species in this rock type (~71 ± 7% of $[S]_{total}$ is sulfide) and are almost two times more abundant than in the salty rocks. Excluding a single outlier (UV01-90 with $\delta^{34}S_{sulfide} = -4.5$‰), they display positive $\delta^{34}S$ values ranging from 0.2 to 3.9‰ (mean $\delta^{34}S_{sulfide} = 2.1 \pm 2.7$‰, 2σ; Fig. 6–B). Three samples previously analyzed by M. Kamenetsky (2013) and reported in Giuliani et al. (2014), including two from the salty and one from the non-salty kimberlite were duplicated for comparison (Table 1). Overall, our results agree with those of Kamenetsky (2013) in that: a) the isotopic composition of sulfides from the salty kimberlites is close to mantle values while the non-salty sample YBK-2 has distinctly higher $\delta^{34}S_{sulfide}$; b) the sulfate fraction of the kimberlite groundmass is characterized by a S-isotopic composition heavier than that of the sulfide fraction.

The bulk sulfur content of the breccia ranges from 0.29 to 0.33 wt% (mean [S] = 0.31 ± 0.02 wt%; 3 samples) and 73 ± 14% of sulfur occurs as sulfides, making the breccia the most sulfide-rich lithology (Table 1). These sulfides are remarkably enriched in the heavy isotope (with $\delta^{34}S_{sulfide}$ ranging from 10.9 to 16.3‰) while sulfates are even more enriched in ^{34}S (with $\delta^{34}S_{sulfate}$ ranging from 25.4 to 27.8‰; Fig. 6–C).

Hydrothermal sulfides (with $\delta^{34}S$ ranging from 20.1 to 41.6‰), as well as sulfates from hydrothermal veins (gypsum and celestine, with $\delta^{34}S$ ranging from 15.6 to 34.2‰), salt portions of Chukuck suite sediments ($\delta^{34}S$ = 34.3‰) and a salty aqueous brine ($\delta^{34}S$ = 34.1‰) all have very high $\delta^{34}S$ values, definitely higher than those of the salty and non-salty kimberlite samples (Table 1; Fig. 6–D).

Data on ^{33}S and ^{36}S were also acquired and no mass-independent signal larger than −0.06‰ for $\Delta^{33}S$ and ±0.3‰ for $\Delta^{36}S$ (relative to the in-house reference SF_6 gas) were detected in the kimberlite samples. These results are not presented here because further work is necessary to determine whether such small variations are real or within

Table 3
Representative electron microprobe analyses of sulfides from the Udachnaya-East kimberlites.

Kimberlite type	Salty		Non-salty	Breccia		
Sample	UV04-24		UV04-6	UV12-89		
Sulfide phase	djr	pn[a]	djr	cp	po	py
Analysis #	s12-1	s1-1	s6-1	s2-1	s10-1	s10-2
Sulfide compositions in wt%						
Na	0.56	0.02	0.02	0.00	0.00	0.03
Si	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	0.00
S	33.60	33.23	35.84	34.22	35.85	52.38
Cl	1.30	0.00	1.45	0.00	0.00	0.01
K	9.53	0.00	10.12	0.00	0.04	0.00
Fe	43.38	26.48	48.86	31.85	62.78	46.01
Co	0.10	0.95	0.23	0.00	0.07	0.92
Ni	1.12	35.74	1.10	0.00	0.19	1.06
Cu	9.03	0.00	1.52	33.66	0.22	0.00
Pb	0.20	0.00	0.00	0.00	0.27	0.06
Total	98.82	96.42	99.14	99.76	99.51	100.47
Formulae calculated on the basis of the number of S atoms per formula unit (1 for po, 2 for py and cp, 26 for djr)						
Na	0.60	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	26.00	8.00	26.00	2.00	1.00	2.00
Cl	0.91	0.00	0.95	0.00	0.00	0.00
K	6.05	0.00	6.02	0.00	0.00	0.00
Fe	19.27	3.66	20.35	1.07	1.01	1.01
Co	0.04	0.12	0.09	0.00	0.00	0.02
Ni	0.47	4.70	0.44	0.00	0.00	0.02
Cu	3.53	0.00	0.56	0.99	0.00	0.00
Pb	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
total	56.90	16.49	54.43	4.06	2.02	3.05

djr: djerfisherite; *pn*: pentlandite; *po*: pyrrhotite; *py*: pyrite; *cp*: chalcopyrite.
Data selected from: 23 analyses on 14 sulfide grains in the salty kimberlite - including 18 djr, 3 pn, 1 Ni-rich po, 1 Ni-rich djr analyses; 2 analyses on 2 djr grains in the non-salty kimberlite; 19 analyses on 7 sulfide grains in the breccia - including 1 cp, 1 Ni-rich cp, 9 py, 8 po analyses.
[a] Pentlandite from UV04-24 is an inclusion in olivine.

Table 4
In situ S-isotopic compositions of sulfides from the Udachnaya-East kimberlites.

Sample	Analysis[a]	Sulfide phase	$\delta^{34}S$ (‰ vs V-CDT)	±2σ
UV 04-24 (salty)	s01@1	*po*	1.9	0.2
	s01@2	*pn-po*	1.2	0.2
	s02@1	*djr*	−2.2	0.7
	s04@2	*djr*	−4.4	0.7
	s05@1	*djr*	−2.2	0.7
	s05@2	*djr*	−1.9	0.7
	s05@3	*djr*	−1.1	0.7
	s06@1	*djr*	−1.4	0.7
	s06@2	*djr*	−1.5	0.7
	s11@1	*djr*	−2.2	0.7
UV 04-6 (non-salty)	s06@2	*djr*	−0.5	0.9
	s07@1	*djr*	1.5	0.9
	s07@2	*djr*	−1.6	0.9
UV 01-90 (non-salty)	s08@1	*djr*	−8.3	0.9
	s08@2	*djr*	−7.1	0.9
	s07@1	*djr*	−6.3	0.9
	s11@1	*djr*	−8.6	0.9
UV 12-89 (breccia)	s02@1	*pn-cp*	35.4	0.1
	s02@2	*cp*	37.8	0.2
	s02@3	*cp*	38.2	0.2
	s07@2	*py*	9.5	0.2
	s08@1	*py*	8.3	0.2
	s08@2	*po*	5.5	0.2
	s09@1	*py*	10.3	0.2
	s06@1	*py*	8.3	0.2
	s06@2	*py-po*	7.2	0.2
	s12@1	*po*	6.3	0.2

[a] s01@1: sulfide 1, measurement point 1.

the analytical uncertainties related to our sequential extraction procedure.

5.2. Mineralogy and in situ S-isotopic composition of sulfides ($\delta^{34}S$)

Most sulfide grains in the unserpentinized kimberlites are scarce, small (<1 μm to 40 μm), and irregularly shaped. They are disseminated among groundmass carbonates, filling space between other minerals (Fig. 7–C) or within fractures in olivine. The only sulfide identified in the kimberlite groundmass is djerfisherite (Fig. 7–C & –D). Djerfisherites in the salty kimberlite are more Na- and Cu-rich (0.52 ± 0.09 wt% Na and 9.38 ± 1.16 wt% Cu; n = 15, samples UV04-24 and UV12-120) than those in the non-salty kimberlite (0.07 ± 0.02 wt% Na and 4.69 ± 1.32 wt% Cu; n = 13, samples UV04-6, UV12-109 and UV05-20; Table 3 and Supplementary III). In a salty kimberlite sample, a large (~200 μm) sulfide composed of pentlandite and Ni-rich pyrrhotite is included in a rounded olivine (2 mm × 5 mm; sample UV04-24; Table 3, Fig. 7–A & –B).

In the groundmass of one salty kimberlite, djerfisherites have negative $\delta^{34}S$ values ($\delta^{34}S_{djr} = -2.1 \pm 0.7‰$, n = 8; Table 4). The $\delta^{34}S$ of djerfisherites measured in situ is always lower than that of whole-rock sulfides in both salty and non-salty kimberlites (Table 4, Fig. 8–A–B–C). By contrast, the in situ $\delta^{34}S$ of a pentlandite-pyrrhotite inclusion hosted in olivine from the salty kimberlite ($\delta^{34}S_{pn\text{-}po} = 1.5 \pm 0.8‰$, n = 2; Table 4) is higher than that of whole-rock sulfides (−0.4‰; Fig. 8–A). No pyrrhotite-pentlandite grains were present in thin sections of the non-salty kimberlite.

Sulfides in the kimberlite breccia are abundant. Smaller (<100 μm) sulfides are composed of mixed pyrrhotite and pyrite (Fig. 7–E) while a larger grain (~300 μm) is composed of chalcopyrite with minor pyrite and Ni-rich zones (Fig. 7–F; sample UV12-89, Table 3). These two distinct sulfide types plot on either sides of the whole-rock isotopic composition ($\delta^{34}S = 10.9‰$; Fig. 8), the pyrite-pyrrhotite population having in situ $\delta^{34}S_{py} = 9.1 \pm 1.9‰$ (n = 4) for pyrite and $\delta^{34}S_{po} = 5.9 \pm 1.2‰$ (n = 2) for pyrrhotite, and the chalcopyrite grain having in situ $\delta^{34}S_{cp} = 38.0 \pm 0.4‰$ (n = 2; Table 4).

6. Discussion

6.1. The salty kimberlite preserves uncontaminated, magmatic sulfides and sulfates

Sulfides of the salty kimberlite have $\delta^{34}S$ indistinguishable from mantle values (Fig. 6–A) with an overall signature (mean whole-rock

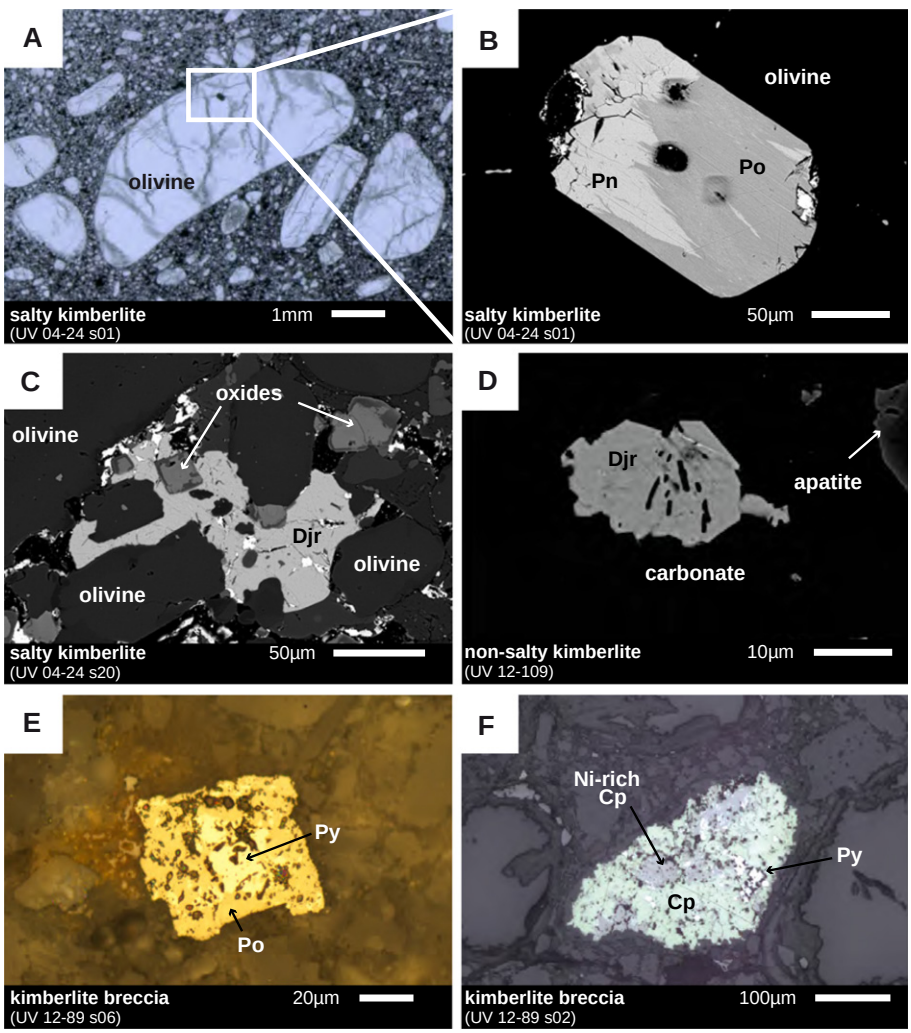


Fig. 7. Photomicrographs of sulfides in a salty kimberlite, a non-salty kimberlite and a kimberlitic breccia of Udachnaya-East. (A) Optical microscope image of an olivine xenocryst hosting a pyrrhotite-pentlandite inclusion in a salty kimberlite (UV04-24), under transmitted light. (B, C, D) Backscattered electron images of: (B) the same pyrrhotite-pentlandite inclusion; (C) djerfisherite in the groundmass of the same sample of salty kimberlite; (D) djerfisherite in the groundmass of a non-salty kimberlite (UV12-109). (E, F) Optical microscope images under reflected light showing: (E) pyrite-pyrrhotite in the groundmass of a kimberlite breccia (UV12-89); (F) a polysulfide aggregate from the same sample showing intergrowths of pyrite, chalcopyrite and Ni-rich chalcopyrite. Abbreviations: po, pyrrhotite; pn, pentlandite; djr, djerfisherite; py, pyrite; cp, chalcopyrite.

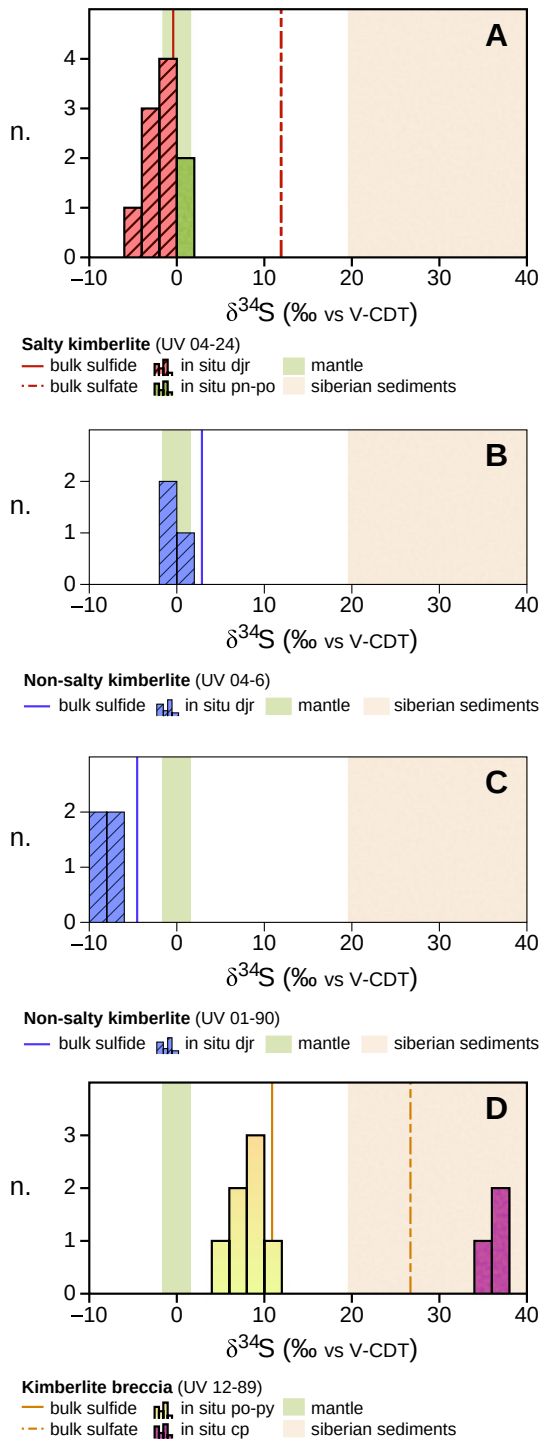


Fig. 8. Histogram of in situ isotope measurements of sulfides from a salty kimberlite (A - UV04-24), two non-salty kimberlite (B - UV04-6; C - UV01-90) and a kimberlite breccia (D - UV12-89), compared with the whole-rock sulfide (plain lines) and sulfate compositions (dashed lines, not available for the non-salty kimberlites) for each sample.

$\delta^{34}S_{sulfide} = -1.4 \pm 2.2$‰ and mean in situ $\delta^{34}S = -1.4 \pm 3.6$‰) that overlaps with that of sulfide inclusions in peridotitic diamonds from Udachanaya ($\delta^{34}S = 0 \pm 1.65$‰; Rudnick et al., 1993) and the most recent isotopic compositions determined for lavas generated by melting of the depleted upper mantle ($\delta^{34}S = -0.89 \pm 0.11$‰ for Pacific-Antarctic MORB, Labidi et al., 2014 and -1.28 ± 0.33‰ for the South Atlantic ridge basalts, Labidi et al., 2013). In Fig. 9–A, the trend defined by sulfides from the salty and non-salty kimberlites rules out the possibility of mixing with hydrothermal or sedimentary sulfides. Thus, the S-isotope data provide robust evidence for a mantle origin of sulfides in the salty kimberlite.

Sulfates in the salty kimberlite are abundant (average $[S]_{sulfate} = 0.24$ wt%) and have very homogeneous S-isotopic compositions ($\delta^{34}S_{sulfate}$ from 9.2 to 12.0‰; Table 1, Figs. 6–A & 9–B). Despite their abundance in the groundmass of the salty kimberlite, however, these sulfates do not plot in the hydrothermal or sedimentary range of isotopic compositions (Fig. 8–B). It is worth noting, however, that the bulk S-isotopic composition of the salty kimberlites (9% sulfide with $\delta^{34}S = -1.4 \pm 1.0$‰ and 91% sulfate with $\delta^{34}S = 11.1 \pm 0.9$‰) is well above the mantle range determined from peridotitic sulfides and MORB glasses. Whether an enrichment in ^{34}S is a feature of kimberlites worldwide or is specific to the salty kimberlite of Udachnaya-East remains an open question. Such compositions enriched in ^{34}S may reflect either: (1) the assimilation, during the kimberlite magma genesis and/or ascent, of a component enriched in ^{34}S such as sediments or metasomatized peridotite; or (2) the fractionation of sulfate in the mantle source. In Fig. 9–B, the bulk sulfate compositions of the salty kimberlite do not plot on any mixing line between hydrothermal sulfate minerals (this study), country rock sediments of the Siberian platform (this study and Vinogradov and Ilupin, 1972 in Kopylova et al., 2013) or any other known sulfate populations. Thus, the magmatic assimilation of sulfur-bearing crustal rocks during ascent is not supported by the composition of known country rocks. Instead, sulfates of the salty kimberlite represent an end-member composition at the regional scale (Fig. 9–B) and we prefer the interpretation that they are derived from the mantle source of the kimberlite magma.

In any case, textural observations indicate that sulfates of the salty kimberlite groundmass crystallized at a late magmatic stage. Sulfates in the salty kimberlite groundmass are associated with water-soluble alkali-carbonates (Fig. 5–A; D'Eyrames et al., 2016) where the (SO_4) groups partially substitute (CO_3) groups (Golovin et al., 2015 and references therein). In this respect, we argue for a close genetic link between the sulfates, alkali-carbonates and chlorides. Whereas magmatic sulfates have rarely been reported for kimberlites, pioneer studies on groundmass djerfisherites ($K_6Na(Fe,Ni,Cu)_{24}S_{26}Cl$) inferred that this sulfide crystallized as a late magmatic phase (Chakhmouradian and Mitchell, 2001; Clarke et al., 1994; Sharygin et al., 2003), when the evolved kimberlitic magma became sufficiently enriched in S, Na, K and Cl. The crystallization of djerfisherite, along with magnetite and calcite, further depletes the residual melt in Fe, Ni, Cu (Golovin et al., 2007) and we propose that sulfate is one of the last phases to crystallize from highly evolved kimberlitic magmas. This hypothesis is in agreement with the fractionation between sulfide and sulfate ($\Delta^{34}S_{sulfide\text{-}sulfate}$; Table 1) in the salty kimberlites that corresponds to isotopic equilibrium temperatures between 460 and 570 °C (Miyoshi et al., 1984; Ohmoto and Rye, 1979; Fig. 10). These temperatures are similar to those proposed by Giuliani et al. (2014) and consistent with equilibration at the latest stages of kimberlite emplacement. According to Labidi et al. (2015), magmatic sulfate may occur in terrestrial lavas only when they contain also ~1 wt.% water. This estimate may not apply directly to non-silicic compositions such as kimberlites, but it is at least consistent with the water content of the salty kimberlite when xenocrystic olivine (about 40%) is deducted from the volume of the rock.

Our data therefore supports the interpretation that sulfates were a constituent of the kimberlite magma of Udachnaya-East (Golovin et al., 2007; Kamenetsky et al., 2004, 2007, 2012, 2014), a conclusion at odds with the interpretations that both salts and soluble sulfates crystallized from brines after the kimberlite emplacement (Kopylova et al., 2013, 2016). Importantly, however, all the kimberlites studied by Kopylova et al. (2016) come from depths of 565 to 585 m, where modern brines are present and well below the depth range of the salty kimberlite. Post-emplacement alteration and contamination by brines and

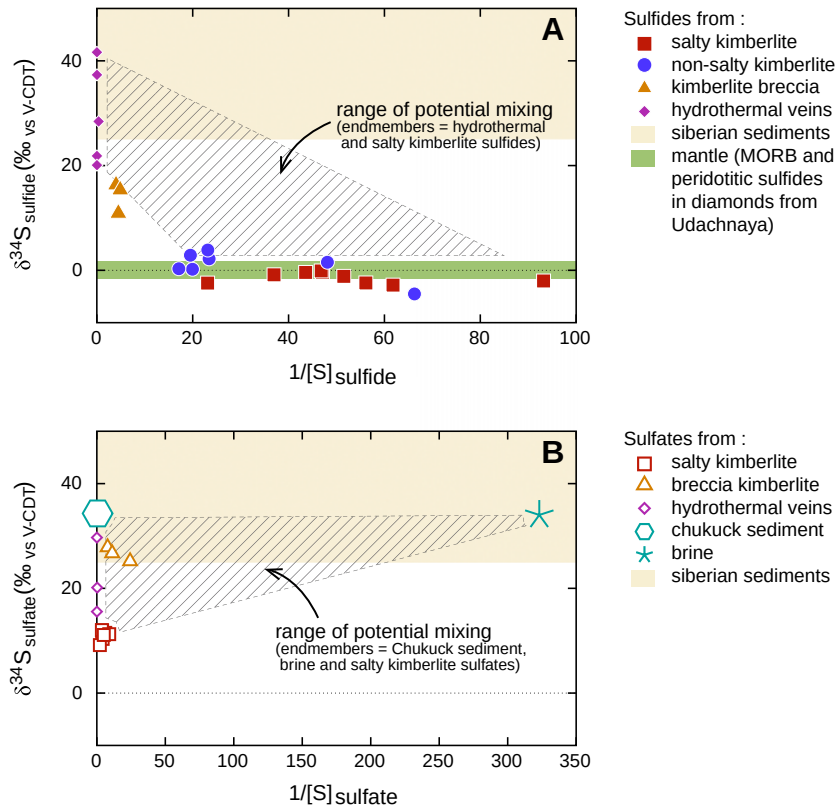


Fig. 9. Bulk sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}S$) from three kimberlite types (salty, non-salty and breccia) and from hydrothermal minerals versus inversed concentration of sulfur in: (A) sulfides ($\delta^{34}S_{sulfide}$ vs. 1 / $[S]_{sulfide}$); (B) sulfates ($\delta^{34}S_{sulfate}$ vs. 1 / $[S]_{sulfate}$). The pale yellow area defines the range of $\delta^{34}S$ values for sediments on the Siberian craton (Kopylova et al., 2013). The green area represents the mantle range in sulfur isotopic composition, including the depleted mantle ($\delta^{34}S = -1.28 \pm 0.33$‰; Labidi et al., 2013) and peridotitic sulfides enclosed in diamonds from Udachnaya ($\delta^{34}S = 0 \pm 1.65$‰, Rudnick et al., 1993). Sulfide concentrations in the mantle are highly heterogeneous so only the range in isotopic compositions are presented in this figure. In these plots, binary mixing of two end-member compositions produces linear correlations between them. (A) Sulfides in the salty (filled squares) and non-salty kimberlites (filled circles) do not fall on mixing lines between hydrothermal (filled diamonds) and mantle sulfides. Sulfides of the kimberlitic breccia (filled triangles) are partially explained by mixing between kimberlite and hydrothermal sulfides. (B) Sulfates of the salty kimberlite represent an end-member composition that cannot be explained by mixing between known sulfur sources. Sulfates from the breccias (open triangles) and hydrothermal veins (open diamonds) are consistent with mixing between the salty kimberlite sulfates (open square) and sedimentary sulfates (Chukuck suite sediment, open hexagon). See online version of the paper for colour symbols.

hydrothermal activity may be valid for those kimberlite samples and we explore this scenario in the next section. In the following discussion, we consider the sulfur-bearing phases of the salty kimberlite and their corresponding isotopic compositions to be representative of the primary kimberlite groundmass at the time of emplacement.

6.2. Reduction of magmatic sulfates during serpentinization in the non-salty kimberlites

Magmatic sulfur signatures can be perturbed during and after the emplacement of kimberlites. Between the salty kimberlite ($\delta^{34}S_{sulfide} = -1.4 \pm 2.2$‰) and the non-salty kimberlite ($\delta^{34}S_{sulfide} = 2.1 \pm 2.7$‰), there is a + 3.3‰ difference in the whole-rock isotopic composition of sulfides (Fig. 6–A and –B). This isotopic shift is associated with two factors: (1) the addition of sulfide to the groundmass of the non-salty kimberlite ($[S]_{sulfide}$ in the non-salty kimberlite is about twice the concentration in the salty one; Table 1) and (2) the almost complete absence of sulfates in the non-salty kimberlite (Fig. 5–B) contrasting with the sulfate abundance in the groundmass of the salty kimberlite (Fig. 5–A). Taken together, these observations suggest that the primary magmatic sulfur inventory has been perturbed in the non-salty kimberlites. Nevertheless, the trend defined by both the salty and non-salty kimberlite sulfides cannot be explained by any mixing of mantle sulfides with hydrothermal or sedimentary sulfides (Fig. 9–A).

Alternatively, hydrous alteration of the salty kimberlite would result in: (1) the dissolution of water-soluble alkali carbonates and associated sulfates and (2) the initiation of serpentinization. Non-salty kimberlites are partially serpentinized and most of them come from depths that coincide with those of a regional brine aquifer (Fig. 2), below the salty kimberlites (except for 2 samples, UV08-40 and the isotopic outlier UV01-90 that was sampled above them). During serpentinization, the reaction of olivine with a sulfur-bearing hydrous fluid ("sulfurization"; Mitchell, 1986) may produce secondary Ni-bearing sulfides, which are added to the original sulfide inventory of the rock. We propose that during or right after the emplacement of the salty kimberlite, it was locally infiltrated by brines that dissolved primary sulfates (along with alkali-carbonates) and reduced them to form secondary sulfides at the onset of serpentinization, ultimately producing rocks that now correspond to non-salty kimberlites.

Assuming that primary sulfates in the precursors of the non-salty rocks were the same as in the salty kimberlites (with an average composition of $[S]_{sulfate} = 0.24$ wt% and $\delta^{34}S_{sulfate} = 11.1$‰), we calculate the trends produced by their reduction into secondary sulfides at given temperatures (Fig. 11). An incomplete reduction of primary sulfates results in isotopic compositions that follow a Rayleigh distillation trend for the residual sulfates (Fig. 11–B, dotted lines) and the produced sulfides (Fig. 11, black lines). The isotopic composition of bulk sulfides in the non-salty kimberlites is consistent with the compositions of sulfides produced by sulfate reduction (Fig. 11–A, black lines) with a fractionation factor between sulfide and sulfate ($\alpha_{sulfide\text{-}sulfate}$) of 0.9875 to 0.992, corresponding to temperatures of 500 to 725 °C (Miyoshi et al., 1984; Ohmoto and Rye, 1979). The sulfide compositions of the non-salty kimberlites are consistent with up to ~25% reduction of primary sulfates. Our results thus indicate that the non-salty kimberlites are

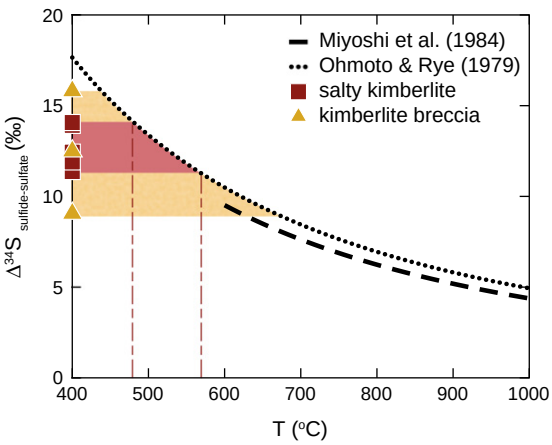


Fig. 10. Fractionation between sulfide and sulfate ($\Delta^{34}S_{sulfide-sulfate}$; Table 1) vs estimates of the isotopic equilibrium temperatures (T) between coexisting sulfide and sulfate following the recommendations of Miyoshi et al. (1984) (dashed line) and Ohmoto and Rye (1979) (dotted line). The fractionation between sulfide and sulfate in the salty kimberlites (red squares) correspond to isotopic equilibrium temperatures between 460 and 570 °C. These temperatures are similar to those proposed by Giuliani et al. (2014) and consistent with equilibration at the latest stages of kimberlite emplacement. The fractionation between sulfide and sulfate in the breccias (orange triangles) is more variable than in the salty kimberlites and would correspond to temperatures between 420 and 680 °C if isotopic equilibrium were achieved. Alternatively, the larger heterogeneity suggests that more processes (e.g. sulfate reduction during serpentinization) and sources (e.g. mixing with sedimentary sulfate, etc.) are involved.

not contaminated by hydrothermal sulfides, but instead, that the infiltration of brines into a salty kimberlite dissolved magmatic sulfates ("desulfatation") and initiated serpentinization accompanied by the sulfurization of olivine (Mitchell, 1986). This process produced secondary sulfides, explaining the increased abundance of sulfides in the non-salty kimberlites compared to salty kimberlites.

The remaining 75% sulfate that were not reduced to sulfides were either: (1) dissolved (along with alkalies) by brine percolation and remained in the interstitial (pore) brines - this could explain why pore water in kimberlites below 500 m has a sodic-chloride composition unlike the calcium chloride brines found in the sedimentary country rocks (Drozdov et al., 1989; Kopylova et al., 2013 and references therein); (2) dissolved and then reprecipitated from the interstitial (pore) brines as gypsum or celestine in interstices or geodes (Fig. 3) along with some Na-Cl, Fe-Cl minerals; and/or (3) reduced in a gas phase such as H_2S that was later escaped – this could explain why there was a great gas pollution at the bottom of the open pit of Udachnaya.

The brine did not affect the salty kimberlite above the aquifer, possibly because chlorides are ductile and acted as a 'seal' to prevent the brine from infiltrating the rock via fractures and porosity (Kamenetsky et al., 2012). By the time the brine reached the kimberlite above the level of the aquifer, its salinity may have become too high to dissolve the chloride "seal". Conversely, once the chloride "seal" is leached, the kimberlite is prone to alteration and this is probably what happened to the non-salty kimberlites. It is not clear, however, why the non-salty kimberlites are so little serpentinized. At the onset of serpentinization, temperatures were high enough to produce some trace serpentine in the non-salty kimberlites, but the process may have been interrupted as temperatures kept rapidly decreasing, thus preserving the interstitial brines.

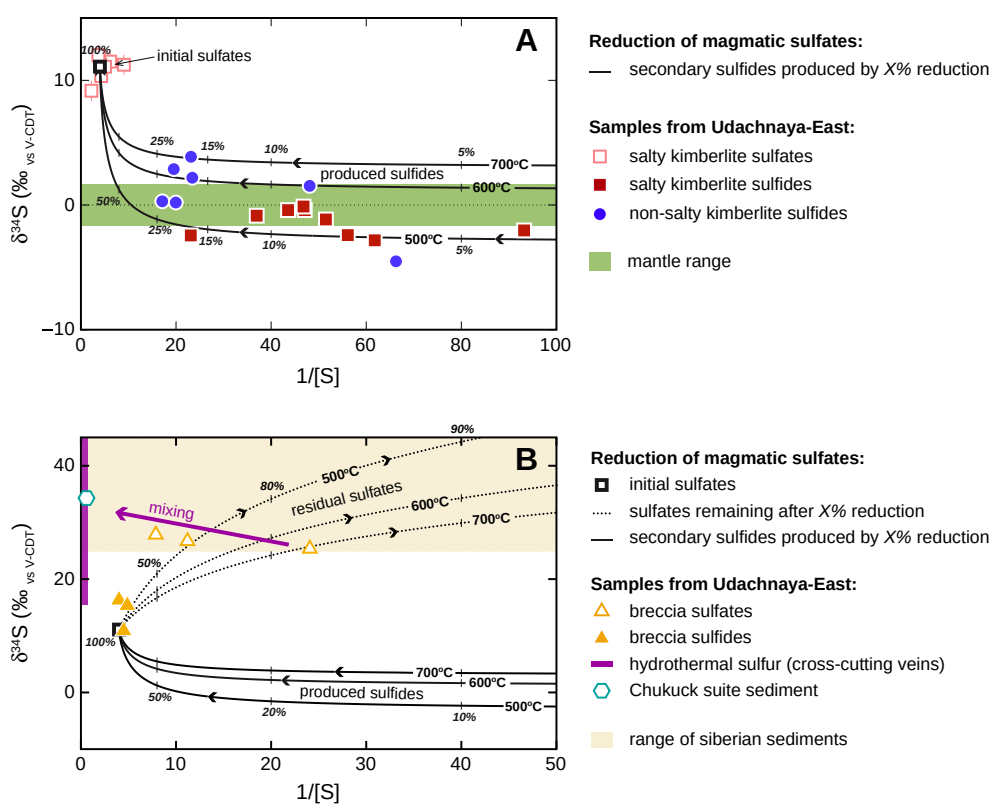


Fig. 11. Reduction of magmatic sulfates (with initial $[S]_{sulfate}$ ~ 0.24 wt% and $\delta^{34}S_{sulfate}$ ~ 11.1‰, assuming primary sulfates in the precursors of the non-salty rocks were the same as in the salty kimberlites; black open squares) modeled by Rayleigh fractionation using fractionation factors between sulfate and sulfide ($\alpha_{sulfide-sulfate}$) that correspond to temperatures of 500, 600 and 700 °C (Miyoshi et al., 1984; Ohmoto and Rye, 1979). (A) The non-salty kimberlite sulfides (blue filled circles) overlap with secondary sulfides (black curves) produced between 500 and 725 °C and are consistent with up to ~25% sulfate reduction. (B) The S-isotopic compositions of the kimberlitic breccias can be explained by a combination of magmatic sulfate reduction (60 to 85%) and mixing with sedimentary and/or hydrothermal sulfur sources.

Alternatively, part of the water may have been bound as iron hydroxides, as indicated by the rusty alteration of these kimberlites.

6.3. Contamination by crustal and/or hydrothermal sources recorded in the kimberlite breccia

The bulk sulfur isotopic composition as well as the sulfide-sulfate ratio are much different in the salty kimberlites and the breccias indicating different sulfur sources. The fractionation between sulfide and sulfate ($\Delta^{34}S_{sulfide\text{-}sulfate}$; Table 1) is more variable in the breccias (9.1 to 15.8‰; 12.5 ± 6.8‰, 2σ) than in the salty kimberlites (11.4 to 14.0‰; 12.6 ± 1.8‰, 2σ) suggesting that more processes and sources are at play in the breccias (mixing between different sources, sulfate reduction during serpentinization etc.). In Fig. 9–A, if we consider an addition of non-magmatic sulfide, only the kimberlitic breccias have isotopic compositions that plot along a straight mixing line between a magmatic end-member (defined by the $[S]_{sulfide}$ and $\delta^{34}S_{sulfide}$ of the salty and non-salty kimberlites) and a sedimentary or hydrothermal sulfide end-member (with elevated $\delta^{34}S$ values > 19‰). The S-isotopic compositions of the breccia sulfides ($\delta^{34}S$ from 10.9 to 16.3‰) can be explained by the combination of: (1) an extensive reduction of primary sulfates to secondary sulfides and (2) mixing with hydrothermal sulfides (Fig. 10–B). In terms of sulfates, the breccias plot within the range of both sulfates remaining after the partial reduction of magmatic sulfates and hydrothermal or sedimentary isotopic compositions. To account for the large quantity of sulfates in the breccia, hydrothermal or sedimentary sulfates (e.g. gypsum) were probably added (Fig. 10–B). Both processes are consistent with the presence of secondary sulfate veins and geodes (Fig. 3–E and –F) that either represent the reprecipitation of leached magmatic sulfates or the incorporation of sulfates that are completely external to the kimberlite.

6.4. In situ compositions of different sulfide populations

We can test the scenarios presented above measuring S-isotopic compositions with a high spatial resolution. The contributions of different sulfide populations to the whole-rock isotopic compositions can be assessed by in situ analyses of sizable (>20 μm) phases. In a previous study combining in situ and whole rock measurements of sulfides, Giuliani et al. (2016) reported significant differences between the results obtained by the two methods: bulk-rock $\delta^{34}S$ values overlap with average in situ results, unless sulfides are altered, stressing the point that in situ and whole-rock measurements may not describe the same objects. Thus, in situ measurements allow to identify different sulfide generations based on their distinct isotopic compositions and to distinguish multiple secondary processes that affected the same system, such as sulfate reduction or the addition of hydrothermal sulfur.

The bulk composition of sulfides in the breccia ($\delta^{34}S_{sulfide} = 10.9‰$) represents a mean of two sulfide populations measured in situ (Fig. 8–D): a pyrite-pyrrhotite population with $\delta^{34}S_{py\text{-}po} = 7.9 \pm 3.4‰$ (90% of bulk sulfide according to mass balance) and a chalcopyrite population with $\delta^{34}S = 38.0 \pm 0.4‰$ (10% of bulk sulfide). The chalcopyrite population requires the addition of hydrothermal sulfides because such an enrichment in ^{34}S cannot be explained by any other geological process. The pyrite-pyrrhotite population, however, does not fall in the hydrothermal sulfide range and is best explained as being the product of sulfate reduction (Fig. 10–B). The identification of two sulfide populations in the breccia confirms that: (1) sulfate reduction produced part of the sulfides present in the breccia; (2) contamination with sulfur of crustal origin also occurred in the breccia.

Sulfides in the salty and non-salty kimberlites record a different history. In the salty kimberlite, in situ measurements of sulfides are centered around the whole-rock isotopic value ($\delta^{34}S_{sulfide} = -0.4‰$). The coherence of whole-rock and in situ measurements of sulfides confirms the lack of secondary sulfides in the salty kimberlites, and reflects the presence of djerfisherite in the groundmass (with in situ $\delta^{34}S_{djr} = -2.1 \pm 0.7‰$) and pyrrhotite-pentlandite (with in situ $\delta^{34}S_{po\text{-}pn} = 1.5 \pm 0.8‰$) hosted as an inclusions in a rounded olivine (Fig. 8–A). We believe the rounded olivine host is a xenocryst and, therefore, the included pyrrhotite-pentlandite is a mantle sulfide derived from Ni-rich monosulfide solid solution (Mss) that has no relationship with the kimberlite. In contrast, djerfisherite is a crystallization product of late-stage differentiates of kimberlitic magma (Chakhmouradian and Mitchell, 2001; Clarke et al., 1994; Sharygin et al., 2003) and must have formed during the kimberlite eruption. In the whole-rock measurements of the salty kimberlites, the observed 2.7‰ range in $\delta^{34}S_{sulfide}$ may reflect different proportions of djerfisherites and pyrrhotite-pentlandites.

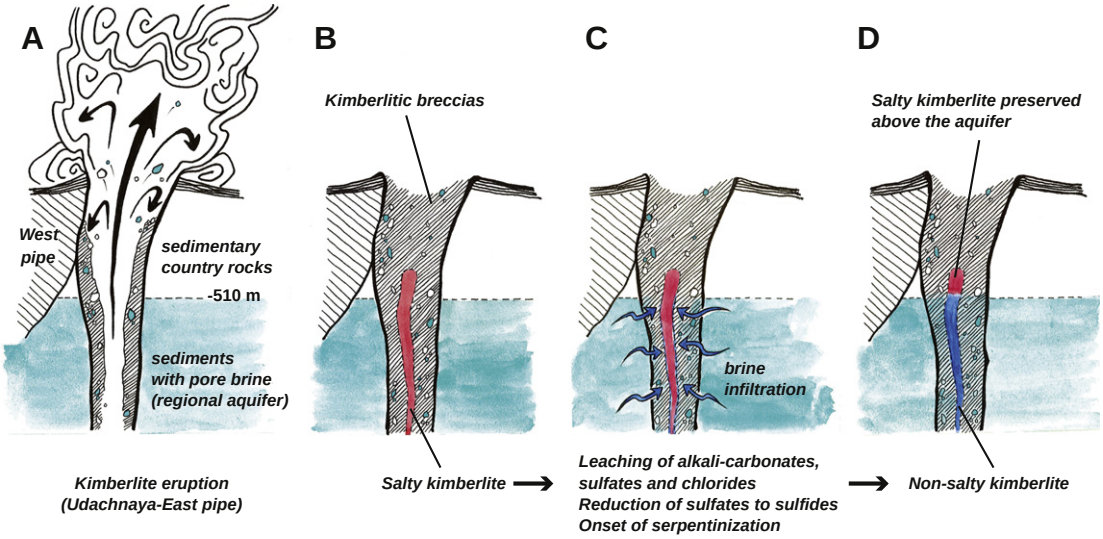


Fig. 12. Sequence of events during and after the emplacement of the Udachnaya-East kimberlite. (A) *Eruption of the Udachnaya-East kimberlite.* Emplacement of kimberlitic breccias containing xenoliths of sedimentary country rocks. Incorporation of sedimentary sulfates. (B) *A salty kimberlite*, containing alkali-carbonates, sulfates and chlorides in its groundmass, is emplaced in the central part of the pipe. (C) *Brine infiltration.* At depths of the regional aquifer (below 510 m), Ca-Cl brines infiltrate the pipe. The brines percolate the salty kimberlite, dissolving the soluble alkali-carbonates, sulfates and chlorides. As its salinity increases, the saturated brine is prevented from infiltrating the salty kimberlite upward by the presence of chlorides that are ductile and 'seal' the porosity and fractures of the rock (Kamenetsky et al., 2012). (D) *Formation of the non-salty kimberlite.* Serpentinization starts in the kimberlites infiltrated by brines and up to ~25% sulfate is reduced to secondary sulfides at temperatures of 725 to 500 °C. The remaining 75% sulfate either stay in the brine, precipitate as secondary sulfates in fractures and cavities as temperature decreases, or are reduced to H_2S gas that is later released to the air.

In the non-salty kimberlite, the bulk sulfide composition is on average 3‰ higher than the composition of groundmass djerfisherites (Fig. 8–B and –C). Such a ^{34}S enrichment of whole-rock sulfides may be due to the formation of secondary sulfides by sulfate reduction at the onset of serpentinization (as proposed by Giuliani et al., 2016, for peridotite xenoliths).

6.5. Mantle sulfates and their implication for the global S-isotope budget

Archean sedimentary sulfates are known to have been transferred to deep mantle reservoirs, as recorded by negative $\Delta^{33}S$ (Farquhar and Wing, 2003) of sulfides from several ocean island basalts (OIB; Cabral et al., 2013; Delavault et al., 2016). However, most mantle-related sulfur species reported so far are sulfides. In kimberlites, polysulfide globules are included in olivine, zircon or ilmenite (Mitchell, 1986). The mineralogy of these globules (i.e. Ni-rich pyrrhotite or assemblages of pyrrhotite chalcopyrite and pentlandite) reflects subsolidus exsolutions from a pre-existing high-temperature Mss. These globules are identical to sulfides included in diamonds (Guo et al., 1999; Tsai et al., 1979; Thomassot et al., 2009), in peridotitic and eclogitic xenoliths, or occurring as inclusions in deep-seated olivine (Cabral et al., 2013; Delavault et al., 2016). Recent ion probe measurements of sulfide inclusions in eclogitic diamonds, olivine from diverse OIB (Mangaia and Pitcairn) and in mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite show a large range in $\delta^{34}S$ values shifted towards negative values down to −9.0‰ (Thomassot et al., 2009; Cabral et al., 2013; Giuliani et al., 2016; Delavault et al., 2016). The mean upper mantle value of −1.28‰ sampled by MORBs is slightly negative relative to chondrite, suggesting a non-chondritic $\delta^{34}S$ for the Earth's mantle (Labidi et al., 2013). Achieving mass balance around a chondritic value at the mantle scale would require the existence of a reservoir with elevated $\delta^{34}S$ values so as to compensate for the overall negative sulfide reservoir. According to the experimental formulation of Miyoshi et al. (1984) for temperatures between 600 and 1000 °C, sulfates in equilibrium with sulfides having $\delta^{34}S$ of −1‰, would have positive $\delta^{34}S$ values between 8.5 and 3.4‰. We speculate that a significant proportion of sulfur may be stored in the Earth mantle as sulfates having heavier $\delta^{34}S$ values, thereby balancing the global sulfur budget.

At the local scale, the occurrence of sulfate-rich domains in the mantle source of the Udachnaya-East kimberlite, consistent with the presence of magmatic sulfates in the kimberlite groundmass, is evidenced by the identification of burkeite ($Na_6CO_3(SO_4)_2$) (Korsakov et al., 2009) and tychite $Na_6Mg_2(SO_3)(CO_3)_4$ (Sharygin et al., 2016) in melt inclusions hosted by olivine from peridotite xenoliths of Udachnaya-East. More globally, rare but diverse evidences for the occurrence of sulfate-rich domains in the lithospheric mantle have been summarized in Giuliani et al. (2013) who report the finding of celestine-bearing veins (with $\delta^{34}S = 5.9$‰) that pervasively traverse a MARID mantle xenolith from the Bultfontein Kimberlite (Kimberley, S. Africa). Finally, the presence of oxidized sulfur dissolved in volcanic glasses from Samoan basalts suggests that S^{2-} oxidation to S^{6+} occurs in primitive melts that sample deep mantle heterogeneities at hotspots (Labidi et al., 2015).

7. Conclusions

S-isotopic compositions of whole-rock sulfides and sulfates as well as in situ sulfides show that the three kimberlite types studied here record different stages of a complex evolution. Our results are best explained by the following 5-stage scenario illustrated in Fig. 12:

(1) Eruption of the Udachnaya-East kimberlite – different types of kimberlitic breccias are emplaced as the eruption entrains xenoliths of sedimentary country rocks. Some sedimentary sulfides and sulfates ($\delta^{34}S \geq 20$‰) are incorporated into breccia at this time.

(2) A late pulse of salty kimberlite is emplaced in the central part of the pipe. This salty kimberlite contains sulfides (djerfisherites), alkali-carbonates, sulfates and chlorides in its groundmass. S-isotopic compositions indicate that this salty kimberlite is not contaminated by crustal components because: (a) its sulfides ($\delta^{34}S = -1.4 \pm 2.2$‰) plot within the mantle range and are thus magmatic; (b) its sulfates ($\delta^{34}S = 11.1 \pm 1.8$‰) do not come from country rock sediments (34‰) or hydrothermal veins (16 to 34‰; no mixing lines, Fig. 9–B). Our results thus indicate that the groundmass sulfides (djerfisherites) and sulfates in the salty kimberlite are both late-magmatic phases that crystallized from the evolved kimberlitic magma.

(3) At depths of the regional aquifer (below 510 m), Ca-Cl brines infiltrate the pipe. The brines percolate the salty kimberlite, dissolving the soluble alkali-carbonates, sulfates and chlorides. Above the level of the aquifer, the brine is prevented from infiltrating the salty kimberlite, possibly because it has become too saturated to dissolve chlorides that are ductile and can 'seal' the pores and fractures of the rock (Kamenetsky et al., 2012).

(4) Below the upper boundary of the regional aquifer, where brines could infiltrate the salty kimberlite, serpentinization starts and up to ~25% sulfate is reduced to secondary sulfides at temperatures of 725 to 500 °C (Fig. 11–B). These secondary sulfides are added to magmatic djerfisherites, explaining the higher abundance and the more elevated $\delta^{34}S$ of sulfides in non-salty kimberlites. The remaining sulfate material either stays in the brine, precipitates as secondary sulfates in fractures and cavities as temperature decreases, or is reduced to H_2S gas that is later released to the air.

(5) The higher porosity of the kimberlitic breccia resulted in more brine percolation and alteration in this rock type. In addition to the assimilation of sedimentary sulfur, ~50 to 80% reduction of magmatic sulfates to secondary sulfides contributed to the sulfide and sulfate inventory of the breccia. Sulfides produced by sulfate reduction are identifiable in situ as pyrites and pyrrhotites ($\delta^{34}S = 7.9 \pm 3.4$‰) while chalcopyrites ($\delta^{34}S = 38.0 \pm 0.4$‰) correspond to the addition of hydrothermal or sedimentary sulfur.

Taken together, our results indicate that salty kimberlites from Udachnaya-East were not contaminated by brine infiltration, hydrothermal alteration or the assimilation of known salt-rich country rocks. Instead, we propose that sulfides and sulfates in the salty kimberlite are co-magmatic and record the redox state of sulfur in the evolving kimberlitic magma. The isotopic composition of mantle sulfates is not well known because sulfates have been rarely reported in mantle materials. The identification of magmatic sulfates in the Udachnaya-East kimberlite is consistent with the occurrence of sulfate-rich fluids in the mantle. We speculate that a significant proportion of sulfur in the mantle may be stored as sulfates having heavier $\delta^{34}S$ values than the commonly reported sulfides, thereby balancing the global sulfur isotope budget of the Earth mantle.

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.037.

Acknowledgments

The initial manuscript has been improved by the attentive reviews of James Farquhar, Jabrane Labidi and Andrea Giuliani who we also thank for his editorial handling. The authors would like to warmly thank Pierre Cartigny for granting us full access to S-isotope measurements at IPGP while our own fluorination line and mass-spectrometer are being set-up at CRPG. We also thank Johan Villeneuve, Andrei Gurenko and Etienne Deloule for their skillful support with the ion probe. Michel Fialin and Omar Boudouma (service de microanalyse CAMPARIS) and Olivier Rouer (Université de Lorraine, Georessources – SCMEM) for their help with identification and analyses of sulfide and sulfate minerals on the electron microprobe. Arnaud Marotel for lending us his skills in thin section making, Michel Catelineau for providing beautiful thin section photos, and Thomas Rigaudier for his help with the initial set-up of the chemical extraction procedure. This study was financially supported by the French-Russian scientific mobility program funded by the CNRS (France) and a grant from the Agence Nationale de la

Recherche, France (grant number ANR-15-CE31-005) to E. Thomassot. A. Golovin and A. Korsakov acknowledge the Russian state assignment projects VIII.72.1.1 and №0330-2016-0006. D. Ionov acknowledges INSU-PNP grants for studies on the Siberian craton. This is a CRPG-CNRS contribution nº2472.

References

Alexeev, S.V., Alexeeva, L.P., Borisov, V.N., Shouakar-Stash, O., Frape, S.K., Chabaux, F., Kononov, A.M., 2007. Isotopic composition (H, O, Cl, Sr) of ground brines of the Siberian Platform. Russ. Geol. Geophys. 48, 225–236.

Alford, S.E., Alt, J.C., Shanks, W.C., 2011. Sulfur geochemistry and microbial sulfate reduction during low-temperature alteration of uplifted lower oceanic crust: insights from ODP Hole 735B. Chem. Geol. 286:185–195. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.005.

Arndt, N.T., Guitreau, M., Boullier, A.-M., Le Roex, A., Tommasi, A., Cordier, P., Sobolev, A., 2010. Olivine, and the origin of kimberlite. J. Petrol. 51:573–602. http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egp080.

Becker, M., Le Roex, A.P., 2006. Geochemistry of south African on- and off-craton, group I and group II kimberlites: petrogenesis and source region evolution. J. Petrol. 47 (4): 673–703. http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egi089.

Brooker, R.A., Sparks, R.S.J., Kavanagh, J.L., Field, M., 2011. The volatile content of hypabyssal kimberlite magmas: some constraints from experiments on natural rock compositions. Bull. Volcanol. *73* (8):959–981. http://doi.org/10.1007/s00445-011-0523-7.

Cabral, R.A., Jackson, M.G., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Whitehouse, M.J., Antonelli, M.A., Hauri, E.H., 2013. Anomalous sulfur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. Nature 496:490–493. http://dx.doi.org/10.1038/nature12020.

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

Chakhmouradian, A.R., Mitchell, R.H., 2001. Three compositional varieties of perovskite from kimberlites of the Lac de Gras field (Northwest Territories, Canada). Mineral. Mag. 65, 133–148.

Cherepanova, Y., Artemieva, I.M., 2015. Density heterogeneity of the cratonic lithosphere: a case study of the Siberian Craton. Gondwana Res. 28, 1344–1360.

Cherepanova, Y., Artemieva, I.M., Thybo, H., Chemia, Z., 2013. Crustal structure of the Siberian craton and the West Siberian basin: an appraisal of existing seismic data. Tectonophysics 609:154–183. http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2013.05.004.

Clarke, D.B., Mitchell, R.H., Chapman, C.A.T., MacKay, R.M., 1994. Occurence and origin of djerfisherite from the Elwin Bay kimberlite, Somerset Island, Northwest Territories. Can. Mineral. 32, 815–823.

Dawson, J.B., Garson, M.S., Roberts, B., 1987. Altered former alkalic carbonatite lava from Oldoinyo Lengai, Tanzania: inferences for calcite carbonatite lavas. Geology 15: 765–768. http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613(1987)15<765:AFACLF>2.0.CO.

Delavault, H., Chauvel, C., Thomassot, E., Devey, C.W., Dazas, B., 2016. Sulfur and lead isotopic evidence of relic Archean sediments in the Pitcairn mantle plume. Proc. Natl. Acad. Sci. http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1523805113 .

D'Eyrames, E., Thomassot, E., Kitayama, Y., Golovin, A., Korsakov, A., Ionov, D., 2016. A mantle origin for sulfates in the unusual "salty" Udachnaya-East kimberlite from sulfur abundances, speciation and their relationship with groundmass carbonates. Bulletin de la Societé Géologique de France, 187.

Drozdov, A.V., Egorov, K.N., Gotovcev, S.P., Klimovsky, I.V., 1989. Hydrogeology and hydrochemical zoning of the Udachnaya kimberlite. Complex Cryohydrological Research. Yakutian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, pp. 145–146 (in Russian).

Farquhar, J., Wing, B.A., 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. Earth Planet. Sci. Lett. 213:1–13. http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00296-6.

Genge, M.J., Balme, M., Jones, A.P., 2001. Salt-bearing fumarole deposits in the summit crater of Oldoinyo Langai, Northern Tanzania: interactions between natrocarbonatite lava and meteoric water. J. Volcanol. Geotherm. Res. 106:111–122. http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00251-1.

Giuliani, A., Phillips, D., Fiorentini, M.L., Kendrick, M.A., Maas, R., Wing, B.A., Kamenetsky, V.S., 2013. Mantle oddities: a sulfate fluid preserved in a MARID xenolith from the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). Earth Planet. Sci. Lett. 376:74–86. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.06.028.

Giuliani, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Fiorentini, M.L., Farquhar, J., Kendrick, M.A., 2014. Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: a review. Chem. Geol. 374-375:61–83. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.003.

Giuliani, A., Fiorentini, M.L., Martin, L.A.J., Farquhar, J., Phillips, D., Griffin, W.L., La Flamme, C., 2016. Sulfur isotope composition of metasomatised mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa): contribution from subducted sediments and the effect of sulfide alteration on S isotope systematics. Earth Planet. Sci. Lett. 445:114–124. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.04.005.

Golovin, A.V., Sharygin, V.V., Pokhilenko, L.N., Mal'kovets, V.G., Kolesov, B.A., Sobolev, N.V., 2003. Secondary melt inclusions in olivine from unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Yakutia. Dokl. Earth Sci. 388, 93–96.

Golovin, A.V., Sharygin, V.V., Pokhilenko, N.P., 2007. Melt inclusions in olivine phenocrysts in unaltered kimberlites from the Udachnaya-East pipe, Yakutia: some aspects of kimberlite magma evolution during late crystallization stages. Petrology 15: 168–183. http://dx.doi.org/10.1134/S086959110702004X.

Golovin, A.V., Korsakov, A.V., Zaitsev, A.N., 2015. In situ ambient and high-temperature Raman spectroscopic studies of nyerereite $(Na,K)_2Ca(CO_3)_2$: can hexagonal zemkorite be stable at earth-surface conditions? J. Raman Spectrosc. 46:904–912. http://dx.doi.org/10.1002/jrs.4756.

Griffin, W., Ryan, C., Kaminsky, F., O'Reilly, S.Y., Natapov, L., Win, T., Ilupin, I., 1999. The Siberian lithosphere traverse: mantle terranes and the assembly of the Siberian Craton. Tectonophysics 310:1–35. http://dx.doi.org/10.1016/S0040-1951(99)00156-0.

Guo, J., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., 1999. Geochemistry and origin of sulfide minerals in mantle xenoliths: Quilin, southeastern China. J. Petrol. 40, 1125–1149.

Izraeli, E.S., Harris, J.W., Navon, O., 2001. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. Earth Planet. Sci. Lett. 187:323–332. http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00291-6.

Kamenetsky, M.B., 2013. New Identity of the Kimberlite Melt: Constraints from Unaltered Diamondiferous Udachnaya-East Pipe Kimberlite, Siberia Russia. AV AkademikerVerlag GmbH & Co., Saarbrucken (Germany) (377 pp).

Kamenetsky, V.S., Yaxley, G.M., 2015. Carbonate – silicate liquid immiscibility in the mantle propels kimberlite magma ascent. Geochim. Cosmochim. Acta 158:48–56. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.004.

Kamenetsky, M.B., Sobolev, A.V., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Danyushevsky, L.V., Thomas, R., Sobolev, N.V., 2004. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle. Geology 32:845. http://dx.doi.org/10.1130/G20821.1.

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Sharygin, V.V., Faure, K., Golovin, A.V., 2007. Chloride and carbonate immiscible liquids at the closure of the kimberlite magma evolution (Udachnaya-East kimberlite, Siberia). Chem. Geol. 237, 384–400.

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Sobolev, A.V., Golovin, A.V., Demouchy, S., Faure, K., Kuzmin, D.V., 2008. Olivine in the Udachnaya-East kimberlite (Yakutia, Russia): types, compositions and origins. J. Petrol. 49:823–839. http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egm033.

Kamenetsky, V.S., Maas, R., Kamenetsky, M.B., Paton, C., Phillips, D., Golovin, A.V., Gornova, M.A., 2009. Chlorine from the mantle: magmatic halides in the Udachnaya-East kimberlite, Siberia. Earth Planet. Sci. Lett. 285:96–104. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.001.

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Golovin, A.V., Sharygin, V.V., Maas, R., 2012. Ultrafresh salty kimberlite of the Udachnaya–East pipe (Yakutia, Russia): a petrological oddity or fortuitous discovery? Lithos 152:173–186. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.04.032.

Kamenetsky, V.S., Golovin, A.V., Maas, R., Giuliani, A., Kamenetsky, M.B., Weiss, Y., 2014. Towards a new model for kimberlite petrogenesis: evidence from unaltered kimberlites and mantle minerals. Earth Sci. Rev. 139:145–167. http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.09.004.

Keller, J., Zaitsev, A.N., 2006. Calciocarbonatite dykes at Oldoinyo Lengai, Tanzania: the fate of natrocarbonatite. Can. Mineral. 44:857–876. http://dx.doi.org/10.2113/gscanmin.44.4.857.

Keller, J., Zaitsev, A.N., 2012. Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania: composition of lavas from 1988 to 2007. Lithos 148, 45–53.

Kharkiv, A.D., Zinchuk, N.N., Kruchkov, A.I., 1998. Primary Diamond Deposits of the World [in Russian]. Nedra, Moscow, p. 555.

Kitayama, Y., Thomassot, E., O'Neil, J., Wing, B.A., 2012. Sulfur- and oxygen-isotope constraints on the sedimentary history of apparent conglomerates from the Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Québec). Earth Planet. Sci. Lett. 355-356, 271–282.

Kopylova, M.G., Kostrovitsky, S.I., Egorov, K.N., 2013. Salts in southern Yakutian kimberlites and the problem of primary alkali kimberlite melts. Earth Sci. Rev. 119:1–16. http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.01.007.

Kopylova, M.G., Gaudet, M., Kostrovitsky, S.I., Polozov, A.G., Yakovlev, D.A., 2016. Origin of salts and alkali carbonates in the Udachnaya East kimberlite: insights from petrography of kimberlite phases and their carbonate and evaporite xenoliths. J. Volcanol. Geotherm. Res. http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.07.003 .

Korsakov, A.V., Golovin, A.V., De Gussem, K., Sharygin, I.S., Vandenabeele, P., 2009. First finding of burkeite in melt inclusions in olivine from sheared lherzolite xenoliths. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 73: 424–427. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2008.10.029.

Kostrovitsky, S.I., Kopylova, M.G., Egorov, K.N., Yakovlev, D.A., 2013. The 'exceptionally fresh' Udachnaya-East kimberlite: evidence for brine and evaporite contamination. *Proceedings of 10th International Kimberlite Conference*, *1* http://dx.doi.org/10.1007/978-81-322-1170-9 .

Labidi, J., Cartigny, P., Moreira, M., 2013. Non-chondritic sulfur isotope composition of the terrestrial mantle. Nature 501:208–211. http://dx.doi.org/10.1038/nature12490.

Labidi, J., Cartigny, P., Hamelin, C., Moreira, M., Dosso, L., 2014. Sulfur isotope budget (32S, 33S, 34S and 36S) in Pacific–Antarctic ridge basalts: a record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide assimilation. Geochim. Cosmochim. Acta 133: 47–67. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.023.

Labidi, J., Cartigny, P., Jackson, M.G., 2015. Multiple sulfur isotope composition of oxidized Samoan melts and the implications of a sulfur isotope "mantle array " in chemical geodynamics. Earth Planet. Sci. Lett. 417:28–39. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.004.

Maas, R., Kamenetsky, M.B., Sobolev, A.V., Kamenetsky, V.S., Sobolev, N.V., 2005. Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia. Geology 33:549. http://dx.doi.org/10.1130/G21257.1.

Marshintsev, V.K., Migalkin, K.N., Nikolaev, N.C., Barashkov, Y.P., 1976. Unaltered kimberlite of the Udachnaya East pipe. Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Sciences 231, 961–964.

Mitchell, R.H., 1986. Kimberlites: Mineralogy, Geochemistry and Petrology. Plenum Press, New York .

Mitchell, R.H., 2004. Experimental studies at 5–12 GPa of the Ondermatjie hypabyssal kimberlite. Lithos 76 SPE No Title. (1996).

Mitchell, R.H., 2008. Petrology of hypabyssal kimberlites: relevance to primary magma compositions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 174:1–8. http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.12.024.

Miyoshi, T., Sakai, H., Chiba, H., 1984. Experimental study of sulfur isotope fractionation factors between sulfate and sulfide in high temperature melts. Geochem. J. 18 75 to 84.

Ohmoto, H., Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, second ed. Wiley, New York, pp. 509–567.

Patterson, M., Francis, D., McCandless, T., 2009. Kimberlites: magmas or mixtures? Lithos 112:191–200. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2009.06.004.

Polozov, A.G., Sukhov, S.S., Gornova, M.A., Grishina, S.N., 2008. Salts from Udachnaya-East kimberlite pipe (Yakutia, Russia): occurrences and mineral composition. *9th International Kimberlite Conference*, Extended Abstract No. 9IKC-A-00247 http://www.cosis.net/members/meetings/abstracts/file.php/50/114970/pdf/9IKC-A-00247-2.pdf .

Price, S.E., Russell, J.K., Kopylova, M.G., 2000. Primitive magma from the Jericho Pipe, NWT, Canada: constraints on primary kimberlite melt chemistry. J. Petrol. 41, 789–808.

Rosen, O.M., Condie, K.C., Natapov, L.M., Nozhkin, A.D., 1994. Paleoproterozoic evolution of the Siberian craton: a preliminary assessment. In: Condie, K.C. (Ed.), Archean Crustal Evolution. Elsevier, Amsterdam, pp. 411–459.

Rudnick, R.L., Eldridge, C.S., Bulanova, G.P., 1993. Diamond growth history from in situ measurement of Pb and S isotopic compositions of sulfide inclusions. Geology 21: 13–16. http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0013:DGHFIS>2.3.CO.

Russell, J.K., Porritt, L.A., Lavallée, Y., Dingwell, D.B., 2012. Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. Nature 481:352–356. http://dx.doi.org/10.1038/nature10740.

Sharp, Z.D., Barnes, J.D., Brearley, A.J., Chaussidon, M., Fischer, T.P., Kamenetsky, V.S., 2007. Chlorine isotope homogeneity of the mantle, crust and carbonaceous chondrites. Nature 446:1062–1065. http://dx.doi.org/10.1038/nature05748.

Sharygin, V.V., Golovin, A.V., Pokhilenko, N.P., Sobolev, N.V., 2003. Djerfisherite in unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Yakutia. Dokl. Earth Sci. 9, 554–557.

Sharygin, V.V., Golovin, A.V., Pokhilenko, N.P., Kamenetsky, V.S., 2007. Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlites (Sakha-Yakutia, Russia): paragenesis, composition and origin. Eur. J. Mineral. 19, 51–63.

Sharygin, V.V., Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., 2008. Potassium sulfides in kimberlite-hosted chloride-'nyerereite' and chloride clasts of Udachnaya-East pipe, Yakutia, Russia. Can. Mineral. 46:1079–1095. http://dx.doi.org/10.3749/canmin.46.4.1079.

Sharygin, I.S., Golovin, A.V., Pokhilenko, N.P., 2011. Djerfisherite in kimberlites of the Kuoikskoe field as an indicator of enrichment of kimberlite melts in chlorine. Dokl. Earth Sci. 436, 301–307.

Sharygin, I.S., Golovin, A.V., Korsakov, A.V., Pokhilenko, N.P., 2016. Tychite in mantle xenoliths from kimberlites: the first find and a new genetic type. Dokl. Earth Sci. 467, 270–274.

Soltys, A., Giuliani, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Woodhead, J., Rodemann, T., 2016. In-situ assimilation of mantle minerals by kimberlitic magmas — direct evidence from a garnet wehrlite xenolith entrained in the Bultfontein. Lithos 256–257: 182–196. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2016.04.011.

Sparks, R.S.J., Brooker, R.A., Field, M., Kavanagh, J., Schumacher, J.C., Walter, M.J., White, J., 2009. The nature of erupting kimberlite melts. Lithos 112:429–438. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.032.

Stone, R.S., Luth, R.W., 2016. Orthopyroxene survival in deep carbonatite melts: implications for kimberlites. Contrib. Mineral. Petrol. 171:1–9. http://dx.doi.org/10.1007/s00410-016-1276-2.

Thode, H.G., Monster, J., Dunford, H.B., 1961. Sulfur isotope geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 25, 150–174.

Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J.W., Lorand, J.P., Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., 2009. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (^{13}C, ^{15}N, ^{33}S, ^{34}S) of sulfide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). Earth Planet. Sci. Lett. 282:79–90. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.001.

Thomassot, E., O'Neil, J., Cartigny, P., Wing, B., 2015. Atmospheric record in the Hadean Eon from multiple sulfur isotope measurements in Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Quebec). Proc. Natl. Acad. Sci. 112 (3), 707–712.

Tsai, H.M., Shieh, Y.N., Meyer, H.O.A., 1979. Mineralogy and S^{34}/S^{32} ratios of sulphides associated with kimberlites, xenoliths and diamonds. 2nd International Kimberlite Conference, pp. 87–103.

Vinogradov, V.I., Ilupin, I.P., 1972. Isotope compositions of sulfur in kimberlites of the Siberian platform. Dokl. Acad. Sci. USSR 204, 1452–1456 (in Russian).

Weiss, Y., McNeill, J., Pearson, D.G., Nowell, G.M., Ottley, C.J., 2015. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds. Nature 524:339–342. http://dx.doi.org/10.1038/nature14857.

Zaitsev, A.N., Keller, J., 2006. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. Lithos 91:191–207. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.018.

Zaitsev, A.N., Keller, J., Spratt, J., Perova, E.N., Kearsley, A., 2008. Nyerereite-pirssonite-calcite-shortite relationships in altered natrocarbonatites, Oldoinyo Lengai, Tanzania. Can. Mineral. 46:843–860. http://dx.doi.org/10.3749/canmin.46.4.843.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Supplementary I.

Photo of the mechanical rock breaker used to crush boulders of several tons.

Supplementary II.

Extraction yield tests and measurements of isotopic composition of reference pyrite.

(cf Table II-3, p 71)

Supplementary III: Full dataset of sulfide compositions analyzed on the electron microprobe.

Sample	Sulfide	Phase	Major elements in wt.% Na	S	Cl	K	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Total
Kimberlitic breccia (n=1)														
Large interstitial grai														
UV12-89	s2-1	cp	0.00	34.22	0.00	0.00	0.00	31.85	0.00	0.00	33.66	0.00	0.00	99.76
UV12-89	s2-2	py	0.02	53.28	0.00	0.01	0.00	46.07	1.38	0.18	0.37	0.00	0.19	101.50
UV12-89	s2-3	po	0.02	34.74	0.00	0.00	0.00	44.95	0.06	1.67	17.04	0.00	0.14	98.63
Interstitial sulfides														
UV12-89	s6-1	py	0.01	53.33	0.00	0.00	0.00	46.60	0.84	0.27	0.00	0.00	0.00	101.05
UV12-89	s6-2	po	0.00	36.35	0.00	0.02	0.00	63.58	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	100.01
UV12-89	s7-1	py	0.05	52.37	0.00	0.07	0.00	41.82	4.84	0.08	0.00	0.00	0.03	99.36
UV12-89	s7-2	po	0.01	35.36	0.00	0.00	0.00	63.32	0.03	0.14	0.00	0.00	0.00	98.86
UV12-89	s7-3	py	0.04	48.80	0.00	0.07	0.00	49.95	0.06	0.83	0.00	0.00	0.12	99.88
UV12-89	s8-1	py	0.04	52.79	0.00	0.01	0.00	45.72	3.47	0.01	0.00	0.00	0.16	102.22
UV12-89	s8-2	po	0.03	35.36	0.06	0.00	0.00	63.00	0.00	0.32	0.01	0.00	0.10	98.87
UV12-89	s8-3	py	0.15	35.26	0.20	0.02	0.00	58.83	0.37	0.75	0.02	0.00	0.00	95.64
UV12-89	s9-1	py	0.26	52.33	0.00	0.00	0.00	45.63	1.77	0.05	0.00	0.00	0.21	100.26
UV12-89	s9-2	po	0.18	34.90	0.10	0.09	0.00	57.29	0.23	0.26	0.00	0.00	0.03	93.14
UV12-89	s10-1	po	0.00	35.85	0.00	0.04	0.00	62.78	0.07	0.19	0.22	0.00	0.27	99.51
UV12-89	s10-2	py	0.03	52.38	0.01	0.00	0.00	46.01	0.92	1.06	0.00	0.00	0.06	100.47
UV12-89	s10-3	po	0.00	35.56	0.00	0.05	0.00	62.60	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	98.65
UV12-89	s12-1	py	0.00	50.61	0.02	0.01	0.00	41.09	4.71	3.13	0.00	0.00	0.00	99.56
UV12-89	s12-2	po	0.15	34.03	0.17	0.02	0.00	51.16	1.76	3.05	0.00	0.00	0.00	90.35
UV12-89	s12-3	po	0.04	36.50	0.02	0.01	0.00	62.31	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	99.33
Saltv kimberlites (n=2)														
Inclusion in xenocrystic olivine														
UV04-24	s1-1	pn	0.02	33.23	0.00	0.00	0.00	26.48	0.95	35.74	0.00	0.00	0.00	96.42
UV04-24	s1-2	Ni-po	0.00	39.02	0.00	0.00	0.00	50.51	0.27	9.38	0.02	0.00	0.10	99.31
UV04-24	s1-3	pn	0.04	32.94	0.00	0.00	0.00	26.71	1.14	34.50	0.00	0.00	1.00	96.34
UV04-24	s1-4	Ni-po	0.01	39.84	0.00	0.00	0.00	35.96	0.68	21.68	0.12	0.00	0.02	98.31
Interstitial sulfides														
UV04-24	s2-1	djr	0.68	32.66	1.30	9.30	0.00	38.70	0.12	3.87	10.42	0.00	0.01	97.11
UV04-24	s2-2	djr	0.62	32.09	1.31	9.31	0.00	39.29	0.09	3.82	10.92	0.00	0.10	97.54
UV04-24	s4-2	djr	0.59	32.59	1.22	9.47	0.00	42.51	0.01	1.28	10.05	0.00	0.00	97.75
UV04-24	s4-3	djr	0.69	32.20	1.29	9.39	0.00	41.61	0.02	1.00	10.18	0.00	0.00	96.38
UV04-24	s5-1	djr	0.49	25.92	1.24	10.42	0.00	46.92	0.37	1.34	9.25	0.00	0.04	96.00
UV04-24	s5-2	djr	0.58	32.79	1.26	9.55	0.00	42.78	0.17	1.40	9.22	0.00	0.00	97.75
UV04-24	s5-3	djr	0.60	32.61	1.33	9.56	0.00	43.31	0.09	1.42	9.73	0.00	0.07	98.75
UV04-24	s6-1	djr	0.65	31.73	1.31	9.32	0.00	41.11	0.00	1.41	8.71	0.00	0.07	94.30
UV04-24	s7-2	djr	0.68	32.37	1.32	9.52	0.00	43.13	0.05	1.70	9.33	0.00	0.11	98.21
UV04-24	s8-1	djr	0.70	32.58	1.35	9.48	0.00	42.68	0.09	3.21	7.53	0.00	0.00	97.64
UV04-24	s9-1	djr	0.36	32.64	1.17	9.37	0.00	38.43	0.14	2.92	13.68	0.00	0.10	98.82
UV04-24	s10-1	djr	0.51	32.24	1.22	9.62	0.00	44.65	0.11	1.47	8.43	0.00	0.07	98.32
UV04-24	s11-1	djr	0.63	32.60	1.23	9.17	0.00	40.57	0.17	1.38	9.82	0.00	0.01	95.58
UV04-24	s12-1	djr	0.56	33.60	1.30	9.53	0.00	43.38	0.10	1.12	9.03	0.00	0.20	98.82
UV04-24	*s12-2*	djr	*0.49*	*30.31*	*1.21*	*7.97*	*0.00*	*37.02*	*0.10*	*1.06*	*9.57*	*0.00*	*0.05*	*87.90*
UV04-24	*s12-3*	djr	*0.67*	*27.70*	*0.97*	*6.66*	*0.00*	*28.51*	*0.00*	*1.17*	*11.19*	*0.00*	*0.00*	*76.97*
UV04-24	*s13-1*	Ni-djr	*0.05*	*32.89*	*1.25*	*9.15*	*0.00*	*38.46*	*0.09*	*7.99*	*1.87*	*0.00*	*0.06*	*91.82*
UV04-24	s14-1	djr	0.59	32.44	1.25	9.30	0.00	37.86	0.17	3.35	12.11	0.00	0.09	97.17
UV04-24	s15-1	djr	0.42	31.31	1.26	9.12	0.00	37.79	0.22	3.22	10.60	0.00	0.23	94.18
UV12-120	s01@1	djr	0.34	32.51	1.41	8.80	0.04	39.84	0.15	3.04	9.94	0.00	0.20	96.22
UV12-120	s02@1	djr	0.24	32.76	1.35	8.77	0.02	44.51	0.14	3.28	6.69	0.01	0.00	97.78
UV12-120	s03@1	djr	0.29	32.78	1.46	8.81	0.02	43.09	0.18	3.35	8.06	0.00	0.19	98.23
Non-saltv kimberlites (n=4)														
Interstitial sulfides														
UV04-6	s6-1	djr	0.02	35.84	1.45	10.12	0.00	48.86	0.23	1.10	1.52	0.00	0.00	99.14
UV04-6	s7-1	djr	0.01	33.79	1.43	9.22	0.00	47.12	0.13	1.13	3.07	0.00	0.20	96.11
UV12-109	s01@1	djr	0.09	32.23	1.47	8.66	0.05	48.16	0.12	1.89	5.04	0.07	0.00	97.65
UV12-109	s01@2	djr	0.11	32.55	1.42	8.56	0.00	48.67	0.17	1.94	4.92	0.02	0.20	98.55
UV12-109	s01@3	djr	0.11	32.63	1.46	8.67	0.01	48.72	0.20	1.86	4.93	0.00	0.28	98.78
UV12-109	s02@1	djr	0.06	32.51	1.41	8.53	0.00	45.78	0.39	3.54	5.84	0.03	0.11	98.19
UV12-109	s03@1	djr	0.05	31.54	1.47	8.72	0.00	43.41	0.75	4.48	4.76	0.00	0.06	95.21
UV12-109	s04@1	djr	0.10	33.59	1.47	8.78	0.00	48.27	0.73	3.60	3.89	0.00	0.04	100.42
UV12-109	s04@2	djr	0.13	33.27	1.48	8.58	0.00	47.33	0.64	3.37	4.00	0.00	0.08	98.78
UV05-20	s01@1	PbS?	0.06	10.48	5.13	0.03	0.05	2.20	0.00	0.01	0.00	0.00	77.88	95.64
UV05-20	s02@1	djr	0.03	32.59	1.46	8.72	0.00	42.36	0.25	5.68	7.04	0.00	0.19	98.31
UV05-20	s03@1	djr	0.05	32.27	1.43	8.77	0.01	41.72	0.29	6.66	6.65	0.00	0.07	97.88
UV05-20	s04@1	djr	0.04	31.60	1.47	9.09	0.00	41.74	0.05	3.17	9.35	0.00	0.16	96.63
UV01-90	*s07@1*	*djr*	*0.47*	*26.74*	*1.19*	*7.28*	*0.00*	*35.82*	*0.12*	*1.56*	*10.20*	*0.00*	*0.20*	*83.51*
UV01-90	s07@2	djr	0.54	31.60	1.41	8.67	0.01	41.65	0.09	2.09	11.57	0.00	0.13	97.78
UV01-90	s07@3	djr	0.53	32.19	1.39	8.86	0.04	41.47	0.12	2.13	11.83	0.00	0.18	98.68
UV01-90	s08@1	djr	0.55	31.70	1.38	8.54	0.00	40.84	0.08	1.95	9.80	0.00	0.26	95.06
UV01-90	s20@1	djr	0.56	31.96	1.44	8.75	0.04	41.67	0.11	2.43	10.59	0.00	0.07	97.60
UV01-90	s20@2	djr	0.58	32.50	1.39	8.98	0.01	41.64	0.12	2.28	11.08	0.04	0.19	98.80
UV01-90	s20@3	djr	0.55	31.64	1.41	8.56	0.00	40.75	0.15	2.23	10.46	0.00	0.25	95.99
UV01-90	s21@1	djr	0.54	32.56	1.42	8.80	0.00	40.93	0.08	2.17	12.01	0.05	0.23	98.79
UV01-90	s22@1	djr	0.59	32.23	1.41	8.82	0.00	41.25	0.15	2.50	11.75	0.00	0.00	98.52
UV01-90	s22@2	djr	0.61	32.41	1.43	8.86	0.04	41.61	0.10	2.29	11.32	0.00	0.22	98.83
UV01-90	s23@1	djr	0.65	31.79	1.35	8.91	0.06	40.81	0.03	1.66	10.77	0.00	0.15	96.10

Chapitre IV

Traçage de l'origine des chlorures et carbonates alcalins de la kimberlite d'Udachnaya-Est par les isotopes radiogéniques (Rb-Sr, Sm-Nd) et les isotopes du soufre ($\delta^{34}S$)

IV.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'étude des sulfates liés aux carbonates alcalins de la kimberlite salée d'Udachnaya-Est montre que ces sulfates représentent un pôle kimberlitique, distinct de tout échantillon connu de la couverture sédimentaire environnante. Bien qu'il n'y ait pas d'horizon évaporitique dans les roches encaissantes des kimberlites d'Udachnaya-Est (Kamenetsky et al., 2014), la kimberlite salée d'Udachnaya-Est contient des "nodules" de sels dont l'origine reste controversée. Dans ce chapitre, nous combinons plusieurs systèmes isotopiques (Rb-Sr, Sm-Nd et S) pour préciser l'origine de ces nodules de sels.

Certains nodules de sels montrent une alternance de bandes de chlorures (halite et globules de sylvite) et de carbonates alcalins (Fig. IV-1), interprétée comme une texture magmatique d'immiscibilité (Kamenetsky et al., 2007).

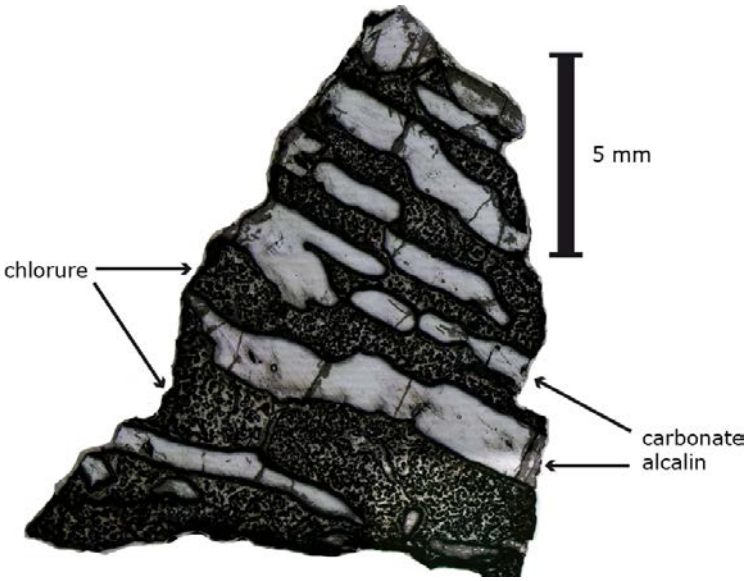


Figure IV-1: *Nodule de chlorure-carbonate (UV11-180) avec texture d'immiscibilité, montrant la ségrégation de chlorures (foncés et globuleux) et de carbonates alcalins (lisses et clairs).*

Si l'hypothèse d'une immiscibilité magmatique est vraie, alors la séparation entre chlorures et carbonates de ces nodules doit avoir eu lieu lors de l'éruption de la kimberlite. Nous avons donc procédé à des lessivages successifs dans le but de séparer les phases solubles dans différents acides (Fig. IV-2; Yang et al., 2017) et d'analyser leurs compositions en isotopes radiogéniques pour dater le moment de l'immiscibilité. D'autre part, l'hypothèse de l'immiscibilité magmatique implique la présence de sel d'origine magmatique. Le point de départ de notre étude a donc été la vérificaton de cette hypothèse. Par ailleurs, la présence de

sulfates associés aux carbonates alcalins permet de mesurer les compositions isotopiques en soufre et d'apporter des informations complémentaires sur l'origine de ces carbonates alcalins. Les mêmes méthodes ont été appliquées aux nodules composés de chlorures et carbonates alcalins, ainsi qu'à d'autres nodules, composés de chlorures à plus de 94%.

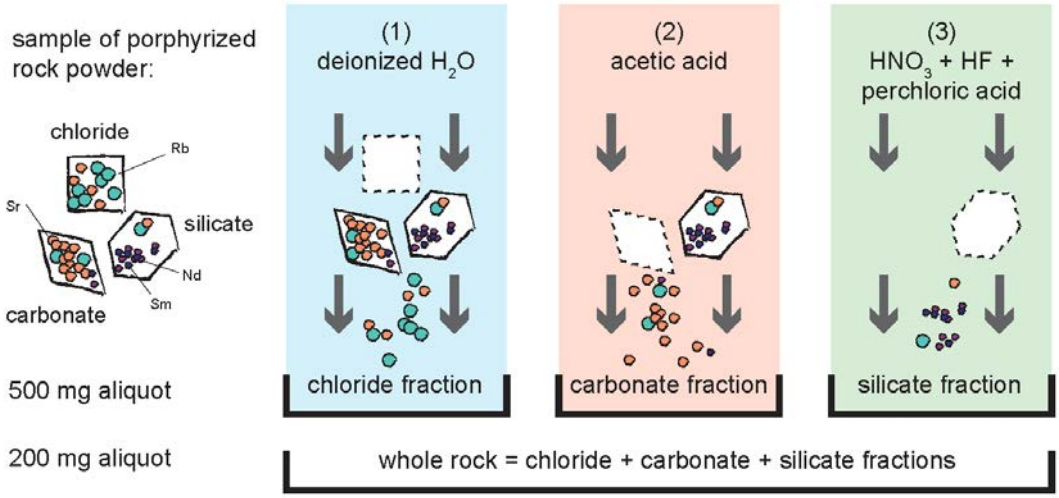


Figure IV-2 : *Schéma de la procédure d'attaques ménagées, montrant les phases visées lors des lessivages successifs ; (1) lessivage à l'eau désionisée pour dissoudre les chlorures, (2) lessivage à l'acide acétique pour dissoudre les carbonates et (3) dissolution du résidu silicaté en acide nitrique et acide fluorique. Un aliquot de 500 mg de poudre de roche porphyrisée pour analyser les différentes fractions, et un aliquot de 200 mg pour analyser la composition en roche totale (les différentes fractions recombinées).*

La particularité de cette étude est l'application de techniques conventionnelles d'analyse isotopiques (Rb-Sr et Sm-Nd) à des échantillons non-conventionnels (chlorures, carbonates alcalins, sulfates). Notamment, les caractéristiques chimiques des carbonates alcalins (facilement solubles dans l'eau contrairement aux carbonates de Ca ou Mg) ont des répercussions directes et importantes sur les résultats du système isotopique Rb-Sr. La procédure analytique, ses limites, les resultats obtenus ainsi que leurs implications sont présentés sous la forme d'un manuscript avancé [*] à soumettre à *Geochimica Cosmochimica Acta*.

[*] L'ensemble des co-auteurs n'a pas encore validé le manuscrit sous sa forme actuelle.

IV.2 ARTICLE #3 *

Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A. (in preparation). **Asthenospheric, lithospheric and deuteric sources of salts and alkali-carbonates in the Udachnaya-East kimberlite pipe (Siberia) traced by radiogenic and sulfur isotopes.**

* Les références bibliographiques de cet article sont intégrées à la liste de références bibliographiques de l'ensemble de la thèse.

Asthenospheric, lithospheric or deuteric sources of salts in the Udachnaya-East kimberlite pipe (Siberia) traced by radiogenic and sulfur isotopes

Authors

Yumi Kitayama [1*], Emilie Thomassot [1], Albert Galy [1], Andrey Korsakov[3,4], Alexander Golovin [3,4], Elisabeth D'Eyrames [1]

1 Université de Lorraine, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54 501 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

2 Institut de Physique du Globe de Paris, 1 Rue Jussieu, 75005 Paris, France

3 Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Science, Prosp. Ak. Koptyuga 3, 630090 Novosibirsk, Russia

4 Novosibirsk State University, Pirogova st. 2, Novosibirsk 630090, Russian Federation

* corresponding author : Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France. Tel: +33 (0)38 359 4880.

E-mail: yumi@crpg.cnrs-nancy.fr

Keywords: brines, kimberlite, salts, alkali-carbonate, lithospheric mantle, asthenosphere, Siberian craton

Abstract

Saline fluids are present in the lithospheric mantle at depths where diamonds can form. Because they are seldom observed in extrusive volcanic rocks, however, these fluids may have been underestimated as a key constituent of primary alkaline magma. In Siberia, unserpentinised kimberlite of the Udachnaya-East pipe hosts extremely well preserved nodules of molten salts ± carbonates ± sulfates that do not present any relict sedimentary textures. Although it is still debated whether these nodules represent assimilated sedimentary material or post-magmatic hydrothermal alteration, they may also be genetically linked to the kimberlitic magma. To investigate the origin of these nodules, we used a combination of radiogenic (Rb-Sr, Sm-Nd) and stable (S) isotopes analyses, in addition to major and trace element analyses. Salt-rich nodules, including chloride (≥94% chloride; n=2) and chloride-carbonate nodules (70% chloride + 30% alkali-carbonate; n=2) were studied, as well as host kimberlites (n=4), samples from the sedimentary cover (n=3) and hydrothermal veins, for comparison.

Our results show that the nodules are not xenoliths of Cambrian sediments. Geochemical compositions (initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, εNd and $\delta^{34}S$) undistinguishable from their host kimberlite indicate that nodules of chloride-carbonate composition are genetically linked to the kimberlite groundmass. In contrast, nodules of chloride composition have geochemical signatures (initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and $\delta^{34}S$) that are distinct from those of the salty kimberlite. On a Rb-Sr evolution diagram, water leachates, acid leachates and whole-rock compositions of chloride nodules are consistent with an isochron age of 366 Ma, within error of the time of kimberlite emplacement, implying that these chlorides were a major constituent of late-stage fluids in the solidifying kimberlite.

Taken together, our results suggest the existence below the Cambrian sedimentary cover, of two distinct sources of geochemical signatures for the salt-rich nodules of the Udachnaya-East kimberlite: (1) geochemical signatures associated with alkali-carbonates and related to the kimberlitic mantle source, consistent with sulfate-rich oxidised domains located either near the lithospheric-asthenosphere boundary where the proto-kimberlitic melts interacted with the base of the lithospheric mantle, or within the deeper asthenospheric source; (2) geochemical signatures inherited during the kimberlite ascent, from either the Archean-Proterozoic crustal basement or alkali- and chlorine-rich domains within the lithospheric mantle. This study highlights the presence of alkalies and halogens in kimberlitic magma at depths where diamonds are stable, thus possibly affecting diamond growth.

1. Introduction

Alkali-chloride-carbonate segregations (Izraeli et al., 2001) and highly saline fluids (Weiss et al., 2015), both trapped in fibrous diamonds indicate that alkali- and chlorine-rich fluids are present in the continental lithospheric mantle. Their origin, however, remains debated. The common hypothesis is that volatile and incompatible elements present at the surface of the Earth are recycled into the mantle by plate tectonics processes, such as subduction. Evidences for such recycling include hotspot signatures (Hofmann & White, 1982), as well as sulfur and lead isotope signatures in sulfide inclusions in diamonds (Eldridge et al., 1991), oxygen isotopes and Re-Os signatures of eclogites (Pearson et al., 1995a; Pearson et al., 1995b) in the case of the lithospheric mantle. Some eclogite xenoliths brought to the surface by kimberlites represent relicts of subducted oceanic crust (Jacob & Foley, 1999) and show enrichments in K, Na, Cl, LREE and other highly incompatible elements, usually attributed to metasomatic fluids in the mantle. These fluids may either come from an external source or from the incipient melting of the eclogite xenoliths themselves (e.g. Sobolev et al., 2005; Kiseeva et al., 2017). The interactions between these fluids of recycled origin and the lithospheric mantle may be key to the formation of kimberlites. Indeed, there is much evidence for the participation of halogens in kimberlite formation, including syngenetic phlogopite with up to 0.5 wt% Cl (Sobolev et al., 2009), chloride inclusions in diamonds (Izraeli et al., 2001; Zedgenizov et al., 2007; Logvinova et al., 2008), Na ± K-rich C-O-H-Cl compositions of melts/fluids during crystallisation of the kimberlite groundmass (e.g. Kamenetsky et al., 2009, 2014; Giuliani et al., 2017, Abersteiner et al., 2017, 2018, Tomilenko et al. 2017).

Despite these evidences showing the presence of chlorine in kimberlitic melts, the ultimate source of chlorine and other volatiles in kimberlites is difficult to unravel because these deep mantle probes are often modified by late stage fluids and/or the assimilation of sedimentary or crustal xenoliths entrained during kimberlite ascent. On the Siberian craton, the Udachnaya-East kimberlite preserves a rare, dry (H_2O <0.5 wt%) and serpentine-free rock type with anomalously high contents of chlorine (up to 6.1 wt%), alkalies (Na_2O+K_2O up to 10 wt%) and sulfur (S up to 0.50 wt%), referred to as a “salty” kimberlite (Kamenetsky et al., 2012; D’Eyrames et al., 2017). This salty kimberlite contains nodules of carbonate-chloride and chloride mineralogy whose origin is a matter of debate and could be either: (1) a post-magmatic hydrothermal alteration (Kopylova et al., 2013); (2) the assimilation of sediments (Kopylova et al., 2016) or crustal xenoliths by the ascending magma; (3) the segregation by immiscibility from a silicate melt initially derived from melting of the mantle (Maas et al.,

2005; Kamenetsky et al., 2007, 2014). According to sulfur isotopic compositions, abundant sulfates found in the salty kimberlite of Udachnaya-East are derived from an oxidised, sulfate-bearing mantle source (Kitayama et al., 2017). Since the salt-rich "nodules" present in salty kimberlites are also sulfate-rich, a single source of sulfate for the salty kimberlite and those nodules would imply a mantle origin and support the hypothesis that the salt-rich nodules formed by immiscibility.

In this study, we test whether two types of salt-rich nodules and the salty kimberlite from the Udachnaya-East pipe crystallised at the same time and if so, whether they are derived from the same igneous processes (crystallisation during ascent, liquid immiscibility, assimilation) and sources (asthenospheric, lithospheric, deuteric). For this, we used a combination of radiogenic (Rb-Sr, Sm-Nd) and stable (S) isotope analyses on samples of chloride nodule, chloride-carbonate nodule, salty kimberlite, as well as hydrothermal salts, sulfates, a regional brine and the only salt-bearing host sediment found in drill holes in the area. The Rb-Sr system allowed us to determine the time at which chloride nodules crystallized in the kimberlite, while calculations of initial Sr and Nd ratios as well as S-isotopes allowed us to narrow down possible scenarios for the source of salt in nodules and kimberlite groundmass.

2. Geological setting

The Udachnaya-East kimberlite is located in the Daldyn kimberlite field of the Anabar Province in the Siberian craton (Fig. 1). Most kimberlites from the Daldyn field range from 340 to 360 Ma in age and minor peaks are recorded in the intervals 420–400 and 600–500 Ma, with the oldest ages (600–500 Ma) probably corresponding to ancient mantle protolith material within the bulk kimberlite, rather than kimberlite activity (Smelov and Zaitsev, 2013). The Udachnaya-East kimberlite was emplaced ~365 Ma, as indicated by ^{40}Ar–^{39}Ar (362.7±3.7 Ma) and Rb–Sr cooling ages (364.6±4.1 Ma) from perovskite and phlogopite in a kimberlitic clast (Kamenetsky et al., 2009) and U–Pb age (367±5 Ma) of perovskite from the host Udachnaya-East kimberlite (Kinny et al., 1997).

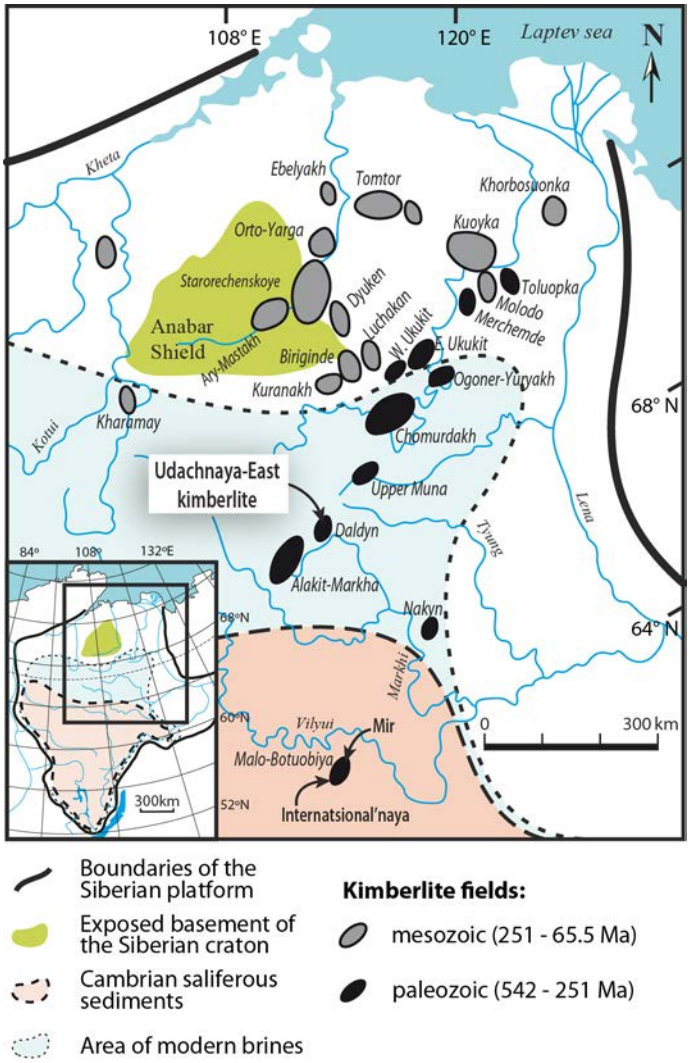


Figure 1: *Map showing the distribution of kimberlite fields on the Siberian craton and the location of the Udachnaya-East kimberlite pipe relative to the extent of brine-bearing sediments and Cambrian saliferous sediments (modified after Sharygin et al., 2011).*

The Udachnaya-East kimberlite erupted in a sedimentary basin ranging in thickness from 2500 m in the northeast to 3100 m in its southwestern part (Kamenetsky et al., 2014 and references therein) and covering a basement of Archean-Proterozoic crustal rocks (Smelov and Zaitsev, 2013). The ages of the sedimentary cover range from lower to upper Cambrian (542 to 488 Ma). Although present ~400 km south of Udachnaya around the MIR and International'naya kimberlite pipes (Fig. 1), massive salt beds of the Cambrian evaporite cover are absent in sediments in the vicinity of Udachnaya (Kamenetsky et al., 2014 and references therein). There, sediments consist mainly of shales, dolomites, marls, and limestones. Dolomites of the Chukuck suite are the only host rock that contain sulfate-rich veins (Fig. 2-g) and may also contain salts, although these veins are only present locally (at

630 m depth). These sulfate veins could represent a Cambrian analogue of sabkha where evaporites and dolomites are mixed or alternatively they could have precipitated hydrothermally from brines (Kamenetsky et al., 2014; Kopylova et al., 2016). Indeed, Udachnaya is located within an area of modern brines, and the precipitation of halite from saline groundwaters (300 g/l) has been observed in the open-pit mine (Kopylova et al., 2013 and references therein). The presence of a Vendian carbonate and evaporite belt with sedimentological characteristics similar to the Chukuck suite below 1200 m depth, just above the crystalline basement (Kopylova et al., 2013 and references therein) could not be verified (Kopylova, personal communication), despite extensive drilling near the Udachnaya-East pipe (Kamenetsky et al., 2014).

3. Sample description

The nodules studied here were collected from stockpiles of salty kimberlite, and from depth ~500 m in the open pit. Nodules are usually rounded to ellipsoidal although some can be angular. They vary in size between 5 to 30 cm. They do not present any relic sedimentary textures, indicating that they were completely molten when they crystallized in the kimberlite. They consist of variable proportions of chloride and carbonates and can be separated in two types, based on textures and mineralogy (Kamenetsky et al., 2007). We studied in detail two samples of chloride-carbonate nodules and two samples of chloride nodules.

Table 1: Chloride fraction (in wt.%) estimated from major element compositions compared to weighed proportions (in wt.%) of the water leachates, acid leachates and residual solids of the leached samples.

Sample	Rock type	estimated chloride fraction*1	water leachate*2	acetic acid leachate*2	solid residue*2
UV11-169	chloride nodule	94%	99.6%	0.3%	0.2%
UV11-172	chloride nodule	94%	98.8%	0.3%	0.9%
UV11-201	chloride-carbonate nodule	28%	71%	26%	3%
UV11-203	chloride-carbonate nodule	34%	73%	26%	1%
UV09-305	host sediment	1%	5%	71%	24%

*1 percentage in the sample estimated from the major element composition of bulk powder assuming all Na and Cl form NaCl or KCl.
*2 percentage in the sample estimated as the difference in weight before and after each leaching step.

(1) Chloride-carbonate nodules are rounded or angular and consist of similar proportions of carbonates (30-70%) and chlorides (30-70%; Table 1). The samples present intergrowths of randomly oriented sheets of chloride and carbonates (Fig. 2-a and -b). These textures are reminiscent of immiscibility between alkaline–carbonate and alkaline–chloride liquids observed in melt inclusions trapped in olivine from the same kimberlite (Kamenetsky et al., 2007). Chlorides of these nodules are transparent, greyish (Fig. 2-a and -b) and consist of massive halite (NaCl) with sylvite (KCl) globules (Kamenetsky et al., 2007). Carbonates are opaque, white (Fig. 2-a and -b) and display a wide range of alkaline-carbonate compositions (Na-Ca ± K ± S), showing a positive correlation between SO_3 (up to 13 wt%) and K_2O contents (up to 14 wt%; Kamenetsky et al., 2007). Among these alkali-carbonates, shortite ($Na_2CO_2(CO_3)_3$) and northupite ($Na_3Mg(CO_3)_2Cl$) have previously been identified in similar samples (Kamenetsky et al., 2007). Raman spectra of shortite from a chloride-carbonate nodule also show the presence of SO_4 groups which are either incorporated in the carbonate structure (replacing some CO_3 groups) or form very fine exsolution lamellae of aphtitalite ($(K,Na)_3Na(SO_4)_2$; D'Eyrames et al., 2017). ***(2) Chloride nodules*** are rounded and consist mainly of chlorides (≥ 94%), including coarse grained (~1 cm) cubic crystals of halite (with some blue halite) and sylvite. Sample UV11-169 has colourless external rims and dark blue internal rims of halite around a colourless center (Fig. 2-c). Halite in sample UV11-172 is white with sprinkles of blue and contains visible black fragments of dark, fine-grained material, possibly corresponding to kimberlitic matrix (Fig. 2-d).

To relate these samples to kimberlite magmatism, we studied four samples of the host kimberlite. Three of them were carefully chosen with minimal signs of alteration or crustal contamination and a contamination indice close to 1 (C.I. = (SiO_2 + Al_2O_3 + Na_2O) / (MgO + K_2O)), while one sample (UV12-119) with higher contamination indice (C.I. = 1.5) was also selected. For comparison with possible sources of contamination and post-magmatic alteration, we analysed hydrothermal veins (Fig. 2-e and -f), a sample of country-rock dolomite containing a sulfate-bearing vein (n=1; Fig. 2-g), a sample of regional brine and brine precipitates (n=1; Fig. 2-h). The brine sample contains sulfates and was collected from a depth of 750 m in a drill hole 1 km south of Udachnaya. Brine precipitates were collected from 520m depth in the open pit itself, where they had crystallized after the evaporation of brines from host sediments. The sample of host sediment (dolomite of the Chukuck suite, UV09-305 Fig. 2-g) represents the only known portion of crustal material that may provide sulfate- and perhaps salt-rich xenoliths to the kimberlite. It was collected at a depth of 630 m in a drill hole located between the West and East kimberlite bodies of Udachnaya.

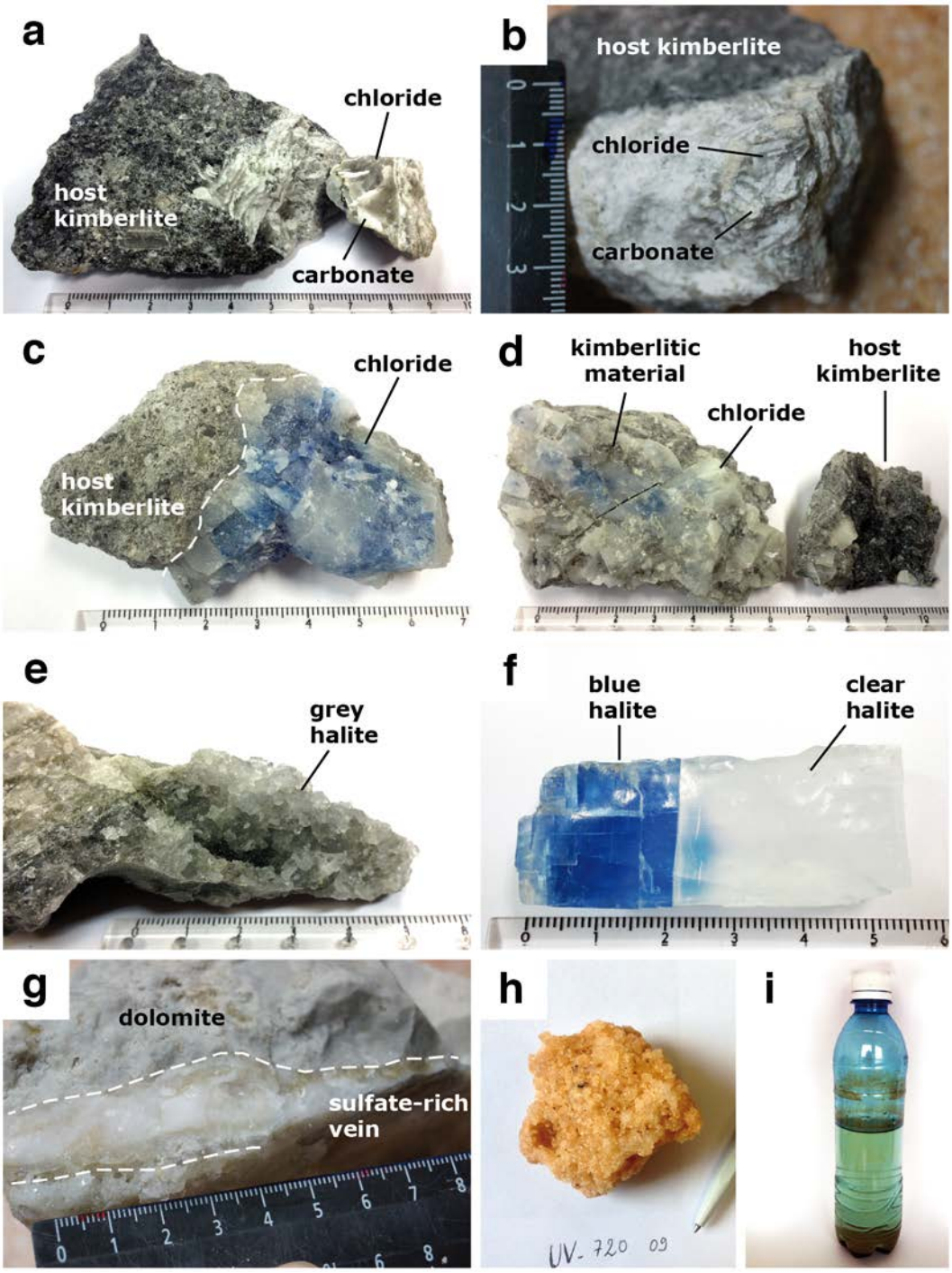


Figure 2: *Photographs of salt-bearing samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area. Chloride-carbonate nodules and their host kimberlite, samples UV11-201 (a) and UV11-203 (b). Chloride-carbonate nodules show an intricate network of alternating chloride and carbonate sheets, interpreted as immiscibility textures. Chloride nodule and their host kimberlite, sample UV11-169 (c) and UV11-172 (d). Blue and colourless halite crystals display cubic cleavages. Some dark, fine-grained material is mixed within the chloride nodule of sample UV11-172. (e) & (f) Salts from hydrothermal veins, with grey, blue and clear halite, showing smooth weathered surfaces and cubic crystal habits and cleavages. (g) Country rock sediment of the Chukuck suite with a sulfate-rich vein, sample UV09-305. (h) Brine precipitates collected from 520m depth in the open pit, where they have crystallized after the evaporation of brines, sample UV09-720 (pen for scale). (i) Brine collected at a depth of 750 m from a drill hole 1 km south of Udachnaya (0.5 L bottle).*

4. Analytical techniques

4.1. Whole rock major and trace element analyses

Pieces of chloride and chloride-carbonate nodules were selected from the interior of the nodules, to avoid contamination by the surrounding kimberlite groundmass. Samples from hydrothermal veins were also selected free of kimberlitic material. Samples of porphyrized rock powders and brine were analyzed for major and trace element geochemistry by the SARM laboratory (Service d'Analyses des Roches et des Minéraux, Vandœuvre-Les-Nancy, France). Major element analyses were carried out using an inductively coupled-plasma optical emission spectrometer (ICP OES Icap 6500, from ThermoFisher) and trace elements compositions were measured using an inductively coupled-plasma mass-spectrometer (ICP-MS iCapQ from ThermoFisher). Chlorine concentrations were measured by ultraviolet-visible spectrophotometry / potentiometric titration. For whole rock analyses, total CO_2 and S were measured using an elemental analyser while H_2O+ (referring to water within mineral structures) was measured by Karl-Fisher titration. Major element compositions are expressed in atomic wt.% (Table 2) because oxide weight % (wt.%) are not applicable for chlorides analyses (NaCl, KCl) and can lead to erroneous totals (<100 wt.% when Cl concentrations are not included and >100 wt.% when included). Trace element compositions are expressed in ppm (Table 3). For the brine solution, measured concentrations were normalized to 100% to enable for a comparison with rock samples.

4.2. Radiogenic isotopes

Sequential chemical leaching

To separate the chloride, carbonate and residual silicate fractions of powdered samples, we applied two methods of chemical leaching and digestion. The first method started with leaching the samples twice in de-ionized water (18.2 mΩ.cm) at room temperature, in order to dissolve the water-soluble phases, mainly chlorides. This was followed by leaching twice in acetic acid (10 vol. %) in order to dissolve the acid-soluble carbonates. Before and after each leaching step of this procedure, we estimated the proportions of leached material by drying and weighing the solid residue. The silicate residue was prepared as described in Alibert et al. (1983) and Michard et al. (1985). A second method of leaching was also applied

on duplicates and only differs by the use of HCl instead of acetic acid. For each method and sample of nodules and host sediment, we leached 500 mg of porphyrized powder to analyse the different leached fractions. Whole rock analyses were applied on 200 mg of porphyrized powder (or 300 mg for samples of salty kimberlites) digested following the sequential leaching and mixed after the removal of fluorides.

After dissolution, we separated the solutions in aliquots for Sr, Rb and Sm-Nd analyses and then spiked them with tracers of ^{85}Rb, ^{84}Sr and mixed ^{149}Sm^{150}Nd in HCl 2.5N. We equilibrated the spike and sample for more than 24 hours before separating rare earth elements (REEs), Rb, Sr, Sm and Nd by column chromatography. REEs were separated first using TRU-spec resin (Pin et al., 1994). For samples leached following the first method (with acetic acid), Rb and Sr were then separated using AG50-X8 cation resin (Crock et al., 1984). For samples leached following the second method (with HCl), Rb and Sr were separated using Sr-spec resin (Horwitz et al., 1992). In both cases, Sm and Nd were then separated using LN-spec resin (Pin et al., 1997).

Rb-Sr isotope analyses

Rb concentrations were determined by isotopic dilution, measuring the isotopic composition of spiked samples on an ICPMS Quadrupole (ThermoScientific X-Series 2). To avoid bias related to the interference of ^{87}Sr on ^{87}Rb, we always monitored the signal on ^{88}Sr. When the Rb was not sufficiently purified of Sr, we did not use the Rb concentrations obtained from the spiked samples (this was the case for Sr-rich leachates and whole-rock samples digested following the second method, see results section). Sr concentrations and isotopic compositions (^{86}Sr, ^{87}Sr, ^{88}Sr, ^{84}Sr) of spiked samples were determined on TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry - ThermoScientific Triton). Fractionation was corrected to the natural ratio ^{86}Sr/^{88}Sr = 0.1194 and ^{87}Sr/^{86}Sr ratio of the NBS987 standard was 0.710248 ± 0.000025 (2σ, n = 10) during the course of the analyses.

Total analytical blanks were 0.07 ng of Rb, 0.5 ng of Sr for water leachates; 0.2 ng of Rb, 3.3 ng of Sr for acetic acid leachates; and 6 ng of Rb and 5 ng of Sr for whole rock material. Blanks represented ≤ 0.0003 % of the Rb and ≤ 0.01% of the Sr mass contained in the water leachates; they represented ≤ 0.004 % of the Rb and ≤ 0.0002 % of the Sr mass contained in the acetic acid leachates; and ≤ 0.003 % of the Rb and 0.0015 to 0.3 % of the Sr mass contained in whole-rock material. ^{87}Sr/^{86}Sr isotopic compositions of the blank were 0.703 ± 0.003 (2σ) for water leachates, 0.7090 ± 0.0003 for acid leachates and 0.7081 ± 0.0007 for whole-rock material. Isotopic compositions of blanks are uncorrelated to Rb and Sr

concentrations and Rb-Sr data presented in Table 4 are corrected for blank contribution. Reported uncertainties at the 2σ level correspond to error propagation of individual measurements and blank correction. The analytical precision of concentrations determined by isotopic dilution are ~0.6% for Rb and ~0.3% for Sr. Uncertainties on $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios are better than 0.1% for ratios > 1. For whole-rock kimberlite samples, Rb concentrations could not be determined by isotopic dilution so we used the concentrations measured by ICP-MS at the SARM laboratory, with larger uncertainties of 5% (Table 4). Uncertainties on the low $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios of these samples are thus significantly larger as well (10 to 25% of the values).

Sm-Nd isotope analyses

Concentrations of Sm and Nd were measured by isotopic dilution using a mixed Sm-Nd spike and measuring Sm (^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{149}Sm, ^{155}Gd, ^{148}Sm) and Nd isotopic compositions (^{143}Nd, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{142}Nd, ^{144}Nd, ^{145}Nd) during two separate sessions on a MC-ICP MS (multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer - Neptune plus). For Nd isotope measurements, the instrument was equipped with an Apex HF desolvation nebulizer (ESI) for increased sensitivity. $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios were first normalised to $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$ using and exponential law and then to the JNdi-1 following a pseudo (1 standard each 4-5 samples) standard-sample bracketing method (Yang et al., 2017).

Total analytical blanks were 9 ng of Sm and 8 ng of Nd for water leachates; 0.5 ng of Sm and 0.4 ng of Nd for acetic acid leachates; and 6 ng of Sm and 5 ng of Nd for whole rock material. Sm and Nd concentrations of water leachates were low and identical to the range of the blank so we do not report them here. Blanks represented ≤ 0.2 % of the Sm mass and ≤ 0.05 % of the Nd mass contained in the acetic acid leachates of processed samples while they represented 5 to 12.4 % of the Sm mass and 0.7 to 4 % of the Nd mass contained in whole-rock material. $^{143}Nd/^{144}Nd$ isotopic compositions of the blank was 0.512231 ± 0.000577 (2σ) for water leachates, 0.511551 ± 0.000620 for acetic acid leachates and 0.512137 ± 0.000578 for whole-rock material. To avoid reporting any leaching artefacts (since acetic acid and HCl can start dissolving clay minerals in addition to carbonates), here we chose to only report whole rock compositions for Sm and Nd, after correcting them for blank contribution (Table 5). Reported uncertainties at the 2σ level correspond to error propagation of individual measurements and blank correction. Precisions on Sm and Nd concentrations were always better than 0.2% for both Sm and Nd. Whole-rock $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios are estimated precise to

~2% for kimberlite samples and better than 0.5% for chloride and chloride-carbonates samples.

4.3 Sulfur isotope analyses by chemical extraction and gas source mass spectrometry

Sulfides and sulfates were extracted sequentially by wet chemistry (Kitayama et al., 2017) and S isotope ratio measurements were carried out at the IPGP (Institut de Physique du Globe Paris) using a fluorination line to convert the extracted Ag_2S to SF_6 gas. After separation and purification, the SF_6 gas was analyzed using a dual inlet ThermoFinnigan MAT 253 isotope ratio mass spectrometer (Thomassot et al., 2015). Sulfur isotope measurements are reported in the δ notation with respect to V-CDT (Vienna-Canon Diablo Troilite) defined as:

$$\delta^{34}S \text{ (in ‰ V-CDT)} = 1000 * [(^{34}S/^{32}S)_{sample} - (^{34}S/^{32}S)_{V\text{-}CDT}] / (^{34}S/^{32}S)_{V\text{-}CDT}$$

The standard deviation of the $\delta^{34}S$ values was calculated as the quadratic sum of the internal and external errors. The internal standard deviation calculated for each sample ($2\sigma_{int}$) is 0.05‰ for $\delta^{34}S$. During our sessions, the standard IAEA-S3 was measured 12 times, giving an external error ($2\sigma_{ext}$) of 0.38‰ for $\delta^{34}S$.

5. Results

5.1. Major and trace element compositions

Major element compositions are reported in Table 2 and presented in Figure 3. Uncontaminated salty kimberlites samples (i.e. with contamination index ~1) have ~18 wt.% Mg, ~8.5 wt.% CO_2, ~12 wt.% Si, ~6 wt.% Fe and their major element compositions are consistent with a mixture between olivine, alkali-carbonates and chlorides. One sample that is more contaminated (C.I. ~ 1.5; Table 2) deviates from the general trend, indicating a possible contribution from phlogopite (Fig. 3-a, -b). Chloride-carbonate nodules have 17 to 19 wt.% CO_2, 18 to 23 wt.% Na, 9 to 11 wt.% K, 1 to 5 wt.% S, 17 to 31 wt.% Cl and 7 to 10 wt.% Ca. Such major element compositions reflect the presence of alkali-carbonates (e.g. shortite or nyerereite), chlorides (mainly halite) and alkali-sulfates (e.g. aphtitalite; Fig. 3). Chloride nodules are composed of ~34.5 wt.% Na, ~4 wt.% K, up to 0.25 wt.% S, and ~56 wt.% Cl indicating a major contribution from halite and a minor contribution from sylvite. Chlorides from hydrothermal veins and brine deposits have similar major element compositions (Table

2, Fig. 3). In contrast, the host sediment differs from chlorides and chloride-carbonate nodules in being poor in alkalies (K + Na < 0.1 wt.%) and Cl (~ 0.35 wt. %) despite S and Ca contents similar to those of chloride-carbonate nodules.

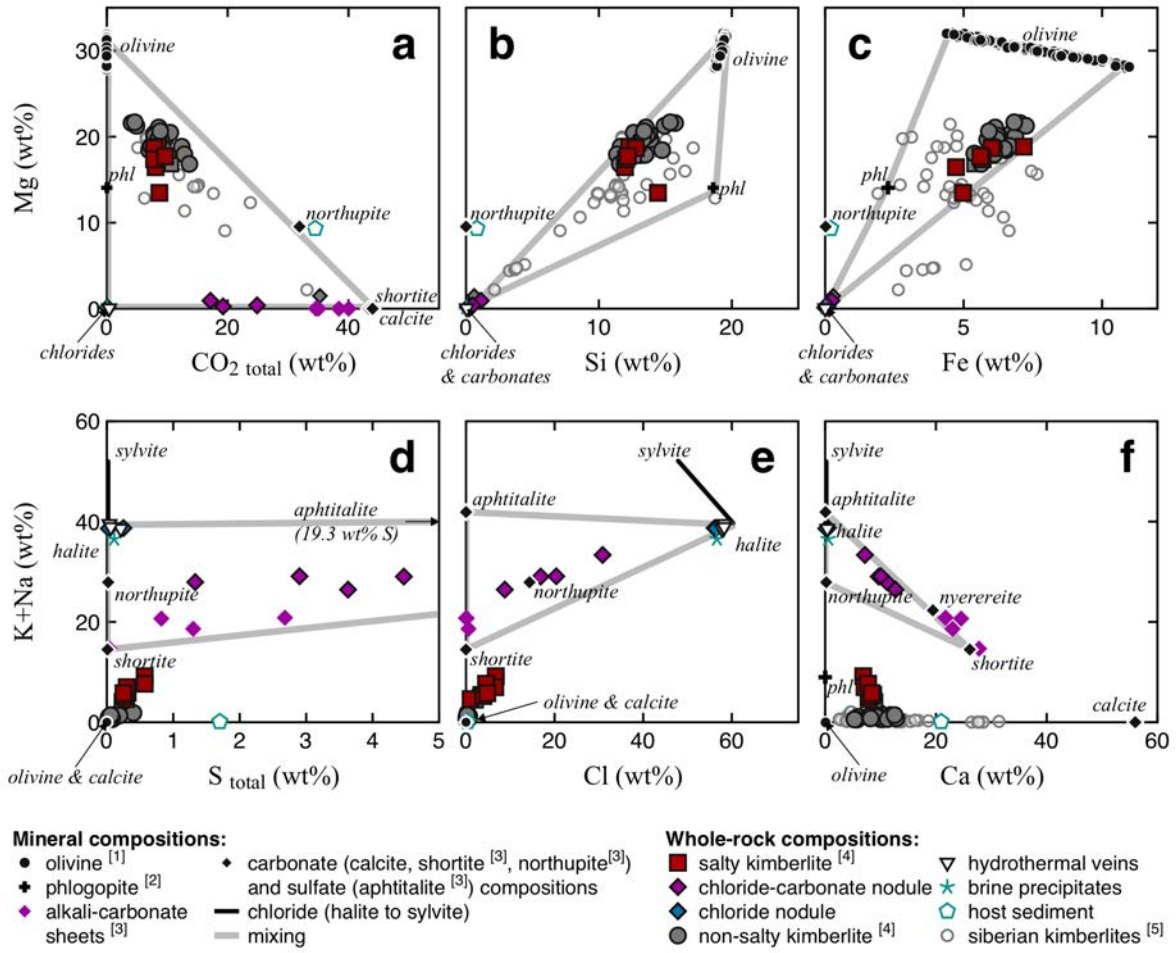


Figure 3: *Major element compositions of samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area, showing the contributions of silicate (e.g. olivine, phlogopite), carbonate (e.g. calcite, northupite, shortite, nyerereite), sulfate (e.g. aphtitalite) and chloride (e.g. halite, sylvite) compositions to whole-rock compositions. Other siberian kimberlites are also shown for comparison. References: [1] Kamenetsky et al., 2008; [2] Kamenetsky et al., 2009; [3] Kamenetsky et al., 2007; [4] This study, D'Eyrames et al., 2017 and Kamenetsky et al., 2012; [5] Agashev et al., 2018.*

Table 2: Major element compositions of salty kimberlites, chloride-carbonate nodules and chloride nodules from the Udachnaya-East pipe, as well as hydrothermal veins from the same pipe and salt-bearing samples from the sedimentary cover.

	salty kimberlites				Chloride-carbonate nodules [1]				Chloride nodules [1]			Hydrothermal salt veins [1]			Sedimentary cover [1]		
Sample:	UV04-24	UV11-70	UV12-119	UV12-120	UV11-180	UV11-201	UV11-203	UV11-203	UV11-169	UV11-172	UV11-172	UV14-111	UV14-111	UV14-111	UV09-720	UV14-brine	UV09-305
Note:								picked carbonate			kimberlitic matrix	grey halite	colorless clear halite	clear blue halite	brine precipitate	regional brine [5]	host sediment
Major element compositions in oxide wt.%																	
SiO_2	26.3	25.8	30.9	26.1	0.3	2.39	0.69	1.06	0.09	0.57	22.8	0.12	< L.D.	< L.D.	0.08	na	1.76
TiO_2	1.56	1.24	1.23	1.05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.516	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	na	< L.D.
Al_2O_3	2.08	1.55	4.36	1.60	< L.D.	0.37	0.12	0.295	< L.D.	0.12	5.93	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	na	0.11
FeO total	9.23	7.32	6.40	7.21	0.079	0.300	0.089	0.063	< L.D.	< L.D.	2.94	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	na	0.259
MnO	0.191	0.133	0.105	0.135	0.0023	0.017	0.0049	0.0044	< L.D.	0.00	0.0918	0.0008	< L.D.	< L.D.	0.0045	na	0.02
MgO	31.2	28.8	22.3	29.4	0.256	1.54	0.44	0.638	< L.D.	0.21	9.81	0.071	< L.D.	< L.D.	0.191	na	15.5
CaO	11.0	9.9	10.8	11.7	10.0	13.5	14.1	17.8	0.67	0.29	12.0	0.523	< L.D.	< L.D.	0.75	na	29.3
Na_2O	4.84	7.02	6.18	5.61	30.6	24.3	26.7	24.2	47.0	46.4	17.4	51.6	53.1	52.2	48.9	na	0.08
K_2O	1.23	2.14	3.72	1.96	12.8	13.2	11.2	10.3	4.60	5.09	4.57	0.331	0.178	0.178	0.303	na	0.046
P_2O_5	0.73	0.39	0.47	0.41	< L.D.	0.14	0.17	0.23	< L.D.	< L.D.	0.14	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	na	< L.D.
LOI	11.6	20.2	14.4	18.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	40.9
Total [2]	100.0	104.5	100.9	103.3	54.1	55.8	53.5	54.5	52.4	52.6	76.2	52.7	53.3	52.4	50.2	na	87.9
CO_2 total	8.46	7.83	8.7	9.65	nd	17.2	19.2	24.9	0.18	0.11	4.9	0.39	0.11	0.1	0.04	nd	34.5
H_2O+ total	0.27	0.56	0.18	0.38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	nd
Major element compositions in atomic wt.%																	
Si	12.3	12.0	14.4	12.2	0.14	1.12	0.32	0.50	0.04	0.27	10.7	0.06	< L.D.	< L.D.	0.04	< L.D.	0.82
Ti	0.94	0.74	0.74	0.63	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.31	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Al	1.10	0.82	2.31	0.85	< L.D.	0.20	0.06	0.16	< L.D.	0.07	3.14	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.0007	0.06
Fe	7.17	5.69	4.98	5.61	0.06	0.23	0.07	0.05	< L.D.	< L.D.	2.28	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.20
Mn	0.15	0.10	0.08	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	< L.D.	< L.D.	0.07	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.005	0.01
Mg	18.8	17.4	13.5	17.7	0.15	0.93	0.26	0.38	< L.D.	0.13	5.92	0.04	< L.D.	< L.D.	0.12	9.1	9.32
Ca	7.88	7.11	7.74	8.38	7.17	9.66	10.1	12.7	0.48	0.21	8.59	0.37	< L.D.	< L.D.	0.54	52.1	20.9
Na	3.59	5.21	4.59	4.16	22.7	18.0	19.8	17.9	34.9	34.4	12.9	38.3	39.4	38.7	36.3	28.4	0.06
K	1.02	1.78	3.09	1.62	10.6	11.0	9.27	8.51	3.82	4.22	3.79	0.27	0.15	0.15	0.25	9.4	0.04
P	0.32	0.17	0.21	0.18	< L.D.	0.06	0.07	0.10	< L.D.	< L.D.	0.06	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
O	35.1	33.3	34.9	33.7	13.2	14.6	13.5	14.1	nd	nd	28.5	na	na	na	na	na	15.6
S	0.29	0.30	0.57	0.25	1.33	4.47	2.90	3.63	0.25	0.03	0.22	0.21	0.04	0.06	0.11	0.02	1.70
Cl	1.05	6.59	4.52	4.79	30.8	16.9	20.4	8.76	56.1	56.4	19.3	57.8	58.3	58.3	56.6	nd	0.35
Total [3]	98.5	99.6	100.5	100.2	86.3	94.3	96.0	91.7	95.8	95.8	100.7	97.5	98.0	97.3	94.0	99.0	83.6
K_2O/Na_2O	0.3	0.3	0.6	0.3	0.4	0.5	0.4	0.4	0.1	0.1	0.3	0.006	0.003	0.003	0.006	na	0.6
C.I. [4]	1.0	1.1	1.6	1.1	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na

Notes:

[1] For salt analyses, LOI was not measured and [Cl], [CO_2], and [S] were measured instead; [CO_2] and [S] are considered qualitative given the salt matrix.

[2] Total oxide wt.% is the sum of major elements, using Fe_2O_3 total. When LOI was determined (e.g. kimberlite samples), total oxide wt.% is calculated using LOI and LOI ≈ [Cl] + [CO_2] + [H_2O] + [S]. When LOI was not measured (e.g. salt-bearing samples), total oxide wt.% is calculated using [CO_2] + [H_2O] and is < 100% because [Cl] and [S] are not taken into account.

[3] Total atomic wt.% is the sum of major elements in atomic wt.%, plus [CO_2] + [H_2O]. Because it includes [S] and [Cl], it is usually ≈ 100%. Total atomic wt.% <100% indicate that either [CO_2], [H_2O], [Cl] or [S] was missing from the analysis.

[4] The contamination index of kimberlite samples is calculated such that C.I. = (SiO_2 + Al_2O_3 + Na_2O)/(MgO + K_2O).

[5] Concentrations in the brine solution are normalised to 100 atomic wt.% in order to allow for a direct comparison with rock samples. The measured total atomic wt.% was 12.51 wt.%, including both major and trace elements.

< L.D. is lower than detection limit; nd is not determined; na is not applicable.

Table 3: Trace element compositions of salty kimberlites, chloride-carbonate nodules and chloride nodules from the Udachnaya-East pipe, as well as hydrothermal veins from the same pipe and salt-bearing samples from the sedimentary cover.

	salty kimberlites				Chloride-carbonate nodules				Chloride nodules			Hydrothermal salt veins			Sedimentary cover		
Sample:	UV04-24	UV11-70	UV12-119	UV12-120	UV11-180	UV11-201	UV11-203	UV11-203	UV11-169	UV11-172	UV11-172	UV14-111	UV14-111	UV14-111	UV09-720	UV14-brine	UV09-305
Note:								picked carbonate			kimberlitic matrix	grey halite	colorless clear halite	clear blue halite	brine precipitate	regional brine [1]	host sediment
Trace element compositions in ppm																	
As	1.9	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	3.4	3.1	3.2	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Ba	966	896	1233	907	28	144	39	112	< L.D.	< L.D.	606	13	< L.D.	< L.D.	6.4	15	1162
Be	0.51	0.94	4.7	0.90	< L.D.	1.5	1.5	< L.D.	< L.D.	< L.D.	3.8	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Bi	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1.0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Cd	0.24	0.14	0.15	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Ce	204	121	133	126	1.6	1.2	1.2	1.1	< L.D.	1.0	46.3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	3.5
Co	80	73	62	75	< L.D.	3.5	1.5	< L.D.	< L.D.	< L.D.	9.1	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.61	0.85
Cr	1679	970	1131	924	35	28	29	15	85	80	66	90	76	86	76	< L.D.	4.7
Cs	0.40	0.28	1.8	0.38	0.60	0.93	1.2	0.84	< L.D.	< L.D.	1.4	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2.6	< L.D.
Cu	74	55	61	46	24	10	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	48	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	7.6	< L.D.
Dy	3.3	1.8	1.8	1.8	0.061	0.38	0.12	0.11	< L.D.	0.051	2.7	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.24
Er	1.1	0.60	0.60	0.59	< L.D.	0.25	0.059	0.053	< L.D.	< L.D.	1.4	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.13
Eu	2.6	1.5	1.6	1.5	0.035	0.062	0.040	0.033	< L.D.	< L.D.	1.0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.090
Ga	6.9	4.1	7.9	4.1	< L.D.	1.1	< L.D.	0.86	< L.D.	< L.D.	9.2	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Gd	6.6	3.6	3.9	3.7	0.086	0.24	0.13	0.11	< L.D.	0.055	3.2	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.28
Ge	0.9	0.76	0.75	0.77	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.88	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Hf	3.6	2.0	2.3	1.9	< L.D.	0.11	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.14	2.9	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.033
Ho	0.4	0.25	0.26	0.25	0.008	0.087	0.025	0.021	< L.D.	0.012	0.55	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.051
In	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
La	109	69	75	72	1.6	1.5	1.7	1.8	< L.D.	0.77	33	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1.8
Lu	0.088	0.051	0.050	0.051	< L.D.	0.035	0.0070	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.20	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.018
Mo	1.3	2.8	3.0	1.6	10	24	25	20	< L.D.	< L.D.	5.3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Nb	174	110	112	105	0.68	0.41	0.30	< L.D.	< L.D.	0.43	20	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.20
Nd	73	41	46	43	0.51	0.42	0.37	0.34	< L.D.	0.74	22	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1.7
Ni	1091	1120	851	1152	< L.D.	16	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	27	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	12	5.6
Pb	4.4	5.4	4.3	5.7	208	21	21	3.4	3.8	4.7	17	9.9	6.3	8.0	5.1	1.1	2.4
Pr	22	12	14	13	0.15	0.12	0.10	0.091	< L.D.	0.21	6.3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.44
Rb	26	53	125	55	123	159	144	110	24	28	177	7.0	6.0	6.5	6.3	100	0.94
Sb	16	8.6	10	9.1	0.95	2.2	3.1	0.62	< L.D.	< L.D.	0.54	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Sc	< L.D.	< L.D.	0.22	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	7.3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Sm	10	5.5	6.0	5.7	0.09	0.12	0.089	0.077	< L.D.	0.11	3.9	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.34
Sn	1.4	0.81	1.0	0.76	< L.D.	1.2	1.1	1.0	< L.D.	< L.D.	2.5	< L.D.	< L.D.	8.8	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Sr	835	738	771	847	1313	1635	1766	2506	16	10	599	102	< L.D.	< L.D.	76	9863	51560
Ta	13	8.1	7.6	7.1	0.073	0.037	0.021	0.024	< L.D.	0.05	1.3	< L.D.	0.081	0.29	< L.D.	< L.D.	0.010
Tb	0.75	0.42	0.44	0.42	< L.D.	0.050	0.018	0.014	< L.D.	< L.D.	0.46	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.038
Th	15	8.4	9.4	8.9	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	4.7	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.079
Tm	0.11	0.066	0.066	0.064	< L.D.	0.036	0.0080	0.0060	< L.D.	0.0040	0.20	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.017
U	2.3	2.1	2.3	2.1	< L.D.	0.079	0.087	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1.7	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.020	0.56
V	97	94	126	89	37	72	64	74	26	26	124	29	28	28	25	< L.D.	1.7
W	0.83	1.5	1.9	1.7	7.0	22	17	18	1.2	1.1	5.5	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Y	12	6.8	7.0	6.8	< L.D.	3.2	0.90	0.78	< L.D.	< L.D.	15	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.045	1.9
Yb	0.64	0.38	0.38	0.36	< L.D.	0.24	0.049	0.041	< L.D.	< L.D.	1.3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.12
Zn	81	62	58	63	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	38	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	56	14
Zr	156	85	100	83	< L.D.	7.0	2.6	3.0	< L.D.	6.2	114	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1.4

Notes:

[1] Concentrations in the brine solution are normalised to 100 atomic wt.% in order to allow for a direct comparison with rock samples. The measured total atomic wt.% was 12.51 wt.%, including both major and trace elements. Measured contents before normalisation were 13 ppm for Rb and 1233 ppm of Sr.

< L.D. is lower than detection limit.

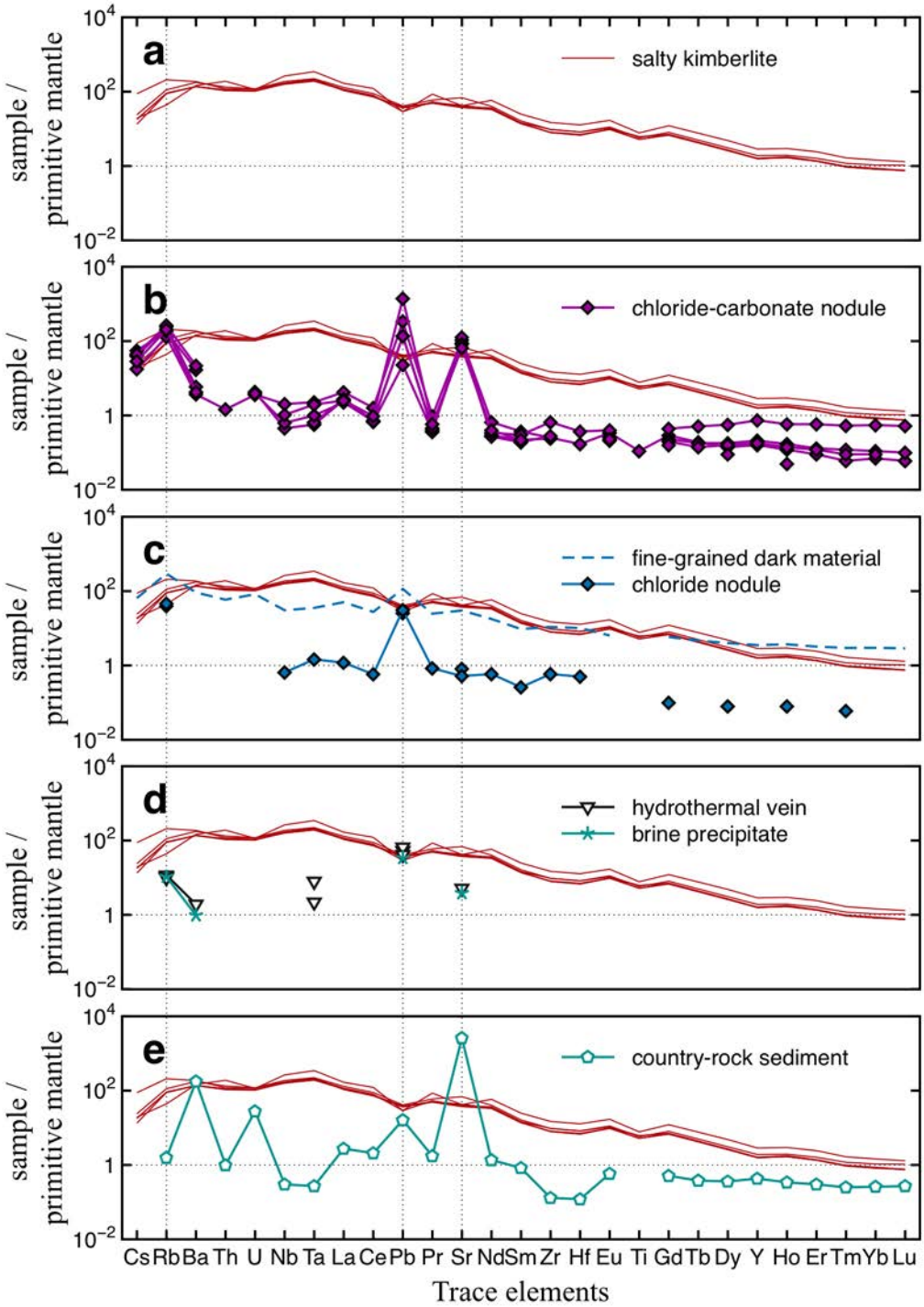


Figure 4: *Trace element concentrations normalized to primitive mantle (McDonough & Sun, 1995) for salty kimberlites (a), chloride-carbonate nodules (b), chloride nodules and dark, fine-grained material mixed within a chloride nodule (c), hydrothermal salt veins and brine salts (d) and host sediment (e).*

Trace element compositions are presented in Table 3 and Figure 4. Kimberlites tend to be enriched in the more incompatible trace elements compared to primitive mantle and thus display steep trace element patterns, except for depletions in Rb, U, Pb and Ti (Fig. 4-a). In contrast, chloride-carbonate nodules are depleted in most trace elements compared to kimberlites but display marked enrichments in Rb, Pb and Sr, up to concentrations higher than those of the kimberlites (Fig. 4-b). Chloride nodules display similar patterns with marked enrichment in Rb and Pb, but with concentrations always lower than those of the kimberlites and without Sr enrichment (Fig. 4-c). Brine salts and hydrothermal salt veins barely contain any trace element (< detection limit or ≤ 1ppm) except for Ba, Cr, Pb, Rb, Sr and V (Table 3) and they are especially rich in Rb, Pb and Sr (Fig. 4-d). The trace element pattern of the host sediment differs from those of other samples in that its base is not subparallel to the kimberlite pattern and shows enrichments in Ba, U, Pb, extremely high Sr contents and a depletion in Rb (Fig. 4-e).

5.2 Radiogenic isotopes (Rb-Sr, Sm-Nd)

5.2.1. Rb-Sr isotopes

Results of Rb-Sr isotopes are reported in Table 4. Water leachates of chloride nodules have high $^{87}Rb/^{86}Sr$ (from 4.9 to 16.4) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (from 0.735 to 0.798), while water leachates of chloride-carbonate nodules have even higher Rb/Sr ratios (from 47 to 82) but lower $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (from 0.707 to 0.709). Acid leachates of chloride nodules have low $^{87}Rb/^{86}Sr$ (<0.4) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (from 0.710 to 0.721) whereas acid leachates of chloride-carbonate nodules have even lower $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (0.707 to 0.708). Chloride nodules have whole rock $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios ranging from 3.8 to 7.4 and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios from 0.732 to 0.748, both lying between the compositions of their water and acid leachates. Chloride-carbonate nodules have whole-rock $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of 0.707. Taken together, the water, acid leachates and whole-rock compositions of chloride nodules display a very large range in both of $^{87}Rb/^{86}Sr$ (from 0.05 to and 16.4) and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (from 0.7105 to 0.7979) defining a linear trend of slope 0.005114 ±0.00032 and intercept 0.7096 ±1 (Fig. 8-a). Salty kimberlite samples have whole-rock $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios ranging from 0.10 to 0.49 and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios ranging from 0.70435 to 0.70739.

Table 4: Rb-Sr concentrations and isotopic compositions of salt-rich nodules and other samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area.

Sample	Rock type	Method	Fraction	[Rb] (ppm)	± 2σ	[Sr] (ppm)	± 2σ	$^{87}Rb/^{86}Sr$	± 2σ	$^{87}Sr/^{86}Sr$	± 2σ	$^{87}Sr/^{86}Sr_i$ [3]	± 2σ
UV11-169	chloride nodule	[1]	water leachate	23.24	0.09	12.18	0.003	5.52	0.004	0.73516	0.00025	na	na
		[1]	acetic acid leachate	25.35	0.05	1457.78	0.21	0.05	0.002	0.72171	0.00014	na	na
		[1]	whole-rock	22.68	0.14	17.02	0.002	3.86	0.01	0.73220	0.00011	0.71247	0.00030
		[2]	water leachate	21.86	0.06	13.00	0.05	4.87	0.005	0.73453	0.00302	na	na
		[2]	HCl leachate	1.17	0.79	310.76	0.79	0.01	0.68	0.71068	0.00181	na	na
UV11-172	chloride nodule	[1]	water leachate	25.24	0.18	4.46	0.002	16.38	0.01	0.78290	0.00040	na	na
		[1]	acetic acid leachate	215.89	1.24	1809.49	0.24	0.35	0.01	0.71151	0.00013	na	na
		[1]	whole-rock	27.13	0.12	10.52	0.001	7.46	0.004	0.74813	0.00009	0.70999	0.00053
		[2]	water leachate	19.32	0.06	4.00	0.05	13.98	0.01	0.79833	0.01056	na	na
		[2]	HCl leachate	23.26	1.40	177.23	1.02	0.38	0.06	0.71054	0.00410	na	na
UV11-201	chloride-carbonate nodule	[1]	water leachate	256.65	2.96	13.79	0.004	53.86	0.01	0.70991	0.00026	na	na
		[1]	acetic acid leachate	6.20	0.65	6354.75	2.60	0.003	0.11	0.70725	0.00035	na	na
		[1]	whole-rock	206.64	1.10	1745.32	0.91	0.34	0.01	0.70739	0.00044	0.70564	0.00045
		[2]	water leachate	262.10	1.52	16.04	0.18	47.28	0.01	0.70799	0.00795	na	na
UV11-203	chloride-carbonate nodule	[1]	water leachate	262.00	1.57	9.28	0.01	81.71	0.01	0.70861	0.00060	na	na
		[1]	acetic acid leachate	5.41	0.02	6291.45	1.47	0.002	0.004	0.70692	0.00020	na	na
		[1]	whole-rock	206.12	1.16	1872.78	0.15	0.32	0.01	0.70695	0.00007	0.70532	0.00008
		[2]	water leachate	257.18	1.67	10.37	0.15	71.76	0.02	0.70730	0.01015	na	na
		[2]	HCl leachate	nd	nd	3120.84	0.08	nd	nd	0.70691	0.00094	na	na
UV09-305	host sediment	[1]	water leachate	20.08	0.09	288622	646.33	0.0002	0.005	0.70875	0.00178	na	na
		[1]	acetic acid leachate	0.65	0.004	1878	0.47	0.001	0.01	0.70881	0.00018	0.70880	0.00018
UV14-brine	regional brine	na	bulk	10.23	0.03	949.74	0.06	0.03	0.003	0.70893	0.00007	0.70877	0.00007
UV04-24	salty kimberlite	[2]	whole-rock	26.45	3.97	751.24	2.15	0.10	0.15	0.70435	0.00203	0.70383	0.00217
UV11-70	salty kimberlite	[2]	whole-rock	53.18	2.66	721.72	1.01	0.21	0.05	0.70611	0.00099	0.70502	0.00103
UV12-119	salty kimberlite	[2]	whole-rock	125.40	6.27	738.52	0.33	0.49	0.05	0.70739	0.00032	0.70488	0.00041
UV12-120	salty kimberlite	[2]	whole-rock	54.54	2.73	754.49	8.46	0.21	0.05	0.70606	0.00798	0.70499	0.00799

Notes:

[1] In this first method, we used acetic acid for the second leaching following water, and separated Rb and Sr using AG50-X8 cation resin.

[2] In this second method, we used HCl for the second leaching following water, and separated Rb and Sr using Sr-spec resin. For Sr-rich samples, columns with Sr-spec resin failed to separate Rb and Sr effectively enough to prevent the interference of ^{87}Sr on ^{87}Rb when measuring Rb concentrations and isotopes with the ICPMS Quadrupole. As a result, no Rb concentrations and isotopic compositions could be determined for the HCl leachates of chloride-carbonate nodules, while [Rb] of salty kimberlites reported in this table are those measured by ICP-MS iCapQ ThermoFisher at the SARM laboratory (Service d'Analyse des Roches et Minéraux, CRPG-CNRS).

[3] Initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios at the time of kimberlite eruption are calculated using the measured $^{87}Sr/^{86}Sr$ and $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios in the Rb-Sr decay equation:

$^{87}Sr/^{86}Sr = [^{87}Sr/^{86}Sr]_i + {}^{87}Rb/^{86}Sr * (e^{\lambda t} - 1)$ where $\lambda^{87}Rb = 1.3972 \times 10^{-11}$ per year is the decay constant of ^{87}Rb and $t = 365 \times 10^{6}$ years is the time since eruption.

na: not applicable

The calculated initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of chloride nodules at the time of kimberlite eruption (365 Ma) are 0.711 ±0.004 (2σ; n=2). For chloride-carbonate nodules, initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios are 0.7055 ±0.0004 (2σ, n=2), overlapping with those of the kimberlite (0.7038 to 0.7050; n=4; Fig. 9-a). In comparison, the brine has an initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.7088 at 365 Ma. For the host sediment, we could not dissolve the silicate residue entirely so we could not obtain a whole-rock analysis. The acetic acid leachate of the host sediment, which represent ~ 71% of the whole rock, has an initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.7088 at 365 Ma, identical to the brine sample.

Rb and Sr concentrations of water leachates that were duplicated on the same samples give consistent results (Table 4 and Fig. 5-a). For acid leachates, Sr and Rb are more concentrated in acetic acid leachates than in HCl leachates (by up to an order of magnitude; Table 4 and Fig. 5). Acid leachates of chloride nodules (slope ~ 0.1; Fig. 5-b) show a strongest relative enrichment in Sr than the acid leachates of chloride-carbonate nodules (slope ~ 0.5; Fig. 5-b).

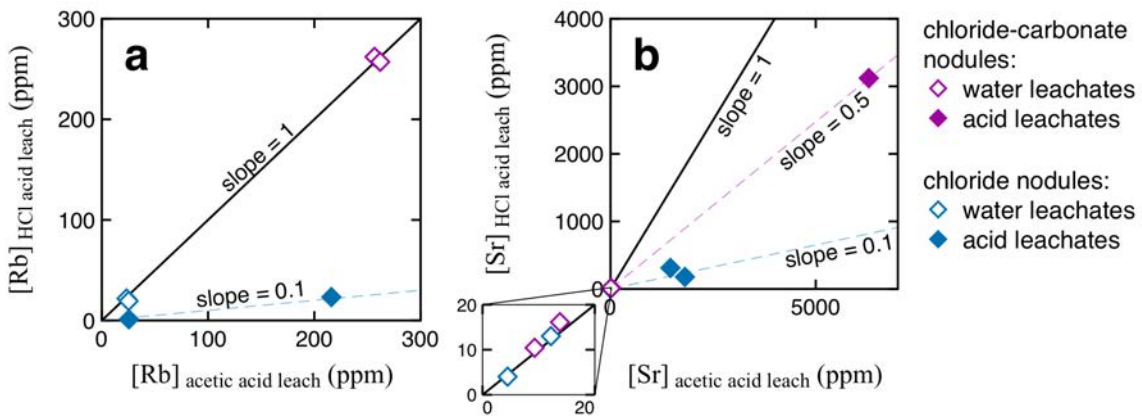


Figure 5: *Comparison of Rb (a) and Sr concentrations (b), between duplicated water leachates (open symbols) and between the two methods of acid leaching (filled symbols; acetic acid leach = first method; HCl leach = second method). Duplicated water leachates yield consistent Rb and Sr concentrations (slope = 1). Acetic acid leachates are more concentrated in both Rb and Sr compared to the corresponding HCl leachate (below the line of slope = 1).*

Together, these observations (Rb released in acid leach, duplication of the water leach, and higher concentration in acetic acid leach for the chloride nodules) suggest that chlorides are present in all nodules but are more abundant in the chloride nodules. Some of these chlorides may be non-soluble in water and more soluble in acetic acid than in HCl. For Sr-rich leachates and whole-rock samples prepared following the second method, the use of Sr-spec

resin for column separation failed to separate Rb and Sr effectively enough and thus, no Rb concentrations could be determined by isotopic dilution for the spiked HCl leachates of chloride-carbonate nodules and whole-rock salty kimberlites. Concentrations measured by isotopic dilution are usually within uncertainty of those measured on a different aliquot by ICP-MS at the SARM laboratory (Fig. 6). Only for whole-rock chloride-carbonate nodules, Rb concentrations measured by isotopic dilution were 30-40% higher than those measured ICP-MS at the SARM laboratory (Fig. 6-a). The most likely explanation is that the chemical composition of the rock matrix (Rb-rich alkali-carbonate and chloride) is very different from that of standard material used at the SARM laboratories, making the calibration less accurate. Salty kimberlites are not as rich in alkali-carbonate and chloride as the nodules, thus, for whole-rock salty kimberlites, we assume that Rb concentrations measured at the SARM laboratory (Table 3) are within uncertainty of the Rb concentrations that would be measured by isotopic dilution and use these values in further calculations (Table 4).

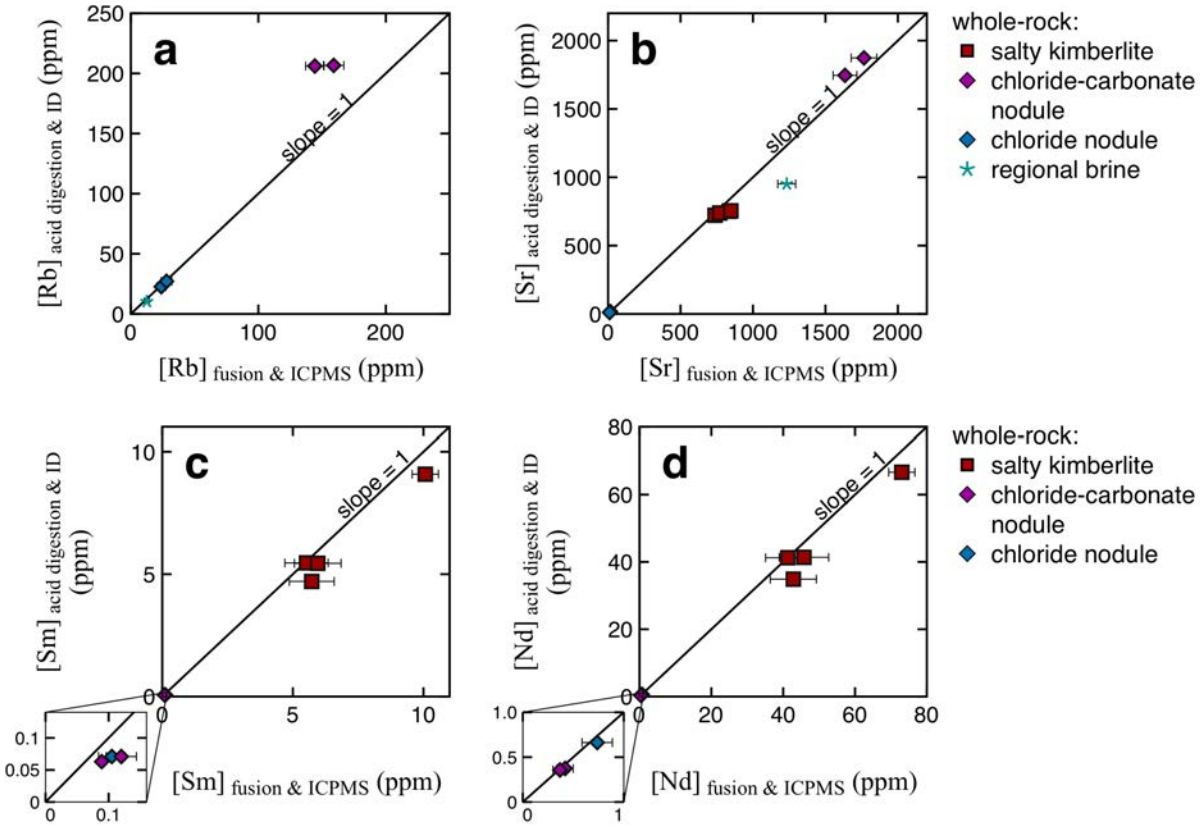


Figure 6: *Rb (a), Sr (b), Sm (c) and Nd concentrations (d) of whole-rock samples measured by acid digestion and isotopic dilution (ID) compared to the concentrations measured by fusion and ICP-MS at the SARM laboratory. Concentrations obtained by the two methods are within uncertainty, except for the Rb-contents of chloride-carbonate nodules due to their non-conventional matrix compositions (Rb-rich alkali-carbonate).*

Table 5: Sm-Nd concentrations and isotopic compositions of nodules and other samples from the Udachnaya-East kimberlite pipe and area.

Sample	Rock type	Fraction	[Sm] (ppm)	± 2σ	[Nd] (ppm)	± 2σ	$^{147}Sm/^{144}Nd$	± 2σ	$^{143}Nd/^{147}Sm$	± 2σ	εNdi [1]	± 2σ
UV11-169	chloride nodule	whole-rock	0.020	0.00001	0.099	0.00003	0.121	0.001	0.512449	0.00025	-0.15	4.79
UV11-172	chloride nodule	whole-rock	0.071	0.00001	0.663	0.0001	0.064	0.0002	0.512389	0.00010	1.33	2.02
UV11-201	chloride-carbonate nodule	whole-rock	0.071	0.00001	0.374	0.0001	0.114	0.0003	0.512707	0.00015	5.21	2.86
UV11-203	chloride-carbonate nodule	whole-rock	0.063	0.00001	0.357	0.0002	0.107	0.0005	0.512525	0.00024	2.01	4.70
UV09-305	host sediment	acid leachate	0.407	0.00007	2.186	0.001	0.112	0.0004	0.512206	0.00019	na	na
UV04-24	salty kimberlite	whole-rock	9.085	0.008	66.653	0.087	0.082	0.002	0.512600	0.00001	4.61	0.19
UV11-70	salty kimberlite	whole-rock	5.461	0.007	41.253	0.047	0.080	0.002	0.512570	0.00001	4.13	0.21
UV12-119	salty kimberlite	whole-rock	5.444	0.004	41.367	0.073	0.079	0.002	0.512514	0.00001	3.05	0.22
UV12-120	salty kimberlite	whole-rock	4.704	0.006	34.886	0.037	0.081	0.002	0.512569	0.00001	4.03	0.19

Notes:

[1] Initial $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios at the time of kimberlite eruption are calculated using the measured $^{143}Nd/^{144}Nd$ and $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios in the Sm-Nd decay equation:

$[^{143}Nd/^{144}Nd] = [^{143}Nd/^{144}Nd]_i + [^{147}Sm/^{144}Nd] \times (e^{\lambda t} - 1)$

where $\lambda^{147}Sm = 6.54 \cdot 10^{-12}$ per year is the decay constant of ^{147}Sm and $t = 365 \times 10^6$ years is the time since eruption.

Initial Nd isotopic compositions are then expressed as: $\varepsilon_{Ndi} = (([^{143}Nd/^{144}Nd]_{sample} / [^{143}Nd/^{144}Nd]_{CHUR}) - 1) \times 10000$

where $[^{143}Nd/^{144}Nd]_{CHUR} = 0.512168$ at 365 Ma.

na: not applicable

5.2.2. Sm-Nd isotopes

Results of Sm-Nd isotopes are reported in Table 5 for chloride nodules (n=2), chloride-carbonate nodules (n=2), and salty kimberlite samples (n=4). Whole-rock concentrations in Sm and Nd measured by isotopic dilution are within uncertainty of the concentrations measured by ICP-MS at the SARM laboratory (Table 3; Fig. 6-c and -d).

Chloride nodules have Nd isotopes close to bulk silicate Earth Earth ($\varepsilon_{Nd\ i}$ of -0.2 ± 4.8 and 1.3 ± 2.0) despite their very radiogenic Sr isotope ratios. In contrast, chloride-carbonate nodules have unradiogenic Nd isotopes, with $\varepsilon_{Nd\ i}$ of 2.0 ± 4.7 and 5.2 ± 2.9 that overlap with those of the salty kimberlite ($\varepsilon_{Nd\ i}$ from 3.1 ± 0.2 to 4.6 ± 0.2). The acetic acid leachate of the host sediment has radiogenic Nd isotopes with $\varepsilon_{Nd\ i}$ of -4.5 ± 3.6.

5.3 Sulfur abundances, speciation (sulfide, sulfate) and isotopes ($\delta^{34}S$)

Results of sulfur contents, speciation (sulfide or sulfate) and isotopes ($\delta^{34}S$ in ‰ $_{vs\ V\text{-}CDT}$) are reported in Table 6. Chloride-carbonate nodules are the most sulfur-rich samples, with up to ~3.9 wt% S, whereas chloride nodules have ~0.35 wt% S, just above the S concentrations of salty kimberlites samples (up to 0.30 wt% S). The veined sediment also has very high sulfur content (1.7 wt% S). Only ~31 ppm of S was extracted from the regional brine, which corresponds to 180 ppm if all the measured elemental concentrations are normalized to 100 atomic wt.% (see notes in Tables 2 and 3). Sulfur extractions were also applied to hydrothermal salt veins and salts precipitated from brines, but no sulfur could be extracted. Sulfur in the salt nodules is oxidised, with sulfate representing more than 99% of total sulfur while this proportion drops down to ~90% in the salty kimberlites. Isotopic compositions of sulfides are similarly depleted in ^{34}S relative to V-CDT in the chloride nodule (with $\delta^{34}S$ = -1.0‰), the chloride-carbonate nodules (with $\delta^{34}S$ ranging from -2.7 to -1.2‰) and the salty kimberlites (with $\delta^{34}S$ ranging from -2.8 to -0.4‰; Fig. 10-a). Sulfates of the chloride-carbonate nodules ($\delta^{34}S$ ranging from 11.5 to 11.9‰) and the salty kimberlite ($\delta^{34}S$ ranging from 11.2 to 11.9‰) have the same S-isotopic compositions, whereas sulfates of a chloride nodule have distinctly heavier isotopic compositions ($\delta^{34}S$ of 18‰) that are nevertheless lower than that of a sedimentary host rock (Chukuck suite) and local brine samples ($\delta^{34}S$ of 34‰; Fig. 10).

Table 6: S concentrations and isotopic compositions (as sulfide and sulfate) of nodules and other samples from the Udachnaya-East kimberlite and area

Sample	Rock type	$\delta^{34}S_{sulfide}$ ‰ vs V-CDT	$[S]_{sulfide}$ ppm	$\delta^{34}S_{sulfate}$ ‰ vs V-CDT	$[S]_{sulfate}$ ppm	$\delta^{34}S_{bulk}$ ‰ vs V-CDT	$[S]_{bulk}$ ppm
UV11-169	chloride nodule	-0.96	12	18.01	3477	17.94	3489
UV11-201	chloride-carbonate	-1.24	386	11.86	38270	11.73	38656
UV11-203	chloride-carbonate	-2.72	169	11.47	25048	11.38	25217
UV09-305	host sediment	nd	nd	33.73	17000	33.73	17000
UV14-brine	brine	nd	nd	33.45	31	33.45	31
UV04-24	salty kimberlite	-0.40	230	12.04	2724	11.07	2954
UV11-70	salty kimberlite	-2.82	159	11.25	2459	10.40	2618
UV12-119	salty kimberlite	nd	nd	11.40	2348	nd	> 2348
UV12-120	salty kimberlite	-2.40	178	11.51	1625	10.14	1803

Note:
nd = not determined

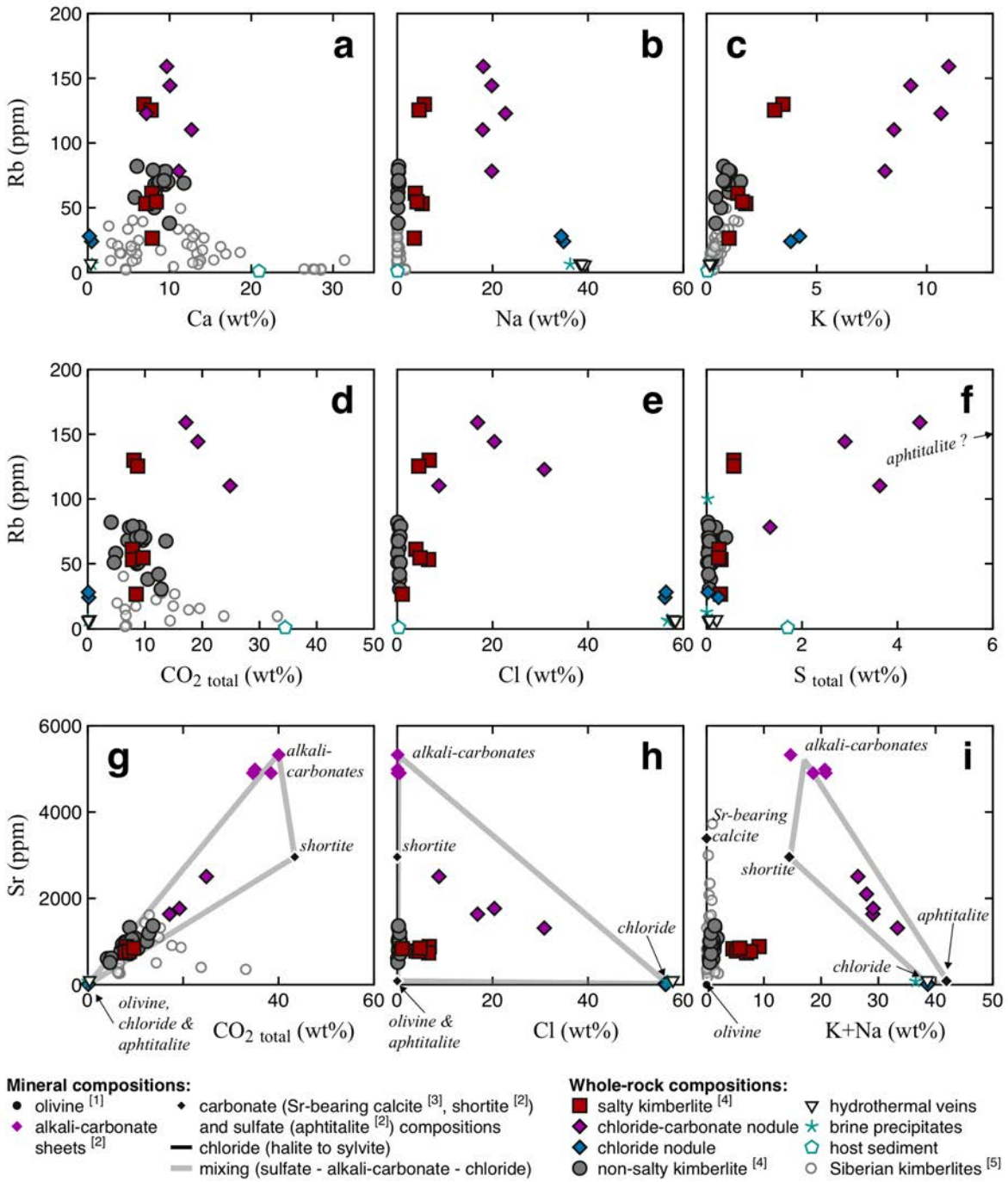


Figure 7: *Rb concentrations with respect to CO_2 (a), Cl (b), S (c), Ca (d), Na (e) and K (f) and Sr concentrations with respect to CO_2 (g), Cl (h) and Na + K (i) in mineral and whole rock compositions of samples from the Udachnaya-East kimberlite and area. The host sediment is outside the displayed range of Sr compositions. Other siberian kimberlites are also shown for comparison. References: [1] Kamenetsky et al., 2008; [2] Kamenetsky et al., 2007 – CO_2 contents were not included in the analyses of alkali-carbonate sheets so we estimated them assuming only CO_2 was missing from a total oxide wt.% of 100; [3] Kamenetsky et al., 2004; [4] This study, D'Eyrames et al., 2017 and Kamenetsky et al., 2012; [5] Agashev et al., 2018.*

6. Discussion

6.1 Chemical behaviour of Rb and Sr during water and acid leaching of samples containing abundant alkali-carbonates and sulfates

Rb contents of chloride and chloride-carbonate nodules are poorly correlated with Ca (Fig. 7-a) and CO_2 (Fig. 7-d), indicating that carbonates are not the only phases containing Rb. Rb contents of nodules are also inversely correlated with both Na (Fig. 7-b) and Cl (Fig. 7-e) while chloride nodules are poorer in Rb, indicating that halite hosts little Rb. The only positive correlations of Rb contents are with K (Fig. 7-c) and S (Fig. 7-f), suggesting that Rb is associated to chloride (sylvite), carbonate and possibly sulfate phases.

In salty kimberlites, chloride carbonate nodules and chloride nodules, Sr is positively correlated with CO_2 (Fig. 7-g) and Ca, with a trend towards alkali-carbonate compositions (Kamenetsky et al., 2007), therefore Sr is largely held within carbonate minerals. Moreover, chloride-carbonate nodules show a trend of decreasing Sr with increasing Cl (Fig. 7-h) and Na+K contents (Fig. 7-i) indicating that Sr is not held within chloride or alkali-sulfate (aphtitalite).

For chloride-carbonate nodules, discrepancies between the proportion of chloride estimated from major element analyses (Na, K, Cl) and that estimated by weighing the dried rock powder before and after leaching (Table 1) suggest that water dissolved not only chlorides but also dissolved alkali-carbonates. Because alkali-carbonates are Sr-rich compared to chlorides (Fig. 7-g, -h, -i), their dissolution in water would buffer the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the water leachates to lower values. This alone, however, would increase the Sr content of the water leachates and thus lower their $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios whereas we observe that the water leachates have low Sr content and thus high $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios (Fig. 8-b). A possible explanation is that during the dissolution of alkali-carbonates in water, the water leachate becomes saturated in carbonate and secondary carbonates start to precipitate. Such incongruent behaviour during carbonate dissolution is known in natural systems and longer time scales for the more common Mg and Ca carbonates. For example during slow dolomite dissolution, the supersaturation of carbonates in solution can force secondary calcite ($CaCO_3$) to precipitate (Fairchild et al., 2000). In addition, dissolution kinetics are known to be different between carbonate species (e.g. calcite, dolomite and magnesite; Pokrovsky et al., 2005; Day & Henderson, 2013). Although the behaviour of alkali-carbonates, both in natural and in experimental systems is little known, if secondary carbonates re-precipitated, Sr that is more

compatible in carbonates would be removed from the solution and the resulting leachate would have high $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios (Fig. 8-b).

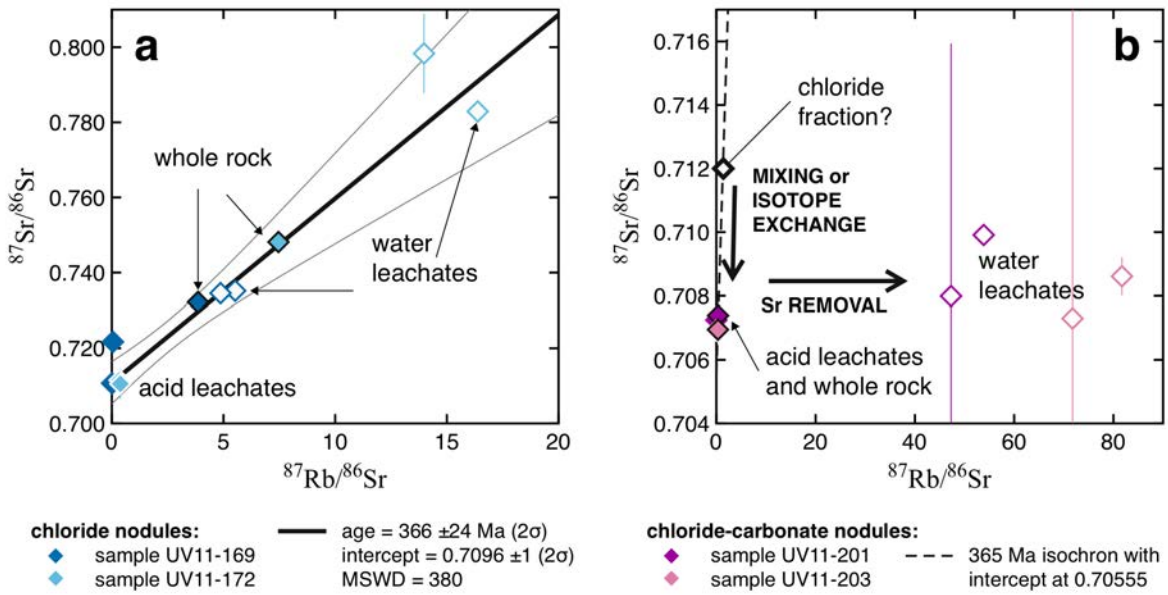


Figure 8: *Rb-Sr evolution diagrams of (a) chloride nodules and (b) chloride-carbonate nodules. Open diamonds: water leachates; filled diamonds with white rims: acid leachates; filled diamonds with black rims: whole-rock compositions. (a) Water leachates, acid leachates and whole-rock compositions of two chloride nodules define a linear trend, that may be interpreted as a ~366 Ma errorchron. (b) Water leachates and acid leachates two chloride-carbonate nodules reflect important open-system behaviour that occurred due to the high solubility of both chlorides and alkali-carbonates in water. The water leachates would be compatible with an initial chloride fraction lying on a 365 Ma isochron, assuming that isotope exchanges occurred between chloride and alkali-carbonates, followed by Sr removal from the water leachates by re-adsorption on crystal surfaces.*

As a result, we consider the $^{87}Rb/^{86}Sr$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of water and acid leachates not reliable for samples containing abundant alkali-carbonates. On a Rb-Sr evolution diagram, our samples of chloride-carbonate nodules show a large range of $^{87}Rb/^{86}Sr$ ratios (from 0.003 to 81.7) but narrow range of $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.7069 to 0.7099; Fig. 8-b). The results are definitely not consistent with a 365 Ma isochron (dotted line), along which we would expect the different fractions to align if the system had remained closed since the time of kimberlite eruption. Our interpretation is that the Rb-Sr system of the chloride-carbonate nodules re-opened during the chemical leaching procedure. Comparable perturbed results were also obtained for water leachates of kimberlite groundmass by Maas et al. (2005). They highlight

that the kimberlite groundmass and the chloride-carbonate nodules bear similar water-soluble minerals. The effect is larger for chloride-carbonate nodules due to the weight of alkali-carbonates in their bulk compositions compared to kimberlite (Figs. 3 and X). In the following discussion, we thus only consider whole-rock analyses for chloride-carbonate nodules and kimberlites. In contrast, we did not observe this effect in the chloride nodules because they contain little alkali-carbonates (Figs. 3 and 7).

6.2. Deep mantle source of chloride-carbonate nodules and the groundmass of their host kimberlite

Chloride-carbonate nodules are not xenoliths of Cambrian sediments or products of hydrothermal circulation

Chloride-carbonate nodules are too enriched in alkalies (Na+K > 20 wt.%, Fig. 3-d, -e and -f) and Cl (Fig. 3-e) for these nodules to be xenoliths of the wall-rock sediment (~0 wt.% Na+Ka and ~0 wt.% Cl). They are also too enriched in S (1 to 5 wt.%) to be either xenoliths of the wall-rock sediment (1.7 wt.% S) or brine precipitates (S ≤ 0.11 wt.%; Fig. 3.d). In terms of trace elements, hydrothermal veins and brine precipitates (Fig. 4-d) are depleted in all trace elements compared to chloride-carbonate nodules (Fig. 4-b) so they cannot represent a source of trace elements to the nodules. The host sediment is more enriched in trace elements than hydrothermal vein and brine salts, but its pattern is distinct from those of chloride-carbonate nodules in having flatter and more enriched heavy rare earth elements (HREE), a larger Sr enrichment, smaller Pb enrichment, U and Ba enrichments and the absence of Rb enrichment (Fig. 4-e). The regional brine and country-rock sediment both have $^{87}Sr/^{86}Sr$ of 0.7088 at the time of the kimberlite intrusion (365 Ma, Table 4, Fig. 9-a), in agreement with the values of the brines sampled in the open pit and salts recently deposited in the open pit (Zaitsev et al., 1985 in Kopylova et al., 2013). These are all higher than the initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of bulk chloride-carbonate nodules (0.7055 ±0.0004; 2σ, n=2; Table 4, Fig. 9-a) and indicate that these nodules are neither xenoliths of the Chukuck suite sediment nor hydrothermal precipitates. Similarly, sulfates extracted from chloride-carbonate nodules have $\delta^{34}S$ (from 11.5 to 11.9‰) unlike the Chukuck suite sediment (33.5‰) or the regional brine (33.7‰) and much lower than any sediment from the Siberian platform previously reported (≥ 25‰; Kopylova et al., 2013; Fig. 10). Therefore, major and trace elements, Rb-Sr and sulfur

isotopes all support the interpretation that nodules of chloride-carbonate compositions are neither xenoliths of Cambrian sediments nor hydrothermal precipitates.

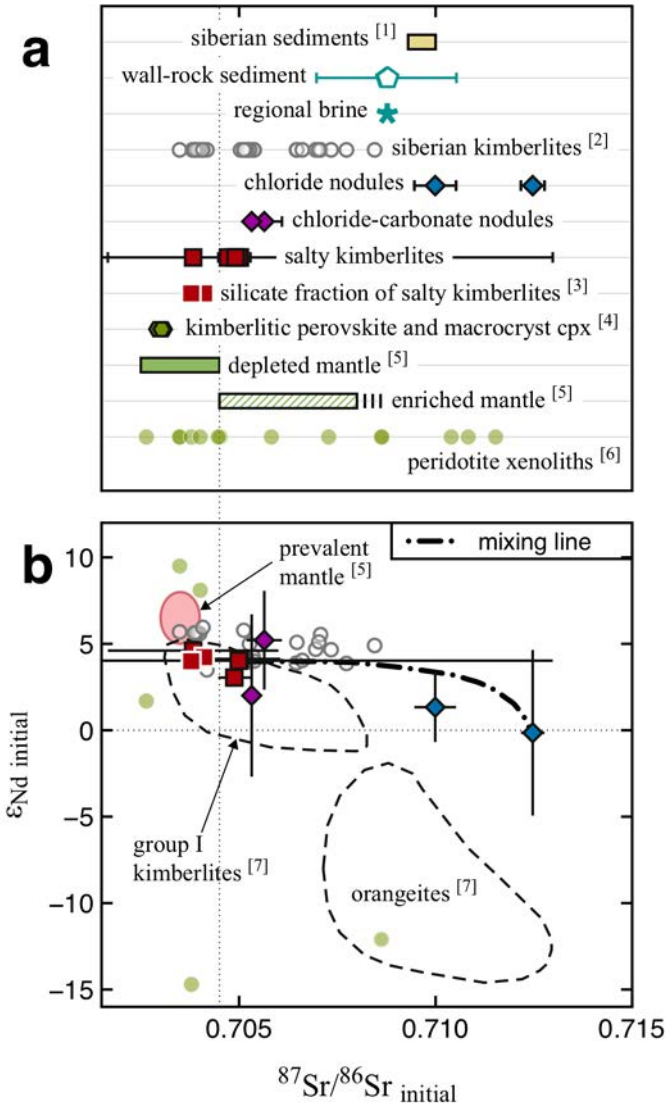


Figure 9: (a) *Initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios at 365 Ma of whole-rock chloride nodules, chloride-carbonate nodules and salty kimberlites from the Udachnaya-East pipe, compared to those of wall-rock sediment (acid leachate) and regional brine, as well as other ranges from the litterature including siberian sediments, siberian kimberlites, kimberlitic perovskite and macrocryst clinopyroxene from the Udachnaya-East pipe, silicate residue of salty kimberlite from the Udachnaya-East pipe, peridotite xenoliths from the Udachnaya-East pipe, depleted mantle and enriched mantle.* ***(b)*** *Initial εNd vs initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ of salty kimberlites (whole-rock and silicate residue) and salt nodules (whole-rock) of the Udachnaya-East pipe, compared to peridotite xenoliths from Udachnaya-East, other siberian kimberlites, as well as the ranges of group I kimberlites, orangeites from Southern Africa and prevalent mantle. Mixing lines between salty kimberlite and chloride nodule compositions are shown as dashed-dotted lines and would be coherent with the range of siberian kimberlites (open grey circles). References: [1] Kostrovitsky et al., 1986 in Kopylova et al., 2013; [2] Nowell et al.,1998; Agashev et al., 2018; Carlson et al., 2006; [3] Maas et al., 2005; [4] Kamenetsky et al., 2009; [5] Zindler and Hart, 1986; [6] Pearson et al., 1995; [7] Smith, 1983; Nowell et al., 2004.*

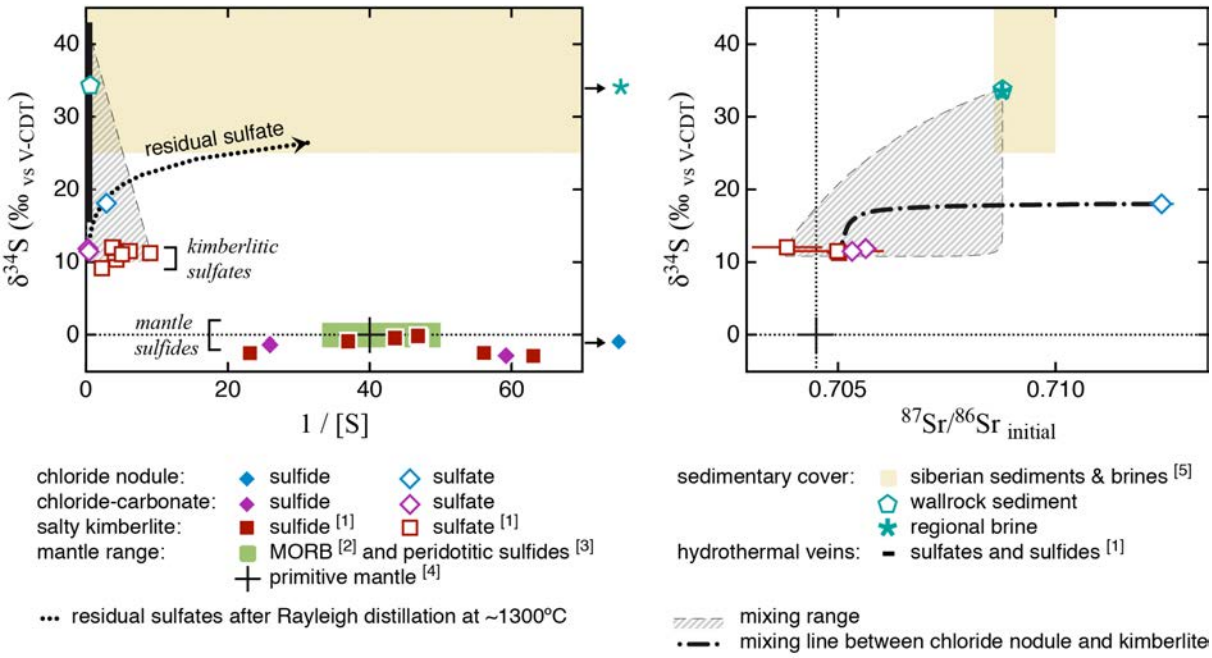


Figure 10: *Sulfur isotopic compositions ($\delta^{34}S$) measured in sulfides and sulfates from salt-bearing samples of the Udachnaya-East pipe:* ***(a)*** *with respect to 1/ [S] in wt.% and* ***(b)*** *with respect to initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios at 365 Ma. Literature ranges for siberian sediments, primitive mantle, MORB and peridotitic sulfides from the Udachnaya-East pipe are shown for comparison. (a) Sulfides from chloride, chloride-carbonate nodules and salty kimberlites are all within the mantle range, whereas sulfates from chloride-carbonate nodules and salty kimberlites define kimberlitic sulfate compositions. Sulfates from the chloride nodule are within the mixing range (hatched area) between kimberlitic sulfates, hydrothermal veins and sedimentary cover in terms of sulfur isotopes but are also consistent with sulfates remaining after ~90% reduction through a closed-system Rayleigh distillation at ~1300ºC (isotope fractionation factor from Miyoshi et al., 1984). (b) Sulfates dominate the sulfur budget of all samples, thus, only the sulfur isotopic compositions of sulfates are represented. In terms of their initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, sulfates from the chloride nodule are outside the corresponding mixing range (hatched area) between kimberlitic sulfates, hydrothermal veins and sedimentary cover. Though sulfur isotopes were only analysed on one of the two chloride nodules, a contribution from salty kimberlite groundmass could explain the range of initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios observed in the two chloride nodules. References: [1] Kitayama et al., 2017; [2] Labidi et al., 2013, 2014; [3] Rudnick et al., 1993; [4] McDonough and Sun, 1995; [5] Kostrovitsky et al., 1986 and Vinogradov & Ilupin, 1972 in Kopylova et al., 2013.*

A common origin with their host salty kimberlite

Salty kimberlites are enriched in alkalies, chlorine and sulfur compared to non-salty kimberlites and other siberian kimberlites (Figs. 3-d, -e and –f), and thus record a larger contribution from alkali-carbonates and chlorides. Trace element patterns between chloride-carbonate nodules and salty kimberlites are subparallel except for marked enrichments in Rb, Pb and Sr in the chloride-carbonate nodules (Fig. 4-b). The same distribution of trace element enrichments in chloride-carbonate nodules as in kimberlite samples albeit at ~2 orders of magnitude lower abundances, could indicate the presence of small amount of kimberlitic material within the nodules. Because the analysed portions of chloride-carbonate nodules were selected from the interior of the nodules, this is not due to contamination by material from outside the nodule. Chloride-carbonate nodules are more alkali- (Na+K), Cl- and S-rich than salty kimberlites (Fig. 3-d and -e) and may represent segregations of late stage kimberlitic melt, composed of chloride and carbonate undergoing liquid immiscibility near 600ºC (Kamenetsky et al., 2004, 2007). Rb is compatible in chloride, alkali-carbonate and perhaps also sulfur-bearing phases (Fig. 7-a to -f), whereas Sr is compatible in alkali-carbonate (Fig. 7-g, -h and -i) and Pb is a soluble and chalcophile element, therefore, the stricking enrichments of the chloride-carbonate nodules in these three elements above the contents observed in kimberlites (Fig. 4-b) as well as the slight depletions of the same elements in kimberlites (Fig. 4-a) are consistent with the chloride-carbonate nodules being late stage, segregated kimberlitic melts. In that case, the depletion of most trace elements in the chloride-carbonate nodules compared to the kimberlite samples would suggest a partition coefficient of ~0.01 during the immiscibility of chloride and carbonate from the kimberlitic melt. The idea that this may correspond to a partition coefficient is further supported by its slight and monotonous increase with the REEs atomic number (Fig. 11), as observed in the case of liquid immiscibility in some carbonatites (Brod et al., 2013).

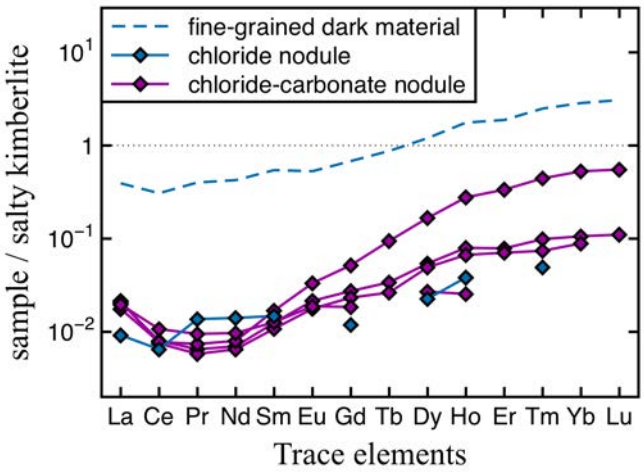


Figure 11: *Rare Earth Element (REE) concentrations in the chloride-carbonate nodules, chloride nodules and fine-grained dark material mixed within a chloride nodules, normalised to the average composition of salty kimberlites showing a C.I. ~1 (Tables 2 and 3). The smooth rise in these ratios with increasing atomic number of the REEs suggests that REEs analysed in the nodules are not due to a contamination by small amounts of kimberlitic material and that the fine-grained dark material mixed in one of the chloride nodules do not correspond to kimberlitic material. Rather, it supports equilibration during the immiscibility of a volatile-rich fluid from the kimberlitic melt.*

Chloride-carbonate nodules have initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and ε_{Nd} that overlap with those of their host salty kimberlites (Table 4, Fig. 9-b). These Sr and Nd initial isotopic compositions (0.705 and +3.6, respectively) are within the range of other siberian kimberlites (Agashev et al., 2018; Carlson et al., 2006) and group I kimberlites from Southern Africa (Nowell et al., 2004; Smith, 1983; Fig. 9-b). Unradiogenic $\varepsilon_{Nd\ i}$ (> 0) are consistent with a depleted mantle origin while the initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of whole-rock chloride-carbonate nodules and salty kimberlites are consistent with mantle compositions intermediate between depleted (<0.7045) to enriched mantle (0.7045 to >0.708; Zindler and Hart, 1986; Fig. 9-a). The initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the salty kimberlite and chloride-carbonate nodules, however, are higher than those of perovskite and a clinopyroxene macrocryst hosted in the same kimberlite (0.70303 to 0.70308; Kamenetsky et al., 2009) as well as the silicate fraction of the same kimberlite's groundmass (Maas et al., 2005; Fig. 9). The more radiogenic composition of the Sr in salty kimberlite and chloride-carbonate nodules suggests a dual origin for components of the kimberlites. Minerals such as perovkite and clinopyroxene would have crystallized from a more depleted, silicate-rich melt whereas other groundmass minerals and nodules, i.e.

carbonatitic phases such as carbonates and salts would be in equilibrium with a more enriched, carbonate and possibly chloride-rich melt.

S-isotopic compositions of sulfide and sulfate phases indicate that chloride-carbonate nodules and their host salty kimberlite can share the same source(s) of sulfur. Sulfides of chloride-carbonate nodules (with $\delta^{34}S$ ranging from -2.7 to -1.2‰) and salty kimberlites (with $\delta^{34}S$ ranging from -2.8 to -0.4‰) have S- isotopic compositions consistent with mantle sulfides (MORB compositions of ~ -1‰, Labidi et al., 2013 and 0 ± 1.65‰ for peridotitic sulfides from Udachnaya-East, Rudnick et al., 1993; Fig. 10-a). Similarly, sulfates of these nodules ($\delta^{34}S$ ranging from 11.5 to 11.9‰) have the same S-isotopic compositions as sulfates from the salty kimberlite ($\delta^{34}S$ ranging from 11.2 to 11.9‰), within the range of kimberlitic sulfates proposed by Kitayama et al., (2017; Fig. 10-a). Taken together, major, trace elements and all three isotopic systems indicate that the chloride-carbonate nodules and salty kimberlites share a common mantle source, that has not been contaminated by Cambrian sediments or hydrothermalism and that retains enriched mantle signatures.

Alkali-carbonates and chlorides from as deep as the lithosphere-asthenosphere boundary

The enriched mantle source component of the Udachnaya-East kimberlite could be either in the lithospheric mantle or an asthenospheric source that contains recycled sediments such as observed in ocean island basalts. Sr-Nd isotopic compositions recorded in peridotite xenoliths of the lithospheric mantle below the Udachnaya-East kimbelite pipe are highly heterogeneous (Pearson et al., 1995) and different from the homogeneous compositions recorded in salty kimberlites and chloride-carbonate nodules. A strictly lithospheric source for the enriched signatures in S and Sr is thus unlikely and the homogeneous Sr-Nd compositions of salty kimberlites and chloride-carbonate nodules (Fig. 9) suggest that the enrichment in sulfates and alkali-carbonates is linked to kimberlite magmatism. Salty kimberlites and chloride-carbonate nodules are within the range of other kimberlites from the siberian craton (Agashev et al., 2018, Nowell et al., 1998; Carlson et al., 2006; Fig. 9-b) and also share with them an enrichment in incompatible elements, depletions in Si, Al, Fe, Ti and HREE as well as asthenospheric Sr-Nd compositions. These geochemical features are consistent with the base of the lithospheric mantle, which was metasomatised just before the formation of the kimberlitic magma (Agashev et al., 2006). A deep mantle origin for alkali-carbonates and chlorides is also supported by compositional similarities with fluid inclusions found not only in olivine from the kimberlite groundmass of Udachnaya-East (Kamenetsky et al., 2014, Golovin et al., 2017) but also in fibrous diamonds (Izraeli et al., 2001), indicating the

presence of carbonate and saline fluids in mantle domains where diamonds can form (≥ 150 km depth). Furthermore, melt inclusions in olivine from sheared peridotites of the Udachnaya-East pipe (Fig. 8 in Golovin et al., 2018) have trace element patterns with marked enrichments in in Cs, Rb, Rb, Pb and Sr, much like the chloride-carbonate nodules (Fig. 4-b). Pressure and temperature estimates of these sheared peridotites indicate depths of 230 to 180 km, corresponding to the base of the cratonic lithosphere (Golovin et al., 2018). Therefore, chloride-carbonate fluids were present at the base of the cratonic lithosphere and possibly deeper, suggesting they could be derived from the asthenosphere. Oxidised sulfur has been documented in ocean island basalts of the EM2 type (Labidi et al., 2015), thus, the asthenospheric source of the Udachnaya-East kimberlitic magma could be similar to that of EM2 type ocean island basalts, which record the incorporation of recycled sediments (Chauvel et al., 1992).

6.3 Chloride nodules : sedimentary, deuteric or lithospheric source ?

Chloride nodules are not xenoliths of Cambrian sediments

Concentration and isotopic composition of oxidised sulfur ($\delta^{34}S$ = 18‰) in the analysed chloride nodule are both consistent with mixing between kimberlitic sulfates, hydrothermal veins and sedimentary cover (hatched area, Fig. 10-a). However, mixing calculations between kimberlitic sulfates and samples from the sedimentary cover (wall-rock sediment and regional brine) cannot reproduce the S and initial Sr isotopic compositions of the chloride nodules (Fig. 10-b). This is because initial Sr isotopic compositions of the chloride nodules (0.711 ±0.004, in agreement with the Rb-poor, acid leachate values of 0.710 ±0.002; Fig. 8) are higher values than those of the initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of the Chukuck suite sediment (0.7088) and other sediments from Siberia (from 0.7093 to 0.710, Kostrovitsky et al., 1986 in Kopylova et al., 2013; Fig. 9-a and 10-b). In addition, sediments reported by Kostrovitsky et al. (1986) are marls and do not correspond to rocks composed of ≥ 95% salts. Chloride nodules are composed almost exclusively of chlorides (≥94%, Table 1), with alkali- and chlorine contents (Na+K ~39 wt.% and Cl ~56 wt.%) much higher than those of the Chukuck suite sediment (Na+K ~0.1 wt.% and Cl ~0.35 wt.%, Table 2). Despite the presence of sulfate- and salt-bearing veins, the Chukuck suite sediment is dominated by dolomite (with 9.3 wt.%, 24.9 wt.% Ca and 34.5 wt.% CO_2; Table 1) and poor in chlorides (≤ 5%; Table 1) and as a result, trace element patterns of chloride nodules and the Chukuck suite sediment do

not show enrichments in the same elements except for Pb (Fig. 4-c and -e). In fact, chloride nodules of this study contain more chlorides (Table 1 and 2, Fig. 3) than any known sedimentary lithology in local country-rocks, including the halite-rich xenoliths (40–50% calcite and 30–60% interstitial halite) presented as evidence for wall-rock assimilation in kimberlite samples collected from a deeper level in the pipe (Kopylova et al., 2016). Therefore, we think that chloride nodules are not xenoliths of wall-rock Cambrian sediments, although we cannot completely exclude the assimilation of sediments as a possibility during earlier stages of kimberlite ascent, through the Archean-Proterozoic basement or the underlying lithospheric mantle.

Chloride nodules crystallized at the time of kimberlite eruption

On a Rb-Sr evolution diagram, water leachates, acetic acid leachates and whole-rock compositions of chloride nodules display a very large range in both of Rb/Sr ratios and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios defining a linear trend (Fig. 8-a). If interpreted as an isochron, this trend indicates that the chloride nodules crystallized ca 366 ± 24 Ma. Although the isochron is poorly constrained (MSWD = 380; Fig. 8-a), suggesting that the system has been disturbed, this age is identical to the emplacement age of 365 ± 5 Ma for the kimberlite (Kamenetsky et al. 2009; Kinny et al., 1997). This age is also within error of the apparent Rb-Sr errorchron age of 347 ± 25Ma reported by Maas et al. (2005) and obtained from the kimberlite groundmass using a similar leaching method on the chloride, carbonate and silicate/oxide fractions. Scatter is our data may reflect some minor open-system behaviour affecting the water and acetic acid leachates during our leaching procedure (see section 6.1.) or could be explained by the loss of hygroscopic phases that are destroyed rapidly in contact with air. Despite this, the errorchron age of 366 Ma, consistent with the emplacement of the kimberlite, indicates that the salty kimberlites enclosing the chloride nodules have remained a closed system since emplacement. This implies the absence of post-magmatic flushing of aqueous fluids and thus, chloride nodules do not represent post-magmatic salts that precipitated from hydrothermal fluids or recent salts that precipitated from brines in the open pit. The crystallization of these salt nodules, as indicated by the closure of the Rb-Sr system, is old and contemporaneous to the kimberlite eruption.

The syn-magmatic timing of crystallization of the chloride nodules indicate that chloride nodules represent deuteric (late magmatic) salts, crystallized at the time of emplacement within the cooling kimberlite. Thus, chlorides were a major constituent of late-stage fluids in the solidifying kimberlite. Chloride nodules of this study may correspond to the

same lithology as a sample with similar initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (0.7121) that was described as a "geode with coarse halite and sylvite in SFUE" (Kopylova et al., 2013). The agent of deuteric alteration in the solifying kimberlite may be either (1) volatile phases dissolved in late-stage residual melts derived from the kimberlite itself or (2) external fluid solutions infiltrating the kimberlite. It is unlikely that external fluids from the Cambrian sedimentary cover were involved, because local Cambrian brines and brine salts contain even less trace elements than chloride nodules (except for Pb which is extremely soluble as well as Sr and Ba which are abundant in sediments; Fig. 4-c and -d) and are also poorer in sulfur (Table 6; no sulfur could be extracted from brine salts). Local Cambrian brines and brine salts are likely the source of more recent hydrothermal salt veins, according to their similar major (Fig. 3), trace element compositions (Fig. 4) and lack of extracted sulfur.

Genetic links to chloride-carbonate nodules and salty kimberlites

Low (but detectable) contents of trace element in chloride nodules (Fig. 4-c), following the same distribution as chloride-carbonate nodules samples (Figs. 4-b) further support a cogenetic link between the two types of nodules and that chloride nodules represent deuteric late magmatic salts. The only major difference with chloride-carbonate nodules, is that only Rb and Pb are compatible in chloride, hence the enrichments in Rb, Pb but not Sr (Fig. 4-c). Sulfides of the chloride nodule ($\delta^{34}S$ = -1.0 ‰) have sulfur isotopic composition of mantle sulfides (~ -1‰ for MORB compositions, Labidi et al. 2013 and 0 ± 1.65‰ for peridotitic sulfides from Udachnaya-East, Rudnick et al. 1993), identical to the isotopic compositions of sulfides from chloride-carbonate nodules and salty kimberlite (Fig. 10-a). The difference in isotopic composition between sulfides and sulfates of the chloride nodule (~19 ‰) is large, and would correspond to sulfide-sulfate equilibrium temperatures of 350 to 380ºC (Miyoshi et al., 1984; Ohmoto & Rye 1979), which correspond to sub-solidus temperatures for kimberlites. However, homogeneous sulfides compositions in the two types of nodules and salty kimberlites, despite very distinctive sulfate compositions, suggest that the source of sulfides is common while sulfates have a different origin. Thus, we think that sulfides and sulfates of chloride nodules were not in equilibrium and suggest that chloride nodules had stayed molten within the kimberlite long enough to acquire trace sulfides of mantle composition as well as trace element signatures in equilibrium with the kimberlite (Fig. 11).

Sulfates from the chloride nodule have a sulfur isotopic composition ($\delta^{34}S$ = 18‰) that is much higher than that of kimberlitic sulfates ($\delta^{34}S$ from 11.2 to 12.3‰; Kitayama et al.

2017) and matches the compositional range of hydrothermal sulfates ($\delta^{34}S$ from 15.6 to 34.3‰; Kitayama et al. 2017; Fig. 10-a). Sulfates of chloride nodules could be derived from kimberlitic sulfates and represent residual sulfates after partial reduction of kimberlitic sulfates to sulfides, where sulfur isotopes are fractionated according to a Rayleigh distillation (such as described in Kitayama et al. 2017). Sulfate concentration and isotopic composition of the chloride nodule (Fig. 10-a) would be consistent with the last ~10% residual sulfates remaining after their reduction at ~1300ºC (Miyoshi et al., 1984). Temperatures of ~1300ºC are much higher than late magmatic conditions of kimberlites, and would be consistent with P-T estimates of sheared peridotites from the Udachnaya-East pipe (Golovin et al., 2018) and the P-T pathway of kimberlite magma ascent (Kavanagh and Sparks, 2009). However, chloride nodules have initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios different from those of the salty kimberlite, indicating that mobile elements (Sr, Pb) in chloride nodules were not in isotopic equilibrium with their host kimberlite. Such mobile elements and radiogenic signatures may have been acquired by the interaction of kimberlitic melts with the Archean-Proterozoic basement or the underlying lithospheric mantle.

The source of radiogenic Sr in chloride nodules: deuteric scavenging of crustal Sr or lithospheric reservoir ?

Chloride nodules are enriched with respect to bulk Earth when considering their initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios, but not when considering their εNd (Fig. 9-b). Nd isotopes of chloride nodules (εNd ≈ 0) is not radiogenic and hence, do not record a sedimentary contribution. Kimberlites from the siberian craton (Agashev et al., 2018; Carlson et al., 2006) display a trend of enrichment in radiogenic Sr from prevalent mantle compositions (Zindler & Hart, 1986) to initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios up to 0.7085 (Fig. 9-b). This trend differs from that observed in group I kimberlites from Southern Africa (Smith, 1983; Nowell et al., 2004) in having positive and roughly constant εNd values around +5 (Fig. 9-b). Mixing calculation between our kimberlitic endmember and the most extreme chloride nodule composition (dash-dotted line) is consistent with the compositional range of siberian kimberlites (Fig. 9-b). Chloride nodules may thus represent an endmember composition to a regional process at play in most kimberlites of the siberian craton.

One possibility is that chloride nodules reflect a contribution of halogens from the lithospheric mantle, assimilated by the ascending kimberlite. The sub-continental lithospheric mantle may have very enriched isotopic signatures and high values of $^{87}Sr/^{86}Sr$ in continental igneous rocks do not always indicate crustal contamination (Winter, 2001). Sr-Nd isotopic

compositions recorded in peridotite xenoliths of the lithospheric mantle below the Udachnaya-East kimbelite pipe are highly heterogeneous (Pearson et al., 1995) and the presence of other exotic compositions is not excluded. If chloride nodules came from the lithospheric mantle, they must have remained in a Rb-rich reservoir before reaching the surface in order to explain their very radiogenic initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios. In particular, the lithospheric mantle of the Siberian craton is anomalously enriched in halogens below the graphite-diamond transition (>150 km depth; Broadley et al., 2018).

Alternatively, deuteritic fluids of the kimberlite may have incorporated some Sr from the Archean-Proterozoic basement. Before the incorporation of crustal Sr, the Sr content of volatile phases dissolved in late-stage kimberlitic melts would have been even lower than the Sr content of chloride nodules. This original Sr content would have included Sr held in carbonate plus a very small amount of Sr due to a very low partition coefficient for chloride-only fluids. This chloride-dominated fluid could then have destabilised some Sr-bearing phases in the crust (e.g. phlogopite) and scavenged some radiogenic Sr.

7. Conclusions

Differences between chloride and chloride-carbonate nodules are confirmed and emphasized by their geochemistry, which strongly depends on the proportions of chloride versus carbonate. Our results in Rb-Sr, Sm-Nd and sulfur isotopes support an oxidized, kimberlitic mantle source for chloride-carbonate nodules. Alkali-carbonates and the associated chloride and sulfates from nodules and salty kimberlites definitely have a deep, mantle origin, linked to the origin of their host kimberlitic magma. Chloride nodules on the other hand do not share all geochemical features with the salty kimberlite, hence they have a different origin. The 366 Ma errorchron for the chloride nodules indicate that the Rb-Sr isotope system remained closed since the time of kimberlite eruption. Chloride nodules thus represent deuteric (late magmatic) salts, crystallized at the time of emplacement within the cooling kimberlite. Their presence indicates that chlorides were a major constituent of late-stage fluids in the solidifying kimberlite. The combination of major, trace element, Rb-Sr, Sm-Nd and S isotopes suggest that the Cambrian sedimentary cover or the Cambrian brines infiltrating the kimberlite are not the source of chloride rich fluids that led to the formation of chloride nodules. Although a deep lithospheric mantle origin cannot be completely excluded and would be consistent with recent findings of large quantities of halogens in the lithospheric

mantle beneath the Udachnaya-East kimberlite (Broadley et al., 2018), chloride-rich deuteric fluids may have assimilated a small proportion of soluble elements from the Archean-Proterozoic basement during the kimberlite eruption.

Acknowledgements

The authors are grateful to Catherine Zimmerman, Aimeryc Schumacher, Laurie Reisberg, Christiane Parmentier and Damien Cividini for their help in the clean lab and radiogenic isotope analyses. Equally, we would like to thank Pierre Cartigny and Nelly Assayag for granting us full access to their fluorination line and gas source mass-spectrometer for S-isotope measurements at IPGP. This work benefitted from the financial support of Agence Nationale de la Recherche (ANR Grant number). This is contribution xxxx from CRPG.

Supplementary data:

Major and trace element analyses of other salty and non-salty kimberlite samples.

	Non-salty kimberlite						Salty kimberlite	
Sample:	UV01-90	UV04-06	UV04-26	UV05-20	UV08-40	UV12-109	UV11-162	UV11-64
Major element compositions in oxide wt.%								
SiO_2	32.87	25.18	28.66	24.87	24.29	24.75	25.59	27.34
TiO_2	1.368	1.068	1.084	1.208	1.437	1.16	0.845	1.211
Al_2O_3	2.157	1.211	1.233	1.53	1.751	1.749	1.99	1.626
FeO total	8.785	6.930	7.609	7.851	7.863	7.255	6.077	7.739
MnO	0.154	0.1212	0.1275	0.1512	0.1681	0.1397	0.1043	0.1419
MgO	35.947	29.917	34.22	31.237	29.763	27.913	27.283	30.973
CaO	7.401	16.058	11.503	15.795	17.975	17.533	9.625	10.97
Na_2O	0.161	0.112	0.102	0.159	0.398	0.177	7.687	5.128
K_2O	0.513	0.888	0.850	0.623	0.587	1.552	4.174	1.706
P_2O_5	0.42	0.34	0.35	0.59	0.62	0.45	0.27	0.40
LOI	8.13	17.08	14.49	13.62	14.19	16.35	21.77	15.42
Total [2]	97.91	98.91	100.23	97.63	99.04	99.03	105.42	102.66
CO_2 total	4.63	nd	8.84	12.39	12.83	13.66	8.07	7.8
H_2O+ total	3.44	nd	3.13	1.94	0.44	2.76	1.36	0.11
Major element compositions in atomic wt.%								
Si	15.36	11.77	13.40	11.63	11.35	11.57	11.96	12.78
Ti	0.82	0.64	0.65	0.72	0.86	0.70	0.51	0.73
Al	1.14	0.64	0.65	0.81	0.93	0.93	1.05	0.86
Fe	6.83	5.39	5.91	6.10	6.11	5.64	4.72	6.02
Mn	0.12	0.09	0.10	0.12	0.13	0.11	0.08	0.11
Mg	21.68	18.04	20.64	18.84	17.95	16.83	16.45	18.68
Ca	5.29	11.48	8.22	11.29	12.85	12.53	6.88	7.84
Na	0.12	0.08	0.08	0.12	0.30	0.13	5.70	3.80
K	0.43	0.74	0.71	0.52	0.49	1.29	3.47	1.42
P	0.18	0.15	0.15	0.26	0.27	0.20	0.12	0.17
O	37.81	32.81	35.24	33.62	33.62	32.76	32.70	34.83
S	0.02	0.08	0.06	0.04	0.06	0.06	0.57	0.26
Cl	0.13	nd	0.62	0.50	0.52	0.27	6.72	3.92
Total [3]	98.00	81.91	98.39	98.88	98.70	99.43	100.37	99.33
K_2O/Na_2O	3.2	7.9	8.3	3.9	1.5	8.8	0.5	0.3
C.I. [4]	0.952	0.836	0.835	0.818	0.855	0.860	0.990	0.992

Notes:

[2] Total oxide wt.% is the sum of major elements, using FeO total. When LOI was determined (e.g. kimberlite samples), total oxide wt.% is calculated using LOI and LOI ≈ [Cl] + [CO_2] + [H_2O] + [S]. When LOI was not measured (e.g. salt-bearing samples), total oxide wt.% is calculated using [CO_2] + [H_2O] and is < 100% because [Cl] and [S] are not taken into account.

[3] Total atomic wt.% is the sum of major elements in atomic wt.%, plus [CO_2] + [H_2O]. Because it includes [S] and [Cl], it is usually ≈ 100%. Total atomic wt.% <100% indicate that either [CO_2], [H_2O], [Cl] or [S] was missing from the analysis.

[4] The contamination index of kimberlite samples is calculated such that C.I. = (SiO_2 + Al_2O_3 + Na_2O)/(MgO + K_2O).

< L.D. is lower than detection limit; nd is not determined; na is not applicable.

	Non-salty kimberlite						Salty kimberlite	
Sample:	UV01-90	UV04-06	UV04-26	UV05-20	UV08-40	UV12-109	UV11-162	UV11-64
Trace element compositions in ppm								
As	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2.195
Ba	938.7	714.1	711.7	1363	900.2	1167	1037	861
Be	0.822	0.776	0.722	0.945	0.909	0.859	1.051	0.972
Bi	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.154	< L.D.
Cd	0.121	< L.D.	< L.D.	0.157	0.252	0.147	0.168	0.132
Ce	116.5	107.2	109.4	170.2	175.5	148.8	76.77	130.3
Co	91.91	73.85	86.29	77.65	68.21	70.59	65.22	78.59
Cr	1332	1042	1311	1330	1494	1061	779.5	963.7
Cs	0.655	0.48	0.446	0.268	0.242	0.503	1.427	0.7
Cu	49	44.67	50.69	58.05	9.932	68.13	< L.D.	6.799
Dy	1.839	1.537	1.496	2.451	2.474	2.081	1.369	1.96
Er	0.603	0.49	0.492	0.763	0.777	0.703	0.499	0.684
Eu	1.478	1.247	1.266	2.125	2.138	1.723	0.925	1.548
Ga	5.022	3.442	3.627	5.182	5.809	4.507	4.77	4.44
Gd	3.72	3.138	3.186	5.194	5.309	4.366	2.465	3.981
Ge	0.769	0.686	0.749	0.746	0.852	0.816	0.775	0.899
Hf	2.094	1.707	1.773	2.781	3.145	2.329	1.511	2.112
Ho	0.25	0.206	0.208	0.321	0.348	0.29	0.215	0.296
In	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
La	65.36	60.63	62.3	92.35	91.1	84.2	43.05	73.86
Lu	0.053	0.049	0.044	0.059	0.06	0.07	0.051	0.059
Mo	1.724	1.117	1.194	3.616	0.821	0.527	10.31	1.658
Nb	110.6	99.3	102.9	149.3	161.1	123.5	70.73	111.9
Nd	40.43	36.34	36.96	60.09	62.23	50.44	26.1	43.86
Ni	1506	1147	1437	1144	913	1033	994.3	1175
Pb	4.2088	4.1248	4.7328	5.5503	4.0746	6.17	25.023	4.3401
Pr	12.01	10.98	11.19	17.79	18.49	15.15	7.855	13.16
Rb	50.91	51.4	50.94	41.81	30.36	67.44	129.9	61.15
Sb	10.44	8.2	8.97	11.78	14.23	9.86	8.19	9.99
Sc	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0.752	0.128
Sm	5.533	4.724	4.846	8.18	8.571	6.621	3.556	6.037
Sn	0.826	0.707	0.635	0.89	1.698	0.785	< L.D.	< L.D.
Sr	514.2	929	717	1006	1194	1364	883.9	781.2
Ta	8.399	7.412	7.591	10.43	11.63	8.225	5.285	8.045
Tb	0.415	0.346	0.344	0.579	0.59	0.495	0.28	0.442
Th	7.893	7.334	7.513	12.47	12.82	10.55	5.538	8.509
Tm	0.069	0.056	0.055	0.074	0.074	0.08	0.056	0.072
U	1.793	1.777	1.742	2.602	1.871	2.422	1.425	2.129
V	90.25	81.6	82.18	89.6	76.82	95.68	66.36	89.84
W	1.458	1.024	1.314	1.136	< L.D.	0.542	9.816	< L.D.
Y	7.074	5.823	5.726	8.541	7.875	8.193	5.56	7.399
Yb	0.393	0.334	0.305	0.443	0.432	0.469	0.353	0.43
Zn	71.09	56.88	63.55	67.96	70.57	62.6	48.8	63.95
Zr	86.04	72.34	73.07	119.3	128	100.7	63.02	89.92

Notes: < L.D. is lower than detection limit.

888

Chapitre V

Déséquilibres isotopiques en ^{33}S et ^{36}S entre les sulfures et sulfates des kimberlites d'Udachnaya-Est

V.1 INTRODUCTION

La plupart des études utilisant les quatre isotopes du soufre reportent des fractionnements indépendants de la masse dans le cadre des fractionnements photochimiques, souvent appliqués à l'atmosphère Archéenne. Initialement négligés car on pensait qu'ils seraient toujours strictement proportionnels aux rapports $^{34}S/^{32}S$ selon un coefficient dépendant de la masse des isotopes, les rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{36}S/^{32}S$ sont maintenant largement utilisés comme traceurs de l'atmosphère et de la surface terrestre Archéenne, suite aux découvertes d'anomalies indépendantes de la masse dans les sédiments ≥ 2,45 Ga (e.g. Farquhar et al., 2000, Johnston, 2011). En particulier, les fractionnements indépendants de la masse en soufre sont appliqués à l'étude de la source mantellique des laves modernes, pour identifier le recyclage dans le manteau de soufre atmosphérique Archéen (e.g. Cabral et al., 2013, Delavault et al., 2016). Alors que des mesures par extraction chimique de soufre sur roche totale dans des basaltes modernes ne montrent pas d'anomalies indépendantes de la masse (Labidi et al., 2013, 2014, 2015), des anomalies ont été détectées par des mesures in situ dans les minéraux de sulfures dans les laves de certaines îles océaniques (Cabral et al., 2013, Delavault et al., 2016), posant la question de la robustesse des mesures in situ. De plus, la présence de $\Delta^{3x}S \neq 0$ de faible amplitude n'indique pas nécessairement l'effet d'un processus indépendant de la masse car les coefficients dépendants de la masse $^{3x}\theta$ peuvent varier légèrement selon les processus considérés et être amplifiées lors de réactions qui combinent le mélange (e.g. Barré, 2017), les fractionnements en système ouvert et les réactions en cascade ("branched reactions") communes dans la biosphère (e.g. Ono et al., 2006). La question ici est d'examiner quelles sont les caractéristiques (amplitudes et relations entre les variations en ^{33}S et ^{36}S) des fractionnements isotopiques du soufre lors de processus géologiques qui ne sont pas liés à la photochimie dans l'atmosphère.

Dans ce chapitre, nous utilisons les rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{36}S/^{32}S$ comme des marqueurs de l'équilibre isotopique et de différents processus comme le mélange, la distillation de Rayleigh et le fractionnement cinétique pour déterminer précisément les contributions possibles de processus dépendants de la masse sur de petites variations des rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{36}S/^{32}S$. D'une part, nous appliquons les systématiques du fractionnement isotopique du soufre à la comparaison entre les données multi-isotopiques obtenues en bulk et en in situ. D'autre part, nous avons montré dans le chapitre III que les processus de mélange et de distillation de Rayleigh peuvent expliquer certaines variations dans les rapports $^{34}S/^{32}S$ des kimberlites d'Udachnaya-Est. Nous examinons maintenant les petits effets de ces mêmes processus sur

les quatre isotopes du soufre, pour évaluer si les $\Delta^{3x}S \neq 0$ de faible amplitude peuvent être expliqués par les mêmes processus que ceux proposés pour expliquer les variations en $^{34}S/^{32}S$ ou si au contraire, ils nécessitent la contribution d'une source de soufre externe, fractionnée indépendamment de la masse (e.g. par photochimie dans une atmosphère dépourvue d'oxygène).

V.2 LES ECHANTILLONS

Les compositions en éléments majeurs et traces des échantillons sont documentées dans les chapitre III (D'Eyrames et al., 2017) et IV. Nous avons analysé les isotopes du soufre dans les sulfures et sulfates des échantillons de kimberlites salées (n=8), de kimberlites non-salées (n=7), de nodules de chlorure (n=1) et de nodules de chlorure-carbonate (n=2) et de brèches kimberlitiques (n=3). Un des échantillons classé comme kimberlite non-salée (UV01-90) se distingue des autres kimberlites non-salées d'une part par des concentrations de Si (32,87 pds% SiO_2), Fe (8,79 pds% FeO) et Mg (35,95 pds% MgO) plus élevées et d'autre part par une concentration plus faible en Ca (7,40 pds% CaO). Ces différences sont cohérentes avec une plus grande abondance d'olivines dans cet échantillon. Nous avons comparé les échantillons liés à la kimberlite à des échantillons de contaminants potentiels provenant de surface cambrienne, soit: des sulfures et sulfates des veines hydrothermales (n=7 sulfures et n=4 sulfates) et des sulfates de la couverture sédimentaire (n=2, un sédiment et une saumure).

V.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES

Ce chapitre examine en détail les compositions multi-isotopiques du soufre mesurées in situ à l'échelle des sulfures (par sonde ionique), avec les compositions 'bulk' mesurées à l'échelle des échantillons macroscopiques (par spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6). Les données ^{33}S et ^{36}S discutées dans ce chapitre ont été obtenues simultanément avec les données en ^{34}S présentées dans les chapitres III et IV.

3.1. Mesures des compositions multi-isotopiques (^{32}S, ^{34}S et ^{33}S) in situ à l'échelle des sulfures

Les mesures des compositions isotopiques in situ dans les sulfures ont été obtenues par sonde ionique IMS-1280 au CRPG (voir chapitre II), lors d'une session en début de thèse où seulement les rapport $^{34}S/^{32}S$ et $^{33}S/^{32}S$ ont été mesurés. Par conséquent nous ne présentons pas de données in situ en ^{36}S dans ce chapitre.

3.2. Mesures des compositions multi-isotopiques (^{32}S, ^{34}S, ^{33}S et ^{36}S) à l'échelle des échantillons macroscopiques

Les sulfures et sulfates des échantillons de kimberlites salées, kimberlites non-salées, nodules de chlorure, nodules de chlorure-carbonate et des brèches kimberlitiques ont été extraits selon la procédure d'extraction séquentielle de sulfures puis de sulfates (chapitre II). Les sulfures et sulfates des veines hydrothermales et de la couverture sédimentaire étant clairement identifiables et séparables, seules des extractions simples de sulfure ou de sulfate ont été appliquées.

Les mesures des compositions isotopiques en soufre sur roches totales ont été obtenues par spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6 au laboratoire des isotopes stables de l'IPGP (chapitre II). Nous considérons que la mesure en ^{36}S n'est pas valide lorsque la masse de sulfure d'argent fluorinée est inférieure à 1 g, car on observe une plus grande variabilité des mesures (e.g. IAEA-S1) et un shift vers des valeurs plus positives en $\Delta^{36}S$ (e.g. IAEA-S2 et S3) sur les mesures de standards internationaux (voir Fig. II-3, chapitre II). Pour les sulfures des échantillons UV11-64, UV11-169, UV11-201 et UV11-203, la quantité de soufre extrait étant <1g et analysée en microvolume, nous n'en reportons pas les mesures en ^{36}S.

3.3. Notation

Dans le cadre de comparaisons avec les données de la littérature, nous utilisons les valeurs de compositions isotopiques exprimées en notation δ, telles que :

$$\delta^{3x}S = 1000 \times \left(\frac{^{3x}R_{échantillon}}{^{3x}R_{CDT}} - 1 \right)$$

en ‰ vs. V-CDT avec ${}^{3x}R = {}^{3x}S/{}^{32}S$, ainsi que :

$$\Delta^{3x}S = \delta^{3x}S - \left[\left(\frac{\delta^{3x}S}{1000}+1\right)^{{}^{3x}\theta_{ref}} - 1\right] \times 1000$$

en ‰ par rapport au gaz de référence du laboratoire, avec les exposant dépendants de la masse ${}^{33}\theta_{ref}$ = 0,5152 et ${}^{36}\theta_{ref}$ = 1,889 (Labidi et al., 2013, 2014).

Pour permettre une comparaison fine avec les valeurs mesurées in situ dans les sulfures qui utilisent la notation δ', nous préférons exprimer les valeurs mesurées sur échantillons macroscopique dans la même notation δ' plutôt qu'en notation δ. La conversion est calculée telle que :

$$\delta^{3x}S' = 1000 \times \ln\left(\frac{\delta^{3x}S}{1000}+1\right)$$

et les compositions isotopiques en ${}^{33}S$ et ${}^{36}S$ sont aussi calculées en notation δ', telles que :

$$\Delta'^{3x}S = \delta'^{3x}S - {}^{3x}\theta_{eq} \times \delta'^{34}S$$

en ‰ par rapport au gaz de référence du laboratoire (voir chapitre II). Les valeurs des références internationales, mesurées et exprimées par rapport au gaz de référence, sont de -0,024 ±0,008‰ en $\Delta^{33}S$ et -0,13 ±0,08‰ en $\Delta^{36}S$ pour la CDT (2σ, n=11 ; Labidi et al., 2014) et 0,087 ±0,023‰ en $\Delta^{33}S$ et -0,9 ±0,2‰ en $\Delta^{36}S$ pour le standard IAEA-S1 (2σ, n=9 ; voir Chapitre II, Table II-4). De plus, pour un examen détaillé des déviations par rapport à l'équilibre isotopique, nous utilisons les exposant dépendants de la masse calculés pour l'équilibre isotopique avec les masses atomiques exactes m^{3x} de chaque isotope du soufre (voir Chapitre II, Table II-2), tels que (Young et al., 2002) :

$${}^{33}\theta_{eq} = \left(\frac{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{33}}}{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{34}}}\right) = 0{,}5159$$

$${}^{36}\theta_{eq} = \left(\frac{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{36}}}{\frac{1}{m^{32}} - \frac{1}{m^{34}}}\right) = 1{,}8904$$

plutôt que les valeurs de référence ${}^{33}\theta_{ref}$ = 0,5152 et ${}^{36}\theta_{ref}$ = 1,889 utilisées dans la littérature (par approximation des masses atomiques, e.g. Labidi et al., 2013, 2014). La différence de résultats entre les entre deux calculs est faible, mais est importante dans le détail pour l'examen des équilibres isotopiques. En effet, si l'on utilise les exposants approximatifs, on remarque sur l'ensemble des mesures effectuées sur nos échantillons d'Udachnaya-Est, une

corrélation positive entre $\delta^{34}S$ (ou $\delta'^{34}S$) et $\Delta^{33}S$ (ou $\Delta'^{33}S$; Fig. V-1). Cette corrélation peut être liée au calcul des $\Delta^{33}S$ (et $\Delta'^{33}S$) qui dépend des valeurs en $\delta^{34}S$ (ou $\delta'^{34}S$) ainsi que de la valeur de l'exposant $^{33}\theta$ utilisée. Ici, la valeur de l'exposant $^{33}\theta$ utilisée dans le calcul du $\Delta'^{33}S$ est inférieure à la pente interne calculée sur l'ensemble des échantillons (λ = 0,5161; Fig. V-1) dans l'espace $\delta'^{33}S$ - $\delta'^{34}S$ et se répercute sur le calcul des fractionnements indépendants de la masse. La pente interne aux échantillons analysés (λ = 0,5161) est en fait plus proche de la valeur de l'exposant dépendant de la masse calculée pour l'équilibre isotopique avec les masses atomiques exactes m^{3x} de chaque isotope du soufre ($^{33}\theta_{eq}$ = 0,5159).

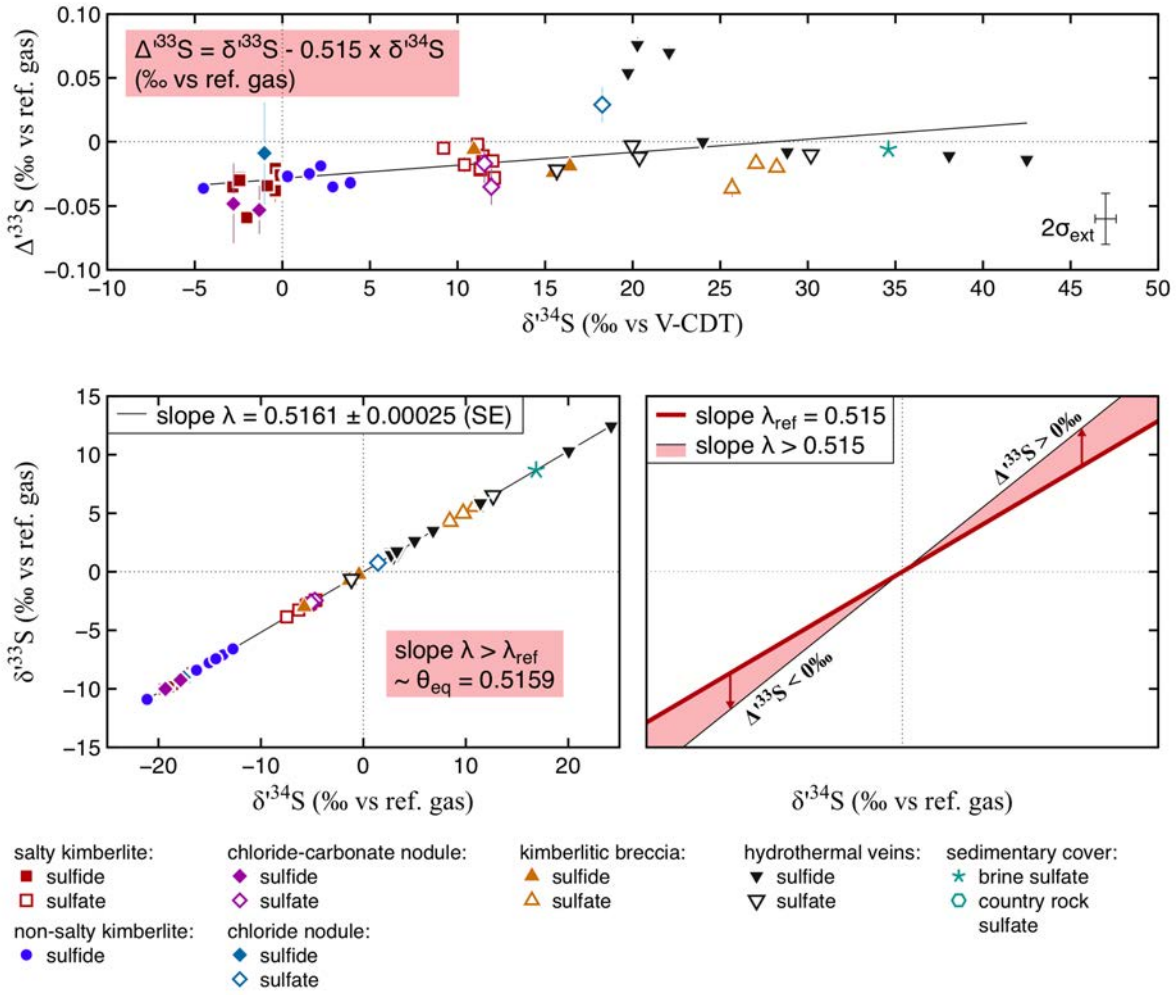


Figure V-1 : *Compositions isotopiques en $^{33}S/^{32}S$ et $^{34}S/^{32}S$ des échantillons d'Udachnaya. La pente interne aux échantillons analysés (λ = 0,5161) est supérieure à 0,515 dans l'espace $\delta'^{33}S$ - $\delta'^{34}S$ et se répercute sur le calcul des $\Delta'^{33}S$.*

Par conséquent, l'utilisation de l'exposant strictement à l'équilibre isotopique ($^{33}\theta_{eq}$ = 0,5159) dans le calcul des valeurs $\Delta'^{33}S$ atténue la pente positive observée en $\delta'^{34}S$ – $\Delta'^{33}S$ (Fig. V-2).

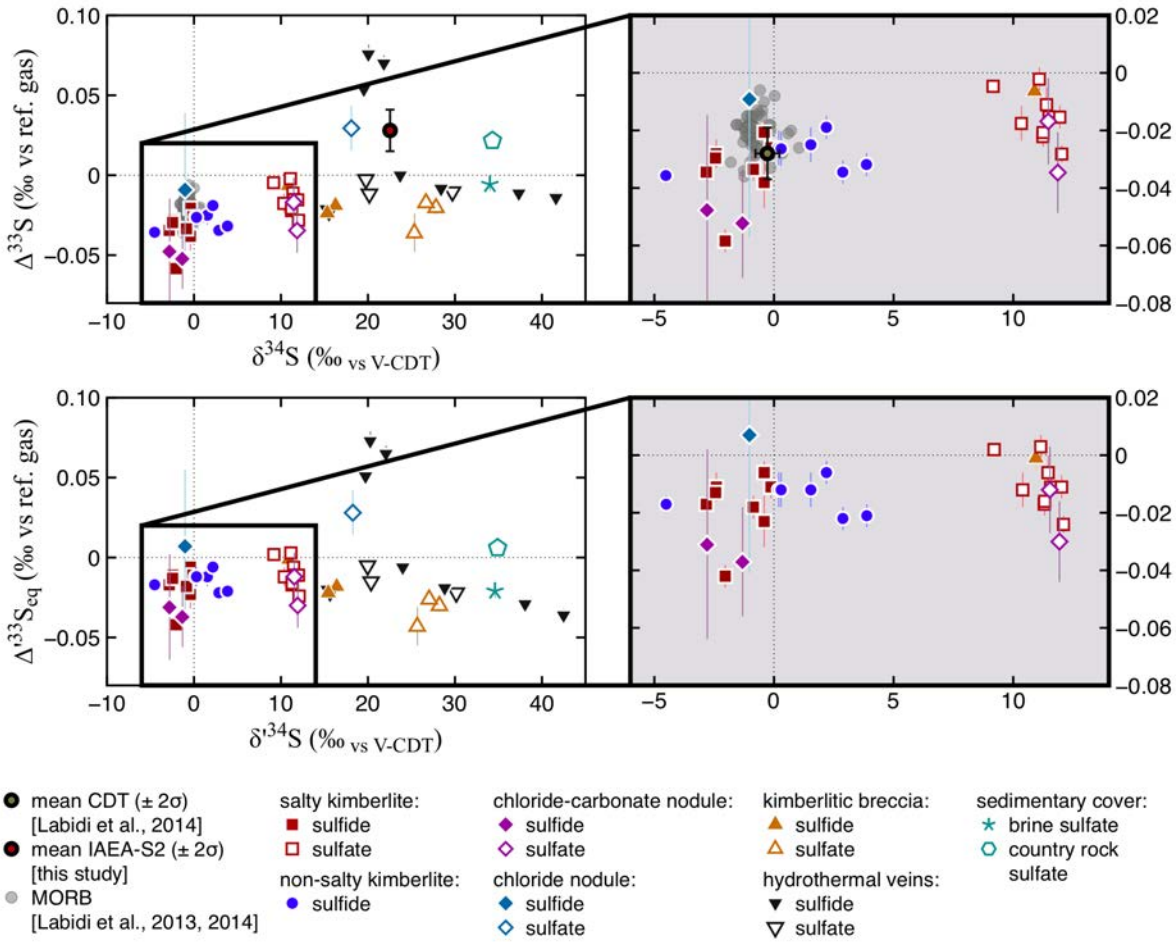


Figure V-2: *Compositions multi-isotopiques des échantillons, reportées dans les espaces $\delta^{34}S$ - $\Delta^{33}S$ (haut) et $\delta'^{34}S$ - $\Delta'^{33}S_{eq}$ (bas).*

Pour pouvoir examiner les variations internes à nos échantillons (de faible amplitude) et distinguer clairement les populations qui sont à l'équilibre isotopique de celles qui ne le sont pas (e.g. paires sulfure-sulfate), nous avons donc choisi d'utiliser les valeurs $\Delta'^{33}S_{eq}$ et $\Delta'^{36}S_{eq}$ calculées avec les exposants theta exacts de l'équilibre isotopique. Les compositions isotopiques en ^{33}S et ^{36}S, calculées des deux façons ($\Delta'^{36}S_{eq}$ - $\Delta'^{33}S_{eq}$ et $\Delta^{36}S$ - $\Delta^{33}S$) sont présentées en figure V-3, par populations d'échantillon.

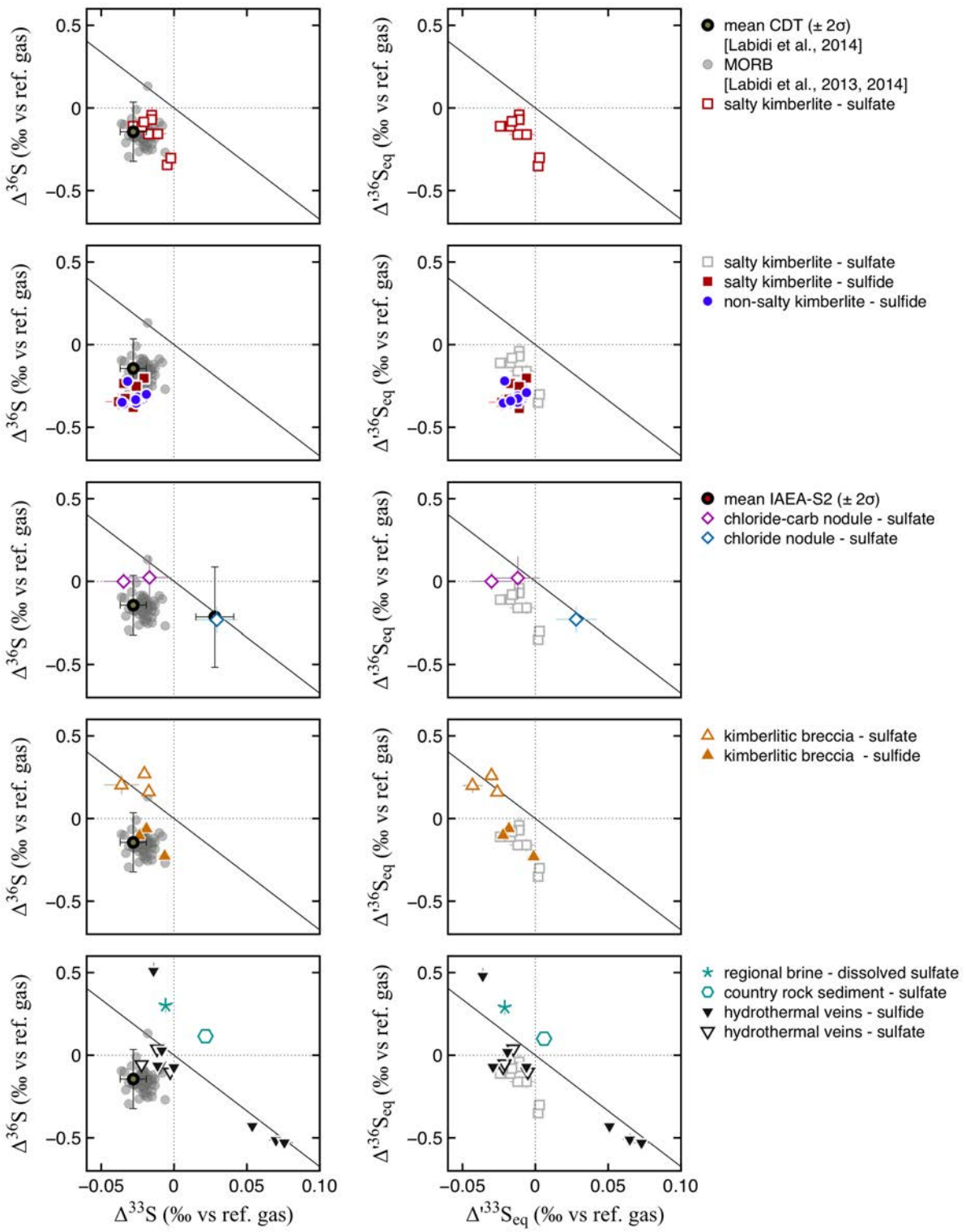


Figure V-3: *Compositions multi-isotopiques des échantillons, reportées dans les espaces $\Delta^{36}S$ - $\Delta^{33}S$ (gauche) et $\Delta'^{36}S_{eq}$ - $\Delta'^{33}S_{eq}$ (droite). La droite noire passant par l'origine indique la pente de ~-7, caractéristique des fractionnements dépendants de la masse.*

V.4 RESULTATS

4.1. Compositions isotopiques en soufre sur roches totales

Les concentrations et compositions multi-isotopiques du soufre dans les échantillons d'Udachnaya-Est sont présentées en Table V-1 (sulfures) et Table V-2 (sulfates). L'ensemble des échantillons analysés couvrent une large gamme de compositions isotopiques en $^{34}S/^{32}S$ (de -1,4 à +41,6 ‰ en $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$; voir chapitre III, Kitayama et al., 2017 pour une discussion de ces variations). Globalement, les variations observées en ^{33}S et ^{36}S sont du même ordre de grandeur que l'incertitude externe des mesures sur le long terme, basée sur les moyennes des mesures de standards internationaux sur deux ans (voir Chapitre II). Dans le détail, cependant, plusieurs populations d'échantillons montrent des fractionnements systématiques, observables en ^{33}S et ^{36}S et statistiquement reproductibles. Si l'on tient compte de la reproductibilité systématique de ces fractionnements, une meilleure estimation des incertitudes externes correspond à la variabilité observée au sein de chaque population (Table V-1 et V-2).

Les kimberlites salées et les nodules riches en chlorures

Les kimberlites salées et les nodules de chlorure et chlorure-carbonates sont tous très riches en sulfates et contiennent peu de sulfures. Les kimberlites salées contiennent environ 10% de leur soufre sous forme de sulfures ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = -1,4 ± 2,2‰, 2σ; n=7 plus 1 duplicat) qui varient de -0,058 à -0,021 ‰ en $\Delta^{33}S$ (-0,034 ± 0,023‰, 2σ) et de -0,38 à -0,20 ‰ en $\Delta^{36}S$ (-0,30 ± 0,13‰, 2σ). Leurs sulfates ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = 11,1 ± 1,8 ‰, 2σ; n=8 plus 1 duplicat) varient de -0,028 à -0,002 ‰ en $\Delta^{33}S$ (-0,015 ± 0,017 ‰), et de -0,34 à -0,04 ‰ en $\Delta^{36}S$ (-0,15 ± 0,21 ‰). Les nodules de chlorure-carbonate (n=2) contiennent environ 1% de leur soufre sous forme de sulfures ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = -2,0 ± 2,0‰) qui varient de -0,052 à -0,048 ‰ en $\Delta^{33}S$ (-0,050 ±0,006 ‰). Ces nodules sont extrêmement riches en sulfates (~3,2 pds %; $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = +11,7 ± 0,6 ‰) qui varient de -0,035 à -0,017 ‰ en $\Delta^{33}S$ (-0,026 ± 0,025 ‰) et de 0,00 à +0,02 ‰ en $\Delta^{36}S$ (0,01 ± 0,03 ‰). Le nodule de chlorure contient ~0,35 pds % de sulfates ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = 18,1 ‰) de compositions +0,029 ‰ en $\Delta^{33}S$ et -0,23 ‰ en $\Delta^{36}S$ et contient < 1% de soufre sous forme de sulfures ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = -1,03 ‰) de composition -0,009 ‰ en $\Delta^{33}S$.

Les kimberlites non-salées

Les kimberlites non-salées contiennent en moyenne 72% de soufre sous forme de sulfures ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = +1,83 ± 2,9‰ ; n=6, en excluant l'échantillon atypique à -4,5‰, UV01-

90) qui varient de -0,036 à -0,019 ‰ en $\Delta^{33}S$ (-0,027 ± 0,011 ‰) et de -0,35 à -0,22 ‰ en $\Delta^{36}S$ (-0,31 ± 0,10 ‰), et seulement 28% de soufre sous forme de sulfates ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = 9,3 ± 4,7 ‰ ; n=6, en excluant la valeur extrême à +2,8 ‰ de l'échantillon atypique UV01-90) qui varient de -0,038 à -0,009 ‰ en $\Delta^{33}S$ (-0,024 ± 0,026 ‰), et de -0,32 à -0,06 ‰ en $\Delta^{36}S$ (-0,17 ± 0,17 ‰). Les échantillons de kimberlite non-salée étant pauvres en sulfates ($[S]_{sulfate} \leq$ 0,03wt%), les mesures isotopiques des sulfates pourraient avoir été contaminées par des résidus de sulfures ayant résisté à la première étape d'extraction (chapitre III, Kitayama et al., 2017), c'est pourquoi nous ne les considérerons pas dans la suite de ce chapitre.

Les brèches kimberlitiques

Les brèches kimberlitiques, riches en sulfures et en sulfates, ont des compositions isotopiques ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = 14,1 ± 5,8 ‰ pour les sulfures et $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = 26,6 ± 2,5 ‰ pour les sulfates; n=3) qui varient de -0,024 à -0,006 ‰ en $\Delta^{33}S$ (-0,016 ± 0,018 ‰) et de -0,23 à -0,06 ‰ en $\Delta^{36}S$ (0,13 ± 0,17 ‰) pour les sulfures, et qui varient de -0,036 à -0,017 en $\Delta^{33}S$ (-0,024 ± 0,020 ‰) et de -0,27 à -0,16 ‰ en $\Delta^{36}S$ (0,21 ± 0,11 ‰) pour les sulfates.

Les contaminants hydrothermaux et de la couverture sédimentaire cambrienne

Les compositions isotopiques les plus variables sont mesurées dans les veines hydrothermales (+15,6 à +34,1 ‰ en $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ pour les sulfates et +19,6 à +41,6 ‰ en $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ pour les sulfures), avec des variations de -0,014 à -0,076 ‰ en $\Delta^{33}S$ et de -0,51 à +0,51 ‰ en $\Delta^{36}S$ pour les sulfures, et de -0,022 à -0,003 ‰ en $\Delta^{33}S$ et de -0,10 à +0,32 ‰ en $\Delta^{36}S$ pour les sulfates. La saumure de la couverture sédimentaire ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = +34,0 ‰) a une composition isotopique de -0,006 ‰ en $\Delta^{33}S$ et de +0,30 ‰ en $\Delta^{36}S$ tandis que l'échantillon de sédiment encaissant ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = +34,3 ‰) a une composition isotopique de +0,022 ‰ en $\Delta^{33}S$ et de +0,12 ‰ en $\Delta^{36}S$.

Table V-1: Teneurs et compositions isotopiques en soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) des sulfures d'Udachnaya-Est.

Host rock	sample	$[S]_{sulfide}$ wt %	$[S]_{sulfide}$ % $[S]_{total}$	$\delta^{34}S_{sulfide}$ ‰ vs V-CDT	$\delta'^{34}S_{sulfide}$ ‰ vs V-CDT	$\pm\sigma_{int}$	$\Delta^{33}S_{sulfide}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{33}S_{sulfide}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{33}Seq_{sulfide}$ ‰ vs ref	$\pm\sigma_{int}$	$\Delta^{36}S_{sulfide}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{36}S_{sulfide}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{36}Seq_{sulfide}$ ‰ vs ref	$\pm\sigma_{int}$
salty kimberlite	UV12-119	0.02	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
salty kimberlite	UV12-120	0.02	10	-2.41	-2.41	0.004	-0.028	-0.028	-0.011	0.005	-0.38	-0.39	-0.39	0.04
salty kimberlite	UV11-64**	0.01	4	-2.04	-2.03	0.006	-0.058	-0.059	-0.042	0.004	-	-	-	-
salty kimberlite	UV11-70	0.02	6	-2.83	-2.82	0.005	-0.034	-0.035	-0.017	0.003	-0.23	-0.24	-0.24	0.03
salty kimberlite	UV11-162	0.04	9	-2.44	-2.44	0.001	-0.030	-0.030	-0.013	0.003	-0.34	-0.36	-0.35	0.03
salty kimberlite	UV04-24 -a	0.02	8	-0.41	-0.41	0.001	-0.021	-0.021	-0.006	0.004	-0.20	-0.21	-0.20	0.04
salty kimberlite	UV04-24 -b	0.02	8	-0.41	-0.41	0.002	-0.038	-0.038	-0.023	0.009	-0.34	-0.36	-0.35	0.05
salty kimberlite	YBK-1	0.02	16	-0.12	-0.12	0.002	-0.026	-0.026	-0.011	0.004	-0.25	-0.26	-0.25	0.02
salty kimberlite	YBK-3	0.03	12	-0.86	-0.86	0.001	-0.034	-0.034	-0.018	0.004	-0.33	-0.34	-0.33	0.02
mean:		0.02	9	-1.44	-1.44	0.003	-0.034	-0.034	-0.018	0.005	-0.30	-0.31	-0.30	0.03
2σ:		0.02	7	2.20	2.19		0.023	0.023	0.023		0.13	0.14	0.14	
chl nodule	UV11-169**	0.0012	0	-1.03	-1.03	0.052	-0.009	-0.009	0.007	0.048	-	-	-	-
chl-carb nodule	UV11-201**	0.04	1	-1.31	-1.31	0.005	-0.052	-0.053	-0.037	0.019	-0.06	-0.07	-0.06	0.14
chl-carb nodule	UV11-203**	0.02	1	-2.79	-2.79	0.021	-0.048	-0.048	-0.031	0.033	-	-	-	-
mean:				-2.05	-2.05	0.01	-0.050	-0.050	-0.034	0.026	-0.06	-0.07	-0.06	0.14
2σ:				2.09	2.09		0.006	0.006	0.008					
non-salty (upper)	UV08-40	0.02	58	1.54	1.54	0.001	-0.025	-0.025	-0.012	0.006	-0.31	-0.32	-0.31	0.03
non-salty (upper)	UV01-90	0.02	70	-4.52	-4.51	0.002	-0.036	-0.036	-0.017	0.003	-0.33	-0.35	-0.34	0.05
non-salty (lower)	UV12-109	0.05	86	0.20	0.20	0.003	-0.026	-0.026	-0.012	0.006	-0.34	-0.35	-0.35	0.04
non-salty (lower)	UV05-20	0.06	83	0.30	0.30	0.003	-0.026	-0.027	-0.012	0.006	-0.32	-0.33	-0.33	0.04
non-salty (lower)	UV04-6 -b	0.05	64	2.88	2.88	0.002	-0.034	-0.035	-0.022	0.004	-0.35	-0.36	-0.35	0.02
non-salty (lower)	UV04-26 -b	0.04	75	2.19	2.19	0.002	-0.019	-0.019	-0.006	0.004	-0.29	-0.30	-0.29	0.05
non-salty (lower)	YBK-2	0.04	65	3.87	3.88	0.002	-0.032	-0.032	-0.021	0.004	-0.22	-0.22	-0.22	0.03
mean:		0.04	72	1.83	1.83	0.00	-0.027	-0.027	-0.014	0.005	-0.31	-0.31	-0.31	0.03
2σ:		0.03	23	2.90	2.90		0.011	0.011	0.012		0.10	0.10	0.10	
kimberlitic breccia	UV13-511	0.25	86	16.30	16.44	0.001	-0.019	-0.019	-0.018	0.003	-0.06	-0.06	-0.06	0.02
kimberlitic breccia	UV13-584	0.21	62	15.35	15.47	0.002	-0.024	-0.024	-0.022	0.002	-0.10	-0.10	-0.10	0.04
kimberlitic breccia	UV12-89	0.22	71	10.89	10.95	0.002	-0.006	-0.006	-0.001	0.005	-0.23	-0.23	-0.23	0.03
mean:				14.18	14.28	0.002	-0.016	-0.016	-0.014	0.003	-0.13	-0.13	-0.13	0.03
2σ:				5.78	5.86		0.018	0.018	0.023		0.17	0.17	0.17	
hydrothermal veins	*UV12-34 -a*	*31.1*	sulfide	19.55	19.74		0.054	0.054	0.051		-0.43	-0.43	-0.43	
hydrothermal veins	UV12-34 -b	44.6	pyrite	21.84	22.08	0.004	0.070	0.070	0.065	0.005	-0.51	-0.51	-0.51	0.04
hydrothermal veins	*UV12-52 -a*	*31.3*	sulfide	37.37	38.08		-0.011	-0.011	-0.029		-0.06	-0.06	-0.07	
hydrothermal veins	UV12-52 -b	51.6	chalcopyrite	41.63	42.51	0.003	-0.014	-0.014	-0.036	0.004	0.51	0.49	0.48	0.05
hydrothermal veins	UV12-55	17.6	sulfide	23.73	24.02		0.000	0.000	-0.006		-0.07	-0.07	-0.07	
hydrothermal veins	UV12-59	2.7	sulfide	28.43	28.84		-0.008	-0.008	-0.019		0.03	0.03	0.02	
hydrothermal veins	UV12-79	46.0	pyrite	20.08	20.28	0.002	0.076	0.076	0.073	0.006	-0.53	-0.52	-0.53	0.03

Notes:

* Les fractionnements indépendants de la masse sont calculés sur les rapports mesurés par rapport au gaz de référence du laboratoire, tels que:

$\Delta^{3x}S = \delta^{3x}S_{vs\ ref} - ((\delta^{34}S_{vs\ ref}/1000+1)\wedge{}^{3x}\theta-1)*1000$

$\Delta'^{3x}S = \delta'^{3x}S_{vs\ ref} - {}^{3x}\theta_{ref}*\delta'^{34}S_{vs\ ref}$ avec $^{33}\theta_{ref} = 0.515$ et $^{36}\theta_{ref} = 1.89$

$\Delta'^{3x}Seq = \delta'^{3x}S_{vs\ ref} - {}^{3x}\theta_{eq}*\delta'^{34}S_{vs\ ref}$ avec $^{33}\theta_{eq} = 0.5159$ et $^{36}\theta_{eq} = 1.8904$

** sulfures analysés en microvolume

Table V-2: Teneurs et compositions isotopiques en soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) des sulfates d'Udachnaya-Est.

Host rock	sample	$[S]_{sulfate}$ wt%	$[S]_{sulfate}$ % $[S]_{total}$	$\delta^{34}S_{sulfate}$ ‰ vs V-CDT	$\delta'^{34}S_{sulfate}$ ‰ vs V-CDT	$\pm\sigma_{int}$	$\Delta^{33}S_{sulfate}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{33}S_{sulfate}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{33}Seq_{sulfate}$ ‰ vs ref	$\pm\sigma_{int}$	$\Delta^{36}S_{sulfate}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{36}S_{sulfate}$ ‰ vs ref	$\Delta'^{36}Seq_{sulfate}$ ‰ vs ref	$\pm\sigma_{int}$
salty kimberlite	UV12-119	0.23	92	11.40	11.46	0.002	-0.011	-0.011	-0.006	0.006	-0.16	-0.16	-0.16	0.04
salty kimberlite	UV12-120	0.16	90	11.50	11.57	0.001	-0.015	-0.015	-0.011	0.004	-0.04	-0.04	-0.04	0.05
salty kimberlite	UV11-64	0.23	96	10.34	10.40	0.002	-0.018	-0.018	-0.012	0.006	-0.16	-0.16	-0.16	0.03
salty kimberlite	UV11-70	0.25	94	11.24	11.31	0.001	-0.022	-0.022	-0.017	0.003	-0.11	-0.11	-0.11	0.03
salty kimberlite	UV11-162	0.45	91	9.16	9.21	0.002	-0.005	-0.005	0.002	0.002	-0.34	-0.35	-0.35	0.02
salty kimberlite	UV04-24 -a	0.26	92	11.95	12.02	0.002	-0.015	-0.015	-0.011	0.004	-0.07	-0.07	-0.07	0.03
salty kimberlite	UV04-24 -b	0.27	92	12.03	12.10	0.001	-0.028	-0.028	-0.024	0.003	-0.11	-0.11	-0.11	0.02
salty kimberlite	YBK-1	0.11	84	11.25	11.31	0.002	-0.021	-0.021	-0.016	0.005	-0.08	-0.09	-0.08	0.02
salty kimberlite	YBK-3	0.20	88	11.09	11.15	0.002	-0.002	-0.002	0.003	0.004	-0.30	-0.31	-0.30	0.03
mean:		0.24	91	11.11	11.17	0.002	-0.015	-0.015	-0.010	0.004	-0.15	-0.15	-0.15	0.03
2σ:		0.19	7	1.76	1.78		0.017	0.017	0.018		0.21	0.21	0.21	
chl nodule	UV11-169	0.35	100	18.10	18.26	0.005	0.029	0.029	0.028	0.014	-0.23	-0.23	-0.23	0.08
chl-carb nodule	UV11-201	3.83	99	11.86	11.93	0.003	-0.035	-0.035	-0.030	0.014	0.00	0.00	0.00	0.05
chl-carb nodule	UV11-203	2.50	99	11.47	11.53	0.004	-0.017	-0.017	-0.012	0.015	0.02	0.02	0.02	0.13
mean:		3.17	99	11.66	11.73	0.004	-0.026	-0.026	-0.021	0.015	0.01	0.01	0.01	0.09
2σ:		0.93	0	0.56	0.56		0.025	0.025	0.026		0.03	0.03	0.03	
non-salty (upper)	UV08-40	0.02	42	11.26	11.32	0.002	-0.038	-0.038	-0.033	0.007	-0.07	-0.07	-0.07	0.04
non-salty (upper)	UV01-90	0.01	30	2.78	2.78	0.002	-0.034	-0.034	-0.021	0.005	-0.32	-0.32	-0.32	0.02
non-salty (lower)	UV12-109	0.01	14	7.03	7.06	0.003	-0.032	-0.032	-0.024	0.008	-0.26	-0.27	-0.26	0.03
non-salty (lower)	UV05-20	0.01	17	9.35	9.39	0.003	-0.034	-0.034	-0.027	0.003	-0.06	-0.06	-0.06	0.03
non-salty (lower)	UV04-6 -b	0.03	36	8.03	8.06	0.002	-0.009	-0.009	-0.001	0.005	-0.22	-0.22	-0.22	0.05
non-salty (lower)	UV04-26 -b	0.01	25	7.24	7.27	0.002	-0.021	-0.021	-0.013	0.003	-0.20	-0.20	-0.20	0.03
non-salty (lower)	YBK-2	0.02	35	12.89	12.97	0.002	-0.009	-0.009	-0.005	0.004	-0.19	-0.20	-0.19	0.06
mean:		0.02	28	9.30	9.34	0.002	-0.024	-0.024	-0.017	0.005	-0.17	-0.17	-0.17	0.04
2σ:		0.02	23	4.71	4.75		0.026	0.026	0.025		0.17	0.17	0.17	
kimberlitic breccia	UV13-511	0.04	14	25.36	25.68	0.018	-0.036	-0.036	-0.043	0.012	0.20	0.20	0.20	0.06
kimberlitic breccia	UV13-584	0.13	38	27.84	28.23	0.001	-0.020	-0.020	-0.030	0.004	0.27	0.27	0.26	0.03
kimberlitic breccia	UV12-89 -b	0.09	29	26.70	27.06	0.002	-0.017	-0.017	-0.026	0.003	0.16	0.16	0.16	0.02
mean:		0.09	27	26.63	26.99	0.007	-0.024	-0.024	-0.033	0.006	0.21	0.21	0.20	0.04
2σ:		0.04	12	2.49	2.55		0.020	0.020	0.018		0.11	0.11	0.11	
hydrothermal veins	UV12-35	15.6	gypsum	34.15	34.74	0.002	-0.006	-0.006	-0.021	0.004	0.32	0.31	0.31	0.03
hydrothermal veins	*UV12-55 -a*	*3.8*	celestine	20.18	20.39		-0.012	-0.012	-0.015		0.04	0.04	0.04	
hydrothermal veins	*UV12-55 -b*	*3.8*	celestine	19.79	19.98		-0.003	-0.003	-0.005		-0.10	-0.10	-0.10	
hydrothermal veins	*UV12-59*	*15.3*	celestine	29.74	30.19		-0.010	-0.010	-0.022		-0.06	-0.06	-0.07	
hydrothermal veins	UV12-128B	15.7	gypsum	15.56	15.68	0.003	-0.022	-0.022	-0.021	0.003	-0.06	-0.06	-0.05	0.02
country rock sediment	UV09-305	1.70	nd	34.31	34.90	0.006	0.022	0.021	0.006	0.005	0.12	0.11	0.10	0.04
regional brine	UV14-brine	0.0031	nd	34.01	34.60	0.002	-0.006	-0.006	-0.021	0.004	0.30	0.29	0.29	0.05

Notes:

* Les fractionnements indépendants de la masse sont calculés sur les rapports mesurés par rapport au gaz de référence du laboratoire, tels que:

$\Delta^{3x}S = \delta^{3x}S_{vs\ ref} - ((\delta^{34}S_{vs\ ref}/1000+1)\wedge{}^{3x}\theta-1)*1000$

$\Delta'^{3x}S = \delta'^{3x}S_{vs\ ref} - {}^{3x}\theta_{ref}*\delta'^{34}S_{vs\ ref}$ avec $^{33}\theta_{ref} = 0.515$ et $^{36}\theta_{ref} = 1.89$

$\Delta'^{3x}Seq = \delta'^{3x}S_{vs\ ref} - {}^{3x}\theta_{eq}*\delta'^{34}S_{vs\ ref}$ avec $^{33}\theta_{eq} = 0.5159$ et $^{36}\theta_{eq} = 1.8904$

nd: not determined

4.2. Compositions isotopiques des sulfures in situ

Les compositions multi-isotopiques mesurées in situ par sonde ionique dans les sulfures des kimberlites et d'une brèche kimberlitique sont présentées Table V-3 (voir Chapitre III, Kitayama et al., 2017 pour les observations pétrographiques de ces sulfures).

Dans la kimberlite salée, on observe deux populations de sulfures : (1) une solution solide de monosulfures (mss) en inclusion dans une olivine avec en moyenne +1,5 ± 0,7 ‰ en $\delta'^{34}S_{V\text{-}CDT}$ et -0,11 ‰ en $\Delta'^{33}S$; (2) des djerfisherites interstitielles avec en moyenne -2,1 ± 0,7 ‰ en $\delta'^{34}S_{V\text{-}CDT}$ et -0,03 ± 0,09 ‰ en $\Delta'^{33}S$. On observe aussi deux populations de sulfures dans la brèche kimberlitique : (1) des pyrites et pyrrhotites avec en moyenne +7,8 ± 1,2 ‰ en $\delta'^{34}S_{V\text{-}CDT}$ et +0,04 ± 0,07 ‰ en $\Delta'^{33}S$; (2) un gros sulfure composé de pentlandite et chalcopyrite, de compositions isotopiques moyennes +36,5 ± 0,4 ‰ en $\delta'^{34}S_{V\text{-}CDT}$ et +0,05 ± 0,01 ‰ en $\Delta'^{33}S$. Aussi bien dans la kimberlite salée que dans la brèche, les deux populations s'équilibrent en compositions isotopiques de part et d'autre de la composition isotopique bulk de la roche (Fig. V-4). Dans les deux échantillons de kimberlite non-salée, on observe seulement une population de djerfisherite, avec des compositions isotopiques toujours plus négatives en $\delta'^{34}S$ par rapport à la composition isotopique bulk de l'échantillon (Fig. V-4). Les djerfisherites ont des compositions isotopiques moyennes de -0,2 ± 1,8 ‰ en $\delta'^{34}S_{V\text{-}CDT}$ et -0,02 ± 0,11 ‰ en $\Delta^{33}S$ dans l'échantillon de kimberlite non-salée provenant du niveau inférieur à la kimberlite salée. Les djerfisherites de l'échantillon de kimberlite salée provenant du niveau supérieur à la kimberlite salée ont des compositions isotopiques moyennes de -7,6 ± 1,1 ‰ en $\delta'^{34}S_{V\text{-}CDT}$ et +0,04 ± 0,07 ‰ en $\Delta'^{33}S$ (Table V-3).

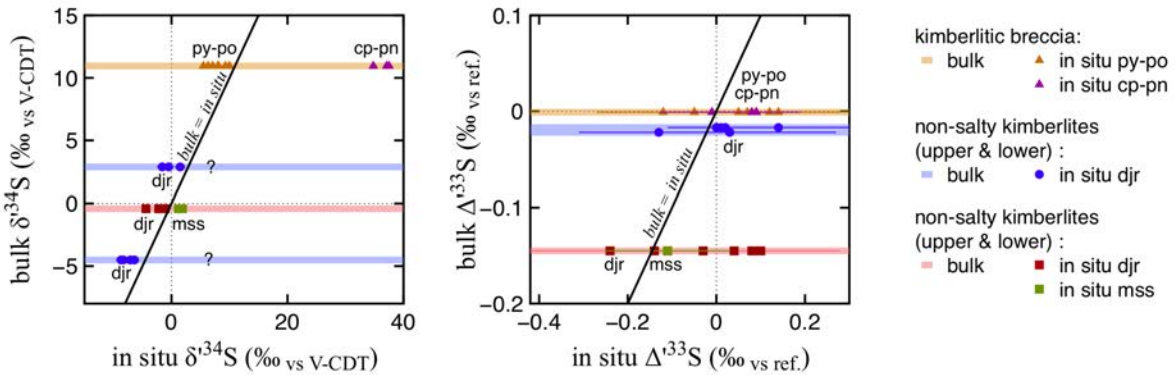


Figure V-4: *Compositions isotopiques ($\delta'^{34}S$ – $\Delta'^{33}S$) mesurées in situ dans les sulfures de kimberlite salée, non-salée, et des la brèche kimberlitique. Abbreviations : py = pyrite ; po = pyrrhotite, cp = chalcopyrite, pn = pentlandite, djr = djerfisherite, mss = monosulfide solid solution.*

Table V-3 : Compositions multi-isotopiques du soufre mesurées in situ dans les sulfures de kimberlites (1 salée, 2 non-salées) et de brèches kimberlitiques.

Sample	Analysis	Phase	$\delta^{34}S$ ‰ vs V-CDT	± 2σ	$\delta'^{34}S$ ‰ vs V-CDT	± 2σ	$\Delta'^{33}S$ ‰ vs ref	± 2σ	Ni wt %
UV 04-24	s1@1	*po*	1.9	0.6	1.9	0.6	-0.11	0.12	35.74
salty	@2	*pn-po*	1.2	0.6	1.2	0.6	-0.11	0.14	9.38
		mean pn-po:	1.5	0.7	1.5	0.7	-0.11	0.00	22.56
	s2@1	*djr*	-2.2	0.7	-2.2	0.7	0.04	0.10	3.82
	s4@2	*djr*	-4.4	0.7	-4.4	0.7	-0.14	0.12	1.28
	s5@1	*djr*	-2.2	0.7	-2.2	0.7	0.10	0.18	1.42
	@2	*djr*	-2.0	0.7	-2.0	0.7	-0.24	0.18	1.42
	@3	*djr*	-1.1	0.7	-1.1	0.7	0.08	0.09	1.42
	s6@1	*djr*	-1.4	0.7	-1.4	0.7	-0.11	0.09	1.41
	@2	*djr*	-1.5	0.7	-1.5	0.7	0.08	0.11	1.41
	s11@1	*djr*	-2.2	0.7	-2.2	0.7	-0.03	0.09	1.38
		mean djr:	-2.1	0.7	-2.1	0.7	-0.03	0.09	1.70
UV 04-6	s6@2	*djr*	-0.5	0.9	-0.5	0.9	-0.13	0.18	1.10
non-salty	s7@1	*djr*	1.5	0.9	1.5	0.9	0.03	0.14	1.13
(lower unit)	@2	*djr*	-1.6	0.9	-1.6	0.9	0.03	0.24	1.13
		mean djr:	-0.2	1.8	-0.2	1.8	-0.02	0.11	1.12
UV 01-90	s8@1	*djr*	-8.3	0.9	-8.3	0.9	0.00	0.11	1.95
non-salty	@2	*djr*	-7.1	0.9	-7.1	0.9	0.01	0.11	1.95
(upper unit)	s7@1	*djr*	-6.3	0.9	-6.4	0.9	0.02	0.13	2.13
	s11@1	*djr*	-8.6	0.9	-8.7	0.9	0.14	0.16	-
		mean djr:	-7.6	1.1	-7.6	1.1	0.04	0.07	2.01
UV 12-89	s2@1	*pn-cp*	35.4	0.6	34.8	0.6	-0.01	0.12	1.67
breccia	@2	*cp*	37.8	0.7	37.1	0.6	0.09	0.10	0.00
	@3	*cp*	38.2	0.7	37.5	0.6	0.08	0.09	0.00
		mean pn-cp:	37.2	2.1	36.5	2.0	0.05	0.08	0.56
	s7@2	*py*	9.3	0.6	9.3	0.6	0.05	0.16	0.83
	s8@1	*py*	8.1	0.6	8.0	0.6	-0.05	0.08	0.01
	@2	*po*	5.5	0.6	5.5	0.6	0.09	0.13	0.32
	s9@1	*py*	10.1	0.6	10.0	0.6	0.07	0.15	0.05
	s6@1	*py*	8.1	0.6	8.1	0.6	0.12	0.10	0.27
	@2	*py-po*	7.1	0.6	7.1	0.6	0.14	0.14	0.06
	s12@1	*po*	6.3	0.7	6.3	0.6	-0.12	0.15	3.13
		mean py-po:	7.8	1.2	7.8	1.2	0.04	0.07	0.67

V.5 DISCUSSION

5.1. Cohérence des données bulk et in situ en δ'^{34}S – Δ'^{33}S

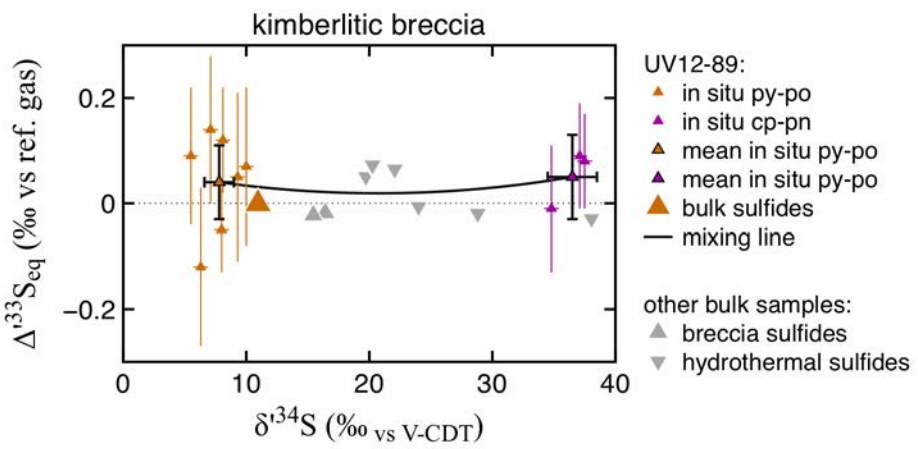
Pour tester la cohérence des données bulk et in situ, nous avons examiné les différentes populations de sulfures analysés dans chaque échantillon et testé si un mélange entre ces populations pouvait expliquer la valeur mesurée en bulk. Dans l'espace isotopique δ'^{34}S – Δ'^{33}S une courbe de mélange entre deux pôles A et B se définit d'après Ono et al. (2006), telle que :

$$\delta'^{34} S_{mélange} = 1000 \times \ln\left[f_A \left({}^{34}\alpha_{A/B} - 1 \right) + 1 \right] + \delta'^{34} S_B$$

et

$$\Delta'^{33} S_{mélange} = 1000 \times \left[\ln\left(f_A \left({}^{33}\alpha_{A/B} - 1 \right) + 1 \right) - {}^{33}\theta_{ref} \times \ln\left(f_A \left({}^{34}\alpha_{A/B} - 1 \right) + 1 \right) \right] + \Delta'^{33} S_B$$

où $^{32}f_A$ est le rapport de mélange normalisé au ^{32}S entre les deux pôles, soit $^{32}f_A = {}^{32}S_A / ({}^{32}S_A + {}^{32}S_B)$ et $^{33}\theta_{ref} = {}^{33}\theta_{eq} = 0{,}5159$. Dans l'espace δ'^{34}S – Δ'^{33}S, une courbe de mélange est légèrement concave, et ce d'autant plus que les deux pôles sont fractionnées en ^{34}S/^{32}S et proches de l'équilibre isotopique. Par exemple, les populations de py-po (δ'^{34}S ~ 7,8‰) et cp-pn (δ'^{34}S ~ 36,5‰) de la brèche kimberlitique sont à l'équilibre isotopique, i.e. pour des δ'^{34}S différents, Δ'$^{33}S_{py\text{-}po}$ ≈ Δ'$^{33}S_{cp\text{-}pn}$ ≈ 0,05‰ (Table V-3). La courbe de mélange entre les deux populations est compatible avec la composition isotopique globale des sulfure de l'échantillon UV12-89, ainsi que celles des autres échantillons de brèche et de sulfures hydrothermaux (Fig. V-5).



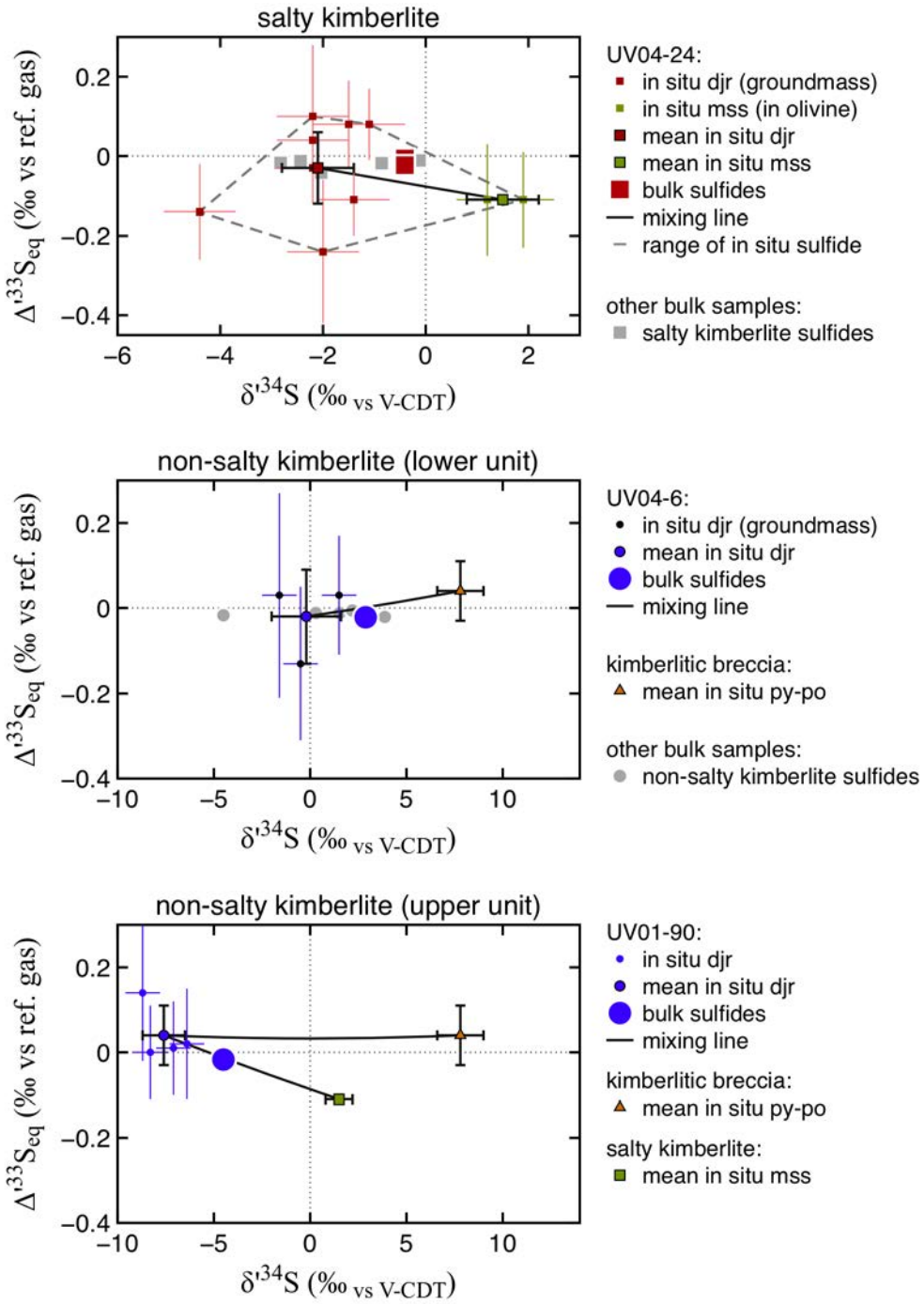


Figure V-5: *Compositions isotopiques in situ et bulk mesurées dans des échantillons de kimberlite salée, kimberlite non-salée (unités supérieures et inférieures à la zone de kimberlites salées) et de brèche kimberlitique. Les compositions isotopiques mesurées en 'bulk' à l'échelle des échantillons macroscopiques sont compatibles avec des courbes de mélange entre les compositions isotopiques mesurées in situ dans les minéraux de sulfure des échantillons. Abbreviations : py = pyrite ; po = pyrrhotite, cp = chalcopyrite, pn = pentlandite, djr = djerfisherite, mss = monosulfide solid solution.*

Dans la kimberlite salée, on observe deux populations distinctes, représentées par une inclusion de mss dans une olivine ($\delta'^{34}S$ ~ 1,5‰) et les djerfisherites interstitielles ($\delta'^{34}S$ ~ -2,1‰). Les deux populations ne sont pas strictement à l'équilibre isotopique, avec $\Delta'^{33}S_{mss}$ ≈ -0,11‰ et $\Delta'^{33}S_{djr}$ ≈ -0,03 ‰ (Table V-3). La courbe de mélange entre les moyennes des deux populations de sulfures est proche mais légèrement inférieure en $\Delta'^{33}S$ à la valeur obtenue en bulk (Fig. V-5). Cependant, si l'on tient compte de la variabilité observée dans les compositions isotopiques des djerfisherite mesurées in situ, la composition isotopique bulk de l'échantillon de kimberlite salée UV04-24 ainsi que celles de toutes les kimberlites salées peuvent être expliquées par du mélange (à l'intérieur de la zone en pointillés, Fig. V-5).

Dans les deux échantillons de kimberlite non-salée, on observe une seule population de sulfures, des djerfisherites interstitielles, de taille et de morphologie similaire à celles de la kimberlite salée. Les compositions isotopiques en $\delta'^{34}S$ de ces djerfisherites sont toujours plus légères que les compositions isotopiques mesurées en roche totale (Fig. V-4). Comme proposé dans le chapitre III (Kitayama et al., 2017), ce déséquilibre isotopique dans les kimberlites non-salées pourrait être expliqué par l'incorporation de sulfures secondaires (produits par la réduction de sulfates), correspondant potentiellement à la population de py-po observée dans la brèche. La courbe de mélange dans l'espace $\delta'^{34}S$ – $\Delta'^{33}S$ entre les compositions isotopiques moyennes in situ, d'une part des djerfisherites de l'échantillon de kimberlite salée UV04-6 et d'autre part des py-po de la brèche UV12-89, confirme cette hypothèse (Fig. V-5). La même courbe de mélange permet d'expliquer la plupart des compositions isotopiques bulk des kimberlites non-salées (Fig. V-5). Quant à la composition isotopique bulk du deuxième échantillon de kimberlite non-salée (UV01-90, provenant de l'unité supérieure), elle serait mieux expliquée par une contribution de sulfures mss tels qu'observés dans la kimberlite salée (Fig. V-5). Les inclusions de mss dans les olivines étant rarement observées en lame mince dans nos échantillons de kimberlites, il se peut que l'analyse bulk reflète elle, une contribution plus important de sulfures mss absente sur la lame mince analysée.

Dans l'espace $\delta'^{34}S$ – $\Delta'^{33}S$, nous pouvons donc expliquer chaque composition isotopique mesurée en bulk par un mélange de compositions in situ observées dans nos échantillons.

5.2. Les sulfates des kimberlites sont de composition mantellique

Dans le chapitre III, nous avons proposé l'existence de sulfates d'origine mantellique dans la source des kimberlites d'Udachnaya-Est. Bien qu'ils soient fractionnés en ^{34}S ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ ~ +11,2‰), les sulfates des kimberlites salées ont des compositions isotopiques en ^{33}S et ^{36}S compatibles avec la gamme des valeurs des MORB et de la CDT (Fig. V-2 et V-3), avec des valeurs négatives en $\Delta^{33}S$ (-0,028 à -0,002 ‰) et $\Delta^{36}S$ (-0,34 à -0,04 ‰). Les sulfates des nodules de chlorure-carbonate ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ ~ +11,7‰) appartiennent aussi à cette gamme de valeurs, avec ~ -0,026 ± 0,025 ‰ en $\Delta^{33}S$ et ~ 0,01 ± 0,03 ‰ en $\Delta^{36}S$ (Fig. V-2 et V-3). Les compositions isotopiques en ^{33}S et ^{36}S confirment donc que les sulfates des kimberlites d'Udachnaya-Est et de ses nodules de chlorure-carbonate sont cohérents avec une source mantellique peu fractionnée par rapport à la CDT.

On observe cependant une variabilité dans les mesures de sulfates avec une tendance de pente négative, due notamment à deux échantillons ayant des valeurs moins négatives en $\Delta^{33}S$ (~ -0,002‰) et plus négatives en $\Delta^{36}S$ (~ -0,34‰). Les signatures en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ peuvent ici être utilisées comme des marqueurs de l'équilibre isotopique, car à l'équilibre isotopique les signatures en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ sont identiques ou suivent une tendance dépendante de la masse. La légère dispersion des mesures observées dans les sulfates est compatible avec une pente $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$ ~ -7 (Fig. IV-1, flèche rouge). Cette tendence peut donc être due à des processus dépendants de la masse, tels que le mélange à partir de deux pôles à l'équilibre isotopique ($^{3x}\theta_{A/B} = {}^{3x}\theta_{eq}$) ou liés par une relation dépendante de la masse ($\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$ ~ -7) ou encore une distillation de Rayleigh où le produit est à l'équilibre isotopique avec le réactif ($^{3x}\theta_{produit/réactif} = {}^{3x}\theta_{eq}$; voir Chapitre II).

Dans le chapitre III (Kitayama et al., 2017), nous avons proposé une réduction partielle de sulfates primaires en sulfures secondaires pour expliquer les compositions isotopiques des sulfures des kimberlites et brèches kimberlitiques. La réduction en système fermé de sulfates primaires en sulfures secondaires peut être décrite par l'équation de distillation de Rayleigh en système fermé (Mariotti et al., 1981; derivée par Lord Rayleigh dans le cas de la distillation fractionnée d'un liquide mixte) où les rapports isotopiques des sulfates résiduels évoluent tels que :

$$\frac{{}^{3x}R_{sulfates}}{{}^{3x}R_{sulfates,i}} = f^{\left({}^{3x}\alpha - 1\right)}$$

soit :

$$\ln\left[\frac{{}^{3x}R_{sulfates}}{{}^{3x}R_{sulfates,i}}\right] = \left({}^{3x}\alpha - 1\right) \times \ln\left({}^{32}f\right)$$

d'où, en notation δ' :

$$\delta'^{3x}S_{sulfates} = 1000 \times \left({}^{3x}\alpha_{sulfate/sulfure} - 1\right) \times \ln\left({}^{32}f\right) + \delta'^{3x}S_{sulfate,i}$$

avec $\delta'^{34}S_{sulfate,\,i}$ la composition isotopique du réservoir de sulfates initial et ${}^{32}f$ la proportion de sulfates restante, telle que ${}^{32}f = {}^{32}S_{sulfate} / {}^{32}S_{sulfate,\,i}$. Ce qui donne, en $\Delta'^{33}S$:

$$\Delta'^{3x}S_{sulfates} = 1000 \times \left[\left({}^{3x}\alpha_{sulfate/sulfure} - 1\right) - {}^{3x}\theta_{ref} \times \left({}^{34}\alpha_{sulfate/sulfure} - 1\right)\right] \times \ln\left({}^{32}f\right) + \Delta'^{3x}S_{sulfate,i}$$

Par bilan de masse, les rapports isotopiques des sulfures produits (cumulés) évoluent tels que :

$$\delta^{3x}S_{sulfures} = \frac{\delta^{3x}S_{sulfates,i} - \delta^{3x}S_{sulfates} \times {}^{32}f}{(1 - {}^{32}f)}$$

soit en notation δ' :

$$\delta'^{3x}S_{sulfures} = 1000 \times \ln\left[\frac{{}^{3x}\alpha_{sulfates,i} - {}^{3x}\alpha_{sulfates} \times {}^{32}f}{(1 - {}^{32}f)}\right]$$

Les fractionnements indépendants de la masse qui peuvent résulter de la distillation de Rayleigh sont ensuite calculés tels que :

$$\Delta'^{3x}S = \delta'^{3x}S - {}^{3x}\theta_{ref} \times \delta'^{34}S$$

avec ${}^{3x}\theta_{ref} = {}^{3x}\theta_{eq}$.

Si on applique ces calculs de distillation de Rayleigh à la composition isotopique des sulfates de la kimberlite salée, en faisant l'hypothèse que les sulfures produits sont fractionnés à l'équilibre isotopique par rapport aux sulfates residuels (${}^{3x}\theta_{produit/réactif} = {}^{3x}\theta_{eq}$), on obtient les sulfates résiduels et les sulfures secondaires représentés en figure V-6, pour un fractionnement isotopique de $1000\ln({}^{34}\alpha_{sulfure/sulfate})$ de ~ -12,6 ‰ équivalent à une température d'environ 500ºC (Miyoshi et al., 1984).

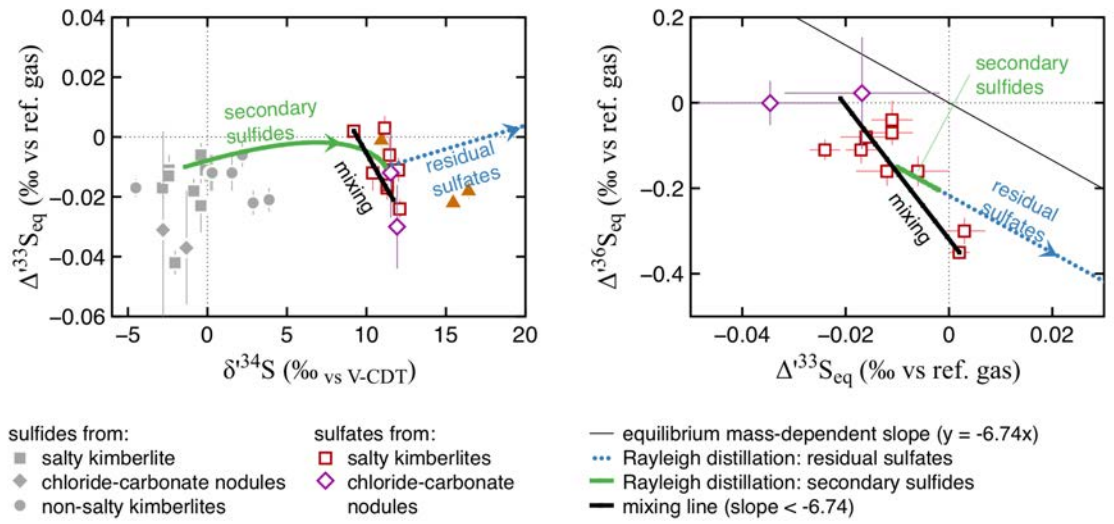


***Figure V-6**: Compositions multi-isotopiques des sulfates et des nodules de chlorure-carbonate, comparées à du mélange et réduction de sulfates primaires en sulfures secondaires par distillation de Rayleigh (T ~500ºC et à l'équilibre isotopique).*

Les compositions isotopiques des sulfates résiduels ne correspondent pas à la tendance observée en $\delta'^{34}S - \Delta'^{33}S_{eq}$ dans les sulfates des kimberlites salées et des nodules de chlorure carbonate (Fig. V-6). En revanche, les tendances observées en $\delta'^{34}S - \Delta'^{33}S_{eq}$ et $\Delta'^{33}S_{eq} - \Delta'^{36}S_{eq}$ sont compatibles avec un mélange entre les compositions extrêmes mesurées dans ce groupe d'échantillons (courbes noires, Fig. V-6). On remarque que la pente du mélange (i.e. la tendance générale dans cette population de sulfates) est négative, proche mais inférieure à la pente de -6,74 attendue pour l'équilibre isotopique, car on mélange deux pôles ayant des $\Delta'^{33}S_{eq}$ et $\Delta'^{36}S_{eq}$ différents. Dans le cas présent, les deux pôles sont fractionnés selon les exposants dépendants de la masse ${}^{33}\theta = 0{,}5067 < {}^{33}\theta_{eq}$ et ${}^{36}\theta = 2{,}035 < {}^{36}\theta_{eq}$, qui correspondent à des valeurs de fractionnement cinétique. La variabilité observée dans la population de sulfates peut donc être expliquée par un continuum de compositions isotopiques entre deux pôles (Fig. V-6), fractionnés entre eux cinétiquement mais globalement peu fractionnés par rapport aux sulfures du manteau et de la CDT (Fig. V-3).

5.3. Fractionnements dépendants de la masse et mélanges : exemple des brèches kimberlitiques, des veines hydrothermales et de la couverture sédimentaire

Les sulfures et sulfates de la brèche kimberlitique

Dans le chapitre III, nous avons montré que les compositions isotopiques en ^{34}S des sulfures des brèches kimberlitiques étaient cohérentes avec la réduction de sulfates magmatiques, formant des sulfures secondaires. En ^{33}S et ^{36}S, les sulfures de la brèche kimberlitique ont aussi des compositions isotopiques identiques à celles des sulfates des kimberlites salées (Fig. V-7).

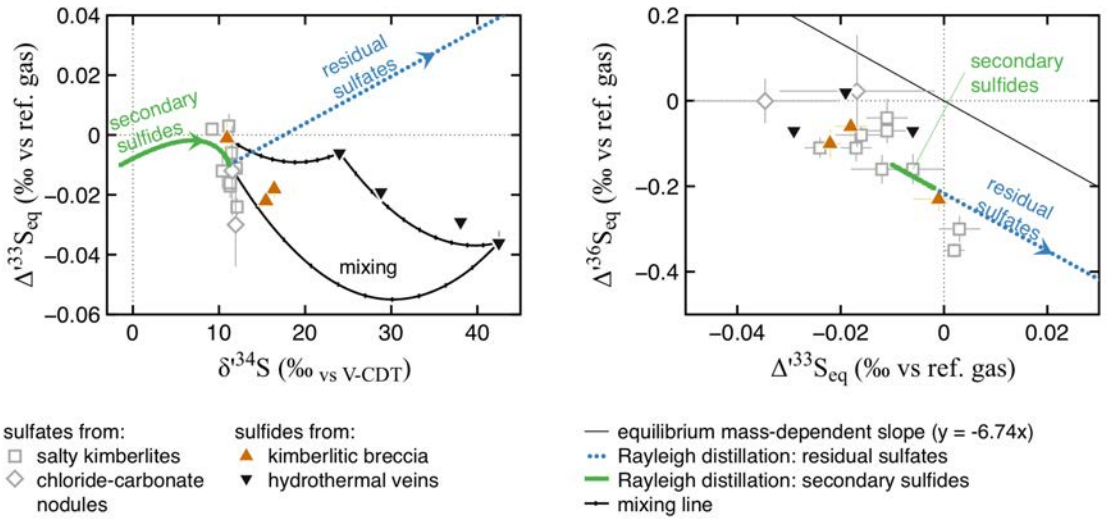


Figure V-7 : *Compositions multi-isotopiques des sulfures des brèches kimberlitiques, comparées à du mélange et réduction de sulfates primaires en sulfures secondaires par distillation de Rayleigh (T ~500ºC et à l'équilibre isotopique).*

Cette observation est en accord avec des sulfures dérivés de la réduction presque totale de sulfates kimberlitiques primaires (courbe verte, Fig. V-7). Les sulfures des brèches kimberlitiques enregistrent aussi une contribution de sulfure hydrothermal, comme le suggèrent les courbes de mélange en Figure V-7, ce qui confirme les interprétations formulées sur la base des compositions isotopiques en ^{34}S mesurées en bulk et in situ dans ces brèches kimberlitiques (Chapitre III, Kitayama et al., 2017).

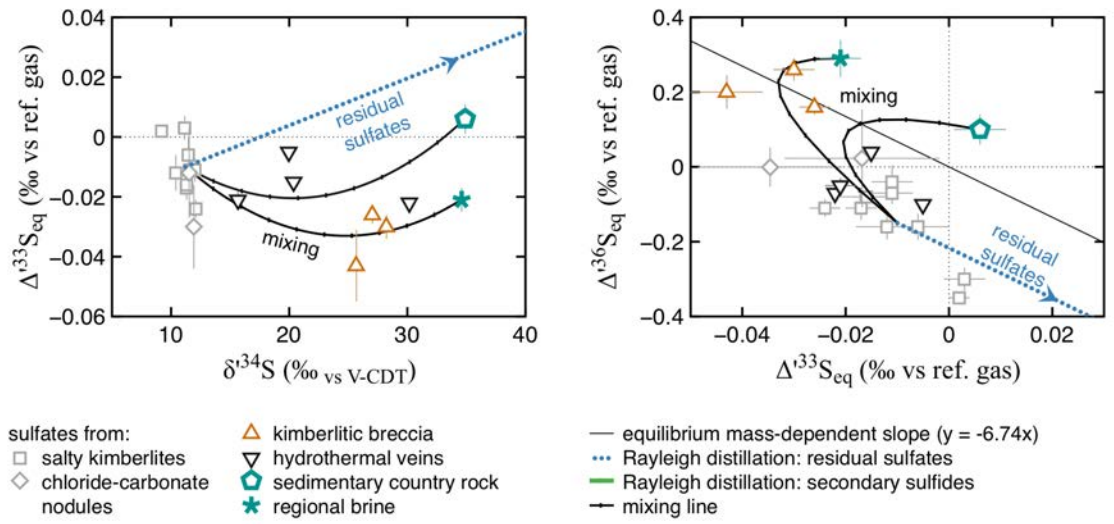


Figure V-8 : *Compositions multi-isotopiques des sulfates des brèches kimberlitiques, comparées à du mélange et réduction de sulfates magmatiques par distillation de Rayleigh (T ~500ºC et à l'équilibre isotopique). Les courbes de mélanges ont une courbure importante dans les deux espaces lorsqu'il y a un fractionnement isotopique important entre les deux pôles (ici >30‰).*

De même, comme suggéré dans le chapitre III, les sulfates des brèches kimberlitiques enregistrent une plus grande contamination par l'encaissant, pouvant être expliquée par du mélange (Fig. V-8) et n'étant pas compatibles seulement avec des sulfates magmatiques résiduels après réduction partielle en sulfures (courbe bleue, Fig. V-8).

Les minéralisations de soufre hydrothermal

Les minéralisations de soufre hydrothermal (sulfures et sulfates) enregistrent de grandes variations en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ qui suivent une tendance dépendante de la masse (de pente ~ -7; Fig. V-9). Les grandes variations observées peuvent s'expliquer par la superposition de multiples épisodes de processus dépendants de la masse ainsi qu'avec l'incorporation de soufre magmatique.

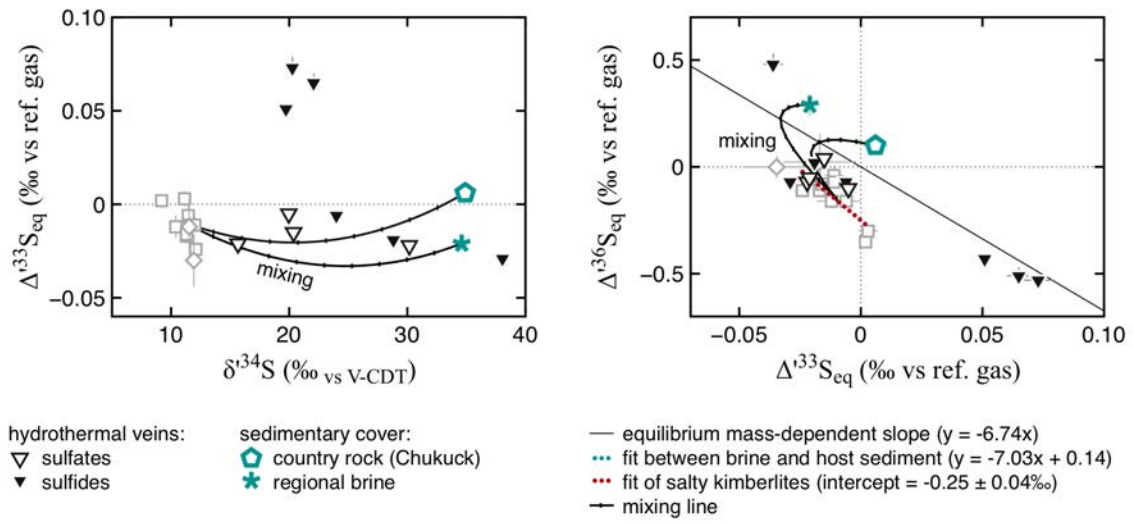


Figure V-9 : *Compositions multi-isotopiques en soufre des veines hydrothermales, de la saumure et du sédiment hôte, compatibles avec un mélange entre les compositions multi-isotopiques des kimberlites salées et de la couverture sédimentaire cambrienne.*

Les échantillons de la couverture sédimentaire

De même, la saumure et le sédiment encaissant définissent un alignement de pente -7 (Fig. V-9), et peuvent être directement liés par des processus dépendants de la masse, tels que la précipitation ou dissolution de sulfates selon une distillation de Rayleigh. L'ordonnée à l'origine en $\Delta'^{36}S_{eq}$ défini par la saumure et le sédiment encaissant est de 0,14‰, ce qui est statistiquement différent de l'ordonnée à l'origine en $\Delta'^{36}S_{eq}$ défini par les sulfates des kimberlites (-0,25 ± 0,04 ‰; Fig. V-9). Les signatures en ^{33}S et ^{36}S indiquent donc que le soufre de la saumure et du sédiment encaissant a une origine différentes de celui des kimberlites. Comme interprété sur la base du ^{34}S, le soufre sédimentaire représenté par la saumure et le sédiment encaissant ne peut donc pas expliquer les compositions isotopiques des sulfates de la kimberlite salée, ce confirme l'origine magmatique des sulfates des kimberlites salées.

5.4. Le nodule de chlorure

Le nodule de chlorures est l'objet le plus singulier des échantillons d'Udachnaya-Est. La composition isotopique de ses sulfates ne correspond aux signatures d'aucun autre échantillon de la kimberlite d'Udachnaya-Est, et ne peut pas non plus être expliquée par du mélange (Fig. V-10). Les sulfates de ce nodule, avec leur 18 ‰ en $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$, ont une composition

isotopique proche de celle du standard IAEA-S2, préparé à partir de gypse provenant d'évaporites actuelles en Nouvelle Zélande (Robinson, 1993; Fig. V-2).

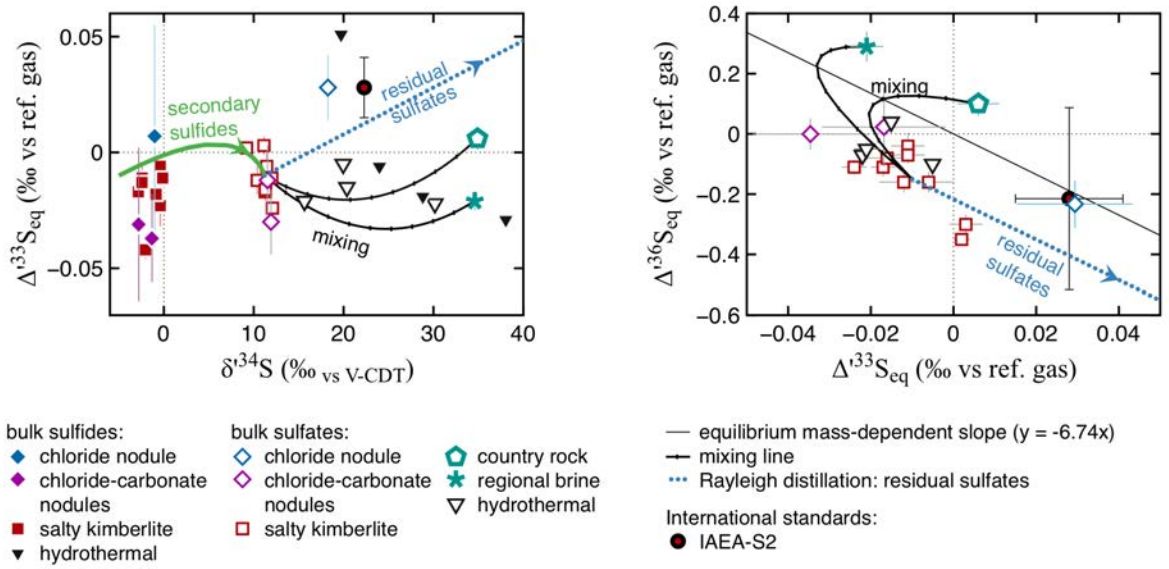


Figure V-10 : *Compositions multi-isotopiques du nodule de chlorure.*

La réduction de sulfates kimberlitiques à 400ºC donne des compositions isotopiques en sulfates et sulfures qui seraient compatibles avec le nodule de chlorure pour 30 à 70% de réduction des sulfates initiaux en sulfures. Cependant, la faible concentration en sulfures de ce nodule est incompatible avec plus de 10% de réductions de sulfates magmatiques. La composition isotopique des sulfures du nodule correspond cependant bien à celle des sulfures des kimberlites et pourrait refléter l'incorporation de sulfures provenant de la kimberlite, puisqu'il s'agit d'un nodule de sels fondus recrystallisé lors de l'éruption de la kimberlite (voir chapitre IV).

5.5. Les sulfures des kimberlites d'Udachnaya-Est, une origine Archéenne recyclée ?

Des compositions en ^{33}S et ^{36}S fractionnées par rapport au manteau

Bien que distinctes en $\delta^{34}S$ (Chapitre III), les signatures isotopiques des sulfures des kimberlites salées ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ ~ -1,4 ‰) et non-salées ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ ~ +2,1 ‰) sont identiques en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ (Fig. V-3). Globalement leurs compositions sont très homogènes, avec des valeurs systématiquement négatives à la fois en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ (-0,058 à -0,019‰ en $\Delta^{33}S$ et -0,38 à -0,20‰ en $\Delta^{36}S$). Au premier ordre, ces valeurs sont à la limite de la gamme du manteau terrestre et à la limite de la gamme des incertitudes de la troilite de Canyon Diablo

(CDT; Labidi et al., 2014). Il rejoignent aussi l'extrémité de la gamme des basaltes des dorsales océaniques (MORB) reportées par Labidi et al. (2013, 2014; Fig. V-3).

Dans le détail cependant, les sulfures et sulfates des kimberlites montrent des fractionnements systématiques, observables en ^{33}S et ^{36}S. On distingue pour les sulfures des kimberlites (salées et non-salées), une tendance systématique vers des valeurs négatives en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ par rapport aux sulfates de ces mêmes kimberlites (Fig. V-3). Cette tendance indiquerait un déséquilibre isotopique entre sulfures et sulfates des kimberlites.

Deux types de relations entre sulfures et sulfates d'un même échantillons de kimberlite salée

Pour les paires sulfure-sulfate des kimberlites salées, on observe deux sortes de relation entre sulfure et sulfate. Dans la figure V-11, les paires connectées par des lignes pleines montrent des relations dépendantes de la masse (à l'équilibre en ^{33}S ; hors équilibre et potentiellement cinétique en ^{36}S). Les paires connectées par des pointillés montrent un fractionnement dépendant de la masse en ^{36}S (à l'équilibre isotopique) mais incompatible avec un fractionnement dépendant de la masse en ^{33}S (ni à l'équilibre isotopique, ni cinétique).

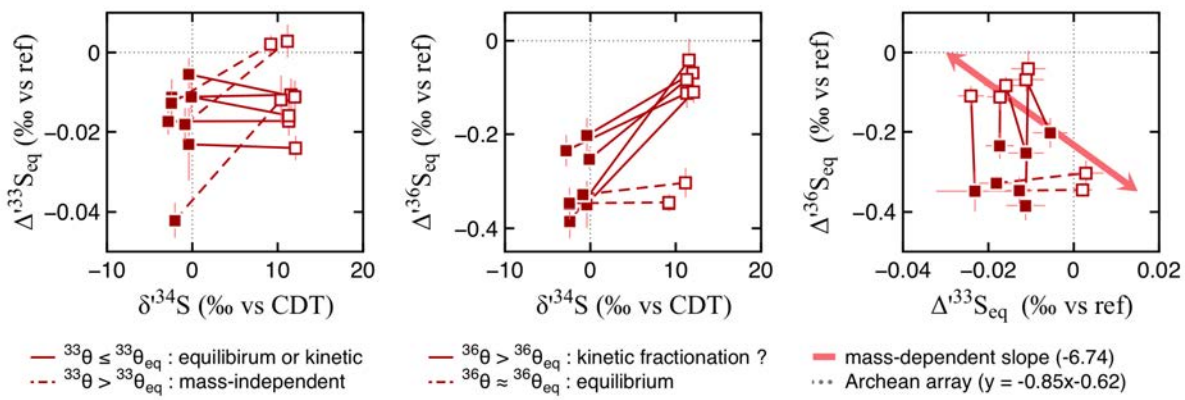


Figure V-11 : *Compositions multi-isotopiques des paires de sulfure-sulfate dans les échantillons de kimberlite salée.*

De plus, pour ces échantillons dont nous avons extrait sulfates et sulfures séquentiellement, il est possible de déterminer un exposant dépendant de la masse mesuré ($^{3x}\theta_{meas}$) entre sulfates et sulfures, par la formule :

$$^{3x}\theta_{meas} = \frac{\ln\left(\alpha^{3x}_{sulfate/sulfide}\right)}{\ln\left(\alpha^{34}_{sulfate/sulfide}\right)} = \frac{\delta'^{3x}S_{sulfate} - \delta'^{3x}S_{sulfide}}{\delta'^{34}S_{sulfate} - \delta'^{34}S_{sulfide}}$$

Les valeurs θ calculées entre les sulfates et sulfures de la kimberlite d'Udachnaya-Est, ses nodules de sel et plusieurs brèches kimberlitiques sont présentées en Table V-4. On observe que certaines paires sulfure-sulfate (n=5) sont compatibles avec l'équilibre isotopique en ^{33}S ($^{33}\theta \approx {}^{33}\theta_{eq} = 0,5159$) mais ne sont pas à l'équilibre isotopique en ^{36}S et plutôt compatibles avec du fractionnement cinétique et ($^{36}\theta > {}^{36}\theta_{eq} = 1,8904$). D'autres paires sulfure-sulfate (n=3 en ^{33}S et n=2 en ^{36}S) sont compatibles avec l'équilibre isotopique en ^{36}S ($^{36}\theta \approx {}^{36}\theta_{eq} = 1,8904$), mais incompatibles avec un fractionnement dépendant de la masse en ^{33}S ($^{33}\theta > {}^{33}\theta_{eq} = 0,5159$). Or, dans le cas d'un processus exclusivement dépendant de la masse, les relations entre sulfates et sulfures d'un même échantillon devraient être de même nature dans les 3 espaces isotopiques du soufre ($^{34}S/^{32}S$, $^{33}S/^{32}S$ et $^{36}S/^{32}S$), qu'elles représentent un fractionnement à l'équilibre isotopique ou cinétique. L'absence de cohérence des relations sulfure-sulfate avec une systématique dépendante de la masse suggère donc la présence d'un composant fractionné indépendamment de la masse par rapport aux sulfates, dans la source des sulfures.

Une origine Archéenne recyclée pour ces sulfures précurseurs ?

Le fractionnement isotopique en ^{33}S et ^{36}S des sulfures par rapport aux sulfates des kimberlites d'Udachnaya-Est ne peut pas être expliqué par des processus dépendants de la masse. Toute distillation de Rayleigh à l'équilibre isotopique est exclue car elle suivra strictement une pente dépendante de la masse. Un fractionnement cinétique ferait dévier la pente vers des valeurs plus négatives, mais la tendence positive observée dans les sulfures des kimberlites impliquerait des exposants dépendants de la masse qui ne seraient plus de l'ordre des fractionnements cinétiques. Si la variabilité au sein des sulfates pouvait être expliquée par un mélange entre deux pôles fractionnés cinétiquement, la tendance observée dans les sulfures est de pente positive. Les fractionnements dépendants de la masse ne peuvent pas, seuls, produire un tel fractionnement isotopique vers un appauvrissement à la fois en ^{33}S et ^{36}S.

Table V-4: Facteurs de fractionnement (exprimés en 1000lnα) et exposants dépendants de la masse (θ) mesurés entre les paires sulfure-sulfate ayant été extraites séquentiellement à partir des kimberlites, nodules de sels et brèches kimberlitiques d'Udachnaya-Est.

Sample	Host rock		$[S]_{sulfide}$ (wt%)	$[S]_{sulfate}$ (wt%)	$1000\ln\alpha^{34}$ (‰)	$\theta^{33}_{measured}$	$\theta^{36}_{measured}$
UV12-120	salty kimberlite		0.02	0.16	-14.0	0.5159	1.9153
UV11-64*	salty kimberlite#		0.01	0.23	-12.4	0.5184	-
UV11-70	salty kimberlite		0.02	0.25	-14.1	0.5159	1.8992
UV11-162	salty kimberlite#		0.04	0.45	-11.6	0.5172	1.8906
UV04-24 -a	salty kimberlite		0.02	0.26	-12.4	0.5154	1.9013
UV04-24 -b	salty kimberlite		0.02	0.27	-12.5	0.5158	1.9098
YBK-1	salty kimberlite		0.02	0.11	-11.4	0.5155	1.9055
YBK-3	salty kimberlite#		0.03	0.20	-12.0	0.5177	1.8926
		mean:	0.02	0.24	-12.6	0.5162	1.9020
		±2σ	0.02	0.20	2.0	0.0022	0.0178
UV11-169*	chloride nodule		0.001	0.35	-19.3	0.5170	-
UV11-201*	chloride-carbonate nodule		0.04	3.83	-13.2	0.5164	1.8951
UV11-203*	chloride-carbonate nodule		0.02	2.50	-14.3	0.5172	-
		mean:				0.5169	1.8951
		±2σ				0.0009	-
UV13-511	kimberlite breccia		0.25	0.04	-9.2	0.5131	1.9195
UV13-584	kimberlite breccia		0.21	0.13	-12.8	0.5153	1.9202
UV12-89 -b	kimberlite breccia		0.22	0.09	-16.1	0.5143	1.9150
		mean:	0.23	0.09	-12.7	0.5142	1.9183
		±2σ	0.04	0.09	6.9	0.0022	0.0056

Notes:
θ-values were calculated using the δ' values of each sulfide-sulfate pair, expressed with respect to the reference gas such that: $\theta^{3x} = (\delta'^{3x}S_{sulfate} - \delta'^{3x}S_{sulfide}) / (\delta'^{34}S_{sulfate} - \delta'^{3x}S_{sulfide})$
* samples with very little sulfides extracted and measured using the microvolume.

Les compositions isotopiques des sulfures des kimberlites impliquent donc un mélange avec une source fractionnée indépendamment de la masse, produisant une tendance de pente positive vers des valeurs négatives en $\Delta'^{33}S$ et $\Delta'^{36}S$. Nous proposons que les kimberlites contiennent des sulfures précursuers (qui ne résultent pas de la réduction des sulfates), ayant des frationnements indépendants de la masse négatifs, à la fois en ^{33}S et en ^{36}S (Fig. V-12).

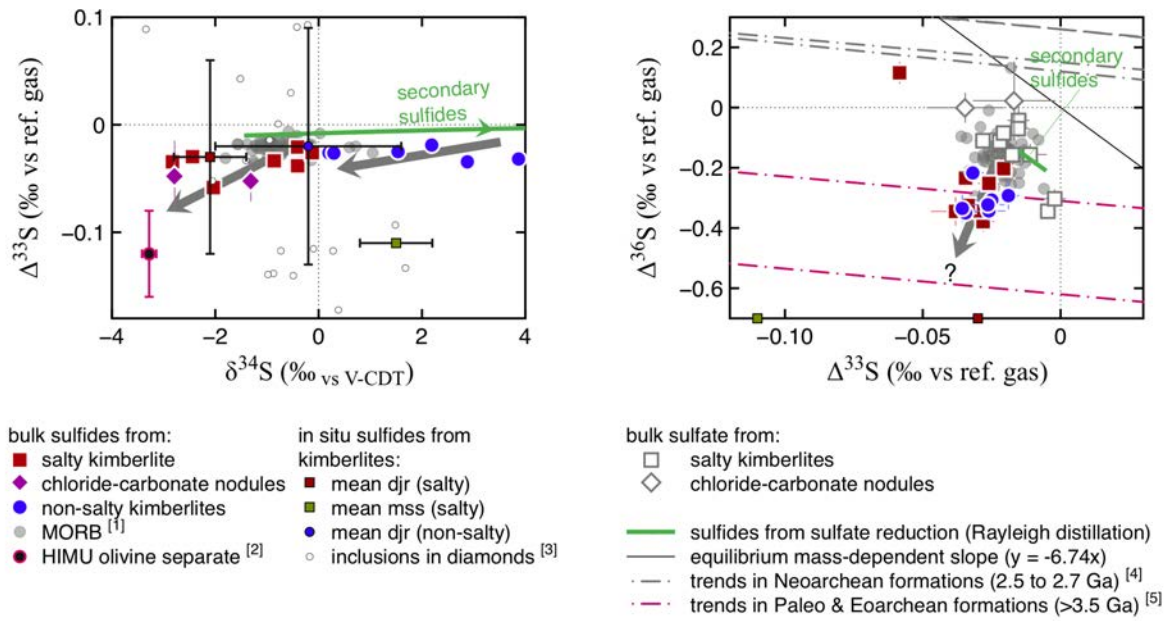


Figure V-12 : *Contribution de soufre fractionné indépendamment de la masse indiquée par les compositions multi-isotopiques des sulfures des kimberlites d'Udachnaya-Est, en bulk et in situ. Références : [1] Labidi et al., 2013, 2014; [2] Cabral et al., 2013; [3] Thomassot et al., 2009 ; [4] Kaufman et al., 2007, Ono et al., 2003, Ono et al., 2009a, Ono et al., 2009b, Partridge et al., 2008, , Kurzweil et al., 2013; [5] Ueno et al., 2008 ; Thomassot et al., 2015.*

Les données in situ dans les djerfisherites des kimberlites salées (échantillon UV04-24) et non-salée (échantillons UV01-90) suggèrent aussi l'existence d'un pôle appauvri en ^{34}S et ^{33}S par rapport à la CDT (Fig. V-5 et V-12). On n'observe cependant pas, dans les sulfures des kimberlites d'Udachnaya-Est, de tendances correspondant à des pentes de fractionnement Archéen, de ~ 1 dans l'espace $\delta^{34}S$ - $\Delta^{33}S$ et ~ -0,9 dans l'espace $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S$ ('Archean reference array'). Les signatures en ^{33}S et ^{36}S des kimberlites enregistrent seulement le mélange avec une source qui est fractionnée indépendamment de la masse par rapport à la source des MORB et la CDT (Fig. V-3, V-12). La composition isotopique de cette source est similaire à celle enregistrée dans les sulfures des laves HIMU de Mangaia ($\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ = -3,28 ± 0,14‰ et $\Delta^{33}S$ = -0,12 ± 0,04 ‰ en bulk; Fig. V-12), qui enregistrent la contribution d'une croûte océanique Archéenne, altérée et recyclée dans la source mantellique profonde de ces OIB (Cabral et al., 2013).

De plus, si les pentes de fractionnement Archéen sont relativement bien contraintes dans les espaces multi-isotopiques du soufre, les ordonnées à l'origine dans l'espace $\Delta^{36}S$ - $\Delta^{33}S$ varient de -0,62 à +0,51 ‰ selon les études (références dans Thomassot et al., 2015: Kaufman et al., 2007, Ono et al., 2003, Ono et al., 2009a, Ono et al., 2009b, Partridge et al.,

2008, Ueno et al., 2008, Kurzweil et al., 2013). Les sulfures précurseurs de la kimberlite d'Udachnaya-Est pourraient se trouver sur une droite de fractionnement Archéen donc l'ordonnée à l'origine est plus négative que la valeur en ^{36}S de la CDT. Les deux droites de fractionnement Archéen publiées ayant une ordonnée à l'origine négative proviennent aussi des plus vieux échantillons (Paleoarchéens, Ueno et al., 2008 et Eoarchéens, Thomassot et al., 2015). Nous proposons que les sulfures des kimberlites d'Udachnaya-Est contiennent du soufre ayant séjourné dans l'atmosphère Archéenne, peut-être il y a plus de 3,5 milliards d'années.

V.6 CONCLUSIONS

D'un point de vue technique, chaque composition isotopique mesurée à l'échelle des échantillons macroscopiques (méthode 'bulk' par extraction chimique et spectrométrie de masse à source gazeuse SF_6) peut être expliquée par le mélange de compositions isotopiques mesurées in situ dans les minéraux de sulfure des mêmes échantillons (méthode in situ par sonde ionique). Nous confirmons donc dans ce chapitre, la cohérence entre les deux techniques de mesures isotopiques du soufre.

En ce qui concerne l'étude des quatre isotopes du soufre dans les kimberlites d'Udachnaya-East, nous montrons que les sulfates des kimberlites et nodules de chlorure-carbonate sont cohérents avec une source mantellique peu fractionnée par rapport à la CDT et la source des MORB. Ces résultats appuient l'origine mantellique des sulfates, proposée sur la base des résultats en $\delta^{34}S$ dans le chapitre III. Cependant, bien que les résultats $\delta^{34}S$ soient compatibles avec un équilibre isotopique entre sulfures et sulfates (chapitre III), la combinaison des quatre isotopes du soufre montre que les sulfures des kimberlites ne sont pas strictement à l'équilibre isotopique avec les sulfates, et reflètent un mélange entre des sulfures à l'équilibre avec les sulfates et des sulfures enregistrant des compositions négatives en $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$. Contrairement aux variations de pente $\Delta^{36}S/\Delta^{33}S \sim -7$, ces appauvrissements à la fois en ^{33}S et ^{36}S par rapport au manteau terrestre ne peuvent être expliqués autrement que par une contribution de soufre fractionné indépendemment de la masse, ayant potentiellement séjourné dans l'atmosphère terrestre Archéenne il y a plus de 3,5 milliards d'années.

Par l'exploration des systématiques de mélange et de distillation de Rayleigh pour les fractionnements des quatre isotopes du soufre, nous pouvons aussi apporter des informations supplémentaires de second ordre sur l'ensemble des échantillons étudiés : **(1)** la variabilité

entre les sulfates des kimberlites et des nodules de chlorure-carbonate ne correspond pas à l'évolution des sulfates résiduels lors d'une distillation de Rayleigh à l'équilibre isotopique mais est cohérente avec un continuum de compositions isotopiques apparentables à du mélange entre deux pôles fractionnés cinétiquement ; **(2)** comme proposé dans le chapitre III, les sulfures et sulfates des brèches kimberlitiques peuvent être expliqués par une combinaison de mélange avec du soufre hydrothermal (sulfures) ou sédimentaire (sulfates) et du soufre issu de la réduction de sulfates magmatique ; **(3)** la relation entre la saumure et le sédiment encaissant, tous deux d'âge cambrien, est strictement dépendante de la masse ; **(4)** la variabilité observée dans le soufre des veines hydrothermales est globalement dépendante de la masse et reflète la superposition de plusieurs processus (compatibles avec l'équilibre isotopique aussi bien qu'avec du fractionnement cinétique), y compris du mélange avec du soufre magmatique de la kimberlite.

Chapitre VI

Traçage du recyclage supracrustal Archéen dans le manteau lithosphérique sibérien par les mesures in situ des quatre isotopes du soufre et du plomb

VI.1 INTRODUCTION

Le craton sibérien est composé d'une série de terrains crustaux datant de l'Archéen au Protérozoique, soudés ensemble durant le Protérozoique et sujets par la suite à plusieurs périodes d'extension lithosphérique (Rosen et al., 1994). Au cours de l'amalgamation du craton, une quantité importante d'éléments volatils subductés, pourrait avoir été accumulée dans le manteau lithosphérique ou à la limite lithosphère-asthénosphère, possiblement depuis l'Archéen. Ce chapitre a pour objectif de tracer le recyclage supracrustal (i.e. de la partie supérieure de la croûte océanique et des sédiments qui l'accompagnent) sous les racines cratonique, en vue de caractériser les ingrédients qui ont pu "aromatiser" les manteaux inférieurs et supérieurs de la Terre au cours du temps. La particularité analytique de l'étude est de combiner deux systèmes isotopiques complémentaires, celui du soufre (isotopes stables) et celui du plomb (isotopes radiogéniques). Le plomb étant un élément chalcophile, le soufre et le plomb peuvent être étudiés dans les mêmes minéraux : les sulfures.

Dans les xénolites échantillonnées par la kimberlite d'Udachnaya-Est, de nombreux sulfures sont présents et comprennent des pyrites, chalcopyrites, pentlandites, pyrrhotites et djerfisherites (sulfures de chlore et potassium). Ces sulfures peuvent être replacés dans le contexte de l'évolution isotopique du plomb au cours du temps, car les concentrations en plomb sont importantes (généralement $\geq$ 100 ppm). De fortes teneurs en plomb peuvent cependant refléter un enrichissement tardif en plomb par l'infiltration de fluides provenant de la kimberlite hôte ou d'épisodes métasomatiques antérieurs. La complémentarité des deux systèmes isotopiques utilisés nous a permis d'identifier plusieurs sources de soufre et de plomb dans le manteau lithosphérique sous le craton Sibérien, et de retracer une chronologie des évènements métasomatiques enregistrés. Dans ce chapitre, nous montrons que :

(1) des hétérogénéités importantes ont survécu à l'équilibration isotopique du soufre et du chronomètre U-Pb lors de l'emplacement de la kimberlite et sont préservées dans les sulfures des péridotites ;

(2) la présence de fractionnement indépendants de la masse en soufre dans les péridotites les plus profondes indique la préservation de soufre provenant de la surface Archéenne, malgré une équilibration du chronomètre U-Pb avec le plomb phanérozoïque ;

(3) le plomb étant un élément mobile dans les fluides, ses isotopes sont utiles pour dater le dernier évènement métasomatique, tandis que les anomalies indépendantes de la masse en isotopes du soufre permettent de remonter plus loin dans le temps et d'identifier du soufre atmosphérique Archéen.

VI.2 SYSTEMATIQUE DES ISOTOPES DU PLOMB

Le plomb possède 4 isotopes stables, le ^{204}Pb non-radiogénique, et 3 isotopes radiogéniques (^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb) qui sont les produits finaux de trois chaînes complexes de désintégration de l'uranium et du thorium. Les variations isotopiques du plomb permettent non seulement de dater les systèmes étudiés, en utilisant les lois de décroissance radioactive de l'uranium et du thorium, mais elles préservent aussi des caractéristiques héritées des ratios U/Pb et Th/U des réservoirs géologiques dans lesquels le Pb a été produit. En effet, les différents réservoirs terrestres possèdent des ratios U/Pb et Th/Pb distincts, qui peuvent être fractionnés très fortement pendant la fusion partielle, la cristallisation fractionnée, le métamorphisme et la circulation hydrothermale. Les isotopes du plomb sont donc très utiles comme traceurs de l'évolution manteau-croûte au cours du temps.

2.1. Les âges Pb-Pb

Pour un échantillon d'âge t et pour chaque chemin de décroissance radioactive caractérisé par sa constante de décroissance radioactive λ (Table VI-1), on peut écrire les équations suivantes :

$$^{206}Pb_p = {}^{206}Pb_i + {}^{238}U(e^{\lambda_{238}*t} - 1)$$

$$^{207}Pb_p = {}^{207}Pb_i + {}^{235}U(e^{\lambda_{235}*t} - 1)$$

$$^{208}Pb_p = {}^{208}Pb_i + {}^{232}Th(e^{\lambda_{232}*t} - 1)$$

où *p* fait référence aux abondances actuelles et *i* aux abondances initiales. On divise les abondances par le ^{204}Pb pour exprimer les équations en utilisant des rapports plutôt que des abondances absolues :

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_p = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_i + \left(\frac{^{238}U}{^{204}Pb}\right)(e^{\lambda_{238}*t} - 1)$$

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_p = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_i + \left(\frac{^{235}U}{^{204}Pb}\right)(e^{\lambda_{235}*t} - 1)$$

$$\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_p = \left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_i + \left(\frac{^{232}Th}{^{204}Pb}\right)(e^{\lambda_{232}*t} - 1)$$

Ces équations s'articulent autour de la notion de temps et peuvent être utilisées telles quelles pour construire des isochrones conventionelles, pour chaque chemin de décroissance radioactive.

Table VI-1
Demi-vies et constantes de décroissance radioactive des trois systèmes isotopiques du plomb

Decay route	Decay constant λ (yr^{-1})	Half life $t_{1/2}$ (10^9 yr)
$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$	1.5513E-10	4.47
$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$	9.8485E-10	0.704
$^{232}Th \rightarrow {}^{208}Pb$	4.9475E-11	14.01

Références: Steiger & Jager (1977)

L'uranium étant un élément mobile, il peut être perdu tardivement (par exemple, lorsque la roche est altérée en surface) et dans ce cas, il n'est pas possible de calculer des âges en utilisant une isochrone U-Pb conventionnelle. En revanche, la combinaison de deux chemins de désintégration (par exemple, $^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$ et $^{235}U \rightarrow 207Pb$) permet de calculer des âges sans avoir besoin de connaître les rapports père-fils des échantillons. Ainsi, il est possible de calculer des âges Pb-Pb (antérieurs à la perte d'uranium) tant que la perte en uranium est un évènement récent dont les répercussions sur les rapports en plomb ne sont pas encore mesurables. Les équations précédentes peuvent être réarrangées telles que :

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_p - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_i = \left(\frac{^{238}U}{^{204}Pb}\right)(e^{\lambda_{238}*t} - 1)$$

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_p - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_i = \left(\frac{^{235}U}{^{204}Pb}\right)(e^{\lambda_{235}*t} - 1)$$

Si l'on considère que les deux équations décrivent le même système, on peut diviser l'une par l'autre :

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_p - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_i}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_p - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_i} = \left(\frac{^{235}U}{^{238}U}\right) \times \frac{(e^{\lambda_{235}*t} - 1)}{(e^{\lambda_{238}*t} - 1)}$$

Cette équation décrit la pente d'une droite dans un diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs $^{206}Pb/^{204}Pb$. Les termes ^{204}Pb s'annulant, et la valeur du rapport $^{235}U/^{238}U$ terrestre étant une constante connue (1/137,88; Table 2), la pente d'une telle droite varie uniquement en fonction du temps écoulé entre le moment initial et l'actuel. Cette droite est donc une **isochrone** (en pointillés Fig. VI-

1). Si on mesure les rapports isotopiques en plomb pour une série d'échantillons ayant eu les mêmes compositions initiales à un temps donné, on peut déterminer l'âge du système sans connaître les rapports père-fils. L'âge dérivé ainsi (par itération) est un âge Pb-Pb.

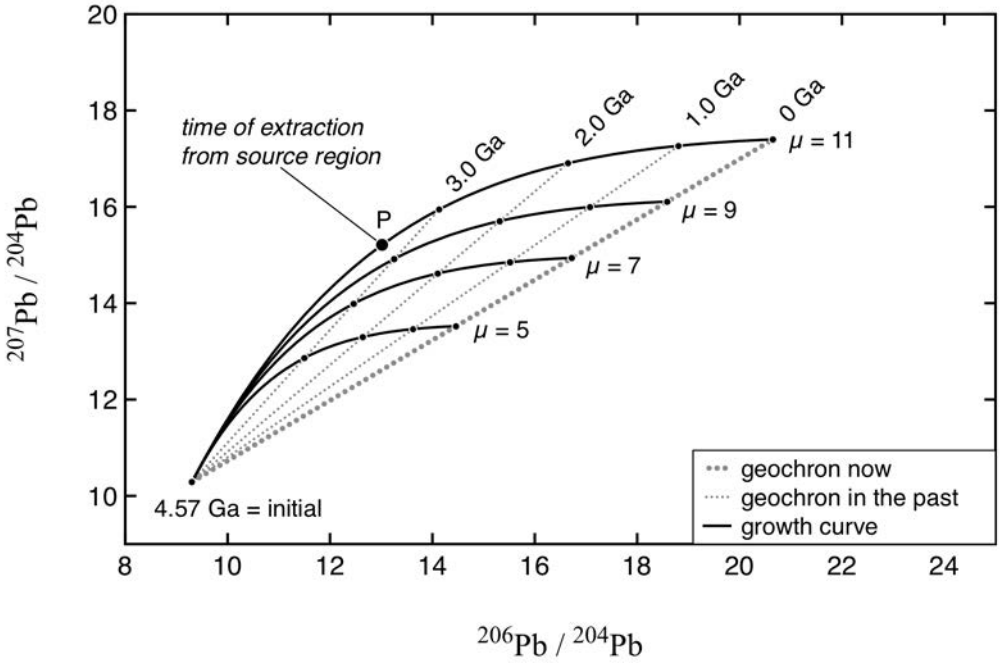


Figure VI-1 *: Courbes d'évolutions selon différents rapport U/Pb (μ) et isochrones Pb-Pb.*

L'évolution des compositions isotopiques en plomb suit une courbe dans un diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs $^{206}Pb/^{204}Pb$ car l'uranium 235 décroit plus rapidement que l'uranium 238. La courbe empruntée dépend fortement du rapport $\mu = {}^{238}U/^{204}Pb$. La figure VI-1 montre les différents chemins empruntés par des systèmes ayant des rapports μ de 5, 7, 9 et 11 ainsi que leurs compositions isotopiques en plomb il y a 4,57, 3,0, 2,0, 1,0 milliards d'années (Ga) et à l'actuel. Pour un âge donné, les compositions isotopiques en plomb ayant évoluées avec des rapports μ différents s'alignent le long d'une droite (isochrone) passant par la composition isotopique initiale. Chaque courbe représente l'évolution de la composition isotopique en plomb d'un réservoir en système fermé, c'est-à-dire que le rapport μ (U/Pb) de ce réservoir n'a pas été modifié depuis sa formation. Si les compositions isotopiques en plomb d'un échantillon se situent en un point P le long d'une courbe d'évolution, ce point indique le moment où le plomb de cet échantillon a été isolé de sa source. En théorie, le point P sur la figure VI-1 indique que l'échantillon a été extrait il y a 3,4 milliards d'années d'une source ayant évolué depuis 4,57 Ga avec un rapport μ de 11. L'enregistrement de cet âge de 3,4

milliards d'années n'est possible qu'en l'absence d'addition ultérieure de plomb radiogénique, c'est-à-dire que le plomb doit avoir été isolé du réservoir où l'uranium était présent.

2.2. Evolution des compositions isotopiques en plomb dans les réservoirs terrestres

Dans la figure VI-1 toutes les courbes d'évolution s'arrètent le long d'une droite, qui représente tous les échantillons de plomb pouvant être extraits d'une source primordiale à l'actuel. Cette isochrone particulière est appelée **géochrone**. Elle représente tous les rapports isotopiques qui ont évolué sans perturbations depuis la formation de la Terre et son âge Pb-Pb correspond donc à l'âge de la Terre. Sur cette géochrone, on retrouve 3 météorites 'stony' et 2 météorites de fer dont la troilite de Canyon Diablo, représentant le plomb primordial du système solaire (Patterson, 1956), ainsi que des échantillons d'eau de mer, de basaltes Hawaiien et de sédiments océaniques représentant la Terre actuelle.

On observe cependant que les réservoirs terrestres connus à l'actuel s'écartent de la géochrone (Figure VI-2). Une composition isotopique actuelle en plomb située à gauche de la géochrone indique que le rapport U/Pb d'un système a baissé à un moment donné dans le passé. Au contraire, si son rapport μ a augmenté dans le passé, sa composition isotopique actuelle se situera à droite de la géochrone. Etant donné que l'uranium est plus incompatible que le plomb, on s'attendrait à ce que les réservoirs appauvris en éléments incompatibles (comme le manteau) se situent à gauche de la géochrone, et les réservoirs enrichis en éléments incompatibles (la croûte continentale) à droite de la géochrone. On observe bien les sédiments marins et la croûte continentale supérieure, principalement à droite de la géochrone. Cependant, la plupart des roches dérivées du manteau se situent elles aussi à droite de la géochrone, impliquant que le rapport μ de leur source soit plus élevé que le rapport primordial. Cette observation est un des **paradoxes du plomb**, dit 'des âges futurs'.

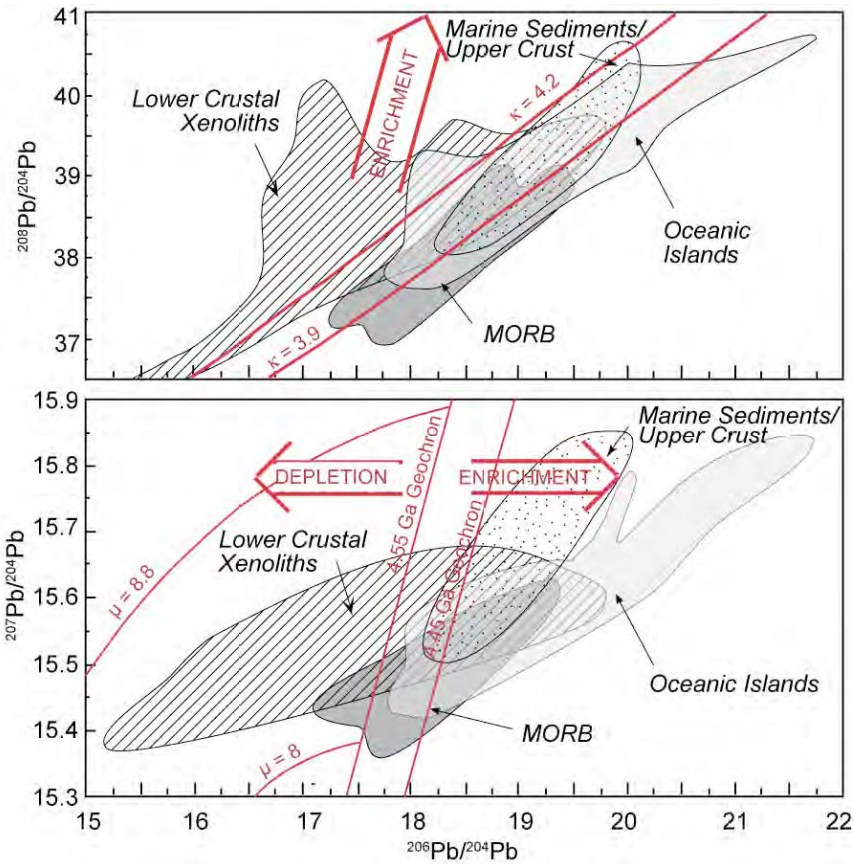


Figure VI-2 *: Compositions isotopiques en plomb dans les principaux réservoirs terrestres. Figure tirée de White (2005).*

Si on fait un bilan de masse, il est peu probable que les réservoirs illustrés en figure VI-2 - soit la croûte supérieure, la croûte inférieure, le manteau supérieur (échantillonné par les MORB) et le manteau profond (échantillonné par les OIB) – s'additionnent en une composition moyenne située sur une géochrone à 4,55 Ga (White, 2005). Cela pourrait être en partie expliqué par le fait que la Terre soit environ 100 millions d'années (Ma) plus jeune que le système solaire, donnant lieu à une géochrone à 4,45 Ga au lieu de 4,55 Ga (Figure VI-2, White, 2005). Alternativement, d'autres hypothèses peuvent expliquer un appauvrissement en plomb de la portion silicatée de la Terre, soit :

(1) le plomb a été perdu avec les autres éléments volatils ;

(2) il existe un réservoir inconnu qui préserve du plomb non-radiogénique (*i.e.* situé à gauche de la géochrone), possiblement le manteau sous-continental, une couche D" ;

(3) le plomb a été ségrégué dans le noyau avec des sulfures.

Table VI-2
Constantes utilisées pour les différents réservoirs de plomb terrestre

	Primordial		Present			
			bulk Earth	depleted mantle	continental crust	
[U] (ppb)			21	3.5	1200	[3]
[Th] (ppb)			88	8.5	5800	[3]
[Pb] (ppb)			170	50	8600	[3]
$^{206}Pb/^{204}Pb$	9.307	[2]	18.40	17.2 - 17.7	18.6 - 18.9	[3]
$^{207}Pb/^{204}Pb$	10.294	[2]	15.58	15.42 - 15.46	15.58 - 15.65	[3]
$^{208}Pb/^{204}Pb$	29.476	[2]	38.91	37.1 - 37.5	39.6 - 39.8	[3]
$^{238}U/^{204}Pb$ (μ)	7.192	[4]	9.1	4.7 - 5.9	10.6 - 10.8	[3]
$^{232}Th/^{238}U$ (κ)	4.5	[4]	4.2	2.3 - 2.5	4.6 - 4.7	[3]
$^{238}U/^{235}U$			137.88	137.88	137.88	[1]

References: [1] Steiger & Jager (1977)
[2] Tatsumoto et al. (1973)
[3] adapted from Allègre et al. (1988)
[4] Stacey & Kramers (1975)

Stacey & Kramers (1975) proposent que le plomb terrestre ait évolué non pas en une seule étape, mais en deux étapes à partir d'un plomb primordial correspondant à la composition de la troilite de Canyon diablo (μ primordial = 7,192; Table VI-2). Ce modèle d'évolution implique une différentiation à l'échelle planétaire autour de 3,7 Ga, avec la séparation d'un réservoir ayant un rapport μ de 9,315 (> μ primordial). L'évolution des compositions isotopiques du plomb après l'évènement de différentiation produit un réservoir plus radiogénique, appelé 'plomb moderne' et représenté par la croûte continentale et les sédiments (car dérivés de l'érosion des continents) que l'on observe aujourd'hui. Par bilan de masse, le manteau terrestre résiduel est donc moins radiogénique. Cependant, étant donné le volume important du manteau terrestre comparé au volume de croûte continentale, on considère que dans sa globalité, le rapport μ du manteau n'aura pas été modifié par l'extraction de la croûte continentale. Par ailleurs, les compositions actuelles des différents réservoirs (le manteau, la croûte continentale ainsi que le plomb primordial) se situent en théorie toutes sur une même droite (en bleu clair, Fig. VI-3) qui représente une **isochrone secondaire** dont l'intersection avec la courbe d'évolution primordiale indique l'âge de

l'évènement de différentiation. Ce modèle de différentiation en deux étapes permet d'expliquer le fait que la plupart du plomb actuel se situe à droite de la géochrone.

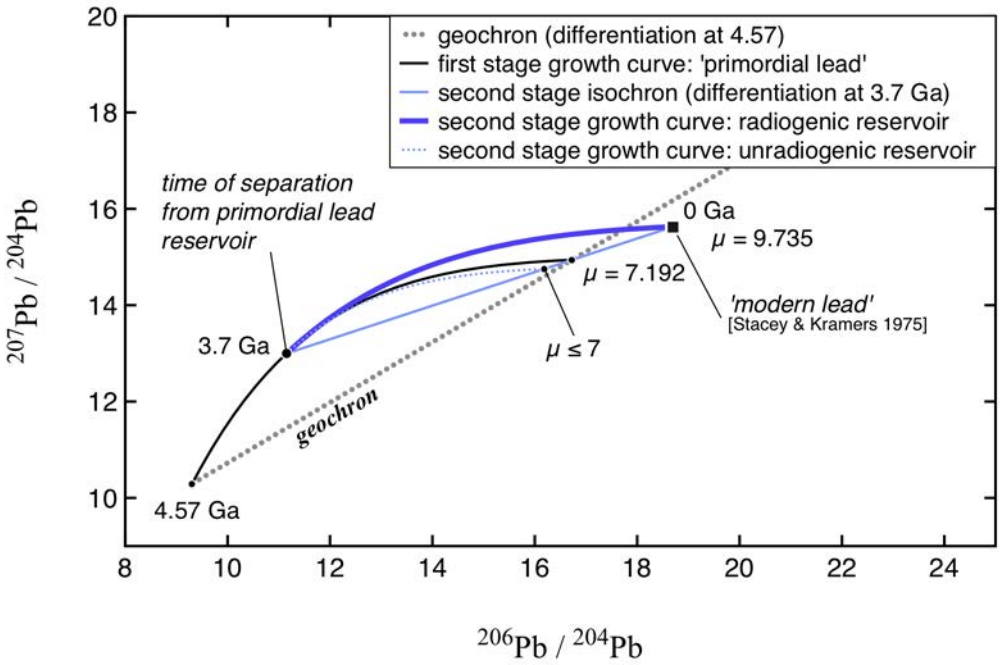


Figure VI-3: *Schéma du modèle d'évolution du plomb terrestre en deux étapes, d'après Stacey & Kramers (1975).*

2.3. Les isochrones secondaires ou mantelliques

Les rapports isotopiques en plomb d'une roche volcanique sont identiques à ceux de sa source, car les différents isotopes du plomb sont chimiquement identiques et ne sont pas fractionnés par les processus magmatiques. Au contraire, l'uranium et le plomb sont chimiquement différents, et le rapport U/Pb d'une roche volcanique n'est donc pas forcément identiques à celui de sa source mantellique. Une série de roches volcaniques provenant de la même source mantellique mais ayant été extraites avec des rapports μ différents ont des compositions isotopiques en plomb s'alignant sur une **isochrone secondaire, ou mantellique** dans un diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs $^{206}Pb/^{204}Pb$. L'âge de la source commune peut être calculé à partir de l'équation de la pente de cette isochrone.

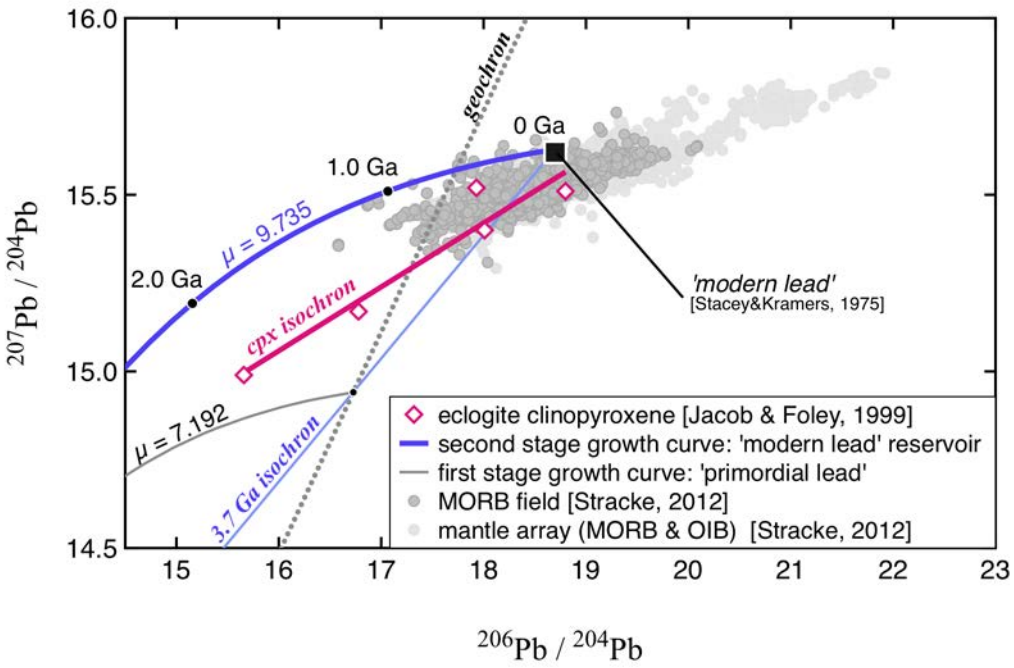


Figure VI-4 : *Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs $^{206}Pb/^{204}Pb$ montrant les rapports isotopiques de clinopyroxènes provenant d'éclogites diamantifères de la kimberlite d'Udachnaya-Est.*

Par exemple, la figure VI-4 montre les rapports isotopiques en plomb de clinopyroxènes provenant d'une suite d'éclogites diamantifères échantillonnées par la kimberlite d'Udachnaya-Est **(**Jacob & Foley, 1999). L'isochrone la plus robuste est construite à partir des données sur les clinopyroxènes seulement (sans les données sur les grenats) car les clinopyroxènes contiennent > 90% du plomb de la roche totale. Les données s'alignent sur une droite dont la pente indique un âge Pb-Pb de 2,57 ± 0,2 Ga. D'après Jacob et al. (1994), les précurseurs de ces éclogites auraient fait partie d'une section de croûte océanique Archéenne, altérée par l'eau de mer. Jacob & Foley (1999) concluent que les éclogites diamantifères d'Udachnaya représentent les résidus de fusion d'une croûte océanique Archéenne, subductée autour de 2,57 Ga et incorporée ensuite dans la lithosphère sous-continentale. L'isochrone des clinopyroxènes intercepte la géochrone en dessous du champ des MORB, à un rapport μ = 7,9 correspondant au rapport U/Pb de la source dans ce modèle **(**Jacob & Foley, 1999). Il est intéressant de noter ici que les clinopyroxènes des éclogites de la kimberlite d'Udachnaya-Est ont des compositions isotopiques se répartissant également à droite et à gauche de la géochrone (Figure VI-4) tandis que les clinopyroxènes de la mine de Roberts Victor (Afrique du Sud) se situent uniquement à gauche de la géochrone (Jacob and Jagoutz, 1994).

VI.3 ARTICLE #4 *

Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A. (in preparation). **Sulfur isotopes record the recycling of ancient surface material in the siberian lithospheric mantle despite homogenisation of Pb isotopes by kimberlite magmatism.**

* Les références bibliographiques de cet article sont intégrées à la liste de références bibliographiques de l'ensemble de la thèse.

Sulfur isotopes record the recycling of ancient surface material in the siberian lithospheric mantle despite homogenisation of Pb isotopes by kimberlite magmatism

Authors

Yumi Kitayama [1*], Emilie Thomassot [1], Albert Galy [1], Alexander Golovin [3,4], Andrey Korsakov [3,4]

1 Université de Lorraine, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54 501 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

2 Institut de Physique du Globe de Paris, 1 Rue Jussieu, 75005 Paris, France

3 Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Science, Prosp. Ak. Koptyuga 3, 630090 Novosibirsk, Russia

4 Novosibirsk State University, Pirogova st. 2, Novosibirsk 630090, Russian Federation

* corresponding author : Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France. Tel: +33 (0)38 359 4880.

E-mail: yumi@crpg.cnrs-nancy.fr

Abstract

The lithospheric mantle under old continental crust potentially preserves remnants of ancient subduction zones. Because these mantle roots are old, however, they have gone through many metasomatic events, whose timing and sources are difficult to distinguish. For example, a single Archean formation age for the Siberian lithospheric mantle has been challenged by recent publications that propose a major rejuvenation of the lithospheric mantle during the paleoproterozoic (ca 1.9 Ga). In order to distinguish the age of different constituents of the lithospheric mantle, here we used multiple lead isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) combined with multiple sulfur isotopes (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S and ^{36}S) in sulfide minerals, which are capable of tracing the source of recycled surface material as far back as the Archean eon. We measured multiple sulfur and lead isotopes of different sulfide generations from the Udachnaya-East kimberlite pipe in Siberia, using in situ ion probe methods. We studied a wide spectrum of samples, from bimineralic eclogites and to lithospheric peridotites as well as their host kimberlite.

In peridotite xenoliths, lead isotopes of sulfides from the deepest sheared peridotites displayed a major homogenization at the time of kimberlite eruption, while in coarse peridotites we identified a 2.0 Ga crustal lead isotopic composition and a radiogenic HIMU type composition. Overall, peridotite xenoliths had negative δ'^{34}S compositions (-3.3 ± 4.0‰, 2σ) overlapping with those of the host kimberlite groundmass. Sheared peridotite xenoliths and a coarse spinel peridotite, however, displayed significant mass-independent fractionation of sulfur isotopes, with negative Δ^{33}S values (down to -0.6‰) and positive Δ^{36}S values (up to +2.6‰). We interpret these anomalies as inherited from a recycled Archean surface protolith. In eclogite xenoliths, lead isotopes of sulfides displayed a complete homogenization with phanerozoic crustal lead, consistent with the timing of kimberlite eruption. Sulfides in these eclogite xenoliths had sulfur isotopic compositions (mean δ'^{34}S = -1.8 ± 3.8‰, 2σ) overlapping with those of groundmass sulfides from the host kimberlite (mean δ'^{34}S = -2.1 ± 0.7‰) as well as the mantle range but they did not record mass-independent fractionation of the minor S- isotopes larger than in sulfides from peridotites.

Taken together, our results show that sulfur isotope signatures of the Archean surface are preserved in peridotites of the deep lithosphere under the Udachnaya-East kimberlite, despite the last event of metasomatism that led to kimberlite eruption while homogenising most lead isotopic compositions. Thus, large scale recycling of volatiles from the Earth surface to the lithospheric mantle occured repeatedly along the history of the Siberian craton, since Archean times.

1. Introduction

While ascending through the lithospheric mantle of the Siberian craton, the Udachnaya-East kimberlite incorporated numerous mantle xenoliths, including some extremely well preserved peridotites and eclogites. The deep origin (>150 km) of these xenolith and their host kimberlite is attested by the presence of diamonds (e.g. Pearson et al. 1995a; Jacob & Foley, 1999). The ages recorded in these mantle xenoliths are diverse, however, and the age of the lithospheric mantle under the siberian craton remains debated. On one hand, the finding of Archean ages for eclogite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite (Siberia), thought to represent remnants of early oceanic crust (Pearson et al. 1995b; Jacob & Foley 1999) suggest the recycling of ancient oceanic crust and sediments into the Siberian lithospheric mantle. This implies that some of the lithospheric mantle must have been stabilised since the Archean eon. On the other hand, a single Archean formation age for the Siberian lithospheric mantle has been challenged by recent publications (Doucet et al. 2015; Ionov et al. 2015 and Moyen et al. 2017) that propose a major rejuvenation of the Archean lithosphere during the paleoproterozoic (ca 1.9 Ga). In that case, much of the Archean components of the lithospheric mantle would have been reset by paleoproterozoic material. Furthermore, the mantle xenoliths may also have been affected by kimberlite metasomatism. Although the isotopic and incompatible element signatures of kimberlites require an asthenospheric source component (e.g. Smith, 1983, LeRoex, 1986), this component may have incorporated some ancient oceanic crust (± sediments) which were recycled and preserved in a boundary layer of the deep mantle for more than a billion years (Nowell et al., 2004), adding even more complexity to the chronology of lithosphere metasomatism.

Anomalies in the abundances of ^{33}S and ^{36}S detected when measuring quadruple sulfur isotopes (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S and ^{36}S) indicate the presence of sedimentary sulfur older than 2.5 billion years (Farquhar et al., 2000, Johnston, 2011). Photolytic reactions in the ozone-free atmosphere of the early Earth, produced anomalous fractionation of sulfur isotopes (corresponding to a deviation from the mass-dependent fractionation line; Farquhar et al., 2000; Pavlov & Kasting, 2002). These anomalies were efficiently transferred to sediments such as Archean sedimentary sulfides that carry positive $\Delta^{33}S$ anomalies (associated to negative $\Delta^{36}S$ anomalies) and Archean sulfates that carry negative $\Delta^{33}S$ (associated to positive $\Delta^{36}S$; Pavlov & Kasting, 2002; Farquhar & Wing, 2003). The presence of such anomalies in igneous rocks enables us to identify the recycling of Archean surface material into the mantle.

If found in mantle xenoliths, mass-independent fractionation of sulfur would indicate that a component derived from the Archean surface was present in the lithospheric mantle under the Udachnaya-East kimberlite. On another hand, lead is a chalcophile element and its isotopes can be used to date the timing of sulfide crystallisation.

In mantle xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite, base-metal sulfides are abundant and consist of pyrite, chalcopyrite, pentlandite, pyrrhotite and djerfisherite (a K- and Cl- bearing sulfide). Here we test the hypothesis of an early recycling of oceanic crust and sediments in the lithospheric mantle beneath the Udachnaya-East kimberlite pipe in Siberia, by analysing multiple sulfur (^{32}S, ^{34}S, ^{33}S, ^{36}S) and lead isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) in sulfides from mantle xenoliths (peridotite and eclogite) as well as their host kimberlites. We show that the lithospheric mantle under the Udachnaya-East kimberlite records a complex metasomatic history and preserves some mantle heterogeneities that were not overprinted during emplacement of the kimberlite. The mantle heterogeneitites were inherited from distinct events and sources, some dating back as far as the Archean eon.

2. Geological setting and sample description

The Udachnaya-East kimberlite and its mantle xenoliths

The Udachnaya-East kimberlite is located in the Daldyn kimberlite field of the Anabar Province in the Siberian craton (Fig. 1). Kimberlites from the Daldyn field are Devonian in age (Smevlov & Zaitsev, 2013) and the Udachnaya-East kimberlite was emplaced ~365 Ma, as indicated by ^{40}Ar–^{39}Ar (362.7±3.7 Ma) and Rb–Sr ages (364.6±4.1 Ma) from perovskite and phlogopite in a kimberlitic clast (Kamenetsky et al. 2009) and U–Pb age (367±5 Ma) of perovskite from the host Udachnaya-East kimberlite (Kinny et al., 1997). Like other kimberlite fields located mostly in the southern part of the siberian craton, the Udachnaya-East kimberlite contains djerfisherite, a K and Cl-rich sulfide (Fig. 1). Together, these kimberlite fields that host djerfisherite align in a North-South direction, similar to that of large tectonic structures such as the Akitkan fold belt in the South East of the Siberian craton which may have been an ancient subduction zone.

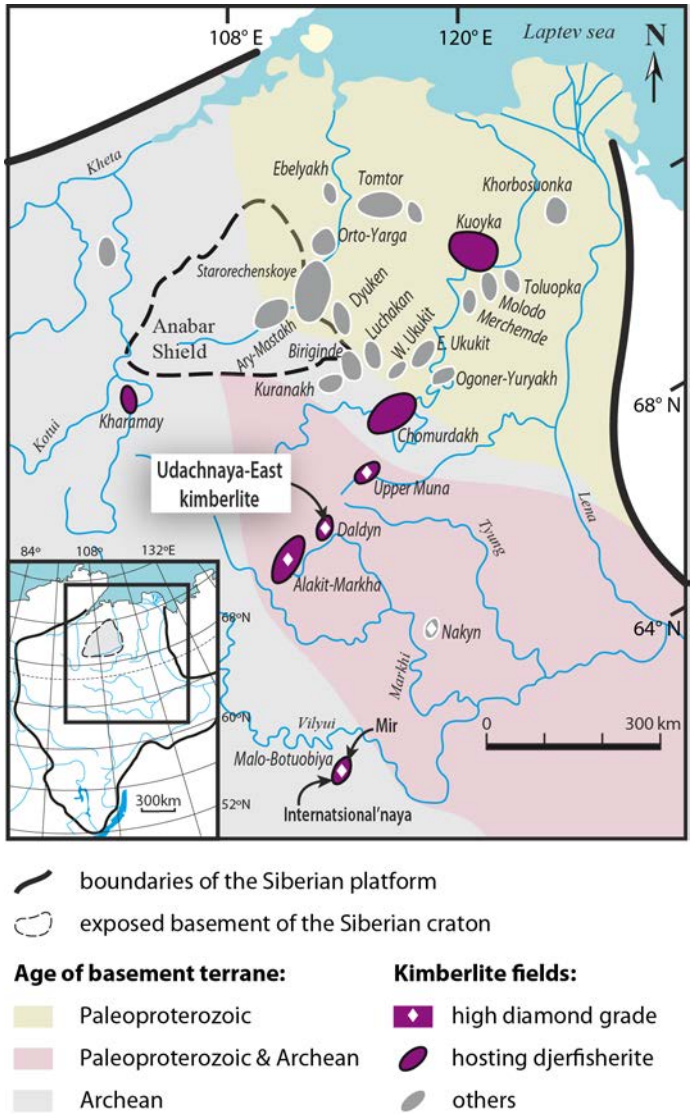


Figure 1: *Map of the North-Eastern part of the Siberian craton showing the distribution of kimberlite fields with high diamond grade (Smelov & Zaitsev, 2013), kimberlite fields that host djerfisherite (a K- and Cl- bearing sulfide; Sharygin et al., 2011) and the location of the Udachnaya-East kimberlite pipe relative to the age of basement terrane (Smelov & Zaitsev, 2013). Modified after Sharygin et al. (2011).*

The crystalline basement below the Udachnaya-East kimberlite is Archean to Paleoproterozoic in age (Fig. 1; Smevlov & Zaitsev, 2013). The Udachnaya-East kimberlite contains a wealth of mantle and crustal xenoliths ranging from spectacularly well preserved peridotites (Ionov et al., 2010) – some of which are diamondiferous (Pearson et al. 1995a) and eclogites – some of which are also diamondiferous (Jacob & Foley, 1999), to lower crustal granulites (Koreshkova et al., 2011) and upper crustal rocks including amphibolites, tonalites and granites (Moyen et al., 2017). The most abundant mantle xenoliths are sheared garnet

peridotites, followed by coarse garnet peridotites, spinel harzburgites, eclogites and pyroxenites (Ionov et al. 2010). Rare dunites also occur.

The xenoliths studied here were collected from stockpiles of salty kimberlite, from depth ~500 m in the open pit and vary in size between 5–15 cm. For this study, we selected xenoliths of bimineralic eclogites (n=9, Fig. 2) and four types of peridotites, including coarse peridotites (n=2, Fig. 3-a), a coarse spinel peridotite (n=1), coarse garnet lherzolites (n=2; Fig. 3-d) and sheared garnet peridotites (n=3; Fig. 3-g).

Sulfide petrography

In peridotite xenoliths, most sulfides were interstitial and large (> 100 µm). Smaller (~100 µm in diameter) sulfides occur as inclusions in garnet (sheared garnet lherzolite sample UV13-583, Fig. 3-i) and clinopyroxene (coarse garnet lherzolite sample UV03-129, Fig. 3-f). In coarse peridotites (n=2, e.g. Fig. 3-a), sulfides were large (≥ 1mm) and abundant. They were composed of pentlandite with chalcopyrite overgrowths in sample UV09-416 (Fig. 3-b), whereas in sample UV13-80, sulfides were fractured and composed of pentlandite displaying pervasive K-rich contamination, overgrown by thick djerfisherite rims (Fig. 3-c). In coarse garnet lherzolites (n=2, e.g. Fig. 3-d), an interstitial sulfide (Fig. 3-e) and the sulfide inclusion in clinopyroxene (Fig. 3-f) were both composed of unmixed pyrrhotite and pentlandite, with a djerfisherite rim. In sheared garnet lherzolites (n=3, e.g. Fig. 3-g), interstitial sulfides consisted of a pyrrhotite-pentlandite association with thick djerfisherite overgrowths (Fig. 3-h) whereas the sulfide inclusion in garnet consisted of pentlandite with a chalcopyrite rim (Fig. 3-i). In a coarse spinel peridotite (n=1, sample UV09-493), interstitial sulfides were also composed of a pentlandite-pyrrhotite association, but lacked a djerfisherite rim.

In eclogite xenoliths, all sulfides were interstitial and larger than 100 µm. In two eclogite xenoliths (e.g. Fig. 2-a) sulfides consisted of a pyrrhotite-pentlandite association overgrown by djerfisherite (Fig. 2-b). In five bimineralic eclogites (e.g. Fig. 2-c), interstitial sulfides were also composed of a pyrrhotite-pentlandite association, but were cross-cut by pentlandite and/or chalcopyrite veins, overgrown by chalcopyrite, and sometimes associated with pyrite grains (Fig. 2-d). Two eclogite xenoliths did not host the usual pyrrhotite-pentlandite association: one sample that contained orthopyroxene in addition to garnet and clinopyroxene (Fig. 2-e) only hosted pentlandite (Fig. 2-f) and another sample that showed reaction rims with external melt (Fig. 2-g) hosted interstitial sulfides composed of a chalcopyrite-pentlandite core, thickly rimmed by secondary pentlandite, infiltrated by Na-rich sphalerite (Fig. 2-h).

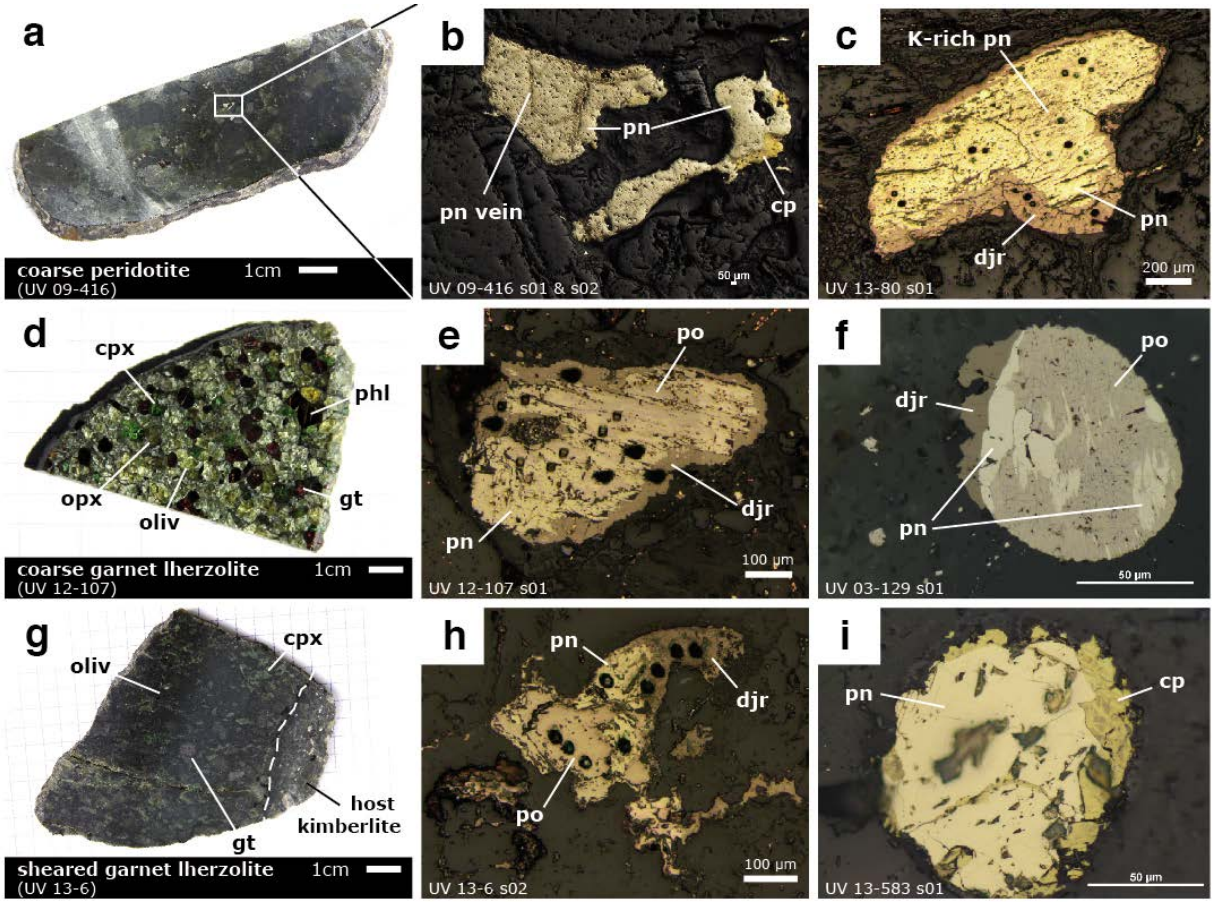


Figure 2: *Samples of peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe and associated sulfides. (a) Coarse harzburgite (b) sulfides in coarse harzburgite: pn + cp or (c) pn + djr rims. (d) Sheared garnet lherzolite (sample UV13-6), with (e) a sulfide grain from the groundmass composed of po-pn and djr rims (sample UV13-6) and (f) an inclusion in garnet composed of pn and cp (sample UV13-583). (g) Coarse garnet lherzolite, with (h) a sulfide grain from the groundmass composed of po-pn and djr rims (sample UV12-107). (i) an inclusion in clinopyroxene composed of po-pn, cp and djr (sample UV03-129). Large black holes in sulfides correspond to the spots left after in situ lead isotope analyses, while shallower and smaller holes correspond to in situ sulfur isotope analyses. Abbreviations: oliv = olivine; opx = orthopyroxene; cpx = clinopyroxene; gt = garnet; phl = phlogopite; pn = pentlandite; cp = chalcopyrite; djr = djerfisherite; po = pyrrhotite. A detailed classification of all peridotite xenoliths and a description of their sulfide textures are available in Appendix VI-A.*

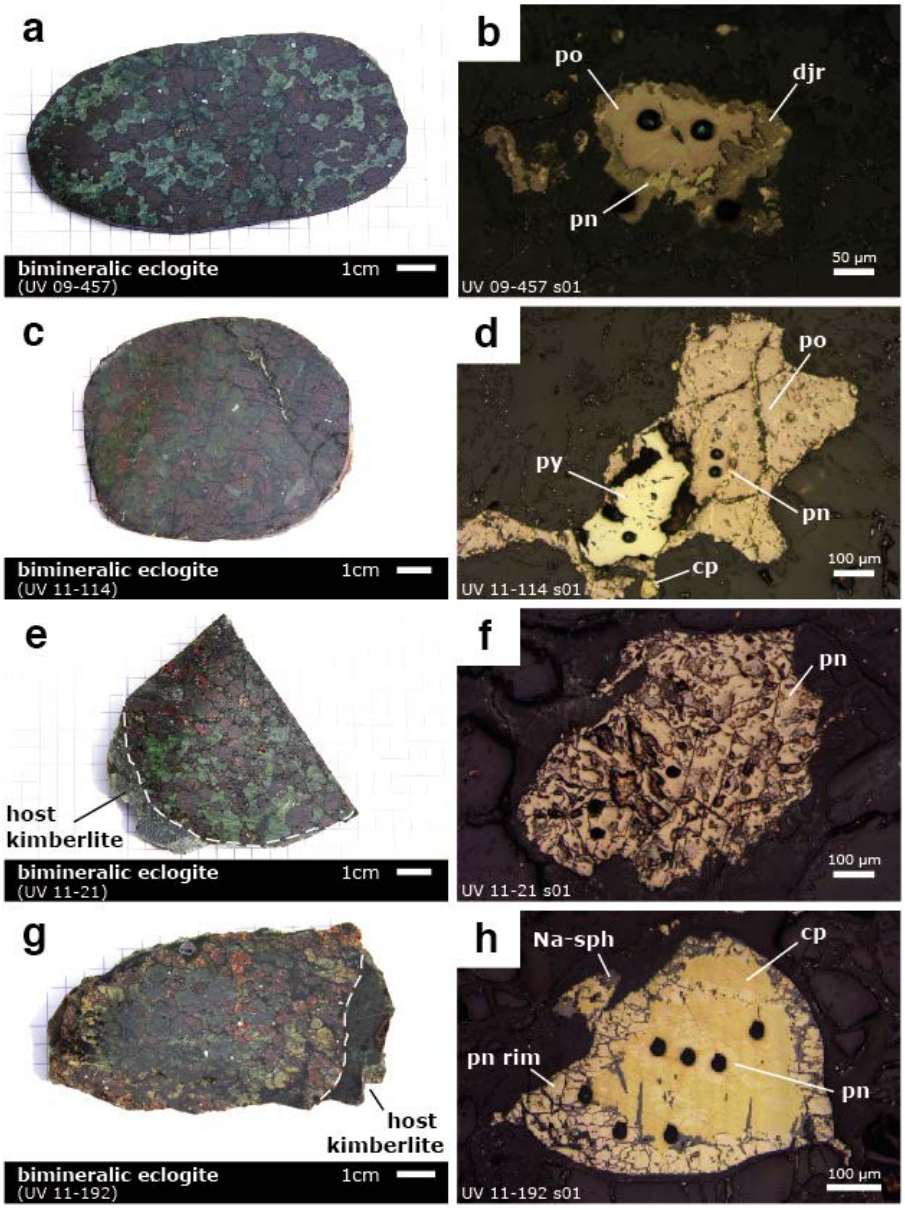


Figure 3: *Samples of bimineralic eclogite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe and associated sulfides. (a and b) Bimineralic eclogite with interstitial sulfides composed of po-pn + djr. (c-d) Bimineralic eclogite with interstitial sulfides composed of po-pn + cp and py. (e-f) Eclogite with interstitial sulfides composed of pn only. (g-h) Bimineralic eclogite with a more altered texture, with interstitial sulfides composed of cp-pn + pn rim and Na-sphalerite rim rich in HS. Large black holes in sulfides correspond to the spots left after in situ lead isotope analyses, while shallower and smaller holes correspond to in situ sulfur isotope analyses. Abbreviations: gt = garnet; cpx = clinopyroxene; po = pyrrhotite; pn = pentlandite; djr = djerfisherite; py = pyrite; cp = chalcopyrite; Na-sph = Na-rich sphalerite. A detailed classification of all eclogite xenoliths and a description of their sulfide textures are available in Appendix VI-A.*

Sulfides in kimberlite samples consisted of djerfisherite in the groundmass of salty and non-salty kimberlites, and an inclusion in xenocrystic olivine, composed of unmixed pyrrothite-pentlandite (Kitayama et al., 2017).

All samples contained visible sulfides, suitable for in situ analyses. Major element compositions of sulfide phases were analysed by electron probe (EPMA: CAMECA SX100 for xenolith samples and JSM-6510 JEOL and ZEISS SUPRA 55VP for kimberlite samples).

3. Analytical techniques

3.1. In situ measurements of multiple lead isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) in sulfides

Lead isotope ratios were determined by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) with a CAMECA IMS 1280 ion microprobe at the CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Vandoeuvre les Nancy, France). Analyses were performed with a primary ion ($^{16}O^-$) beam of 13 keV and 20–30 nA, focused on a ~30-40 µm spot. The secondary ions were analysed at a mass resolution of 5000 MRP in monocollector mode. Each analysis comprised 20 cycles for the galena reference material and 40 cycles for sulfide samples. Each cycle consisted of alternating measurements of ^{204}Pb (20 s counting), ^{206}Pb (8 s counting), ^{207}Pb (8 s counting), ^{208}Pb (8 s counting), ^{202}Hg (8 s counting) to calculate the interference of ^{204}Hg on ^{204}Pb and background at 203.5 amu (8 s counting). This was done by peak switching in ion counting mode. In order to eliminate surface contamination we applied a pre-sputtering of 60 s with a 10 µm raster. A well-characterized galena reference material (^{206}Pb/^{204}Pb = 18.125 ^{207}Pb/^{204}Pb = 15.62 and ^{208}Pb/^{204}Pb = 38.4, Deloule et al., 1986) was used to monitor the instrumental mass fractionation and correct for it during the measurement of sulfide samples. Based on measurements of the galena reference material (n=18 in 2015 and n=29 in 2017), instrumental mass fractionation was determined to be -0.0036 ± 0.0006 per amu for the 2015 session and -0.0030 ± 0.0010 per amu for the 2017 session. All analyses were corrected according to a linear mass fractionation law. To reduce the signal of galena and avoid burning the collector (an electron multiplier), the reference galena was analysed with a reduced entrance slit ~10 µm while samples of chalcopyrite, pyrrhotite, pentlandite, djerfisherite and pyrite were analysed with a large entrance slit of 122µm. The analytical precision was better for sulfide phases with higher Pb concentration (galena better than chalcopyrite better than djerfisherite, better than pyrrhotite, pentlandite and pyrite) and only analyses with more than

10 counts per second on ^{204}Pb were considered. The analytical precision ranged from ±0.02 to ±0.33 for $^{206}Pb/^{204}Pb$, ±0.02 to ±0.34 for $^{207}Pb/^{204}Pb$, ±0.05 to ±0.96 for $^{208}Pb/^{204}Pb$, ±0.001 to ±0.01 for $^{207}Pb/^{206}Pb$ and ±0.002 to ±0.034 for $^{208}Pb/^{206}Pb$ ($1\sigma_{internal}$). The external precision (relative standard deviation, RSD) defined by measurements of the galena reference material was ±0.2% for $^{206}Pb/^{204}Pb$, ±0.2% for $^{207}Pb/^{204}Pb$, ±0.3% for $^{208}Pb/^{204}Pb$, ±0.1% for $^{207}Pb/^{206}Pb$, ±0.4% for $^{208}Pb/^{206}Pb$. For each analysis, the Pb concentration was estimated from the secondary current of Pb, normalised to galena (applying a scaling factor for the reduced entrance slit).

3.2. In situ measurements of multiple sulfur isotopes (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S) in sulfides

In-situ isotope ratios were analyzed on the CAMECA IMS-1270 and CAMECA IMS-1280 secondary ion microprobes at the CRPG, following the procedure previously described in Delavault et al. (2016) and Kitayama et al. (2012) and adapting it to quadruple sulfur isotope analyses.

Notation

Here we report sulfur isotopic values using the modified delta notation δ' with respect to V-CDT (Vienna-Canon Diablo Troilite) defined as:

$$\delta'^{3x}S \text{ (in ‰)} = 1000 * \ln [(^{3x}S/^{32}S)_{sample} / (^{3x}S/^{32}S)_{CDT}],$$

where ^{3x}S corresponds to one of the minor stable sulfur isotopes ^{33}S, ^{34}S or ^{36}S and $(^{3x}S/^{32}S)_{CDT}$ is the ratio of the minor isotope on the major isotope measured in the Canyon Diablo Troilite (CDT), the international standard for sulfur isotopes. We chose the δ' notations because mass-dependent relationships are linear in $\delta'^{3x}S$- $\delta'^{34}S$ space, which means that the mathematical treatment is simplified: (1) when applying the matrix-effect corrections of $\delta'^{34}S$ values and (2) when examining the deviations of $^{33}S/^{32}S$ and $^{36}S/^{32}S$ with respect to the mass-dependent values expected from $^{34}S/^{32}S$ ratios and their uncertainties.

Correction of the matrix effect

The measured $\delta'^{34}S$ values needed to be corrected for an instrumental fractionation effect due to the sulfide matrix, which is assumed to be a mass-dependent fractionation process that varies in function of the major element composition of sulfides. The instrumental fractionation of $\delta'^{34}S$ values due to the matrix-effect was quantified for each sulfide phase, using a set of reference sulfides (pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, pentlandite and djerfisherite;

Appendix VI-B) that were previously well characterized regarding both their chemical and multiple sulfur isotopic compositions. We corrected for the matrix-effect by applying to each sample sulfide analysis, a correction specific to its composition measured by electron microprobe (Appendix VI-C), following the procedure previously described in Delavault et al. (2016).

The global uncertainties on $\delta'^{34}S$ values were calculated as the quadratic sum of the internal error (the analytical precision) and external errors (the external reproducibility on reference sulfides), that is, $2\sigma = 2 * \sqrt{(\sigma_{internal}^2 + \sigma_{external}^2)}$. The external reproducibility on our reference sulfides (i.e. the standard deviation of repeated measurements on the same sulfide material) was ≤1.6 ‰ for pyrite, ≤0.4 ‰ for pyrrhotite, ≤1.7 ‰ for chalcopyrite, ≤0.7 ‰ for pentlandite, and ≤0.6 ‰ for djerfisherite ($1\sigma_{external}$). The analytical precision on $\delta'^{34}S$ values, determined from the counting statistics of $^{34}S/^{32}S$ ratios and the partial derivative of the $\delta'^{34}S$ expression, was ± 0.03‰ on average ($1\sigma_{internal}$).

Mass-independent fractionations of sulfur isotopes

Mass-independent fractionation (MIF) of sulfur isotopes are deviations from the mass-dependent fractionation law, here defined using the modified delta notation δ' and notated $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ such that:

$$\Delta'^{3x}S = \delta'^{3x}S - \left({}^{3x}\beta \times \delta'^{34}S + \varepsilon\right)$$

In this definition, the values $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ represent a deviation of $\delta'^{33}S$ and $\delta'^{36}S$ from a analytical reference line in $\delta'^{3x}S$- $\delta'^{34}S$ space defined by a reference slope β and intercept ε. The slope β of the reference line is close to the theoretical isotopic substitution coefficient defined by the first order mass-dependent fractionation law (Young et al., 2002) such that:

$[(1/m_{32S}) - (1/m_{33S})] / [(1/m_{32S}) - (1/m_{34S})] = 0.5159$ for ^{33}S and

$[(1/m_{32S}) - (1/m_{36S})] / [(1/m_{32S}) - (1/m_{34S})] = 1.8904$ for ^{36}S.

The slope of the reference line β is nonetheless slightly different from the theoretical isotopic substitution coefficient ($^{33}\beta < 0.5159$ and $^{36}\beta > 1.8904$) and varies between sessions due to small changes in the physical parameters of the instrument. For each session (~day), we thus calibrated the analytical mass-dependent reference line by measuring the multiple sulfur isotopic compositions of reference sulfide material which were known to be mass-dependant, because we had previously analysed them using high precision SF_6 gas source spectrometry.

The major difficulty in measuring quadruple sulfur isotopes is measuring the least abundant ^{36}S, because its detection requires the use of an electron multiplier, whose yield

decreases with time (unlike that of the Faraday cups used to detect ^{32}S, ^{34}S and ^{33}S). We corrected for the yield loss on ^{36}S signal, assuming that yield loss evolved linearly with respect to the number of counts per second detected on the electron multiplier. For each measurement, a specific yield was determined such that:

$$yield_{analysis} = yield_{initial} - \frac{\#Cps_{cumulative}}{\#Cps_{total}} \times total\,yield\,loss$$

where $yield_{initial}$ corresponds to the yield at the beginning of the session, $\#Cps_{cumulative}$ the cumulative number of counts per second measured since the beginning of the session, $\#Cps_{total}$ is the sum of counts per second measured during the whole session. The total yield loss was estimated so as to minimise the variability of $\Delta'^{36}S$ values of reference sulfides. The corrected $^{36}S/^{32}S$ ratio was then obtained by multiplying the measured ratio with the corresponding yield: $\left(\frac{^{36}S}{^{32}S}\right)_{corrected} = \left(\frac{^{36}S}{^{32}S}\right)_{mesured} \times yield_{analysis}$

Detection limits and uncertainties on mass-independent fractionation values

For each session, we can calculate the $\Delta'^{3x}S$ values of reference sulfides used to calibrate the analytical reference line. By definition, their mean $\Delta'^{3x}S$ values are 0‰ and we consider the 2σ standard deviation on the mean to be the detection limit of sulfur MIF. On average, the detection limits were 0.2‰ for $\Delta'^{33}S$ and 1.0 ‰ for $\Delta'^{36}S$ values. The global uncertainties on $\Delta'^{3x}S$ values were calculated as the quadratic sum of the internal error (the analytical precision) and external errors (the external reproducibility on reference sulfides), i.e. $2\sigma = 2 * \sqrt{(\sigma_{internal}^2 + \sigma_{external}^2)}$. The external uncertainty of $\Delta'^{3x}S$ values were calculated as the standard error on the mean of mass-dependent reference sulfides (Delavault et al., 2016) and were on average ± 0.03‰ for $\Delta'^{33}S$ and ± 0.1 ‰ for $\Delta'^{36}S$ values ($1\sigma_{external}$). The analytical precision of each measurement was calculated using the counting statistics of $^{34}S/^{32}S$, $^{3x}S/^{32}S$ et $^{3x}S/^{34}S$ and the partial derivative of the $\Delta'^{3x}S$ expression, taking into account the error correlation of isotope ratios (Delavault et al., 2016) and were on average ± 0.05‰ for $\Delta'^{33}S$ and ± 0.2 ‰ for $\Delta'^{36}S$ values ($1\sigma_{internal}$).

4. Results

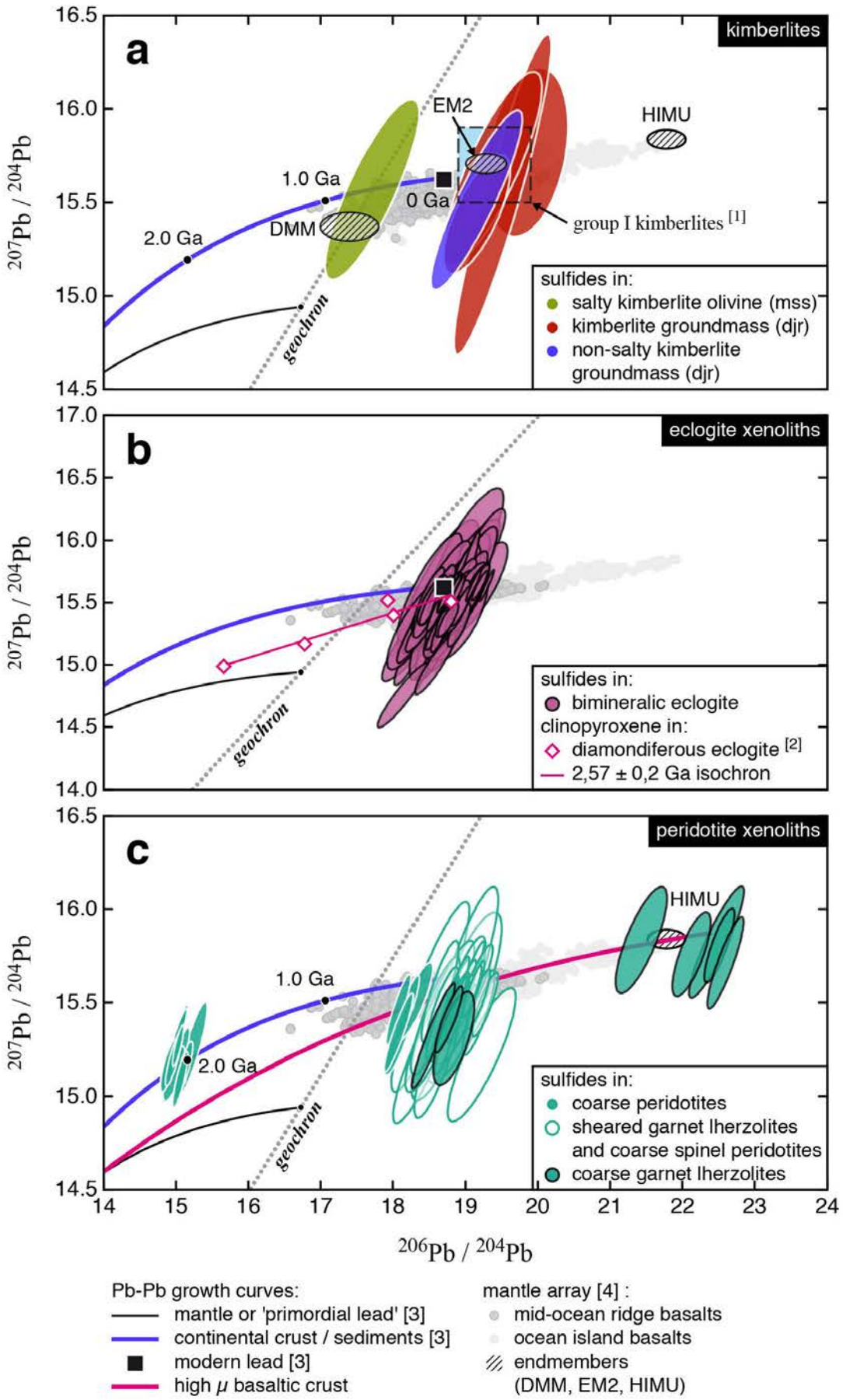
4.1. In-situ multiple lead isotopes (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb)

Kimberlite samples

Djerfisherites from kimberlite groundmass plot in the field of group I kimberlites from Southern Africa (Smith, 1983), with ^{206}Pb/^{204}Pb ratios from 19.14 to 19.83, ^{207}Pb/^{204}Pb ratios from 15.48 to 15.81 and ^{208}Pb/^{204}Pb ratios from 39.04 to 39.61 (Appendix VI-C) and were also within uncertainty of modern basalts (e.g. Stracke, 2012) and especially similar to the enriched mantle 2 (EM2) endmember (Fig. 4-a, blue and red ellipsoids). A sulfide inclusion in a xenocrystic olivine in the kimberlite displayed less radiogenic isotopic compositions (^{206}Pb/^{204}Pb ratio of 17.70, ^{207}Pb/^{204}Pb ratio of 15.61 and ^{208}Pb/^{204}Pb ratio of 38.44, Appendix VI-C), overlapping with the continental lead growth curve near 0.8 Ga, the depleted MORB mantle (DMM) endmember (e.g. Stacke, 2012) as well as the geochron (Fig. 4-a, green ellipsoid). Sulfides from kimberlite samples only contained small amounts of lead, <400 ppm (Fig. 5).

Eclogite xenoliths

In eclogite xenoliths, lead isotopic compositions of sulfides were very homogeneous (Fig. 4-b), with ^{206}Pb/^{204}Pb ratios ranging from 17.99 to 19.75, ^{207}Pb/^{204}Pb ratios from 14.88 to 16.23, and ^{208}Pb/^{204}Pb ratios from 36.55 to 40.28 (Appendix VI-C). This single population of sulfides from eclogite xenoliths plot at the end of the 'modern lead' growth curve, within the field of modern basalts and also overlaps with sulfides from their host kimberlites (Fig. 4-b). The highest lead concentrations were recorded in one eclogite sample (sample UV11-192), a smaller xenolith showing reaction rims with external melt (Fig. 2-g). With respect to sulfide phases, higher lead contents were found in chalcopyrite, followed by djerfisherite (Fig. 6). The lowest lead content were found in pyrrhotite-pentlandite associations (Fig. 6, po-pn).


a
kimberlites
EM2
HIMU
1.0 Ga
0 Ga
2.0 Ga
DMM
group I kimberlites [1]
geochron
sulfides in:
salty kimberlite olivine (mss)
kimberlite groundmass (djr)
non-salty kimberlite groundmass (djr)
b
eclogite xenoliths
sulfides in:
bimineralic eclogite
clinopyroxene in:
diamondiferous eclogite [2]
2,57 ± 0,2 Ga isochron
c
peridotite xenoliths
HIMU
1.0 Ga
2.0 Ga
sulfides in:
coarse peridotites
sheared garnet lherzolites and coarse spinel peridotites
coarse garnet lherzolites
207Pb / 204Pb
206Pb / 204Pb
Pb-Pb growth curves:
mantle or 'primordial lead' [3]
continental crust / sediments [3]
modern lead [3]
high μ basaltic crust
mantle array [4] :
mid-ocean ridge basalts
ocean island basalts
endmembers (DMM, EM2, HIMU)

347

Peridotite xenoliths

In peridotite xenoliths, lead isotopic compositions of sulfides vary in function of the host xenolith petrology (Fig. 4-c, Appendix VI-C). Sheared garnet lherzolites (n=3) and a coarse spinel peridotite showed Pb isotopic compositions ($^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios ranging from 18.50 to 19.34, $^{207}Pb/^{204}Pb$ ratios from 15.34 to 15.79, and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios from 37.7 to 39.19) at the end of the 'modern lead' growth curve and overlappping with their host kimberlites (Fig. 4-c). Only coarse peridotite xenoliths (n=2) and a coarse garnet lherzolite (n=1) preserved sulfides with Pb isotopic compositions that differed from phanerozoic lead.

Sulfides from a coarse peridotite xenolith (sample UV09-416) had the least radiogenic lead compositions, with $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios ranging from 14.96 to 15.27, $^{207}Pb/^{204}Pb$ ratios from 15.16 to 15.39 and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios from 34.75 to 35.39 (Fig. 4-c). An interstitial sulfide displaying a K-rich alteration of pentlandite and djerfisherite rims in the other coarse peridotite xenolith (sample UV13-80), had $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios of ~18.22, $^{207}Pb/^{204}Pb$ ratios of ~15.54 and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios of ~38.19, approaching the ranges of sheared lherzolites, coarse spinel peridotites and host kimberlite groundmass sulfides (Fig. 4-c).

On the other side of the spectrum, a coarse garnet lherzolite (sample UV12-107) preserved and interstitial sulfide composed of unmixed pyrrhotite-pentlandite and a djerfisherite rim, with extremely radiogenic lead isotopes, with $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios from 21.44 to 22.60, $^{207}Pb/^{204}Pb$ ratios from 15.77 to 15.90 and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios from 40.14 to 40.81 (Fig. 4-c), beyond the HIMU endmember of ocean island basalts (Stracke, 2012).

Figure 4: *Multiple lead isotopic compositions ($^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$) of sulfides in kimberlites (a), bimineralic eclogite (b) and peridotite xenoliths (c) from the Udachnaya-East pipe. Data-point error ellipses are 2σ. Only sulfides with lead concentrations >50ppm in kimberlite samples (a) and >150ppm for mantle xenoliths (b and c) are represented in this figure. Pb-Pb growth curves are calculated following Stacey & Kramers' (1975) two-stage lead growth model, assuming the Earth is 4.55 billions years old and the initial composition of the Earth is that of the Canyon Diablo troilite. The growth curve of high μ basaltic crust was calculated assuming mantle extraction at 2.1 Ga and evolution with μ = 25. Literature ranges for group I kimberlites, MORB and OIB are shown for comparison, as well as mantle endmembers and clinopyroxene analyses from diamondiferous eclogites of the Udachnaya-East kimberlite. References: [1] Smith, 1983; [2] Jacob & Foley, 1999; [3] Stacey & Kramers, 1975; [4] Stracke, 2012.*

In contrast, lead isotopic compositions of a sulfide inclusion in clinopyroxene from a similar coarse garnet lherzolite (sample UV03-129) were within the compositional range of sheared lherzolites, coarse spinel peridotites and host kimberlite groundmass sulfides (Fig. 4-c). Lead isotopic compositions did not vary in function of sulfide phases but lead concentrations did (Fig. 5-b). The highest lead concentrations were recorded in djerfisherites (Fig. 5-b) from sheared garnet lherzolites (Fig. 5-a), up to ~6000 ppm with a peak in the 500 to 1000 ppm range (Fig. 5-b, djr). These were Pb-rich pentlandites, with ~700 to ~5000 ppm Pb (Fig. 5-a and b). Chalcopyrites also had high lead concentrations, between 3000 and 4500 ppm (Fig. 5-b, cp). Pentlandite that was not associated to pyrrhotite (Fig. 5-b, pn) in the coarse peridotites (Fig. 5-a) had lead concentrations between 500 and 2500 ppm, while pyrrhotite-pentlandite associations had the lowest lead concentrations, with a marked peak in the 0 to 500 ppm range (although up to 3000 ppm, Fig. 5-b, po-pn).

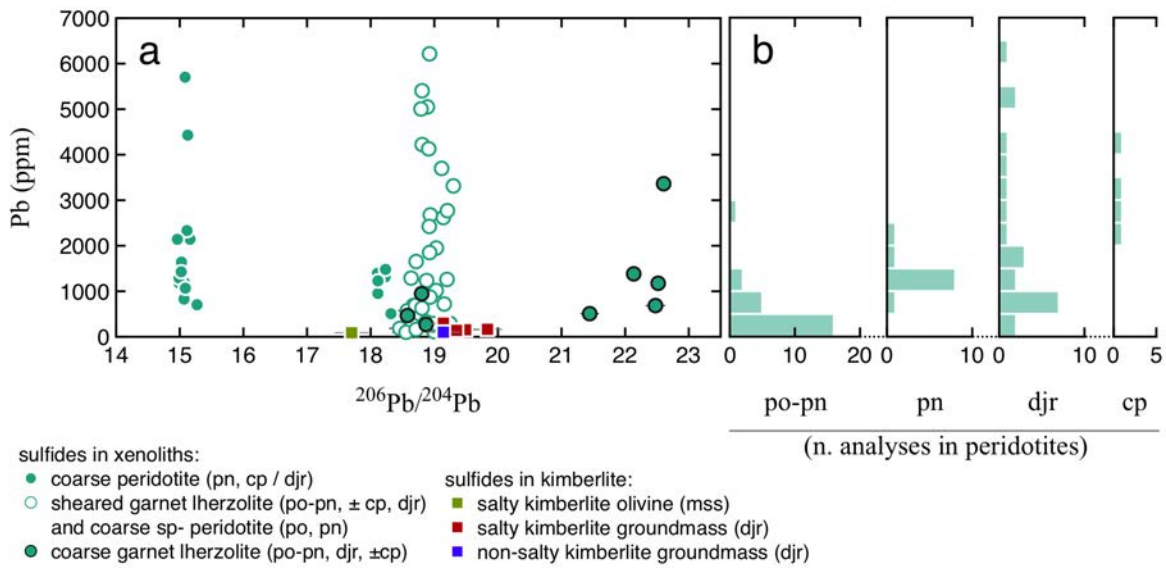


Figure 5: *Lead concentrations in sulfides from peridotite xenoliths and kimberlites in function of lead isotopic compositions ($^{206}Pb/^{204}Pb$; a) and sulfide phase (b). Lead concentrations were estimated from the secondary current of Pb, normalised to galena (applying a scaling factor for the reduced entrance slit) and are thus semi-quantitative. Only analyses of single sulfide phases (pn, djr, cp) and those with fine exsolution textures (po-pn) are included in the histograms.*

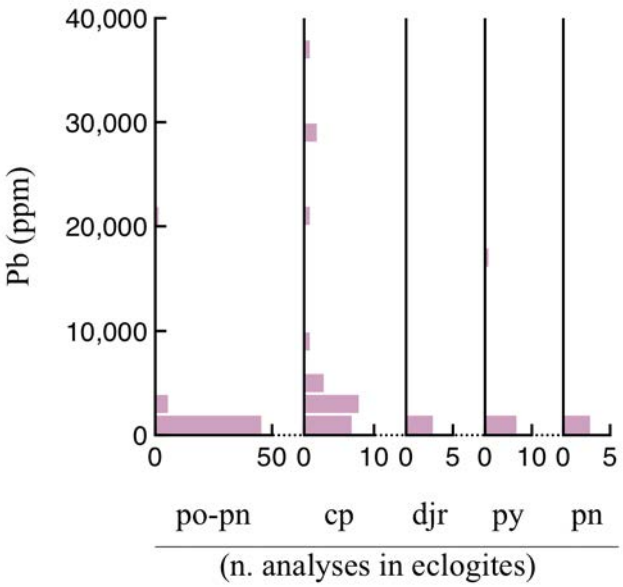


Figure 6: *Lead concentrations with respect to sulfide phase (po-pn, cp, djr, py, pn) in eclogite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe. Lead concentrations were estimated from the secondary current of Pb, normalised to galena (applying a scaling factor for the reduced entrance slit) and are thus semi-quantitative.*

4.2. In-situ multiple sulfur isotopes (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S)

Peridotite xenoliths

In peridotite xenoliths, sulfur isotopic compositions of sulfides range from -6.4 to +4.6 ‰ in $\delta'^{34}S$ (Fig. 7-b), with sulfides from all samples but the coarse garnet lherzolite with radiogenic lead isotopes (sample UV12-107) having negative $\delta'^{34}S$ values around a mean of -3.3 ± 4.0‰ (2σ, Fig. 7-a). These dominantly negative $\delta'^{34}S$ compositions overlap with the compositions of sulfides from the host kimberlite groundmass (mean $\delta'^{34}S$ = -2.1 ± 0.7‰, Fig. 7-a).

Interstitial sulfides from sheared peridotite xenoliths and a coarse spinel peridotite displayed significant mass-independent fractionation of sulfur isotopes, with negative $\Delta^{33}S$ values (down to -0.6‰ and a peak around -0.1‰, Fig. 7-c) and positive $\Delta^{36}S$ values (up to +2.6‰ and with a significant peak above 1‰, Fig. 7-d). The largest mass-independent fractionation of sulfur isotopes were found in pyrrhotite-pentlandite associations of the sulfide interior (Fig. 8, 2-h). In peridotite xenoliths, mass-independent fractionation of sulfur isotopes was only observed in these sulfides (Fig. 7-b and –c). In the sheared peridotite xenoliths, these sulfides have rims of djerfisherite that show smaller $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ values, some of them lying within error of 0‰ and the range of djerfisherites from the kimberlite groundmass as well as the depleted MORB mantle endmember (Labidi et al., 2013, 2014; Fig. 8).

Eclogite xenoliths

In eclogite xenoliths, sulfur isotopic compositions of sulfides range from -7.8 to 2.6‰ in $\delta'^{34}S$ values (Fig. 7-e). Dominantly positive $\delta'^{34}S$ values were only recorded in sulfides composed of a chalcopyrite-pentlandite core surrounded by pentlandite rims (Fig. 2-h) in the eclogite xenolith showing reactional textures with external melt (sample UV11-192, Fig. 2-g). All the other eclogite xenoliths had $\delta'^{34}S$ values (mean $\delta'^{34}S$ = -2.4 ± 4.0‰, 2σ; Fig. 7-e) overlapping with those of groundmass sulfides from the host kimberlite (mean $\delta'^{34}S$ = -2.1 ± 0.7‰, Fig. 7-a) and those of peridotite xenoliths (mean $\delta'^{34}S$ = -3.3 ± 4.0‰, Fig. 7-d).

Sulfides from eclogite xenoliths also displayed a shift in $\Delta'^{33}S$ values towards negative values (Fig. 7-e) and positive $\Delta'^{36}S$ values (with a peak between +0.5 and 1.0‰, Fig. 7-e), but deviations of $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ values from the mass-dependant range were smaller in eclogite xenoliths ($\Delta^{33}S$ values down to -0.4‰ and $\Delta^{36}S$ values up to +1.7‰) compared to peridotite xenoliths (Fig. 7-d and -e).

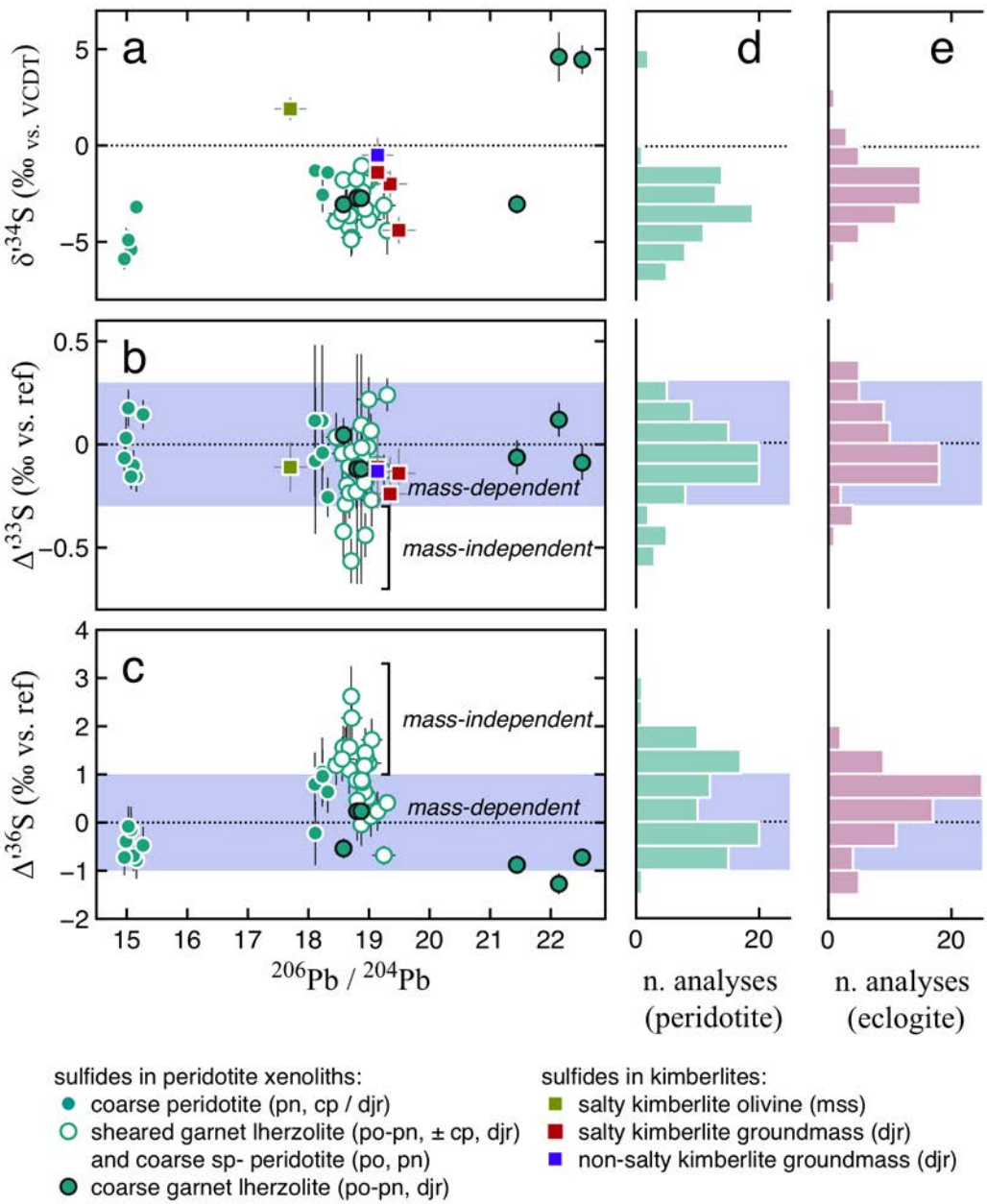


Figure 7: *Multiple sulfur isotope compositions of sulfides in peridotite xenoliths and host kimberlites with respect to lead isotopes (a, b and c) and shown as histograms for all peridotite (d) and eclogite xenoliths (e). (a) $\delta'^{34}S$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$. (b) $\Delta'^{33}S$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$. (c) $\Delta'^{36}S$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$. (d) Histograms of $\delta'^{34}S$, $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ (from top to bottom) of all sulfides from peridotite xenoliths and (e) of all sulfides from eclogite xenoliths. Error bars are 2σ for sulfur isotopes and 1σ for lead isotopes. Blue ranges in $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ represent the detection limits of mass-independent fractionation evaluated as the 2σ standard deviation on the reference sulfides that define the analytical mass-dependant reference line.*

5. Discussion

5.1. Three types of lead isotope compositions in the subcratonic lithospheric mantle sampled by the Udachnaya-East kimberlite pipe

Peridotite xenoliths of the subcratonic lithospheric mantle sampled by the Udachnaya-East kimberlite preserve three major populations of lead isotopic compositions that do not lie on the mantle or primordial lead evolution curve.

Unradiogenic, 2.0 Ga crustal lead recorded in the pentlandite-chalcopyrite association of a coarse peridotite

Sulfides recording the least radiogenic lead isotopic compositions are pentlandites with chalcopyrite rims from a coarse peridotite xenolith (Fig. 4-c). These sulfides lie on the crustal lead growth curve defined by fractionation from a Bulk Earth reservoir at 3.7 Ga and subsequent evolution with second-stage μ values ~9.735 according to the same two-stage lead evolution model of Stacey & Kramers' (1975), and point to a ~2.0 billion years old crustal or sedimentary lead source. The preservation by lead isotopes of such an old signature is only possible if no radiogenic lead has been added since 2.0 Ga, meaning that these sulfides were isolated from the reservoir where uranium was present at 2.0 Ga. Given that sulfides do not contain uranium, the recorded age of 2.0 Ga corresponds to the time when these sulfides crystallized. The presence of such crustal or sedimentary signatures in sulfides from a peridotite mantle xenolith suggests that sedimentary sulfur was transferred to the mantle ~2.0 Ga, perhaps from a subducting slab in a process similar to the transfer of sulfur-rich fluids across modern subduction zones (Bataleya et al., 2018; Debret et al., 2016; Pons et al., 2016).

Extremely radiogenic, HIMU lead recorded in a coarse garnet lherzolite sample

An interstitial sulfides from a coarse garnet lherzolite preserves extremely radiogenic lead isotope compositions, similar to the HIMU endmember of ocean island basalts (Fig. 4-c). Sulfides with such radiogenic Pb compositions that plot beyong the terrestrial lead growth curve (Stacey and Kramers, 1975) cannot be explained by radioactive decay of uranium in a crustal or mantle reservoir. They require a high time-integrated U/Pb ratio (high μ), and thus involve the modification of these U/Pb ratios within a reservoir as well as the long-term isolation of this reservoir. For the HIMU endmember of ocean island basalts, many authors

have proposed a contamination of the mantle source by some oceanic crust which has lost its initial Pb by hydrothermal alteration and dehydration during subduction (e.g. Chauvel et al., 1992). The Pb isotope compositions of sulfides from the coarse garnet lherzolite are consistent with the differentiation of a basaltic crust from a Bulk Earth reservoir between 2.1 and 2.6 Ga and its subsequent evolution with extremely high μ values, between 18 and 24 (Fig. 4-c). We suggest that this coarse garnet lherzolite was impregnated by fluids originating from a recycled oceanic crust that had suffered lead loss at the bottom of the oceans.

Sheared garnet lherzolites and a coarse spinel peridotite record lead isotopic compositions homogenised at the time of kimberlite eruption

When interpreted in terms of multi-stage Pb isotope evolution, sulfides from sheared garnet lherzolites and a coarse spinel peridotite can be interpreted as having 'modern lead', i.e. they plot near the end of the crustal and sedimentary growth curve of Stacey & Kramers' (1975) two-stage evolution model. These sulfides also plot within the compositional range of sulfides from the groundmass of the host kimberlites (Fig. 4-a), and more broadly speaking within the field of group I kimberlites (e.g. Smith, 1983). This sulfide population includes sulfides with the highest lead contents of all peridotite xenoliths (up to ~6500 ppm), which are mostly represented by djerfisherite, a K- and Cl-rich sulfide often associated to kimberlites (Sharygin et al., 2011). These djerfisherites form rims around pre-existing sulfide grains in peridotite xenoliths (Fig. 3-h) and their sulfur isotopic compositions ($\delta'^{34}S_{djr}$ from -2.7 to -1.3‰) closely match those of djerfisherites from the groundmass of salty kimberlites ($\delta'^{34}S_{djr}$ = -2.1 ± 0.7‰, Fig. 8-a). Despite the fact that Pb concentrations in kimberlite sulfides is much lower than in xenoliths sulfides, kimberlite from Udachnaya-East contain nodules of chloride and carbonate compositions that show significant Pb enrichments complementary to the depletion patterns observed in the kimberlite (Chap. IV). We thus propose that high lead concentrations and homogenised lead isotopic compositions in sulfides from sheared lherzolites and coarse spinel peridotites reflect a magmatic contamination by infiltrating kimberlitic fluids.

5.2. Indirect constraints for the equilibration pressure and temperature of sheared peridotite xenoliths and for the timing of lead isotope homogenisation

This last metasomatic event that homogenised lead isotopic compositions is recorded mainly in sheared peridotite xenoliths, which are thought to represent the deepest mantle

xenoliths sampled by kimberlites from near the lithosphere-asthenosphere boundary (Nixon, 1995; Kennedy et al., 2002; O'Reilly and Griffin, 2010). Pressure and temperature estimates on similar sheared garnet lherzolite xenoliths from the Udachnaya-East pipe suggest an equilibration in the mantle at 1250-1400ºC and 5.6-7.3 GPa, corresponding to depths of 170 to 230 km (Agashev et al., 2013; Golovin et al., 2018). The sheared garnet lherzolite samples would thus come from the lithospheric mantle just above the lithosphere-asthenosphere boundary, which is estimated ~240 km depth below the Udachnaya-East kimberlite (Griffin et al., 1999). Thermobarometry on sheared garnet peridotites also indicate a higher temperature (T ≥ 1200ºC) geotherm compared to that of other peridotites, which is interpreted to represent heating near the base of the lithosphere (Griffin et al., 1999). According to Kolesnichenko et al. (2017), the degree of deformation of peridotite xenoliths increases with water content of the minerals and the deformation of peridotite at the base of the cratonic mantle can be connected with a single thermal event. This thermal event is likely that which triggered the generation of kimberlitic magma at the base of the lithospheric mantle, thus deformation at the LAB is thought to be coeval to a certain stage of kimberlite magmatism (Kolesnichenko et al., 2017). Olivines of sheared garnet peridotites of the Udachnaya-East pipe, sampled from the 180-230 km interval at the base of the cratonic lithosphere, also carry secondary melt inclusions of Cl-S-bearing alkali-carbonate melts which may represent near primary kimberlite melts (Golovin et al., 2018).

Furthermore, the three populations of lead isotopic compositions that we report in sulfides from peridotite xenoliths in this study were also previously recognised in peridotitic sulfides enclosed in a diamond from the Udachnaya-East kimberlite, constraining three distinct episodes of diamond growth (Rudnick et al., 1993): (1) the cristallisation of the diamond core ~2.0 Ga, with negative $\delta^{34}S$ of -1‰, matches the unradiogenic 2.0 Ga crustal lead recorded in the pentlandite-chalcopyrite association of the coarse peridotite in this study; (2) the cristallisation of the diamond interior, in an environment with high U/Pb ratio and $\delta^{34}S$ of 0‰ matches the extremely radiogenic, HIMU lead recorded in the coarse garnet lherzolite in this study; and (3) the cristallisation of the diamond rim at the time of kimberlite emplacement, with 'modern' Pb isotopic compositions matches the re-equilibrated lead isotopic compositions of sulfides from sheared garnet lherzolites and a coarse spinel peridotite. In addition, $\delta^{34}S$ values from 0 to +4 ‰ recorded in sulfide inclusions from the diamond rim (Rudnick et al., 1993) are consistent with sulfur isotopic compositions of sulfides from non-salty kimberlites (Kitayama et al., 2017).

These indirect evidences support our suggestion that high lead concentrations and homogenised lead isotopic compositions in sulfides from the deepest sheared lherzolite xenoliths reflect a late contamination by infiltrating kimberlitic fluids.

5.3. Archean atmospheric sulfur preserved in the deepest (sheared) peridotite xenoliths

Sulfur isotopic compositions of peridotite xenoliths are dominated by negative $\delta'^{34}S$ values (-3.3 ± 4.0‰, 2σ; Fig. 7-a), overlapping with the signatures of sulfides from the host kimberlite groundmass (mean $\delta'^{34}S$ = -2.1 ± 0.7‰, Fig. 7-a). These isotopic compositions are more depleted in ^{34}S than peridotitic sulfides hosted in diamonds from the same pipe, which have $\delta^{34}S$ = 0 ± 3‰, consistent with the mantle range (Rudnick et al., 1993). Such a depletion in ^{34}S compared to sulfides included in diamonds, is also observed in sulfides from peridotites of the Bultfontein kimberlite in southern Africa ($\delta^{34}S$ = -3.4 ± 2.5‰) and have been interpreted as the signature of a metasomatic fluid depleted in ^{34}S that impregnated the peridotites (Giuliani et al., 2016). In peridotite xenoliths from Bultfontein, sulfides did not record mass-independent fractionation of sulfur isotopes (Giuliani et al., 2016), meaning that if the metasomatic fluid carrying negative $\delta^{34}S$ was derived from a recycled surface component, this component was younger that 2.5 Ga.

Among the peridotites from the Udachnaya-East kimberlite pipe, however, sulfides from sheared peridotite xenoliths and a coarse spinel peridotite record significant mass-independent fractionation of sulfur isotopes, characterized by negative $\Delta^{33}S$ values (down to -0.6‰) and positive $\Delta^{36}S$ values (up to +2.6‰ and with a significant peak above 1‰, Fig. 7-c and -d). The most plausible hypothesis is for the origin of positive $\Delta'^{36}S$ and negative $\Delta'^{33}S$ values recorded in peridotite xenoliths is that they represent mantle metasomatism by a recycled component of Archean age. Although they do not fall along the Archean reference array (Fig. 8), their most extreme $\Delta'^{36}S$ and $\Delta'^{33}S$ signatures are consistent with in situ measurements of pyrite from a paleaoarchean hydrothermal system that define a slope of -3.2 in $\Delta'^{36}S$ vs $\Delta'^{33}S$ space (Roerdink et al., 2016). This suggests these sulfides could be derived from photochemical sulfate generated in a chemically distinct atmosphere before 3.52 Ga (Roerdink et al., 2016). Sulfur MIF recorded in sulfides from the peridotites also overlap with sulfides measured in modern OIB lavas from Pitcairn island ($\delta^{34}S$ from −6.1 to −2.3‰ and negative $\Delta^{33}S$ down to -0.8‰; Delavault et al., 2016) and Mangaia island ($\delta^{34}S$ from -6.7 to -3.2‰ and negative $\Delta^{33}S$ down to 0.5‰; Cabral et al., 2013; Fig. 8-a), both thought to reflect the incorporation of atmospheric sulfur older than 2.45 Ga in the deep mantle source of the

lavas. We suggest that Archean atmospheric sulfur was also transferred, originally from the Archean surface environnment and ultimately to the base of the sub-cratonic lithospheric mantle located beneath the Udachnaya-East kimberlite pipe. It is unclear, however, why these MIF signature (negative in $\Delta^{33}S$ values, like both Pitcairn and Mangaia) are unlike values found in eclogitic sulfides included in diamonds from the Jwaneng kimberlite, which have positive $\Delta^{33}S$ values for $\delta^{34}S$ values near 0‰ (Thomassot et al., 2009).

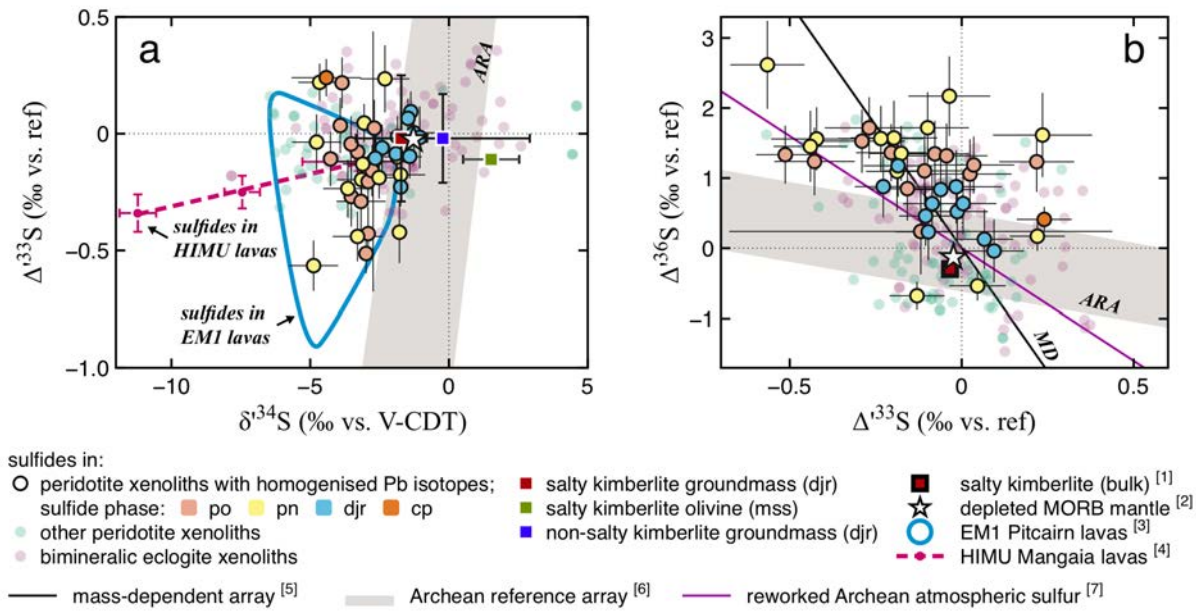


Figure 8: *Multiple sulfur isotopic compositions of sulfides from sheared garnet lherzolites and a coarse spinel peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe, in $\Delta'^{33}S$-$\delta'^{34}S$ space (a) and in $\Delta'^{33}S$-$\Delta'^{36}S$ space (b). Lead isotopic compositions of these sulfides were overprinted by kimberlite magmatism ($17 < {}^{206}Pb/{}^{204}Pb < 21$) but their pyrrhotite-pentlandite cores record significant sulfur isotope anomalies, similar to those recorded in modern ocean island basalts (EM1 and HIMU). In contrast, djerfisherite rims of these sulfides are within the mass-dependent range, towards kimberlitic and depleted MORB mantle compositions. Sulfides from other peridotite and bimineralic eclogite xenoliths are shown in the background for comparison. The Archean Reference Array (ARA) is shown here as the range of arrays reported for Archean sedimentary formations from various locations and ages (Table S3 in Thomassot et al., 2015). MD: the theoretical mass dependant array, with a* $slope = \frac{{}^{36}\theta(1-{}^{36}\theta)}{{}^{33}\theta(1-{}^{33}\theta)} = -6.85$ *(Ono et al., 2006). Error bars are 2σ. References: [1] Kitayama et al., 2017; [2] Labidi et al., 2013, 2014; [3] Cabral et al., 2013; [4] Delavault et al., 2016; [5] Ono et al., 2006; [6] Thomassot et al., 2015; [7] Roerdink et al., 2016.*

5.4. The missing carrier of sulfur isotope anomalies to the lithospheric mantle: kimberlitic melt or Archean eclogites ?

In sulfides holding sulfur isotope anomalies, lead isotopic signatures have been re-equilibrated around the time of kimberlite eruption (Fig. 4-a and –c) and thus, one hypothesis is that the kimberlitic magma was the carrier of sulfur isotope anomalies. Sulfides from the kimberlite groundmass, however, have $\Delta'^{33}S$ signatures of much smaller amplitude and the largest mass-independent fractionation of sulfur isotopes in peridotite xenoliths were found in pyrrhotite-pentlandite associations of the sulfide interior instead of the djerfisheride rim (Fig. 8, 2-h). Accordingly, kimberlite magmatism did not bring anomalous sulfur isotope signatures to the mantle xenoliths. Instead, the djerfisherite rims of sulfides holding MIF in their interior, seem to record the partial homogenisation of $\Delta'^{33}S$ and $\Delta'^{36}S$ values with mantle signatures, which are within error of 0‰ and represented by the range of djerfisherites from the kimberlite groundmass as well as the depleted MORB mantle endmember (Labidi et al., 2013, 2014; Fig. 8). Therefore, sulfur isotope anomalies were present in the lithospheric mantle before kimberlite magmatism.

Alternatively, sulfur isotope anomalies could have been transported from the Archean Earth surface by the recycling of oceanic crust into the lithospheric mantle. In addition to peridotite xenoliths, the Udachnaya-East kimberlite also sampled numerous eclogites from the lithospheric mantle, and Re-Os isotopes of some eclogite xenoliths yield Archaean ages as old as 3.5 Ga (Pearson et al., 1995b). Furthermore, a suite of diamondiferous eclogite xenoliths yield a mantle isochron age of 2.57 Ga based on lead isotopic compositions of clinopyroxene (Fig. 4-b, Jacob & Foley, 1999) and the protoliths of these eclogites are thought to have been part of a section of Archean oceanic crust, altered by seawater (Jacob et al., 1994). Accordingly, these diamondiferous eclogites represent the melt residues of an Archean oceanic crust that was subducted around 2.57 Ga and incorporated into the subcontinental lithosphere. On the other hand, bimineralic eclogites from this study have Pb isotopic compositions unlike those reported for the diamondiferous eclogites (Fig. 4-b, Jacob & Foley, 1999). Despite the fact that the lead isotopic compositions of bimineralic eclogites (Fig. 4-b) and their main peak in $\delta'^{34}S$ values (Fig. 7-d and –e) are undistinguishable from those of the peridotites holding sulfur isotope anomalies, eclogites xenoliths analysed in this study do not record sulfur isotope anomalies larger than those recorded in the peridotite xenoliths (Fig. 7-d and –e). Thus, these eclogites cannot be the primary source of anomalous sulfur isotopes in the lithospheric mantle. For eclogite xenoliths to preserve sulfides with mass-independent

fractionations of sulfur isotopes, they must: (1) represent a portion of old oceanic crust that was hydrothermally altered at the sea floor before being subducted and (2) they must have been present at the Earth surface before 2.5 Ga. Two major types of eclogite xenoliths were sampled by the Udachnaya-East kimberlite (Agashev et al., 2018). Eclogites with high Mg# are thought to represent a gabbro to troctolite section of the lower oceanic crust (Barth et al., 2002) whereas eclogites with low Mg# are thought to represent a basalt to gabbro section from upper oceanic crust that has been hydrothermally altered (Barth et al., 2001). Eclogite xenoliths of our study may correspond to a lower section of oceanic crust that has not interacted directly with the surface environment and only preserves a diluted signal of sulfur isotope anomalies. We predict that the second population of eclogites, with low Mg# and representing the upper, hydrothermally altered section of oceanic crust is more likely to be the primary carrier of sulfur isotope anomalies to the deep lithospheric mantle under the Udachnaya-East kimberlite pipe.

6. Conclusions

In this study, multiple lead and sulfur isotopes measured in situ in sulfide minerals from xenoliths from the lithospheric mantle enabled us to reconstruct a chronology of metasomatic events that affected the lithospheric mantle beneath the Udachnaya-East kimberlite:

(1) the recycling of Archean atmospheric sulfur, evidenced by mass-independent fractionation of sulfur isotopes recorded mainly in the pyrrhotite-pentlandite cores of sulfides from sheared garnet peridotites, the deepest samples of the lithospheric mantle, probably derived from just above the lithosphere-asthenosphere boundary where kimberlite magma originate;

(2) the recycling of ~2.0 Ga sedimentary sulfur, recorded in abundant and large interstitial sulfides (pentlandite and chalcopyrite) from a coarse peridotite xenolith;

(3) the recycling of an ancient oceanic crust component between 2.1 and 2.6 Ga, giving a high U/Pb signature to parts of the lithospheric mantle, recorded in a large interstitial sulfide (pyrrhotite-pentlandite core + djerfisherite rim) from a coarse garnet lherzolite xenolith;

(4) kimberlite magmatism, bringing Cl, K and Pb, forming magmatic djerfisherite and homogenising lead isotopic compositions of the deepest mantle xenoliths.

Although measured in the same sulfide minerals, lead and sulfur isotopes highlight different aspects of the origin of sulfides. Lead isotopes are more easily overprinted and reset by metasomatic fluids so they are useful to date the last metasomatic event. Multiple sulfur

isotopes are able to see further back in time and track Archean atmospheric sulfur, an information that is cryptic to most other currently available data sets. Taken together, our results show that large scale recycling of volatiles from the Earth surface to the lithospheric mantle occured repeatedly along the history of the Siberian craton, since Archean times.

Acknowledgements

We would like to thank Etienne Deloule, Nordine Bouden and Johan Villeneuve of the ion probe facility of the CRPG, for their assistance and professionalism. We also thank Nelly Assayag and Pierre Cartigny for giving us access to their fluorination line and gas source mass spectrometer in order to calibrate our reference sulfides for ion-probe measurements. Major element compositions of sulfide phases were analysed at the electron microprobe facilities of CAMPARIS (Université Paris VI) thanks to the entertainment of Michel Fialin and at the facilities of SCMEM (Université de Lorraine, Georessources) thanks to Olivier Rouer. We are also grateful to Arnaud Marotel, for his help in making polished samples suitable for ion-probe analyses. This work benefitted from the financial support of Agence Nationale de la Recherche (ANR Grant number xxx). This is contribution xxxx from CRPG.

Supplementary data.

Supplementary data to this article include:

APPENDIX VI-A: Sample classification and sulfide textures observed in eclogite and peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe;

APPENDIX VI-B: Major element compositions of reference sulfides used for calibration during the ion-probe sessions and their multiple sulfur isotopic compositions measured by SF_6 gas source mass spectrometry;

APPENDIX VI-C: Major element compositions compositions of sulfide phases measured in peridotite xenoliths, eclogite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

APPENDIX VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

APPENDIX VI-A: Sample classification and sulfide textures observed in eclogite and peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe.

ECLOGITES (N=9)

Bimineralic eclogites - type A // Po-Pn with Djr rims

UV09-457	Abundant, small (≤200 µm) interstitial sulfides (n=1): (1) Po with small Pn exsolutions in parallel streaks (2) Djr rims with Pn streaks in the same direction
UV12-62	Abundant (5), large (~500 µm) interstitial sulfides (n=2): (1) Po-Pn and Djr exsolutions (Pn* dominated) - texture in tight parallel streaks (2) straight veins of Pn* and Djr cutting across the texture (3) irregular rims of Pn* and Djr

Bimineralic eclogites - type B // Po-Pn with Cp veins or rims ± Py

UV11-57	Abundant (10+), very large (~500 µm to >1 mm) interstitial sulfides (n=4): (1) Small Py* "grains" (~60 µm across) (2) Po with Pn exsolutions in parallel streaks, sometimes following planes of weakness (3) numerous Cp grains or rims (~60 µm across)
UV11-67	Abundant (6+), very large (≤500 µm to 1.5 mm) interstitial sulfides (n=2): (1) Po with small Pn* exsolutions in parallel streaks (2) Cp veins and a large (~600 µm) interstitial Py grain (n=1)
UV11-114	Abundant (10+), large (~500 µm) interstitial sulfides (n=2): (1) Py core (2) Po with small Pn* exsolutions in parallel streaks (3) Cp rims and Cp-Pn* veins
UV11-130	Very abundant (7+) and large (up to a few mm) macro-sulfide globules, rounded or interstitial (n=3): (1) Po with Pn* (and Cp?) exsolutions - mesh texture (2) Cp rims and veins (≤ 40 µm thick)
UV08-KS29	Abundant (5+), large (≥ 500 µm) interstitial sulfides (n=4): (1) Py* core - "grain" (2) Po with Pn* (and Cp?) exsolutions - mesh or streaky texture (3) Cp rims and Cp-Pn* veins

Bimineralic eclogite - type C // Pn only

UV11-21	A large (~600µm) equant grain (n=1) and many (6+) small (~100 µm) grains of interstitial sulfide: (1) Pn* with broken up surface (120° and 60° cleavage)

Bimineralic eclogite - type D // pervasively reacted by kimberlitic melt

UV11-192	Very abundant, large (~500 µm) interstitial sulfides (n=1): (1) Cp-Pn* core (2) 20-100 µm thick Pn* rims (3) thin veins of Na-rich Sph

* Pn or Py with Co > 1 wt.%

APPENDIX VI-A: Sample classification and sulfide textures observed in eclogite and peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe.

PERIDOTITES (N=9)

Coarse harzburgites

// sulfide-rich so highly metasomatised: hypothesis that it may be a subducted slab boundary

UV09-416	*olivine + opx + sulfides*
	Abundant (7+), very large (≥1 mm) interstitial sulfides (n=3):
	(1) Pn - texture in tight parallel streaks
	(2) straight veins (10-20 µm) of Pn cutting across the texture
	(3) some Cp (and Cp-Pn) along the rims
	(Textures of (1) and (2) similar to UV12-62)
UV13-80	*olivine + opx + sulfides*
	A large (~ 1mm) interstitial sulfide (n=1):
	(1) Pn with some K-rich alteration - fibrous texture
	(2) thick Djr rim (30 µm to ≥100 µm)
	and abundant (5+) small (~50 µm) sulfides of Po-Pn overgrown by Djr (not analysed)

Coarse spinel harzburgites

//depleted by ~20% partial melting (Doucet et al., 2012), most refractory because garnet is absent

UV09-493	High-opx, cpx-free, spinel harzburgite (coarser grained)
	olivine + opx + spinel + Cr-cpx + sulfides
	Abundant (7+), small (50 to 250 µm) interstitial sulfides (n=2):
	(1) Po and Pn - no exsolution texture
UV13-78	Low-opx, cpx-free, spinel harzburgite (finer grained)
	olivine + opx + spinel ± sulfide
	Interstitial, small (≤50 µm) Pn grains with Djr rims and larger (≤300µm) Djr grain (not analysed)

Coarse Gt-Sp lherzolites

// depleted by ~20% partial melting (Doucet et al., 2012)

UV12-82	*olivine + opx + garnet ± spinel + salt*
	note: transparent olivine grains; white opaque minerals with fibrous texture
	(No visible sulfide)
UV13-536	*olivine + opx + garnet ± spinel + cpx (large opx in finer grained texture)*
	note: brown-ish rims around purple garnets
	(No visible sulfide)

Coarse garnet lherzolite

// most primary, or refertilized, as suggested by the presence of phlogopite

UV03-129	*olivine + garnet + opx + Cr-cpx (equigranular texture ≤ 5mm)*
	A rare, small (~100 µm) rounded inclusion in cpx (n=1):
	(1) Po with Pn exsolutions
	(2) Pn rim (?) (~10 µm)
	(3) Djr rim on one side (~10 µm, over Pn rim)
UV12-107	*olivine + garnet + opx + Cr-cpx + phlogopite (equigranular texture ≤ 5mm)*
	note: olive-green olivine, red garnet
	A large (~600 µm) interstitial sulfide (n=1):
	(1) Po-Pn - thick exsolution textures
	(2) Thick Djr rim (~50 µm)

APPENDIX VI-A: Sample classification and sulfide textures observed in eclogite and peridotite xenoliths from the Udachnaya-East kimberlite pipe.

PERIDOTITES, continued

Sheared Gt- lherzolite
// refertilized?

UV13-6	*garnet + olivine + opx + Cr-cpx (bimodal grainsize)* note: purple garnet with brown-ish rim, olive-green olivine; fine-grained groundmass, cut by fractures and infiltrated by veins. "Salty".
	Abundant (6+), large (~300 µm) interstitial sulfides (n=2): (1) Po with exsolved Pn (or Pn rims) (2) Djr rims (≤10 µm) or overgrowths (≥100 µm), sometimes almost completely replacing Po-Pn (s01)
UV13-534	*garnet + olivine + opx + Cr-cpx (bimodal grainsize)* note: dark red garnet, olive-green olivine; fine-grained groundmass, cut by fractures and infiltrated by veins.
	Abundant (6+), large (~400 µm) interstitial sulfides (n=2): (1) Po with exsolved Pn (2) Cp vein (s02) (3) Thick (20-100 µm) Djr rims
UV13-583	*olivine + opx + garnet + Cr-cpx (bimodal grain size)* note: large grains are larger (from 3mm to ≥1cm), olive green olivine, red garnet with brown-ish rim. Little deformation. Oxidised xenolith surface. Non salty.
	A rare, small (~100 µm) rounded inclusion in garnet (n=1): (1) Pn (2) Cp rim

Coarse wehrlite

UV13-211	*olivine + clinopyroxene + garnet + ilmenite*
	(No visible sulfide)

Coarse websterite

UV13-11	*opx + garnet + cpx + olivine* note: red garnet with brown rim.
	(No visible sulfide)

CRUSTAL GRANULITE (N=1)

Coarse granulite // shallower

UV13-163	*pyroxene + garnet + quartz*
	Abundant (5), small (~200µm), interstitial sulfides (n=2): (1) completely exsolved Po and Pn (2) Djr rims and veins (≥10 µm, s01), sometimes almost completely replacing Po-Pn (s02) *(Textures similar to UV13-6 and UV13-534)*

APPENDIX VI-B: Major element compositions of reference sulfides used for calibration during the ion-probe sessions and their multiple sulfur isotopic compositions measured by chemical extraction and SF_6 gas source mass spectrometry

	Maine	PyTZ1	PyTZ2	Spain	Vivisha	Montroc	PnMN	MIF-Po	Norilsk	Norilsk	NiS	Emeraude
sulfide phase	Py	Py	Py	Py	Djr	Cp	Pn	Po	Pn	Cp	NiS	Py
Major element composition in atomic weight %												
Na	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
S	53.21	52.81	53.01	52.97	32.46	34.13	32.63	38.88	32.72	34.21	29.22	53.26
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42	0.02	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	8.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Cr	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00
Fe	46.12	46.42	46.39	46.72	36.63	30.02	30.57	59.83	27.97	30.37	2.95	46.77
Co	0.00	0.00	0.24	0.07	0.02	0.00	0.27	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00
Ni	0.02	0.10	0.11	0.06	0.09	0.00	35.38	0.14	37.30	0.00	66.91	0.01
Cu	0.04	0.01	0.09	0.02	18.38	34.84	0.00	0.01	0.00	34.95	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Pb	0.17	0.33	0.18	0.04	0.24	0.33	0.20	0.17	0.14	0.06	0.24	0.10
total	99.49	99.63	99.96	99.81	98.03	99.23	98.91	98.95	98.89	99.53	99.28	100.09
Formula unit	FeS_2	FeS_2	FeS_2	FeS_2	$K_{5.8}(Fe_{16.9}Cu_{7.4})S_{26}Cl$	$CuFeS_2$	$Fe_{4.3}Ni_{4.7}S_8$	$Fe_{0.9}S$	$Fe_{3.9}Ni_{5.0}Co_{0.1}S_8$	$CuFeS_2$	$Fe_{0.1}Ni_{1.3}S$	FeS_2
Multiple sulfur isotopic compositions measured by SF_6 gas source mass spectrometry												
$\delta^{34}S$ (‰ vs V-CDT)	-20.0	-5.2	-2.8	-1.3	-0.6	2.8	3.0	5.8	12.7	12.9	18.6	32.0
±2σ	-	0.3	0.4	-	0.3	-	0.5	-	0.6	0.4	-	0.1
$\Delta^{33}S$ (‰ vs ref)	0.04	0.03	0.02	0.02	-0.01	0.01	0.07	1.84	0.01	0.00	0.01	-0.01
±2σ	-	0.02	0.01	-	0.01	-	0.00	-	0.00	0.02	-	0.00
$\Delta^{36}S$ (‰ vs ref)	-1.1	-0.7	-0.4	-0.5	-0.2	-0.4	-0.1	-2.1	-0.2	0.2	0.0	-0.2
±2σ	-	0.2	0.3	-	0.3	-	0.4	-	0.3	1.0	-	0.0

Note:
Element were included in formula units if they represented ≥0.1 in the formula unit

APPENDIX VI-C: Major element compositions compositions of sulfide phases measured in peridotite xenoliths, eclogite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

			Major elements in wt.%											
Sample	Sulfide	Phase	Na	S	Cl	K	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Total
Coarse peridotites (n=2)														
Interstitial sulfides														
UV09-416	s01	pn	-0.01	34.31	0.00	-0.01	0.02	41.20	0.47	23.29	0.01	-0.05		99.09
UV09-416	s01	cp-pn	0.01	33.97	0.00	0.01	0.01	33.86	0.04	14.02	17.78	0.10		99.72
UV09-416	s01	cp	-0.01	34.80	0.01	0.01	0.00	30.03	-0.07	0.99	32.34	-0.04		97.96
UV09-416	s01	pn	0.00	33.59	0.00	-0.01	0.02	38.78	0.51	23.34	0.08	-0.14		96.06
UV09-416	s01	pn	0.00	33.20	0.01	0.01	0.06	35.44	0.47	28.91	-0.05	0.08		98.07
UV09-416	s01	pn	0.00	33.90	0.02	0.02	0.04	40.81	0.33	21.91	0.04	0.00		96.98
UV09-416	s01	pn	-0.03	33.99	0.01	0.00	0.04	40.99	0.39	23.65	0.15	-0.13		99.01
UV09-416	s02	cp	-0.02	35.05	0.00	0.00	0.02	30.79	-0.01	1.09	31.90	-0.12		98.50
UV09-416	s02	pn-cp	0.02	33.96	0.00	0.05	-0.02	35.27	0.06	21.99	7.38	-0.12		98.45
UV09-416	s02	pn	0.00	34.59	0.02	0.00	0.05	45.29	0.32	18.36	-0.01	0.09		98.67
UV09-416	s03	pn	0.01	32.15	0.02	0.07	0.03	36.82	0.41	24.20	0.13	0.15		93.98
UV09-416	s03	pn	0.05	32.55	0.02	0.14	0.08	35.16	0.52	27.60	0.02	-0.01		96.08
UV09-416	s03	pn	0.01	31.18	0.01	0.05	0.05	37.72	0.41	21.35	0.18	-0.12		90.75
UV09-416	s03	pn	-0.02	33.54	0.00	0.00	0.03	36.47	0.52	28.83	0.08	0.07		99.45
UV13-80	s01	pn	-0.01	32.78	0.05	0.12	0.00	31.21	0.52	33.00	0.16	-0.04		97.73
UV13-80	s01	pn	-0.01	32.17	0.01	0.01	0.00	30.80	0.57	33.08	-0.02	0.01		96.55
UV13-80	s01	djr	0.05	32.57	1.37	9.00	0.04	38.78	-0.02	15.28	1.17	-0.11		98.07
UV13-80	s01	djr	0.06	32.55	1.36	8.82	-0.01	37.94	-0.02	14.84	1.62	0.00		97.01
UV13-80	s01	djr	0.07	32.74	1.44	8.96	0.01	36.19	-0.05	16.58	2.14	0.03		97.98
UV13-80	s01	pn	-0.01	32.34	0.10	0.51	0.00	31.37	0.53	31.15	0.17	-0.01		96.23
UV13-80	s01	K-rich pn	0.01	33.10	0.44	2.28	-0.02	33.29	0.39	27.40	0.61	-0.02		97.43
UV13-80	s01	pn	-0.03	27.86	0.03	0.01	0.01	6.00	0.05	66.17	0.06	0.08		100.20
UV13-80	s01	K-rich pn	-0.01	32.16	0.19	0.84	0.00	30.78	0.57	31.07	0.60	0.11		96.29
UV13-80	s01	K-rich pn	0.00	32.58	0.56	2.70	0.01	33.44	0.32	26.74	0.69	0.17		97.14
UV13-80	s01	K-rich pn	0.02	32.85	0.60	3.35	-0.02	33.80	0.34	25.62	1.02	-0.09		97.44
Coarse garnet lherzolites (n=2)														
Interstitial sulfide														
UV12-107	s01	po	0.00	36.78	0.01	0.00	0.00	63.43	-0.07	0.12	-0.03	0.04		100.19
UV12-107	s01	po	-0.01	36.57	0.00	0.01	0.03	62.86	-0.03	0.61	-0.01	-0.01		99.99
UV12-107	s01	pn	0.00	33.74	0.01	0.01	0.07	40.36	0.20	26.03	0.00	0.09		100.47
UV12-107	s01	po	0.00	36.72	0.00	0.00	0.00	63.45	-0.05	0.21	0.01	0.11		100.33
UV12-107	s01	pn	0.01	33.15	0.05	0.16	0.05	38.30	0.33	26.76	0.05	0.05		98.82
UV12-107	s01	djr	0.04	33.74	1.25	8.37	0.01	44.37	0.02	10.17	1.10	-0.08		98.88
Inclusion in clinopyroxene														
UV03-129	s01	po-pn	0.03	35.34	0.00	0.04	0.01	55.13	0.05	5.04	0.44	-0.20		95.79
UV03-129	s01	djr	0.33	32.98	1.37	8.60	0.00	35.42	-0.01	14.85	5.00	0.00		98.56
UV03-129	s01	pn	0.01	33.67	0.00	0.02	-0.01	26.73	0.70	37.54	-0.08	0.20		98.73
UV03-129	s01	pn-cp	0.00	34.19	0.02	0.02	0.03	34.91	0.22	27.84	1.45	0.05		98.55
UV03-129	s01	po-pn	0.00	35.31	0.03	0.02	0.02	54.30	-0.04	4.36	1.02	0.09		95.01
Sheared garnet lherzolites (n=3)														
Interstitial sulfides														
UV13-6	s01	djr	0.00	34.62	0.94	6.64	0.04	41.53	0.22	9.33	4.44	0.00		97.56
UV13-6	s01	pn-djr?	0.00	34.33	0.40	2.96	0.01	40.76	0.53	16.10	1.75	0.03		96.87
UV13-6	s01	djr	0.00	34.75	0.94	5.49	0.02	40.71	0.23	11.41	3.37	-0.03		96.78
UV13-6	s01	djr	0.03	34.77	0.90	5.49	0.03	40.67	0.27	11.39	3.21	0.08		96.72
UV13-6	s02	po	-0.03	36.01	0.01	-0.02	0.04	62.25	-0.06	-0.01	-0.06	0.00		97.87
UV13-6	s02	po	0.01	36.26	-0.01	0.01	0.01	62.36	-0.02	0.02	0.02	-0.02		98.49
UV13-6	s02	pn	-0.04	33.16	-0.01	-0.01	0.03	38.98	1.31	23.87	0.06	-0.11		97.32
UV13-6	s02	pn	-0.02	33.35	0.01	0.00	0.01	39.76	0.97	23.91	0.03	0.02		97.93
UV13-6	s02	djr	-0.02	33.17	0.75	4.92	0.01	42.67	0.14	11.96	3.64	0.00		97.21
UV13-6	s02	djr	0.02	34.71	1.12	6.71	0.04	42.60	0.09	8.45	3.92	0.03		97.61
UV13-6	s02	djr	-0.02	34.31	1.08	6.68	0.04	42.27	0.14	8.46	3.82	-0.02		96.59
UV13-534	s01	po	0.01	36.49	0.01	0.01	-0.02	62.26	-0.02	-0.01	-0.05	-0.06		98.51
UV13-534	s01	pn	0.00	34.11	0.01	-0.01	0.04	37.79	1.84	25.50	0.02	0.09		99.41
UV13-534	s01	po	0.00	36.61	0.01	-0.01	0.05	61.81	-0.06	0.07	0.04	0.00		98.34
UV13-534	s01	pn	0.00	33.51	0.02	0.00	0.02	38.44	1.44	25.18	0.10	-0.06		98.66
UV13-534	s01	Cl-free djr	0.01	34.65	0.06	7.75	0.09	43.94	0.06	9.12	1.72	-0.12		97.22
UV13-534	s01	Cl-free djr	0.04	34.88	0.01	7.67	0.01	45.03	0.05	9.16	1.86	0.05		98.74
UV13-534	s02	po	-0.01	36.44	0.01	0.00	0.01	61.98	-0.06	0.07	0.12	0.05		98.65
UV13-534	s02	po-cp	0.01	36.31	0.01	0.00	0.03	54.84	-0.07	0.03	4.23	0.09		95.34
UV13-534	s02	pn	0.00	33.28	0.02	0.00	0.03	38.09	1.38	25.07	0.35	-0.16		98.03
UV13-534	s02	djr	0.06	33.20	1.34	8.95	0.01	43.72	0.05	9.87	1.64	0.00		98.69
Sulfide inclusion in garnet														
UV13-583	s01	pn	-0.02	33.85	0.02	0.01	0.06	32.07	0.34	33.51	0.20	0.08		100.07
UV13-583	s01	cp	0.06	32.67	0.29	0.09	0.19	25.38	-0.01	0.36	35.71	0.07		94.63
Coarse spinel peridotite (n=1)														
Interstitial sulfide														
UV09-493	s01	po	-0.01	36.58	0.02	-0.02	0.08	60.60	-0.03	0.23	0.45	0.02		97.94
UV09-493	s01	pn	0.01	32.66	0.00	0.01	0.08	33.56	0.27	30.28	0.49	0.18		97.42
UV09-493	s02	pn	0.01	33.09	0.01	-0.01	0.15	34.28	0.18	30.52	0.05	0.03		98.15

APPENDIX VI-C: Major element compositions compositions of sulfide phases measured in peridotite xenoliths, eclogite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

			Major elements in wt.%											
Sample	Sulfide	Phase	Na	S	Cl	K	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Total
Bimineralic eclogites with sulfides composed of po-pn with cp veins or rims ± py														
Interstitial sulfides														
UV11-57	s04	po-pn	-0.02	38.39	0.01	0.00	0.01	58.12	0.17	2.37	0.04	-0.06		98.99
UV11-57	s04	py	-0.01	53.89	-0.01	0.00	-0.03	40.48	6.15	0.50	0.13	0.07		101.22
UV11-57	s04	cp	-0.02	34.61	0.00	0.00	0.01	29.70	-0.02	0.05	34.38	0.08		98.78
UV11-57	s05	po-pn	-0.01	37.78	-0.01	-0.02	0.01	54.99	0.29	6.00	0.00	0.07		98.94
UV11-57	s06	po-pn	0.00	37.99	0.02	0.01	0.00	56.47	0.13	3.09	-0.06	0.08		97.63
UV11-57	s06	py	-0.02	53.99	0.00	0.00	0.03	42.85	3.88	0.47	-0.07	-0.04		101.22
UV11-57	s06	py	0.01	53.80	0.00	0.00	0.03	44.42	1.75	1.02	0.00	0.12		101.03
UV11-57	s06	cp	-0.03	34.50	0.02	0.01	0.01	30.49	-0.04	0.11	34.17	0.00		99.18
UV11-57	s06	cp	-0.01	34.51	-0.01	0.00	-0.01	29.94	-0.04	0.16	33.90	-0.09		98.30
UV11-57	s07	po-pn	0.01	37.56	-0.01	0.00	0.02	53.66	0.32	5.85	0.07	0.11		97.51
UV11-57	s07	cp	-0.03	34.64	0.01	0.00	-0.01	30.06	0.00	-0.02	34.27	0.04		98.90
UV11-57	s07	pn-cp	-0.02	33.50	0.00	0.00	-0.01	31.29	0.50	28.86	5.03	-0.06		99.04
UV11-57	s07	po-pn	0.00	37.26	0.00	0.00	0.03	50.29	0.70	10.37	-0.01	-0.01		98.60
UV11-67	s02	po	-0.02	36.70	0.02	-0.01	0.01	63.19	-0.09	0.00	-0.01	0.10		99.79
UV11-67	s02	cp	-0.02	35.40	0.00	0.00	0.01	30.10	-0.02	0.13	34.08	0.09		99.74
UV11-67	s02	po	0.00	36.93	0.01	0.00	0.02	62.42	-0.04	0.04	0.07	0.00		99.37
UV11-67	s02	cp	-0.02	34.37	0.00	0.00	0.02	30.99	0.02	0.33	33.30	0.17		99.12
UV11-67	s02	pn	-0.02	33.49	0.02	0.00	-0.02	33.64	1.32	31.13	0.23	0.09		99.88
UV11-67	s03	po	0.02	36.67	0.00	0.01	0.01	62.40	-0.03	0.04	-0.02	-0.08		98.82
UV11-67	s04	py	0.00	54.05	0.00	0.00	-0.02	46.13	0.09	0.81	0.02	0.02		100.89
UV11-114	s02b	py	0.00	53.53	0.01	0.00	-0.01	46.48	-0.02	0.00	-0.02	-0.01		99.94
UV11-114	s02b	po	0.00	35.96	0.00	0.00	0.00	61.11	-0.03	0.24	0.10	-0.05		97.21
UV11-114	s01aa	pn	-0.01	33.54	0.00	0.00	0.02	37.81	1.59	22.92	0.18	0.06		96.10
UV11-114	s01aa	po	0.02	36.26	0.00	-0.01	-0.01	61.87	-0.04	0.04	0.04	0.10		98.10
UV11-114	s01aa	po	-0.01	36.64	0.00	0.00	-0.02	62.63	-0.05	0.07	0.03	-0.16		99.00
UV11-114	s01aa	py	-0.02	53.82	0.00	-0.01	-0.02	46.68	-0.01	0.04	-0.04	0.26		100.54
UV11-114	s01aa	cp	0.01	34.53	0.00	0.00	0.03	30.00	-0.07	0.01	33.51	0.26		98.22
UV11-114	s01aa	pn	-0.01	34.22	0.00	0.00	0.01	40.04	1.36	24.79	0.25	-0.09		100.55
UV11-130	s04	po-pn	-0.02	35.61	-0.01	-0.01	0.03	57.22	0.22	5.01	-0.02	0.00		97.94
UV11-130	s04	cp	-0.01	34.79	0.00	0.00	0.03	30.78	0.01	0.17	33.73	0.21		99.66
UV11-130	s04	pn	0.00	33.99	-0.01	0.00	0.00	40.53	0.87	22.45	0.01	-0.16		97.64
UV11-130	s03	pn	0.00	33.65	-0.01	0.00	0.01	38.14	0.78	24.31	0.17	0.02		96.93
UV11-130	s03	cp-pn	-0.02	34.59	0.03	0.00	0.04	31.54	0.15	1.31	32.60	0.03		100.24
UV11-130	s03	pn	-0.01	33.49	-0.01	0.01	0.02	37.95	0.71	26.12	0.16	0.01		98.34
UV11-130	s01	po	0.00	36.32	-0.01	-0.01	-0.01	61.14	0.00	0.66	0.06	-0.06		97.93
UV11-130	s01	pn	-0.02	33.92	0.00	0.00	0.00	37.31	1.07	27.21	0.20	0.02		99.67
UV11-130	s01	cp	-0.02	34.74	0.01	0.01	-0.01	30.44	-0.02	0.18	33.36	-0.09		98.46
UV08-KS29	s03	po	-0.01	36.68	0.01	0.00	0.00	61.14	-0.06	0.16	0.06	0.03		97.73
UV08-KS29	s03	pn	-0.02	34.21	0.00	-0.01	-0.03	35.31	1.01	18.79	10.36	-0.03		99.55
UV08-KS29	s03	cp	-0.01	34.60	0.00	0.01	0.01	29.90	-0.02	0.19	33.76	0.25		98.59
UV08-KS29	s02	cp	-0.02	34.36	0.00	-0.01	0.00	30.10	0.00	0.18	33.65	-0.09		98.05
UV08-KS29	s02	po	-0.01	36.64	0.01	-0.01	0.01	59.34	0.17	2.28	0.07	0.03		98.41
UV08-KS29	s02	pn	0.00	34.59	0.01	-0.02	-0.02	41.26	0.59	22.02	0.06	-0.07		98.42
UV08-KS29	s01	py	0.00	54.15	0.00	-0.01	0.00	46.08	0.04	0.02	0.06	0.19		100.49
UV08-KS29	s04	py	-0.02	53.31	0.00	-0.01	0.03	44.85	2.50	0.13	-0.03	0.25		101.08
UV08-KS29	s04	cp	-0.01	34.42	0.01	-0.01	-0.01	30.31	0.01	3.69	29.71	0.15		98.28
UV08-KS29	s04	po	0.00	36.56	0.01	-0.02	0.01	60.84	-0.09	0.22	0.03	-0.09		97.39
Bimineralic eclogites with sulfides composed of po-pn with djr rims														
Interstitial sulfides														
UV09-457	s01b	po-pn	-0.01	35.26	0.01	0.00	0.01	54.08	0.88	7.37	0.09	-0.13		97.60
UV09-457	s01b	djr	0.00	32.54	1.35	8.75	0.02	38.54	-0.03	4.96	11.19	0.01		97.38
UV09-457	s01b	djr	0.01	32.41	1.25	8.08	0.01	39.75	-0.02	7.33	8.36	-0.06		97.10
UV09-457	s01b	pn	0.00	33.20	0.34	0.94	0.02	37.95	0.56	23.25	0.68	-0.02		97.01
UV12-62	s01b	po	0.01	35.43	0.00	-0.01	-0.01	55.94	0.21	5.25	0.07	-0.06		96.74
UV12-62	s01b	pn vein	-0.02	34.23	0.03	0.07	0.00	42.34	0.65	21.83	0.09	-0.14		99.05
UV12-62	s01b	po-pn	0.00	34.99	0.00	0.00	0.00	50.20	0.58	13.83	0.03	-0.03		99.47
UV12-62	s01b	po-pn	-0.01	35.31	0.01	-0.01	0.02	50.77	0.42	11.28	-0.01	0.01		97.71
UV11-62	s01	po	0.01	36.56	0.01	0.00	0.00	60.44	-0.02	0.99	0.12	0.06		98.05
UV11-62	s01	pn vein	-0.01	33.90	0.01	0.04	0.02	38.58	0.81	25.34	0.23	0.09		98.89
UV11-62	s01	djr	-0.01	34.07	1.45	8.78	0.03	40.04	0.01	4.50	9.14	-0.01		97.95
Bimineralic eclogite with sulfides composed of pn only (n=1)														
Interstitial sulfide														
UV11-21	s01b	pn	0.00	33.18	0.01	-0.02	0.02	42.43	0.64	21.48	0.19	-0.17		97.78
UV11-21	s01b	pn	0.00	33.01	0.01	-0.02	0.02	42.40	0.51	21.77	0.17	0.10		97.88
Bimineralic eclogite pervasively reacted with kimberlite melt (n=1)														
Interstitial sulfide														
UV11-192	s01	cp	0.01	34.64	0.00	-0.01	0.02	29.76	-0.02	0.28	33.73	-0.15		98.11
UV11-192	s01	pn-cp	0.00	32.83	0.00	-0.02	0.00	31.48	0.65	31.01	2.16	-0.01		98.14
UV11-192	s01	cp	-0.02	34.02	0.01	0.00	0.03	30.38	0.01	0.81	33.84	-0.03		98.90
UV11-192	s01	cp-pn	-0.01	33.36	0.00	-0.02	0.01	30.45	0.34	10.37	23.76	0.10		98.25
UV11-192	s01	Na-sph	2.16	32.94	0.00	0.03	0.00	4.02	0.02	0.19	2.36	61.04		102.76
UV11-192	s01	pn	0.00	33.31	0.01	-0.02	0.00	30.88	1.29	32.35	0.35	0.19		98.41

APPENDIX VI-C: Major element compositions compositions of sulfide phases measured in peridotite xenoliths, eclogite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

			Major elements in wt.%											
Sample	Sulfide	Phase	Na	S	Cl	K	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Total
Salty kimberlite														
Inclusion in xenocrystic olivine														
UV04-24	s01	pn	0.02	33.23	0.00	0.00	0.00	26.48	0.95	35.74	0.00	0.00	0.00	96.42
UV04-24	s01	pn-po	0.00	39.02	0.00	0.00	0.00	50.51	0.27	9.38	0.02	0.00	0.10	99.31
Interstitial sulfides														
UV04-24	s02	djr	0.62	32.09	1.31	9.31	0.00	39.29	0.09	3.82	10.92	0.00	0.10	97.54
UV04-24	s04	djr	0.59	32.59	1.22	9.47	0.00	42.51	0.01	1.28	10.05	0.00	0.00	97.75
UV04-24	s05	djr	0.60	32.61	1.33	9.56	0.00	43.31	0.09	1.42	9.73	0.00	0.07	98.75
UV04-24	s06	djr	0.65	31.73	1.31	9.32	0.00	41.11	0.00	1.41	8.71	0.00	0.07	94.30
UV04-24	s11	djr	0.63	32.60	1.23	9.17	0.00	40.57	0.17	1.38	9.82	0.00	0.01	95.58
Non-salty kimberlites (n=2)														
Interstitial sulfides														
UV01-90	s08	djr	0.55	31.70	1.38	8.54	0.00	40.84	0.08	1.95	9.80	0.00	0.26	95.06
UV01-90	s07	djr	0.53	32.19	1.39	8.86	0.04	41.47	0.12	2.13	11.83	0.00	0.18	98.68
UV04-6	s06	djr	0.02	35.84	1.45	10.12	0.00	48.86	0.23	1.10	1.52	0.00	0.00	99.14
UV04-6	s07	djr	0.01	33.79	1.43	9.22	0.00	47.12	0.13	1.13	3.07	0.00	0.20	96.11
Kimberlitic breccia (n=1)														
Large interstitial grain														
UV12-89	s02	pn-cp	0.02	34.74	0.00	0.00	0.00	44.95	0.06	1.67	17.04	0.00	0.14	98.63
UV12-89	s02	cp	0.00	34.22	0.00	0.00	0.00	31.85	0.00	0.00	33.66	0.00	0.00	99.76
Interstitial sulfides														
UV12-89	s07	py	0.04	48.80	0.00	0.07	0.00	49.95	0.06	0.83	0.00	0.00	0.12	99.88
UV12-89	s08	py	0.04	52.79	0.00	0.01	0.00	45.72	3.47	0.01	0.00	0.00	0.16	102.22
UV12-89	s08	po	0.03	35.36	0.06	0.00	0.00	63.00	0.00	0.32	0.01	0.00	0.10	98.87
UV12-89	s09	py	0.26	52.33	0.00	0.00	0.00	45.63	1.77	0.05	0.00	0.00	0.21	100.26
UV12-89	s06	py	0.01	53.33	0.00	0.00	0.00	46.60	0.84	0.27	0.00	0.00	0.00	101.05
UV12-89	s06	py-po	0.00	36.35	0.00	0.02	0.00	63.58	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	100.01
UV12-89	s12	py	0.00	50.61	0.02	0.01	0.00	41.09	4.71	3.13	0.00	0.00	0.00	99.56

APPENDIX VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

Sample	Sulfide	Phase	S analysis	$\delta^{34}S$	± 2σ	$\Delta^{33}S$	± 2σ	$\Delta^{36}S$	± 2σ	Pb analysis	206Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /204Pb	± 1σ	208Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /206Pb	± 1σ	208Pb /206Pb	± 1σ	Pb (ppm)
Coarse peridotites (n=2)																					
Interstitial sulfides																					
UV09-416	s01	pn	@01	-3.61	0.57	-0.26	0.08	-0.19	0.46	-											
		pn	@02	-4.85	0.57	0.03	0.11	-0.39	0.39	@1	14.99	0.06	15.22	0.06	34.79	0.16	1.025	0.003	2.348	0.006	1183
		pn	@03	-3.54	0.56	-0.18	0.10	0.02	0.52	-											
		pn	@04	-5.57	0.58	0.08	0.11	-0.46	0.44	-											
		pn	@05	-6.27	0.54	-0.08	0.10	-0.65	0.41	-											
		pn	@06	-3.69	0.54	0.02	0.10	-0.25	0.46	-											
		cp	@07	-3.19	0.15	-0.16	0.07	-0.79	0.38	@3	15.16	0.05	15.16	0.06	34.93	0.17	1.010	0.002	2.324	0.007	2143
		cp-pn	@08	-	-	0.07	0.08	-0.37	0.32	-											
		cp-pn	@09	-	-	-0.10	0.07	-0.69	0.32	@4	15.11	0.04	15.12	0.06	34.52	0.16	1.010	0.002	2.314	0.006	2333
		cp	@10	-1.25	0.12	0.10	0.09	-0.75	0.33	-											
		pn	@11	-5.39	0.55	-0.16	0.06	-0.15	0.48	@2	15.07	0.06	15.33	0.07	35.16	0.17	1.021	0.002	2.343	0.005	1194
		pn-cp	@12	-	-	0.16	0.10	-0.16	0.40	-											
		pn	@13	-4.74	0.55	-0.19	0.09	-0.70	0.37	-											
		pn-vein	@14	-5.58	0.54	0.07	0.08	-0.59	0.42	-											
		pn-vein	@15	-5.86	0.54	-0.24	0.08	-0.80	0.42	-											
		pn	@16	-3.30	0.54	0.07	0.08	-0.38	0.35	-											
		pn	@17	-4.97	0.55	-0.14	0.09	-0.45	0.44	-											
		pn	@18	-6.44	0.54	0.16	0.09	-0.70	0.42	-											
		pn	@19	-4.20	0.54	-0.20	0.09	-0.22	0.39	-											
		pn	@20	-3.84	0.54	-0.02	0.09	0.08	0.45	-											
		pn-vein	@21	-6.09	0.54	-0.31	0.10	-0.45	0.45	-											
UV09-416	s02	pn	@01	-6.33	0.53	0.09	0.09	-0.84	0.38	-											
		pn-cp	@02	-	-	-0.18	0.10	-0.10	0.42	-											
		pn	@03	-5.27	0.55	-0.17	0.08	-0.34	0.28	-											
		pn	@04	-4.31	0.55	-0.10	0.08	0.17	0.34	-											
		pn	@05	-4.90	0.53	0.18	0.09	-0.08	0.42	@3	15.03	0.05	15.22	0.06	34.96	0.13	1.022	0.002	2.342	0.005	1642
		pn	@06	-5.68	0.55	-0.04	0.06	-0.49	0.43	-											
		pn	@07	-5.13	0.55	-0.09	0.08	-0.21	0.36	-											
		pn	@08	-6.30	0.54	0.08	0.10	-0.84	0.45	-											
		pn	@09	-5.89	0.55	-0.07	0.07	-0.73	0.37	@2	14.96	0.05	15.19	0.06	34.78	0.15	1.024	0.002	2.346	0.007	2141
		pn-cp	@10	-	-	0.14	0.07	-0.47	0.39	@1	15.27	0.08	15.28	0.10	34.82	0.28	1.005	0.003	2.294	0.011	704
		cp?	-							@4	15.08	0.03	15.29	0.04	34.97	0.11	1.019	0.002	2.335	0.005	5703
UV09-416	s03	pn	-							@1	15.07	0.06	15.32	0.08	34.91	0.20	1.026	0.002	2.341	0.006	828
		pn	-							@2	14.99	0.06	15.17	0.06	34.75	0.17	1.019	0.002	2.331	0.006	1292
		pn	-							@3	15.09	0.05	15.34	0.05	35.09	0.15	1.020	0.002	2.336	0.006	1068
		cp	-							@4	15.13	0.05	15.26	0.05	35.11	0.15	1.016	0.002	2.327	0.007	4429
		pn	-							@5	15.02	0.06	15.15	0.06	34.82	0.16	1.015	0.003	2.338	0.007	1428
UV09-416	average	pn	n=24	-5.07	1.97	-0.06	0.27	-0.40	0.59	n=8	15.03	0.05	15.24	0.08	34.91	0.15	1.021	0.004	2.341	0.006	1347
		pn-vein	n=3	-5.85	0.51	-0.16	0.41	-0.62	0.36	-											
		cp	n=2	-2.22	2.75	-0.03	0.37	-0.77	0.05	n=2	15.14	0.03	15.21	0.07	35.02	0.13	1.013	0.004	2.326	0.002	3286
Interstitial sulfide with K-rich alteration																					
UV13-80	s01	pn	-							@1	18.23	0.06	15.46	0.06	37.75	0.17	0.855	0.002	2.084	0.005	1315
		djr	-							@2	18.11	0.08	15.34	0.08	37.51	0.21	0.851	0.002	2.082	0.008	951
		K-pn	-							@5	18.11	0.07	15.48	0.08	37.71	0.20	0.859	0.002	2.090	0.005	1394
		pn	@09	-2.56	0.89	-0.04	0.09	0.96	0.56	@4	18.23	0.06	15.49	0.07	38.01	0.19	0.852	0.002	2.089	0.005	1481
		pn	@10	-0.21	0.91	0.19	0.14	1.51	0.42	-											
		djr	@11	-1.40	0.08	-0.26	0.10	0.64	0.44	@3	18.32	0.10	15.52	0.08	38.25	0.24	0.854	0.003	2.089	0.007	507
		K-pn	@12	-	-	-0.07	0.11	0.59	0.44	-											
		pn	@13	-3.52	0.90	-0.34	0.13	1.49	0.43	-											
		K-pn	@14	-	-	-0.16	0.12	1.73	0.65	-											
		pn	-							@6	18.11	0.08	15.36	0.08	37.56	0.22	0.850	0.002	2.086	0.006	1228
UV13-80	average	pn	n=3	-2.10	3.41	-0.07	0.53	1.32	0.62	n=3	18.19	0.07	15.44	0.07	37.77	0.23	0.852	0.002	2.087	0.003	1341
		djr	n=1	-1.40	0.08	-0.26	0.10	0.64	0.44	n=2	18.22	0.15	15.43	0.13	37.88	0.52	0.853	0.002	2.086	0.006	729

APPENDIX VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

Sample	Sulfide	Phase	S analysis	$\delta^{34}S$	± 2σ	$\Delta^{33}S$	± 2σ	$\Delta^{36}S$	± 2σ	Pb analysis	206Pb/204Pb	± 1σ	207Pb/204Pb	± 1σ	208Pb/204Pb	± 1σ	207Pb/206Pb	± 1σ	208Pb/206Pb	± 1σ	Pb (ppm)
Coarse garnet lherzolites (n=2)																					
Interstitial sulfide																					
UV12-107	s01	po-pn	@11	-3.04	0.50	-0.06	0.08	-0.88	0.19	@1	21.44	0.14	15.84	0.11	39.87	0.32	0.743	0.003	1.881	0.012	508
		djr	@13	4.60	1.28	0.12	0.08	-1.27	0.22	@2	22.13	0.11	15.77	0.09	40.06	0.23	0.717	0.003	1.821	0.008	1383
		pn	@12	4.45	0.74	-0.09	0.08	-0.72	0.18	@3	22.52	0.09	15.82	0.08	40.54	0.22	0.707	0.002	1.813	0.006	1176
		djr	-							@4	22.60	0.10	15.72	0.10	40.26	0.31	0.704	0.002	1.805	0.010	3363
		djr	-							@5	22.48	0.16	15.83	0.12	40.27	0.35	0.708	0.002	1.788	0.010	686
UV12-107	average	po-pn	n=1	-3.04	0.50	-0.06	0.08	-0.88	0.19	n=1	21.44	0.14	15.84	0.11	39.87	0.32	0.743	0.003	1.881	0.012	508
		djr	n=1	4.60	1.28	0.12	0.08	-1.27	0.22	n=3	22.41	0.49	15.78	0.11	40.20	0.24	0.709	0.013	1.805	0.032	1811
		pn	n=1	4.45	0.74	-0.09	0.08	-0.72	0.18	n=1	22.52	0.09	15.82	0.08	40.54	0.22	0.707	0.002	1.813	0.006	1176
Inclusion in clinopyroxene																					
UV03-129	s01	djr	@6	-2.73	1.30	-0.12	0.56	0.24	0.61	@1	18.80	0.07	15.43	0.07	38.29	0.20	0.829	0.002	2.054	0.005	946
		pn	@2b	-3.06	0.49	0.05	0.08	-0.54	0.21	@2	18.58	0.12	15.34	0.11	37.56	0.30	0.830	0.002	2.041	0.006	468
		po	@5	-2.73	1.30	-0.12	0.56	0.24	0.61	@3	18.87	0.11	15.33	0.10	37.98	0.27	0.821	0.004	2.033	0.009	271
UV03-129	average	djr	n=1	-2.73	1.30	-0.12	0.56	0.24	0.61	n=1	18.80	0.07	15.43	0.07	38.29	0.20	0.829	0.002	2.054	0.005	946
		pn	n=1	-3.06	0.49	0.05	0.08	-0.54	0.21	n=1	18.58	0.12	15.34	0.11	37.56	0.30	0.830	0.002	2.041	0.006	468
		po	n=1	-2.73	1.30	-0.12	0.56	0.24	0.61	n=1	18.87	0.11	15.33	0.10	37.98	0.27	0.821	0.004	2.033	0.009	271
Coarse spinel peridotite (n=1)																					
Interstitial sulfides																					
UV09-493	s01	po	@1	-4.27	0.04	-0.11	0.12	1.10	0.51	@1	18.67	0.11	15.57	0.11	38.12	0.25	0.835	0.003	2.063	0.009	687
		po	@2	-3.52	0.04	-0.27	0.13	1.72	0.44	@2	19.04	0.17	15.68	0.18	38.65	0.44	0.828	0.005	2.046	0.009	119
		po	@3	-3.85	0.03	0.22	0.11	1.23	0.43	@3	18.99	0.21	15.55	0.18	38.31	0.46	0.828	0.006	2.059	0.014	115
		pn	@4	-2.31	0.89	0.23	0.14	1.61	0.60	@4	18.42	0.21	15.13	0.16	37.39	0.39	0.821	0.006	2.034	0.013	83
		pn	@5	-3.15	0.89	-0.20	0.13	1.57	0.53	@5	18.64	0.06	15.39	0.07	37.88	0.21	0.832	0.002	2.051	0.007	1289
UV09-493	s02	po	@1	-3.17	0.89	-0.29	0.13	1.53	0.45	@1	18.61	0.14	15.45	0.12	37.73	0.35	0.834	0.003	2.042	0.008	267
		pn	@2	-1.79	0.18	-0.42	0.13	1.56	0.45	@2	18.58	0.15	15.36	0.13	37.64	0.35	0.832	0.004	2.052	0.016	573
UV09-493	average	po	n=4	-3.70	0.94	-0.11	0.47	1.39	0.56	n=4	18.83	0.22	15.56	0.10	38.20	0.38	0.831	0.004	2.052	0.010	297
		pn	n=3	-2.41	1.38	-0.13	0.67	1.58	0.06	n=3	18.55	0.11	15.29	0.14	37.64	0.25	0.828	0.007	2.046	0.010	649

APPENDIX VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

Sample	Sulfide	Phase	S analysis	$\delta^{34}S$	± 2σ	$\Delta^{33}S$	± 2σ	$\Delta^{36}S$	± 2σ	Pb analysis	206Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /204Pb	± 1σ	208Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /206Pb	± 1σ	208Pb /206Pb	± 1σ	Pb (ppm)
Sheared garnet peridotites (n=3)																					
Interstitial sulfides																					
UV13-6	s01	djr	@1	-1.91	0.04	-0.09	0.09	0.63	0.43	@1	18.93	0.05	15.53	0.05	38.57	0.16	0.825	0.001	2.046	0.004	6216
		djr	@2	-2.41	0.05	-0.06	0.10	0.84	0.45	@2	18.89	0.05	15.52	0.06	38.52	0.17	0.827	0.001	2.048	0.005	5049
		pn	@3	-3.30	0.89	-0.44	0.11	1.45	0.51	@8	18.94	0.06	15.61	0.06	38.55	0.18	0.830	0.002	2.051	0.005	2677
		djr	@4	-1.26	0.89	0.00	0.10	0.64	0.43	-											
		pn	@5	-2.52	0.89	-0.19	0.09	1.10	0.56	-											
		djr	@6	-1.74	0.05	-0.23	0.08	0.88	0.44	@6	18.79	0.05	15.50	0.06	38.48	0.16	0.830	0.001	2.056	0.004	5005
		djr-pn	-							@3	18.81	0.05	15.49	0.05	38.30	0.17	0.829	0.001	2.046	0.004	5405
		djr	-							@4	18.92	0.07	15.47	0.07	38.50	0.19	0.823	0.001	2.049	0.005	2424
		djr-pn	-							@5	18.81	0.05	15.51	0.06	38.45	0.17	0.828	0.001	2.049	0.005	4223
		djr	-							@7	18.72	0.07	15.38	0.07	38.10	0.19	0.828	0.002	2.047	0.005	1653
		djr	-							@9	18.91	0.05	15.49	0.06	38.49	0.17	0.825	0.001	2.049	0.004	4129
UV13-6	s02	po	@1	-3.92	0.04	0.04	0.12	1.19	0.41	@1	18.46	0.17	15.24	0.14	37.87	0.46	0.829	0.004	2.047	0.018	185
		po	@2	-3.53	0.04	-0.04	0.12	1.32	0.46	@2	18.56	0.22	15.55	0.20	37.98	0.44	0.846	0.005	2.089	0.016	100
		pn	@3	-4.77	0.89	-0.04	0.12	2.17	0.57	@3	18.72	0.17	15.48	0.15	37.94	0.42	0.830	0.004	2.021	0.010	161
		pn	@4	-4.88	0.89	-0.57	0.11	2.62	0.63	@4	18.70	0.09	15.48	0.09	38.52	0.26	0.830	0.003	2.050	0.007	690
		djr	@5	-	-	-0.18	0.10	1.18	0.44	@5	18.93	0.06	15.54	0.05	38.65	0.17	0.825	0.002	2.055	0.005	1850
		djr	@6	-1.05	0.10	-0.02	0.13	0.88	0.52	@6	18.88	0.08	15.55	0.08	38.60	0.21	0.826	0.002	2.060	0.006	1236
		djr	@7	-2.65	0.03	-0.10	0.08	0.46	0.43	@7	18.81	0.08	15.37	0.09	38.24	0.25	0.826	0.002	2.060	0.006	629
		djr	-							@8	18.93	0.09	15.52	0.09	38.68	0.24	0.826	0.002	2.050	0.006	872
		po	-							@9	18.61	0.28	15.40	0.27	38.20	0.69	0.812	0.009	2.019	0.017	53
UV13-6	average	djr	n=6	-1.84	1.25	-0.08	0.17	0.72	0.34	n=10	18.87	0.07	15.49	0.06	38.48	0.18	0.826	0.002	2.052	0.005	2906
		pn	n=4	-3.87	2.31	-0.31	0.48	1.83	1.37	n=3	18.79	0.13	15.53	0.08	38.34	0.34	0.830	0.000	2.041	0.017	1176
		po	n=2	-3.72	0.55	0.00	0.11	1.25	0.19	n=3	18.54	0.08	15.40	0.16	38.02	0.17	0.829	0.017	2.051	0.035	112
Interstitial sulfides																					
UV13-534	s01	po	@1	-2.99	0.04	-0.51	0.09	1.33	0.41	@1	18.70	0.30	15.81	0.25	38.71	0.62	0.848	0.008	2.072	0.014	48
		po	@2	-2.91	0.03	-0.20	0.10	1.36	0.41	@02	18.97	0.25	15.80	0.26	38.60	0.64	0.835	0.008	2.060	0.015	45
		po	@3	-2.69	0.03	0.02	0.12	1.06	0.50	@03	18.48	0.34	15.17	0.24	38.02	0.70	0.833	0.008	2.059	0.018	45
		po	@1b	-3.29	0.03	-0.08	0.10	1.35	0.47	-											
		pn	@4	-1.86	0.89	-0.10	0.12	1.72	0.51	-											
		po	@5	-2.91	0.03	-0.43	0.12	1.24	0.48	-											
		pn	@6	-1.74	0.89	-0.18	0.09	1.35	0.39	@06	18.95	0.08	15.49	0.07	38.45	0.22	0.822	0.002	2.032	0.006	933
		djr	@7	-1.38	0.03	0.09	0.09	-0.04	0.45	@07	18.87	0.12	15.41	0.09	38.16	0.25	0.822	0.004	2.035	0.008	328
		djr	@8	-1.86	0.06	-0.01	0.09	0.52	0.43	@08	18.99	0.13	15.57	0.12	38.24	0.30	0.827	0.004	2.030	0.008	291
		djr	-							@11	19.16	0.10	15.61	0.09	38.50	0.22	0.820	0.002	2.026	0.005	720
UV13-534	s02	djr	@1	-1.48	0.03	0.07	0.08	0.13	0.42	@1	19.03	0.06	15.45	0.06	38.32	0.17	0.817	0.001	2.030	0.005	1949
		pn	@2	-3.64	0.89	-0.24	0.12	1.56	0.47	@2	18.68	0.16	15.32	0.13	38.18	0.36	0.822	0.004	2.046	0.012	241
		po-cp	-							@3	19.03	0.10	15.59	0.10	38.67	0.26	0.824	0.002	2.038	0.006	1016
		djr	@4	-1.41	0.03	-0.10	0.10	0.23	0.41	@4	19.14	0.06	15.59	0.06	38.69	0.18	0.820	0.001	2.030	0.005	2619
		djr	-							@5	19.12	0.05	15.58	0.05	38.79	0.16	0.819	0.001	2.034	0.004	3699
		po	@3	-2.77	0.03	-0.16	0.11	0.85	0.46	@6	18.69	0.27	15.32	0.21	37.88	0.56	0.830	0.006	2.045	0.014	59
		pn	-							@7	18.65	0.13	15.24	0.13	37.30	0.41	0.819	0.004	2.018	0.013	262
UV13-534	average	po	n=5	-2.93	0.42	-0.23	0.41	1.20	0.41	n=4	18.71	0.20	15.52	0.33	38.30	0.41	0.836	0.008	2.059	0.011	49
		pn	n=3	-2.42	2.13	-0.17	0.14	1.54	0.37	n=3	18.76	0.17	15.35	0.13	37.98	0.60	0.821	0.002	2.032	0.014	479
		djr	n=4	-1.53	0.44	0.01	0.17	0.21	0.47	n=4	19.03	0.11	15.52	0.08	38.44	0.28	0.821	0.004	2.032	0.003	1777
Inclusion in garnet																					
UV13-583	s01	pn	@5	-4.66	0.77	0.22	0.08	0.17	0.21	-											
		6pn:4cp	@6	-3.11	0.72	-0.13	0.08	-0.68	0.20	@1	19.25	0.19	15.24	0.14	37.62	0.44	0.801	0.004	1.989	0.011	295
		cp	-							@2	19.21	0.06	15.54	0.06	38.47	0.18	0.812	0.002	2.018	0.005	2770
		pn-cp	-							@3	19.20	0.09	15.47	0.09	38.50	0.25	0.806	0.002	2.012	0.010	1260
		cp	@7	-4.42	1.25	0.24	0.08	0.41	0.18	@4	19.30	0.07	15.50	0.07	38.57	0.21	0.809	0.002	2.016	0.006	3314
UV13-583	average	pn	n=1	-4.66	0.77	0.22	0.08	0.17	0.21	-											
		pn-cp	n=1	-3.11	0.72	-0.13	0.08	-0.68	0.20	n=2	19.22	0.03	15.35	0.16	38.06	0.62	0.803	0.004	2.001	0.016	777
		cp	n=1	-4.06	0.91	0.11	0.08	-0.03	0.20	n=2	19.25	0.07	15.52	0.02	38.52	0.07	0.810	0.002	2.017	0.002	3042

APPENDIX VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

Sample	Sulfide	Phase	S analysis	$\delta^{34}S$	± 2σ	$\Delta^{33}S$	± 2σ	$\Delta^{36}S$	± 2σ	Pb analysis	206Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /204Pb	± 1σ	208Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /206Pb	± 1σ	208Pb /206Pb	± 1σ	Pb (ppm)
Bimineralic eclogites with sulfides composed of po-pn with cp veins or rims ± py																					
Interstitial sulfides																					
UV11-57	s04	py	@1	-3.48	3.14	-0.07	0.10	-0.64	0.44	@1	19.05	0.10	15.58	0.10	38.43	0.24	0.824	0.002	2.037	0.007	948
		cp	@2	-0.30	3.39	-0.02	0.13	0.02	0.46	@2	19.03	0.11	15.66	0.11	38.97	0.30	0.824	0.003	2.053	0.012	881
		po	@4	-2.35	0.79	-0.24	0.15	0.42	0.48	-											
		po	@5	-2.31	0.79	0.01	0.12	-0.36	0.50	-											
UV11-57	s05	po	@1	-2.34	0.79	-0.14	0.10	0.52	0.49	-											
		po	@2	-2.36	0.79	-0.21	0.11	0.42	0.44	-											
		po	@3	-2.16	0.79	-0.14	0.15	0.95	0.53	-											
		pn	@4	-0.56	1.49	0.13	0.15	0.57	0.49	-											
UV11-57	s06	po	@1	-2.29	0.79	-0.13	0.09	0.80	0.49	@1	19.64	0.30	15.76	0.27	39.81	0.72	0.814	0.008	2.024	0.016	39
		po	@2	-2.45	0.80	-0.42	0.09	1.20	0.51	-											
		py	@3	-3.16	3.14	-0.04	0.08	0.07	0.46	@3	19.01	0.21	15.95	0.19	39.13	0.47	0.834	0.006	2.080	0.020	447
		py	@4	-3.53	3.14	-0.02	0.08	-0.02	0.44	-											
		cp	@5	-1.32	3.39	-0.14	0.10	0.06	0.40	@5	19.10	0.09	15.59	0.09	38.36	0.21	0.822	0.002	2.038	0.007	914
		cp	@6	0.04	3.39	0.07	0.08	-0.05	0.47	-											
		po	@7	-2.27	0.79	-0.08	0.11	0.74	0.46	-											
		pn	-							@9	18.91	0.16	15.42	0.15	38.38	0.36	0.823	0.006	2.044	0.015	263
		cp	-							@10	19.12	0.13	15.79	0.13	39.02	0.35	0.829	0.004	2.044	0.012	518
UV11-57	s07	po	@1	-1.52	0.79	-0.02	0.11	0.77	0.39	-											
		po	@2	-1.69	0.79	-0.35	0.13	0.71	0.55	-											
		cp	@3	2.60	3.39	-0.05	0.08	-0.46	0.37	@3	19.00	0.13	15.71	0.14	38.49	0.36	0.833	0.004	2.037	0.014	453
		cp	@4	0.13	3.39	-0.10	0.10	-0.18	0.42	@8	19.04	0.11	15.56	0.12	38.28	0.31	0.827	0.003	2.032	0.010	604
		po	@5	-1.98	0.79	-0.14	0.11	0.54	0.48	-											
		po	@6	-1.87	0.79	0.02	0.13	0.48	0.54	-											
		cp ?	-							@9	18.91	0.06	15.34	0.07	38.04	0.21	0.820	0.002	2.040	0.007	1389
UV11-57	average	py	n=2	-3.32	0.46	-0.06	0.03	-0.29	1.01	n=2	19.03	0.03	15.77	0.26	38.78	0.49	0.829	0.008	2.058	0.031	698
		cp	n=5	0.23	2.88	-0.05	0.17	-0.12	0.42	n=5	19.06	0.05	15.66	0.10	38.62	0.35	0.827	0.004	2.041	0.008	674
		po	n=12	-2.13	0.59	-0.15	0.27	0.60	0.76	n=1	19.64	0.30	15.76	0.27	39.81	0.72	0.814	0.008	2.024	0.016	39
		pn	n=1	-0.56	1.49	0.13	0.15	0.57	0.49	n=1	18.91	0.16	15.42	0.15	38.38	0.36	0.823	0.006	2.044	0.015	263
UV11-67	s02	po	@6	-1.70	0.61	0.18	0.08	1.16	0.20	@1	18.93	0.22	15.73	0.18	38.73	0.46	0.838	0.005	2.079	0.012	361
		cp	-							@3	18.73	0.05	15.58	0.06	38.47	0.18	0.834	0.001	2.059	0.005	8168
		cp-po	-							@4	18.75	0.12	15.49	0.11	38.65	0.34	0.833	0.004	2.062	0.010	431
		cp	-							@5	18.75	0.06	15.58	0.06	38.40	0.19	0.835	0.001	2.059	0.006	4992
UV11-67	s03	cp	-							@4	18.78	0.05	15.61	0.06	38.45	0.18	0.836	0.001	2.061	0.006	20839
		po	@5	-1.90	0.61	0.30	0.08	0.43	0.21	-											
UV11-67	s04	py	@1b	-	-	0.11	0.08	-0.02	0.18	@1	18.37	0.28	15.32	0.24	37.22	0.58	0.835	0.008	2.041	0.019	74
		py	@2b	-	-	0.20	0.08	0.10	0.18	-											
UV11-67	average	po	n=2	-1.80	0.29	0.24	0.17	0.80	1.03	n=1	18.93	0.22	15.73	0.18	38.73	0.46	0.838	0.005	2.079	0.012	361
		cp	-							n=3	18.75	0.02	15.59	0.02	38.44	0.04	0.835	0.001	2.059	0.001	11333
		py	n=2	-	-	0.16	0.14	0.04	0.16	n=1	18.37	0.28	15.32	0.24	37.22	0.58	0.835	0.008	2.041	0.019	74
UV11-114	s01aa	py	@1	-2.04	0.13	0.02	0.10	-0.31	0.43	@1	18.47	0.23	16.04	0.25	39.50	0.71	0.866	0.010	2.112	0.028	79
		po	@3	-3.68	0.53	0.35	0.14	0.82	0.66	@8	18.68	0.16	15.61	0.16	38.45	0.41	0.842	0.004	2.081	0.014	207
UV11-114	s02	py	@1	-2.10	0.13	0.12	0.09	-1.15	0.41	@1	19.06	0.31	16.21	0.29	39.80	0.64	0.845	0.012	2.092	0.031	49
		py	@2	-2.29	0.14	0.00	0.09	-0.23	0.50	@2	17.83	0.33	14.88	0.31	36.44	0.83	0.849	0.009	2.042	0.025	57
		po	@3	-4.69	0.53	-0.04	0.11	0.96	0.67	@3	18.51	0.18	15.63	0.17	38.15	0.38	0.846	0.005	2.073	0.010	169
		pn	@4	-4.42	0.53	0.02	0.12	1.27	0.53	@4	18.61	0.06	15.46	0.07	38.13	0.20	0.836	0.002	2.066	0.005	2854
UV11-114	average	py	n=3	-2.14	0.26	0.05	0.13	-0.57	1.02	n=3	18.45	0.62	15.71	0.72	38.58	1.86	0.853	0.011	2.082	0.036	62
		po	n=2	-4.19	1.44	0.16	0.56	0.89	0.20	n=2	18.59	0.12	15.62	0.01	38.30	0.21	0.844	0.003	2.077	0.006	188
		pn	n=1	-4.42	0.53	0.02	0.12	1.27	0.53	n=1	18.61	0.06	15.46	0.07	38.13	0.20	0.836	0.002	2.066	0.005	2854

APPENDIX VI-D: Multiple sulfur and lead isotope compositions of sulfide phases measured in peridotite xenoliths, eclogite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe

Sample	Sulfide	Phase	S analysis	$\delta^{34}S$	± 2σ	$\Delta^{33}S$	± 2σ	$\Delta^{36}S$	± 2σ	Pb analysis	206Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /204Pb	± 1σ	208Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /206Pb	± 1σ	208Pb /206Pb	± 1σ	Pb (ppm)
Bimineralic eclogites with sulfides composed of po-pn with cp veins or rims ± py (continued)																					
Interstitial sulfides																					
UV11-130	s01	po-pn	-							@01	19.68	0.28	16.10	0.29	40.01	0.57	0.829	0.006	2.033	0.019	123
		po-pn	-							@06	19.29	0.19	15.44	0.18	37.88	0.35	0.812	0.004	2.008	0.010	132
		po-pn	-							@10	18.98	0.12	15.59	0.13	38.19	0.28	0.827	0.004	2.029	0.010	1034
		po-pn	-							@11	18.87	0.06	15.43	0.06	38.14	0.17	0.826	0.002	2.033	0.006	3260
		po-pn	-							@12	18.84	0.08	15.43	0.07	37.96	0.22	0.824	0.002	2.028	0.009	2945
		po-pn	-							@13	18.76	0.09	15.42	0.10	38.16	0.28	0.827	0.003	2.045	0.010	998
		po-pn	-							@14	18.65	0.06	15.29	0.07	38.12	0.19	0.828	0.002	2.056	0.008	2536
		po-pn	-							@15	18.75	0.06	15.40	0.07	38.03	0.19	0.824	0.002	2.042	0.008	2182
		po-pn	-							@16	18.73	0.14	15.51	0.15	38.13	0.41	0.829	0.004	2.036	0.015	1278
		cp	-							@17	18.62	0.07	15.32	0.07	37.85	0.23	0.824	0.002	2.038	0.006	2376
		cp	-							@18	18.90	0.07	15.52	0.07	38.42	0.18	0.825	0.003	2.035	0.008	3338
		cp	-							@19	18.76	0.06	15.38	0.06	38.09	0.17	0.826	0.002	2.041	0.005	3392
UV11-130	s04	cp	@5	-2.27	1.30	-0.06	0.08	0.93	0.20	@1	18.90	0.18	15.45	0.20	37.94	0.50	0.827	0.005	2.030	0.019	3378
		cp	-							@2	19.15	0.16	15.85	0.16	38.50	0.37	0.828	0.004	2.033	0.018	4337
		cp	-							@4	18.98	0.09	15.69	0.12	39.19	0.41	0.831	0.005	2.062	0.019	2206
		po-pn	@1b	-4.09	0.56	-0.10	0.08	0.86	0.20	@5	19.65	0.14	15.63	0.14	38.99	0.32	0.808	0.004	1.998	0.010	345
		pn-po	@6	-2.63	0.75	0.00	0.08	0.18	0.19	-											
UV11-130	s05	cp	-							@1	19.03	0.07	15.79	0.12	39.09	0.31	0.832	0.004	2.056	0.012	4876
		cp	-							@2	18.62	0.13	15.28	0.16	38.13	0.36	0.829	0.005	2.071	0.015	3471
		pn	-							@3	18.62	0.23	15.60	0.23	37.86	0.53	0.835	0.007	2.035	0.024	1414
		pn	-							@4	18.63	0.08	15.51	0.12	38.68	0.31	0.838	0.004	2.082	0.012	14630
UV11-130	average	po-pn	n=1	-4.09	0.56	-0.10	0.08	0.86	0.20	n=12	19.02	0.38	15.52	0.22	38.36	0.65	0.823	0.007	2.031	0.017	1483
		pn	n=1	-2.63	0.75	0.00	0.08	0.18	0.19	n=2	18.62	0.01	15.56	0.07	38.27	0.57	0.837	0.002	2.058	0.033	8022
		cp	n=1	-2.27	1.30	-0.06	0.08	0.93	0.20	n=8	18.87	0.19	15.53	0.22	38.40	0.51	0.828	0.003	2.046	0.015	3422
UV08KS29	s01	py	@1	-7.83	1.11	-0.18	0.15	1.46	0.48	@2	17.95	0.26	15.32	0.30	37.76	0.84	0.851	0.010	2.084	0.030	39
UV08KS29	s02	po	@1	-1.95	0.05	0.08	0.09	0.33	0.47	@1	18.06	0.23	15.21	0.20	37.55	0.56	0.845	0.004	2.081	0.011	80
		po-pn	-							@2	18.43	0.12	15.42	0.12	37.89	0.30	0.841	0.003	2.064	0.008	260
		po	@2	-1.32	0.03	-0.12	0.11	0.84	0.41	@3	18.24	0.14	15.49	0.15	38.04	0.34	0.844	0.005	2.074	0.011	63
		po	@3	-1.31	0.03	-0.03	0.10	0.91	0.38	@4	17.90	0.16	15.18	0.15	36.86	0.37	0.851	0.005	2.080	0.017	71
		pn	@4	-0.12	0.53	-0.33	0.14	0.65	0.41	@5	18.49	0.09	15.53	0.11	38.21	0.29	0.840	0.003	2.068	0.010	473
		po	@5	0.12	0.04	0.11	0.12	0.86	0.47	-											
		cp	-							@6	18.72	0.06	15.54	0.08	38.20	0.23	0.838	0.002	2.066	0.008	2586
UV08KS29	s03	po-pn	@3	-1.26	0.04	-0.14	0.12	0.70	0.47	@1	18.37	0.13	15.33	0.12	38.04	0.28	0.847	0.003	2.074	0.009	152
		po-pn	@2	-2.00	0.04	-0.33	0.13	0.97	0.49	@2	18.45	0.11	15.36	0.10	37.85	0.28	0.840	0.002	2.069	0.007	245
		po-pn	@1	-1.76	0.03	-0.13	0.11	0.85	0.43	@3	18.57	0.09	15.54	0.08	38.08	0.22	0.840	0.003	2.064	0.010	269
UV08KS29	s04	pn	@1	-3.04	0.54	-0.11	0.13	0.95	0.46	@1	18.48	0.08	15.47	0.09	38.17	0.27	0.843	0.003	2.080	0.008	710
		po	@2	-1.27	0.03	-0.15	0.13	1.21	0.46	@2	17.96	0.24	15.19	0.22	36.52	0.58	0.851	0.007	2.100	0.016	64
		po	@3	-0.89	0.07	0.04	0.12	1.43	0.47	@3	18.07	0.20	15.38	0.14	36.96	0.44	0.851	0.004	2.078	0.011	75
		cp	-							@4	18.68	0.08	15.61	0.08	38.43	0.24	0.837	0.003	2.066	0.010	3348
		py	-							@6	18.66	0.06	15.54	0.08	38.45	0.25	0.837	0.002	2.067	0.008	16850
UV08KS29	s05	po-pn	-							@1	18.00	0.16	15.04	0.22	36.31	0.57	0.848	0.007	2.020	0.017	107
		cp	-							@2	18.55	0.08	15.53	0.08	38.40	0.22	0.841	0.002	2.071	0.007	1334
		po-pn	-							@3	18.42	0.08	15.23	0.13	37.31	0.21	0.830	0.005	2.045	0.010	161
UV08KS29	s06	po-pn-cp	-							@1	18.40	0.15	15.25	0.16	37.53	0.39	0.839	0.003	2.067	0.010	473
		po-pn-cp	-							@2	18.30	0.15	15.33	0.14	37.98	0.41	0.838	0.004	2.068	0.015	376
UV08KS29	average	py	n=1	-7.83	1.11	-0.18	0.15	1.46	0.48	n=2	18.31	0.51	15.43	0.15	38.10	0.49	0.844	0.010	2.076	0.012	8444
		po	n=6	-1.10	1.38	-0.01	0.22	0.93	0.75	n=3	18.07	0.17	15.29	0.17	37.48	0.59	0.846	0.004	2.078	0.004	71
		pn	n=2	-1.58	4.12	-0.22	0.32	0.80	0.43	n=1	18.49	0.09	15.53	0.11	38.21	0.29	0.840	0.003	2.068	0.010	473
		cp	-							n=3	18.65	0.09	15.56	0.04	38.34	0.13	0.838	0.002	2.068	0.003	2423
		po-pn	n=11	-1.34	1.75	-0.10	0.29	0.88	0.57	n=13	18.37	0.20	15.32	0.17	37.52	0.66	0.844	0.006	2.069	0.019	210

APPENDIX VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

Sample	Sulfide	Phase	S analysis	$\delta^{34}S$	± 2σ	$\Delta^{33}S$	± 2σ	$\Delta^{36}S$	± 2σ	Pb analysis	206Pb/204Pb	± 1σ	207Pb/204Pb	± 1σ	208Pb/204Pb	± 1σ	207Pb/206Pb	± 1σ	208Pb/206Pb	± 1σ	Pb (ppm)
Bimineralic eclogites with sulfides composed of po-pn with djr rims																					
Interstitial sulfides																					
UV09-457	s01	po-pn	@1	-3.38	0.53	0.04	0.13	0.60	0.52	@1	19.14	0.17	15.62	0.15	38.59	0.38	0.827	0.005	2.049	0.011	100
		po-pn	@3	-2.95	0.53	-0.04	0.13	-0.18	0.49	@3	18.88	0.27	15.31	0.28	37.76	0.66	0.827	0.008	2.042	0.016	56
		djr	@4	-0.30	0.59	0.20	0.18	-0.45	0.86	@4	18.14	0.14	14.78	0.10	36.59	0.28	0.820	0.002	2.025	0.005	482
		djr	@5	-1.43	0.59	0.13	0.12	-1.47	0.45	@5	18.58	0.11	15.03	0.10	37.33	0.27	0.817	0.002	2.029	0.007	1374
UV09-457	average	po-pn	n=2	-3.17	0.53	0.00	0.13	0.21	0.51	n=2	19.01	0.19	15.46	0.22	38.17	0.58	0.827	0.000	2.045	0.005	78
		djr	n=2	-0.86	0.59	0.16	0.15	-0.96	0.65	n=2	18.36	0.31	14.91	0.17	36.96	0.52	0.818	0.002	2.027	0.003	928
UV12-62	s01	po-pn	-							@1	18.84	0.11	15.52	0.10	38.25	0.26	0.830	0.003	2.047	0.007	664
		po-pn	-							@3											651
		pn	-							@4	18.95	0.11	15.53	0.12	38.92	0.34	0.821	0.003	2.036	0.010	429
		po-pn	-							@5	18.81	0.14	15.35	0.12	38.12	0.30	0.823	0.003	2.027	0.009	527
UV12-62	s02	pn	@1	-5.51	0.21	0.02	0.11	0.85	0.41	@1	18.75	0.14	15.42	0.13	38.14	0.35	0.829	0.004	2.054	0.009	246
		pn-vein	@2	-3.45	0.22	-0.14	0.12	0.03	0.42	@2	18.75	0.13	15.43	0.13	38.03	0.36	0.824	0.003	2.044	0.009	282
		djr-pn	@3	-3.84	0.59	-0.18	0.11	-0.56	0.49	@3	18.43	0.23	15.33	0.18	37.37	0.45	0.840	0.004	2.052	0.011	210
		pn	@4	-3.63	0.24	0.28	0.10	0.82	0.47	@4	18.79	0.19	15.48	0.15	38.46	0.42	0.831	0.003	2.062	0.009	200
		pn	@5	-4.33	0.21	-0.13	0.13	0.45	0.52	@5	18.90	0.16	15.46	0.14	38.14	0.36	0.828	0.004	2.032	0.009	232
UV12-62	average	po-pn	-							n=2	18.83	0.02	15.44	0.11	38.18	0.09	0.827	0.005	2.037	0.014	596
		pn	n=3	-4.49	1.90	0.06	0.42	0.70	0.44	n=4	18.85	0.09	15.47	0.05	38.42	0.37	0.827	0.004	2.046	0.014	276
		djr-pn	n=1	-3.84	0.59	-0.18	0.11	-0.56	0.49	n=1	18.43	0.23	15.33	0.18	37.37	0.45	0.840	0.004	2.052	0.011	210
Bimineralic eclogite with sulfides composed of pn only (n=1)																					
Interstitial sulfide																					
UV11-21	s01b	pn	@1	-3.67	0.53	0.15	0.12	0.65	0.60	-											
		pn	-							@4	18.89	0.10	15.60	0.11	38.58	0.25	0.822	0.003	2.031	0.007	517
		pn	-							@5	18.74	0.13	15.37	0.12	37.84	0.29	0.824	0.003	2.028	0.008	246
		pn	@2	-2.49	0.20	-0.08	0.13	0.30	0.36	@6	19.04	0.11	15.60	0.09	38.55	0.28	0.828	0.003	2.052	0.011	414
		pn	@3	-3.18	0.54	-0.12	0.14	1.23	0.46	-											
		pn	@3b	-4.58	0.53	0.12	0.13	0.13	0.60	-											
UV11-21	average	pn	n=4	-3.48	1.76	0.02	0.27	0.58	0.98	n=3	18.89	0.15	15.52	0.13	38.32	0.42	0.825	0.003	2.037	0.013	392
Bimineralic eclogite pervasively reacted with kimberlite melt (n=1)																					
Interstitial sulfide																					
UV11-192	s01b	cp	@10	1.02	0.06	0.36	0.08	-1.13	0.41	@10	19.19	0.04	15.65	0.05	39.07	0.16	0.820	0.001	2.049	0.005	29789
		pn-cp	@11	1.72	0.07	0.36	0.10	-1.02	0.48	@11	18.88	0.04	15.59	0.05	38.86	0.17	0.830	0.001	2.066	0.005	25434
		cp-pn	@12	1.85	0.08	0.14	0.09	-0.99	0.46	@12	18.83	0.05	15.62	0.05	38.88	0.17	0.833	0.001	2.074	0.005	21520
		pn-rim	@13	1.81	0.20	-0.04	0.13	0.28	0.54	@13	18.94	0.06	15.49	0.07	38.71	0.20	0.821	0.002	2.060	0.006	2436
		cp	-							@14	19.11	0.04	15.65	0.05	39.12	0.17	0.823	0.001	2.053	0.005	29611
		cp	-							@15	19.29	0.04	15.65	0.05	39.17	0.16	0.815	0.001	2.038	0.005	37217
		pn	@9	1.27	0.21	-0.17	0.12	-0.84	0.41	@9	18.81	0.05	15.58	0.06	38.68	0.18	0.833	0.001	2.068	0.005	21713
UV11-192	average	cp	n=1	1.02	0.06	0.36	0.08	-1.13	0.41	n=3	19.20	0.09	15.65	0.00	39.12	0.05	0.819	0.004	2.047	0.007	32206
		pn	n=1	1.27	0.21	-0.17	0.12	-0.84	0.41	n=2	18.88	0.09	15.53	0.07	38.70	0.02	0.827	0.008	2.064	0.006	12074
		pn-rim	n=1	1.81	0.20	-0.04	0.13	0.28	0.54	n=1	18.94	0.06	15.49	0.07	38.71	0.20	0.821	0.002	2.060	0.006	2436

APPENDIX VI-D: Multiple lead, sulfur isotope compositions of sulfide phases measured in eclogite xenoliths, peridotite xenoliths and their host kimberlites from the Udachnaya-East pipe.

Sample	Sulfide	Phase	S analysis	$\delta^{34}S$	± 2σ	$\Delta^{33}S$	± 2σ	$\Delta^{36}S$	± 2σ	Pb analysis	206Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /204Pb	± 1σ	208Pb /204Pb	± 1σ	207Pb /206Pb	± 1σ	208Pb /206Pb	± 1σ	Pb (ppm)
Salty kimberlite (n=1)																					
Inclusion in xenocrystic olivine																					
UV04-24	s01	mss	@1	1.88	0.63	-0.11	0.12	-		@6	17.70	0.27	15.56	0.20	38.18	0.45	0.882	0.007	2.185	0.014	89
		mss	@2	1.17	0.61	-0.11	0.14	-		-											
UV04-24	average	mss	n=3	1.52	1.01	-0.11	0.00	-		n=1	17.70	0.27	15.56	0.20	38.18	0.45	0.882	0.007	2.185	0.014	89
Interstitial sulfides																					
UV04-24	s02	djr	@1	-2.17	0.68	0.04	0.10	-		-											
UV04-24	s04	djr	@2	-4.45	0.68	-0.14	0.12	-		@1	19.49	0.27	15.54	0.35	38.06	0.94	0.802	0.009	2.011	0.029	155
		djr	-							@2	19.84	0.23	15.76	0.18	39.35	0.55	0.787	0.011	1.961	0.034	165
UV04-24	s05	djr	@1	-2.17	0.66	0.10	0.18	-		-											
		djr	@2	-1.95	0.66	-0.24	0.18	-		@1	19.35	0.28	15.67	0.21	38.54	0.65	0.819	0.007	2.022	0.028	142
		djr	@3	-1.09	0.66	0.08	0.09	-		-											
UV04-24	s06	djr	@1	-1.38	0.66	-0.11	0.09	-		@1	19.14	0.19	15.43	0.13	38.77	0.42	0.816	0.006	2.047	0.019	299
		djr	@2	-1.48	0.66	0.08	0.11	-		-											
UV04-24	s11	djr	@1	-2.23	0.66	-0.03	0.09	-		-											
UV04-24	average	djr	n=8	-1.72	0.93	-0.02	0.27	-		n=4	19.46	0.29	15.60	0.15	38.68	0.53	0.806	0.015	2.010	0.036	191
Non-salty kimberlites (n=1)																					
Interstitial sulfides																					
UV04-6	s06	djr	@3	-0.51	0.92	-0.13	0.18	-		@1	19.14	0.26	15.50	0.20	38.43	0.53	0.816	0.005	2.047	0.020	102
UV04-6	s07	djr	@1	1.47	0.92	0.03	0.14	-		@1	20.09	0.55	16.07	0.46	39.51	1.14	0.814	0.009	1.997	0.018	31
		djr	@2	-1.62	0.92	0.03	0.24	-		-											
uv04-6	average	djr	n=4	-0.22	3.13	-0.02	0.19	-		n=2	19.61	0.67	15.78	0.40	38.97	0.77	0.815	0.001	2.022	0.035	66
Kimberlitic breccia (n=1)																					
Large interstitial grain																					
UV12-89	s02	cp-pn	-							@1	18.81	0.05	15.48	0.05	38.25	0.15	0.830	0.002	2.047	0.005	13496
		cp-pn	-							@2	18.91	0.09	15.52	0.08	37.96	0.20	0.823	0.003	2.021	0.009	4343
		cp	-							@3	18.87	0.08	15.63	0.09	38.85	0.25	0.832	0.002	2.069	0.009	7885
		cp	-							@4	18.85	0.07	15.50	0.08	38.22	0.26	0.827	0.002	2.045	0.010	9453
		cp	-							@5	19.04	0.06	15.61	0.07	38.71	0.16	0.828	0.002	2.051	0.007	6589
		cp-pn	@1	34.83	0.58	-0.01	0.12	-		-											
		cp	@2	37.09	0.64	0.09	0.10	-		-											
		cp	@3	37.52	0.64	0.08	0.09	-		-											
UV12-89	average	cp-pn		36.48	2.89	0.05	0.12	-		n=5	18.90	0.09	15.55	0.07	38.40	0.37	0.828	0.003	2.046	0.017	8353
Interstitial sulfides																					
UV12-89	s06	py	@1	8.11	0.62	0.12	0.10	-		@1	18.91	0.04	15.56	0.05	38.40	0.14	0.828	0.001	2.043	0.005	20132
		py-po	@2	7.12	0.64	0.14	0.14	-		-											
UV12-89	s07	py-po	-							@1	18.92	0.04	15.60	0.05	38.55	0.14	0.830	0.001	2.055	0.005	22480
		py	@3	9.31	0.62	0.05	0.16	-		@2	18.94	0.05	15.57	0.07	38.41	0.20	0.828	0.002	2.040	0.006	15062
UV12-89	s08	py	@1	8.05	0.64	-0.05	0.08	-		@1	18.95	0.04	15.57	0.06	38.45	0.18	0.827	0.001	2.045	0.006	17304
		po	@2	5.46	0.64	0.09	0.13	-		@2	18.94	0.05	15.55	0.05	38.30	0.14	0.826	0.001	2.039	0.005	24076
UV12-89	s09	py	@2	10.03	0.63	0.07	0.15	-		@1	19.02	0.05	15.58	0.06	38.26	0.15	0.826	0.002	2.031	0.005	9655
UV12-89	s12	po	@2	6.27	0.65	-0.12	0.15	-		@1	19.05	0.05	15.67	0.06	38.55	0.18	0.829	0.002	2.041	0.007	11019
		py-po	-							@2	19.02	0.05	15.65	0.06	38.59	0.18	0.828	0.001	2.048	0.007	25711
UV12-89	average	po-py	n=8	7.76	3.23	0.04	0.19	-		n=8	18.97	0.05	15.60	0.04	38.44	0.12	0.828	0.001	2.043	0.007	18180

Conclusions et perspectives

1. COHERENCE ENTRE LES COMPOSITIONS MULTI-ISOTOPIQUES DU SOUFRE MESUREES SUR ROCHE TOTALE (IRMS) ET CELLES MESUREES IN SITU (SIMS)

En référence aux chapitres II, III, V

1.1. Rappel de la problématique

Les anomalies indépendantes de la masse des isotopes du soufre sont associées au réservoir de surface Archéen (≥ 2,45 Ga ; Farquhar et al., 2000). Récemment, elles ont été utilisées pour démontrer la contribution de sédiments Archéens dans la source de certaines laves des îles océaniques modernes (Cabral et al., 2013, Delavault et al., 2016). Les anomalies en soufre détectées dans ces laves sont cependant principalement des mesures in situ dans les minéraux de sulfures (jusqu'à -0,8‰ en $\Delta^{33}S$, obtenues avec une précision externe de 0,34‰, 2σ), tandis que des mesures par extraction chimique sur roche totale (pourtant plus précises, écart type 0,02‰ en $\Delta^{33}S$ et de 0,2‰ en $\Delta^{36}S$, 2σ) dans les basaltes des dorsales océaniques (Labidi et al., 2013, 2014) et d'autres îles océaniques (Labidi et al., 2016) ne présentent pas ces anomalies. Bien que ces études aient pour objets des échantillons géologiques différents, leurs résultats différents posent la question de la robustesse des mesures in situ et par conséquent de la bonne cohérence entre les deux méthodes. Certes les études in situ reportent des mesures de standard avec $\Delta^{33}S$ = 0‰, mais d'autres paramètres peuvent être suspectés (tels que l'addition de deux fractionnement avec des exposants dépendants de la masse différents, ou du self shielding lorsque les mesures sont effectuées avec un vide > 1.10^{-8}). Dans ce travail, nous avons adopté une démarche multi-échelle qui établit que les deux techniques donnent des résultats cohérents lorsqu'on étudie un seul et même objet.

1.2. Conclusions

Dans notre développement technique, nous avons testé l'impact du niveau de vide dans le spectromètre de masse sur les mesures des rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{36}S/^{32}S$, de la durée de presputtering sur l'écart type des mesures et du courant primaire sur la stabilité des mesures en ^{36}S. Nous avons ainsi optimisé le protocole de mesure des quatre isotopes du soufre par sonde ionique dans les sulfures. En appliquant ce protocole, nous montrons dans le chapitre V que chaque composition isotopique des sulfures mesurée à l'échelle des échantillons macroscopiques (méthode 'bulk' par extraction chimique, fluorination et mesures par spectrométrie de masse à source gazeuse) peut être expliquée par le mélange des compositions isotopiques mesurées in situ dans les minéraux de sulfure des mêmes échantillons (méthode in

situ par sonde ionique). Nous confirmons que les deux techniques de mesures isotopiques du soufre donnent des résultats cohérents, lorsque la correspondance entre les deux méthodes est optimisée. Premièrement, l'obtention de $\delta^{34}S$ cohérents entre les deux méthodes est liée à la justesse de la correction de l'effet matrice des mesures de sonde ionique, i.e. le fractionnement instrumental (dépendant de la masse) des compositions isotopiques selon la nature de l'échantillon. La clé pour une bonne correction de l'effet matrice est la correspondance précise entre la minéralogie des échantillons et celle des sulfures de référence utilisés pour calculer cette correction. Pour chaque minéralogie de sulfure étudiée (pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, djerfisherite, pyrite), nous avons donc au moins un sulfure de référence de la même minéralogie, caractérisé en composition chimique (par sonde électronique) et isotopique (par extraction chimique et analyse par spectrométrie de masse à source gazeuse). Cette correspondance indispensable entre la minéralogie des échantillons et celle des sulfures de référence implique d'observer toutes les phases présentes dans les échantillons et d'avoir un sulfure de référence pour toutes les phases analysées, même les plus exotiques (e.g. djerfisherite). Deuxièmement, lors des mesures à la sonde ionique, la droite de fractionnement instrumental dépendant de la masse est calibrée par une régression linéaire sur des sulfures de référence. Une détermination robuste de cette droite est nécessaire pour une quantification correcte des anomalies indépendantes de la masse (i.e. les écarts par rapport à cette droite) et nécessite que les sulfures de référence utilisés couvrent une large gamme de rapports $^{34}S/^{32}S$ (de -20‰ à +32,5 ‰ en $\delta^{34}S_{vs\ V\text{-}CDT}$ dans cette thèse). L'utilisation de la notation δ' permet une calibration optimale car dans les espaces $\delta'^{34}S_{brut}$ - $\delta'^{3x}S_{brut}$ le fractionnement dépendant de la masse définit réellement une droite et non une courbe. La notation δ' permet aussi de corriger de l'effet matrice par une simple translation. Troisièmement, la cohérence analytique entre les deux méthodes est optimale si les compositions multi-isotopiques sont obtenues en suivant le même protocole d'extraction chimique et le même protocole de spectrométrie de masse à source gazeuse, à la fois pour les sulfures de référence utilisés à la sonde ionique et sur les échantillons. Enfin, la cohérence analytique au niveau des échantillons est optimale si les sulfures analysés à la sonde ionique proviennent exactement du même échantillon que celui analysé en roche totale.

1.3. Perspectives

Au cours de ce travail, nous avons vérifié la cohérence entre les deux méthodes pour les mesures des trois isotopes du soufre (^{32}S, ^{34}S et ^{33}S). L'obtention de données 'bulk' des sulfures est prévue sur les échantillons de xénolithes dont nous avons déjà mesuré par sonde

ionique les quatre isotopes du soufre dans les sulfures, ce qui permettra d'étendre la vérification de la cohérence entre les deux méthodes aux mesures de ^{36}S. Des mesures plus précises et plus robustes du ^{36}S sont aussi attendues avec l'arrivée d'un nouveau type de détecteur (cage de Faraday associée à une chaîne d'amplification comprenant une résistance $10^{12}\ \Omega$) en remplacement du multiplicateur d'électrons pour la détection du ^{36}S en multi-collection à la sonde ionique.

2. ORIGINE DES ÉLÉMENTS ALCALINS (Na, K) ET VOLATILS (S, C, Cl) DANS LES KIMBERLITES

En référence aux chapitres III, IV et V

2.1. Rappel de la problématique

La composition primaire des magmas kimberlitiques est difficile à déterminer, car ces roches sont des mélanges et sont souvent fortement altérées comme l'indique la serpentinisation fréquente de l'olivine. A Udachnaya-Est en Sibérie, une kimberlite est anhydre (H_2O <0,5 pds%), dépourvue de serpentine et contient des quantités anormalement élevées de chlore (jusque 6,1 pds%), d'éléments alcalins (Na_2O+K_2O jusque 10 pds%) et de soufre (S jusque 0,50 pds%; D'Eyrames et al., 2017; Kamenetsky et al., 2012). Cette kimberlite, et plus généralement l'ensemble des kimberlites dites 'salées' du craton sibérien ont longtemps été qualifiées d'atypiques et mises à l'écart des modèles de petrogenèse des kimberlites à cause de leurs teneurs élevées en chlore et éléments alcalins comparées aux kimberlites classiques du Sud de l'Afrique. Une contamination par la couverture sédimentaire cambrienne a même été proposée pour expliquer l'origine de ces kimberlites 'salée' (Kopylova et al., 2013), bien qu'il n'y ait pas d'horizon d'évaporite dans les roches encaissantes des kimberlites d'Udachnaya-Est (Kamenetsky et al., 2014). Au cours de ce travail, nous avons vérifié que les échantillons préservent bien les signatures géochimiques de leur source profonde et non des signatures de contamination en surface, pendant ou après l'éruption. Les kimberlites sont en effet des roches hybrides, générées à partir de faibles degrés de fusion partielle impliquant un manteau métasomatisé, et des variations entre différentes régions ou même à l'échelle locale sont attendues (Stamm and Schmidt 2017). Au-delà de la question de la contamination par la couverture sédimentaire cambrienne, ce travail de thèse s'est intéressé à la question de la présence de sulfates et de chlorures dans le magma kimberlitique au niveau de la zone de stabilité des diamants dans le manteau lithosphérique.

2.2. Conclusions

Sur l'origine des sulfates et carbonates alcalin, associés aux kimberlites salées

L'étude de la spéciation (sulfure ou sulfate) et de l'isotopie du soufre dans les kimberlites d'Udachnaya-Est (chapitre III) ainsi que l'étude des nodules de chlorure-carbonates inclus dans la kimberlite salée (chapitre IV) montrent que cette association de chlorures, carbonates alcalins et sulfates ne peut pas être expliquée par une contamination provenant de la couverture sédimentaire cambrienne. Nos résultats en isotopes du soufre et isotopes radiogéniques (Rb-Sr, Sm-Nd) indiquent que l'association de chlorures, carbonates alcalins et sulfates liée au magma kimberlitique est de composition comparable à celles de certaines laves des îles océaniques (chapitre IV). D'autre part, les rapports $^{33}S/^{32}S$ et $^{36}S/^{32}S$ des sulfates kimberlitiques sont identiques aux rapports mesurés dans les basaltes des rides médio-océanique (MORB, Labidi et al., 2013, 2014, chapitre V), au rapport chondritique mesuré dans la Troilite de Canyon Diablo (CDT, chapitre V) ainsi qu'aux rapports mesurés dans les basaltes des îles océaniques de l'archipel des Samoa dans le Sud-Ouest de l'océan Pacifique (Labidi et al. 2015, Fig. C).

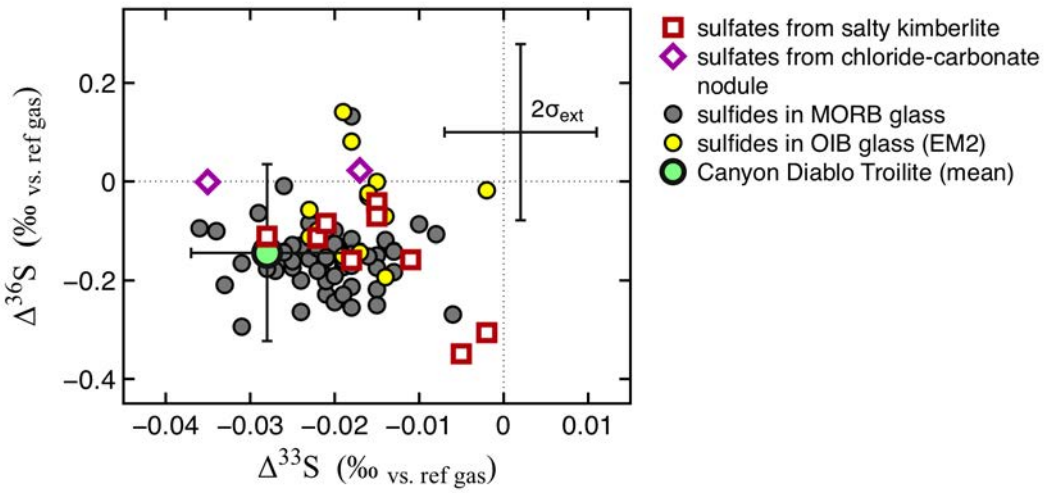
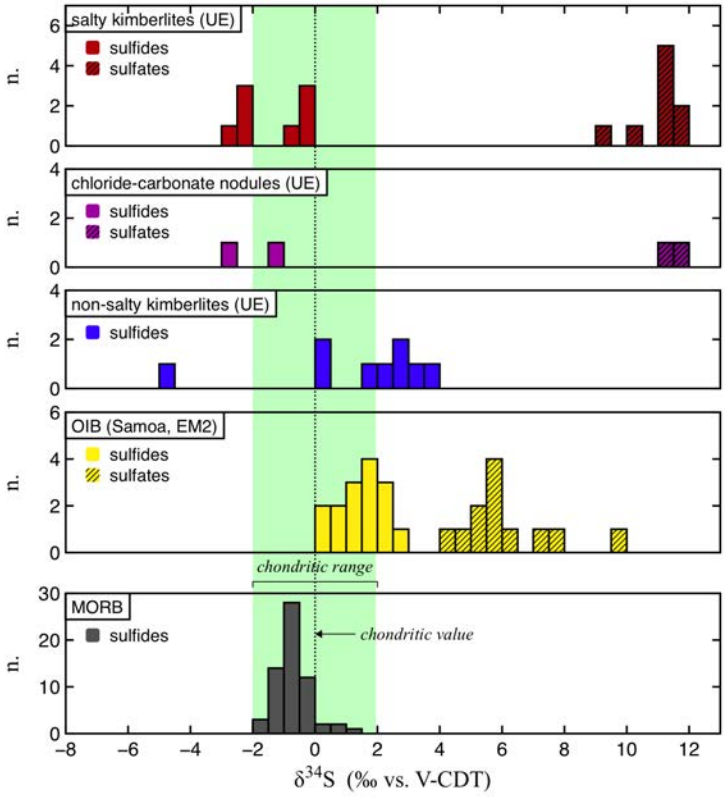


Figure C : *Compositions multi-isotopiques du soufre ($\Delta^{36}S$ vs. $\Delta^{33}S$) dans les sulfates de la kimberlite salée d'Udachnaya-Est et de ses nodules de chlorure-carbonate, comparées au soufre réduit des laves des MORB (Labidi et al., 2013, 2014), des îles océaniques de Samoa (Labidi et al., 2015) et la Troilite de Canyon Diablo (mesures effectuées par Labidi en 2013).*

Comme nous l'avons proposé dans le chapitre III, la composition isotopique des sulfates du manteau pourrait être le résultat d'un fractionnement isotopique entre sulfates (enrichis en ^{34}S) et sulfures (appauvris en ^{34}S) lors d'un changement dans les conditions

d'oxydo-réduction conduisant à la réduction des sulfates. Dans les kimberlites d'Udachnaya-Est, on observe une population de sulfures avec des $\delta^{34}S$ négatifs (dans les kimberlites salées et nodules de chlorure-carbonate), une population de sulfures avec des $\delta^{34}S$ globalement positifs (dans les kimberlites non-salées) et une population de sulfates avec des $\delta^{34}S$ autour de +11‰ (dans les kimberlites salées et nodules de chlorure-carbonate, Fig. D). On retrouve une distribution similaire pour les compositions isotopiques du soufre dans les carbonatites (Fig. D, compilation de la littérature par Deines, 1995), avec une distribution bimodale pour les sulfures correspondant aux compositions observées dans les kimberlites salées ($\delta^{34}S$ négatifs) et les kimberlites non-salées ($\delta^{34}S$ positifs autour de +3‰), et des sulfates ayant des $\delta^{34}S$ positifs pouvant aller jusqu'à +12‰ (Fig. D).



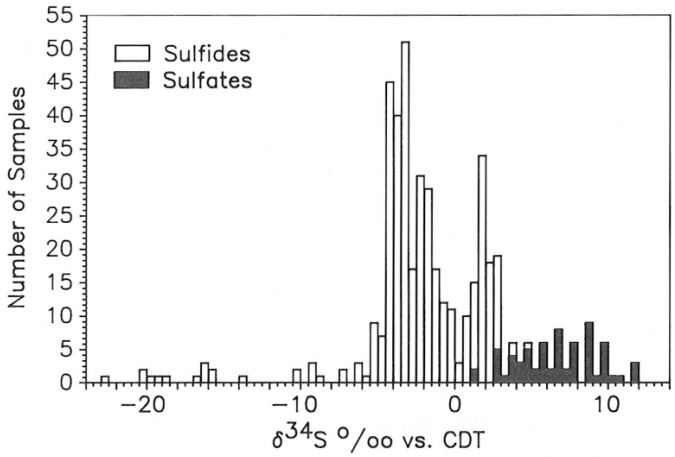


Figure D : *Compositions isotopiques et spéciation du soufre ($\delta^{34}S$) dans les kimberlites (salée et non-salée) d'Udachnaya-Est (UE) et les nodules de chlorure-carbonate, comparées aux laves des MORB (Labidi et al., 2013, 2014), de l'île océanique de Samoa (Labidi et al., 2015) et aux carbonatites (Deines, 1995).*

Les magmas kimberlitiques et carbonatitiques ont en commun de concentrer du carbone mantellique dans des produits de différentiation du manteau (Mitchell, 1986) et bien que des études expérimentales suggèrent des sources et conditions de pression et température différentes pour la genèse des deux magmas, le fractionnement isotopique du soufre est remarquablement similaire (Fig. D).

Par ailleurs, comme la kimberlite salée d'Udachnaya-Est et contrairement aux MORB, les laves de certaines îles océaniques (e.g. Samoa, Fig. D) contiennent à la fois du soufre réduit (S^{2-}, 'sulfures') et du soufre oxydé (S^{6+}, 'sulfates'). D'après Labidi et al. (2015) les compositions isotopiques des sulfures des laves des Samoa ($\delta^{34}S$ de +0,11 à +2,79 ‰) enregistrent une contribution de soufre sédimentaire tandis que la présence de soufre oxydé dans les laves des Samoa serait due à l'interaction entre l'eau et le soufre réduit du magma silicaté, par la réaction : $S^{2-} + 4H_2O = SO_2^{-4} + 4H_2$. Une telle réaction a des implications fortes sur la composition isotopique de l'hydrogène. Dans le cas des kimberlites d'Udachnaya-Est, de l'eau et des éléments volatils pourraient avoir été apportés par les nombreuses zones de subduction qui entouraient le continent sibérien durant les temps Néoprotérozoiques-Cambriens (Kolesnichenko et al., 2017; Fig. E).

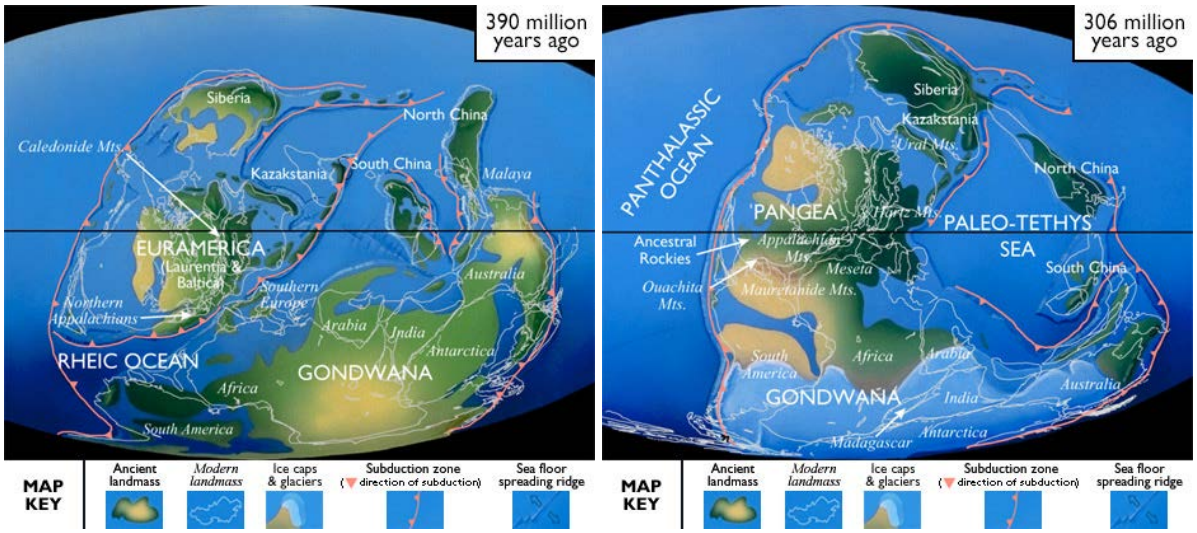


Figure E: *Reconstruction paléogéographique des continents et zones de subduction avant et après l'éruption de la kimberlite d'Udachnaya-Est en Sibérie (tirées de paleoportal.org).*

Quel que soit le processus à l'origine de la formation des sulfates kimberlitiques, le fait que l'on retrouve des inclusions de fluide riches en éléments alcalins et chlore dans les diamants (e.g. Izraeli et al., 2001 ; Weiss et al., 2015) et dans des xénolithes de péridotites déformées de la base de la lithosphère (~240 km de profondeur, Golovin et al., 2018) suggère une origine profonde pour ces associations de chlorure, carbonates alcalins et sulfates, possiblement liées à la formation des diamants (Zedgenizov et al., 2018). L'origine ultime de ces éléments alcalins et volatils dans le manteau, primordial ou impliquant un recyclage de volatils, reste à déterminer.

Sur l'état redox du soufre et la fugacité de l'oxygène dans les kimberlites

La spéciation du soufre (sulfure ou sulfate) peut apporter des contraintes sur la fugacité de l'oxygène des kimberlites au moment de leur éruption. Contrairement aux cations polyvalents, le soufre oxydé (S^{+6}) et le soufre réduit (S^{-2}) ne rentrent pas dans la structure d'un même minéral, mais peuvent coexister dans les liquides silicatés et les liquides riches en éléments volatils (carbonatite et kimberlite). Pour les liquides silicatés, des données expérimentales (Jugo et al., 2005, Jugo et al., 2010) et des modèles thermodynamiques (Jugo, 2009) montrent que le soufre réduit et le soufre oxydé peuvent être dissous dans le liquide et coexister autour de fO_2 proche du tampon FMQ (où le log fO_2 est exprimé par rapport au tampon quartz-magnetite-fayalite, FMQ). Lorsque la fO_2 atteint FMQ+2, le soufre oxydé S^{+6} domine et au-dessus d'une fO_2 de FMQ+2.3, le soufre réduit S^{-2} n'est plus stable dans le liquide. Les kimberlites sont pauvres en silice et riches en carbonate donc ce modèle peut ne pas s'appliquer directement. Cependant, la coexistence de sulfures et sulfates magmatiques dans les kimberlites d'Udachnaya-Est et la prédominance des sulfates indique que le magma était suffisamment oxydé pour contenir des sulfates au moment de la cristallisation, mais pas oxydé au point de déstabiliser tous les sulfures.

Les perovskites dans les kimberlites de par le monde enregistrent une large gamme de fugacités de l'oxygène (fO_2) allant de –5.7 à +5.3 par rapport au tampon FMQ (Canil and Bellis, 2007). Des variations importantes de fO_2 peuvent être observées au sein d'un même filon de kimberlite, et correspondent à des épisodes de mise en place ou des apports de magmas différents (Canil and Bellis, 2007). La fO_2 des magmas kimberlitiques peut aussi évoluer pendant la cristallisation vers des conditions plus oxidées ou plus réduites et des fluctuations entre augmentations et diminutions de la fO_2 ont aussi été proposées pour expliquer des excroissances complexes entre spinelles et ilménite dans les kimberlites (Haggerty and Tompkins, 1983). Les larges gammes de fO_2 observées dans les kimberlites

peuvent donc être expliquées à la fois par l'existence d'une source mantellique oxydée et par des interactions complexes avec les composants assimilés durant la remontée des kimberlites (Canil and Bellis, 2007).

2.3. Perspectives

(1) En l'absence d'études spécifiques sur les relations entre les teneurs en soufre, spéciation du soufre et fO_2 spécifiquement dans les magmas alcalins, il est difficile d'interpréter la spéciation du soufre en terme de fO_2. D'après le modèle de Jugo (2009) sur les liquides silicatés, nos résultats sur la spéciation du soufre dans la kimberlite d'Udachnaya-Est indiqueraient une fO_2 autour de FMQ +2, car les sulfates dominent largement le budget du soufre sans que les sulfures soient entièrement absents. Une comparaison avec d'autres indicateurs de l'état redox dans les kimberlites ainsi qu'une détermination de l'état redox des xénolithes mantelliques (péridotites, éclogites) permettrait d'évaluer l'influence potentielle des composants assimilés durant la remontée des kimberlites sur la fugacité de l'oxygène.

(2) L'origine magmatique et profonde de l'association chlorure, carbonate-alcalins et sulfates ayant été vérifiée, une étude combinée des isotopes stables permettrait de tester si cette association est liée à une source purement mantellique, ou si des sédiments recyclés sont impliqués dans la source profonde des magmas kimberlitiques. Bien que les données existantes sur les kimberlites d'Udachnaya-Est indiquent des compositions isotopiques en oxygène hors de la gamme des carbonates du manteau (Fig. F), ces mesures ne font pas la distinction entre les divers types de kimberlites présents à Udachnaya-Est. Les nodules de chlorure-carbonates alcalins représentent des échantillons de choix pour analyser directement les compositions isotopiques des carbonate-alcalins associés aux chlorures et sulfates du magma kimberlitique. Des résultats préliminaires à la sonde ionique dans les carbonates alcalins d'un nodule indiquent des compositions isotopiques en carbone ($\delta^{13}C$) dans la gamme mantellique (Fig. F). En l'absence d'un standard de carbonate alcalin, la correction de l'effet matrice a été effectuée sur la base d'une calcite de carbonatite et des mesures bulk peuvent être envisagées pour une vérification.

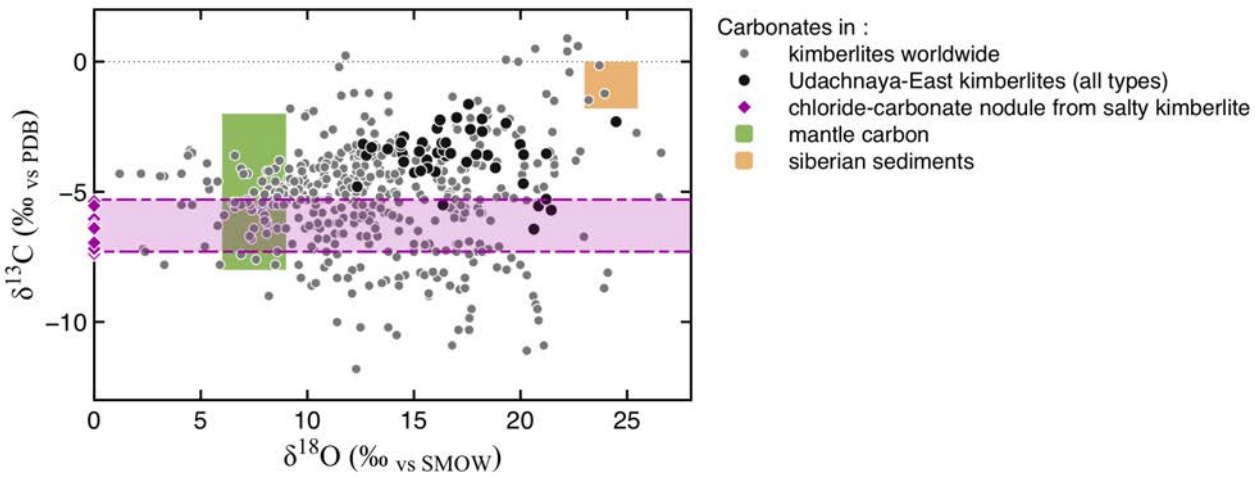


Figure F : *Résultats préliminaires des compositions isotopiques en carbone mesurées dans le carbonate alcalin d'un nodule de chlorure-carbonate, comparés aux gammes de $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ mantelliques, des sédiments sibériens et des kimberlites.*

D'autre part, les compositions isotopiques de l'oxygène dans les carbonates alcalins étant facilement modifiées en contact avec l'humidité de l'air (Keller & Hoefs, 1995), toute analyse in situ devra être faite sur une surface n'ayant pas été exposée à l'air libre. Alternativement, les isotopes de l'oxygène liés au soufre dans les molécules de sulfate préservent potentiellement les compositions isotopiques les moins perturbées, car les liaisons soufre-oxygène sont très fortes. Dans les nodules de chlorure-carbonates, les sulfates étant intégrés dans la structure cristalline de carbonates alcalins solubles, il serait envisageable de séparer les sulfates par dissolution des carbonates alcalins et précipitation de sulfates de barium, en vue d'analyser les compositions isotopiques de l'oxygène des sulfates.

3. BUDGET DU SOUFRE ET RECYCLAGE DE CROUTE OCEANIQUE ET DE SEDIMENTS ARCHEENS DANS LE MANTEAU LITHOSPHERIQUE

En référence aux chapitres V et VI

3.1. Rappel de la problématique

Une quantité importante d'éléments volatils subductés a potentiellement été accumulée à la base du manteau lithosphérique au cours de l'amalgamation du craton sibérien depuis la mise en place de la subduction. Des xénolithes d'éclogite échantillonnés par la kimberlite d'Udachnaya-Est et d'âges Archéens sont interprétés comme étant des reliques de croûte

océanique primitive, recyclée dans le manteau lithosphérique sibérien (Pearson et al. 1995; Jacob & Foley 1999). L'objectif de cette thèse était d'évaluer la robustesse des isotopes du soufre à tracer un recyclage précoce de croûte océanique et de sédiments, transférés dans le manteau profond ou stockés dans le manteau lithosphérique sibérien.

3.2. Conclusions

Plusieurs sources de matériel recyclé ont pu être identifiées d'une part grâce à une analyse fine du fractionnement isotopique du soufre sur des données bulk de sulfures, et d'autre part grâce à la complémentarité des systèmes isotopiques du soufre et du plomb sur des analyses in situ.

Une analyse fine du fractionnement isotopique indique une faible contribution de soufre atmosphérique Archéen dans les sulfures des kimberlites

Les sulfures des kimberlites salées sont appauvris en ^{34}S par rapport à la valeur chondritique et enregistrent des fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{33}S$, $\Delta^{36}S$) de faible amplitude. Les sulfures des kimberlites (salées et non-salées) préservent des $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$ négatifs, fractionnés par rapport aux sulfates kimberlitiques, aux MORB et à la CDT, quelle que soit leur composition en $\delta^{34}S$. Ne pouvant expliquer de tels fractionnements par des processus de mélange entre réservoirs dépendants de la masse ou par une distillation de Rayleigh, nous interprétons ces signatures comme une faible contribution de soufre atmosphérique Archéen (chapitre V). Une analyse fine du fractionnement isotopique sur les données bulk nous a permis de détecter ces anomalies, qui ne sont pas observables par les mesures in situ compte tenu de leur barres d'erreurs.

Préservation de soufre atmosphérique Archéen malgré une ré-équilibration majeure des isotopes du plomb par le magmatisme kimberlitique

Des anomalies indépendantes de la masse en soufre sont aussi préservées dans les péridotites déformées de la base de la lithosphère, malgré un ré-équilibrage isotopique du chronomètre U-Pb lors de l'emplacement de la kimberlite. Ces anomalies en ^{33}S et ^{36}S sont de plus grande amplitude que celles observées dans les kimberlites, de signe différent et étaient présentes dans le manteau lithosphérique avant le magmatisme kimberlitique. Le chapitre VI montre que les isotopes du plomb ont été entièrement homogénéisés lors du dernier épisode magmatique dans les sulfures des péridotites déformées, alors même que des fractionnements indépendants de la masse en soufre sont préservés. Ce travail de thèse met donc en évidence

la pertinence de l'étude conjointe d'un élément majeur (ici le soufre dans les sulfures) et d'un élément trace (ici le plomb dans les sulfures, chalcophile), qui peuvent enregistrer des sources et évènements géologiques distincts alors même qu'ils sont mesurés dans les mêmes objets. Par conséquent, contrairement à l'hypothèse faite pour les laves de l'île océanique de Mangaia au Sud de l'océan Pacifique (Cabral et al., 2013), des signatures en isotopes du plomb identiques entre les roches totales et les sulfures porteurs d'anomalies indépendantes de la masse n'impliquent pas forcément que les fractionnements indépendants de la masse en soufre soient directement associés au composant mantellique lui-même (HIMU ou autre). Le plomb étant un élément mobile dans les fluides, ses isotopes sont facilement réinitialisés et ce d'autant plus que le plomb est un élément trace dans les sulfures. Dans les sulfures du manteau lithosphérique, les isotopes du plomb permettent donc de dater le dernier évènement métasomatique ayant affecté le xénolithe. Les isotopes du soufre, eux, sont moins sensibles au métasomatisme et peuvent préserver des signatures primaires héritées de l'atmosphère Archéenne, une information spécifique qui est inaccessible pour la plupart des autres systèmes isotopiques.

Fractionnements dépendants de la masse ($\delta^{34}S$)

Globalement, les sulfures des péridotites de la kimberlite d'Udachnaya-Est ($\delta^{34}S_{VCDT}$ = -3,6 ± 3,3‰ ; 2σ) sont plus appauvris en ^{34}S que les sulfures péridotitiques inclus dans les diamants du même conduit kimberlitique, dont les compositions isotopiques ($\delta^{34}S$ = 0 ± 3‰) sont cohérentes avec la gamme du manteau (Rudnick et al., 1993). Un tel appauvrissement en ^{34}S par rapport aux inclusions de sulfures dans les diamants, n'est pas spécifique aux sulfures des xénolithes péridotitiques du craton sibérien. Dans le sud de l'Afrique, les sulfures dans les péridotites de la kimberlite de Bultfontein ($\delta^{34}S$ = -3,4 ± 2,5‰ ; 2σ, n=66 ; Giuliani et al., 2016) sont aussi appauvris en ^{34}S comparés aux sulfures préservés en inclusion dans les diamants de la kimberlite de Jwaneng ($\delta^{34}S$ = -0,57 ± 0,92‰ ; 2σ, n=5 ; Thomassot et al., 2009). Une fois piégés dans les diamants, les sulfures sont isolés et protégés des interactions avec la kimberlite hôte et/ou les fluides du manteau et peuvent ainsi préserver leurs signatures d'origine. Au contraire, les sulfures mantelliques qui ne sont pas protégés par un diamant peuvent continuer d'interagir avec des fluides externes ou être modifiés durant les réactions subsolidus qui ont lieu pendant la décompression. Des compositions isotopiques distinctes entre les sulfures péridotitiques protégés par leur diamant hôte et ceux qui ne le sont pas, peuvent potentiellement être expliquées par un fluide métasomatique appauvri en ^{34}S ayant imprégné les péridotites (Giuliani et al., 2016).

Alternativement, nous proposons qu'un changement de conditions redox puisse conduire à un fractionnement isotopique entre des sulfures, appauvris en ^{34}S, et des sulfates, plus enrichis en ^{34}S.

Fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{33}S$, $\Delta^{36}S$)

Comparées aux péridotites de Bultfontein qui ne préservent pas de fractionnements indépendants de la masse (Giuliani et al., 2016), les péridotites déformées d'Udachnaya-Est enregistrent des signatures de tendance négative en $\Delta^{33}S$ et positive en $\Delta^{36}S$ (Fig. G). Cette tendance ne correspond cependant pas à une pente de référence des sédiments Archéens (ARA), ni aux anomalies indépendantes de la masse portées par les sulfures d'affinité éclogitique en inclusion dans les diamants du Sud de l'Afrique (Farquhar et al., 2002, Thomassot et al., 2009; Fig. G).

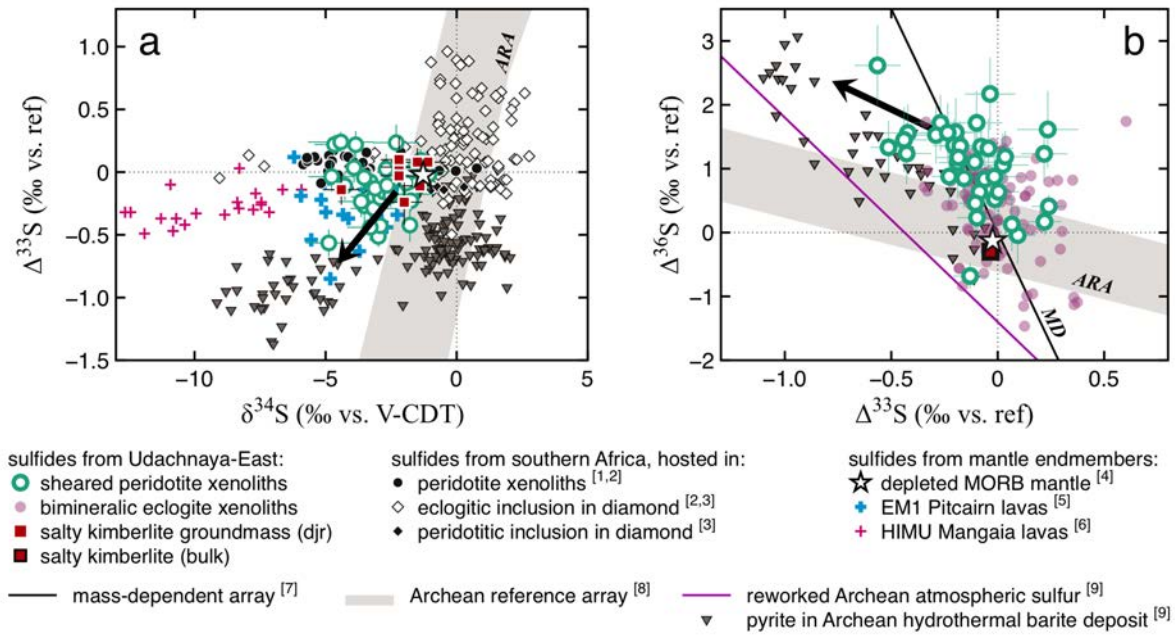


Figure G: *Compositions isotopiques en soufre des sulfures des péridotites déformées, des éclogites biminéralogiques et de la kimberlite salée d'Udachnaya-Est, comparées aux signatures du manteau lithosphérique Sud-Africain, des basaltes modernes (MORB, EM1, HIMU) et des pyrites dans les barytines Archéennes. Références : [1] Giuliani et al., 2016 ; [2] Farquhar et al., 2002 ; [3] Thomassot et al., 2009 ; [4] Labidi et al., 2013, 2014 ; [5] Delavault et al., 2016 ; [6] Cabral et al., 2013; [7] Ono et al., 2006 ; [8] Thomassot et al., 2015 ; [9] Roerdink et al., 2016.*

Les anomalies préservées dans les péridotites déformées d'Udachnaya-Est sont de tendance similaire aux signatures observées dans les laves des îles océaniques (négatives en $\Delta^{33}S$ et en $\delta^{34}S$), en particulier les laves du pôle EM1 de Pitcairn (Delavault et al., 2016). Les seuls autres échantillons connus qui portent des compositions isotopiques négatives en $\delta^{34}S$, négatives en $\Delta^{33}S$ et positives en $\Delta^{36}S$ sont des pyrites préservées dans les dépôts de barytines paléoarchéennes (Roerdink et al., 2016). D'autres réservoirs possibles sont les sulfates des océans Archéens et la croûte océanique altérée par la circulation hydrothermale d'eau de mer (Farquhar & Wing, 2003) mais ces réservoirs n'étant pas observés en surface aujourd'hui, ils pourraient avoir été recyclés précocement dans le manteau terrestre. En l'absence d'autres hypothèses, nous interprétons les anomalies en soufre des péridotites déformées comme des signatures héritées de la surface Archéenne et transférées à la base du manteau lithosphérique (Chapitre VI).

3.3. Perspectives

L'identification de fractionnements indépendants de la masse dans les sulfures de péridotites déformées du craton sibérien indique un transfert de signatures héritées de la surface Archéenne vers la base du manteau lithosphérique. Dans le chapitre VI, nous proposons que ces signatures aient été transférées à travers le recyclage de croûte océanique. Les éclogites biminéralogiques que nous avons analysées enregistrent cependant des anomalies tout aussi diluées (Fig. G) et ne peuvent en être la source. D'autres sulfures d'éclogite, analysés in situ selon le même protocole sur la même sonde ionique préservent, eux, des anomalies significatives (Thomassot, 2018). Une étude des éléments majeurs et traces dans les grenats et clinopyroxènes des xénolithes d'éclogite analysés permettrait de déterminer quelles éclogites représentent l'équivalent métamorphique d'un gabbro d'une base de croûte océanique et quelles éclogites représentent l'équivalent métamorphique d'un basalte de la portion supérieure de la pile crustale (Agashev et al., 2018). Les anomalies les plus importantes sont susceptibles d'être observées dans les éclogites du haut de la croûte, car elles auraient été en contact plus direct avec les océans et sédiments Archéens.

Références bibliographiques

Abersteiner, A., Giuliani, A., Kamenetsky, V.S., Phillips, D., 2017. Petrographic and melt-inclusion constraints on the petrogenesis of a magmaclast from the Venetia kimberlite cluster , South Africa. Chem. Geol. 455, 331–341. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.029

Agashev, A.M., Ionov, D.A., Pokhilenko, N.P., Golovin, A. V, Cherepanova, Y., Sharygin, I.S., 2013. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. Lithos 160–161, 201–215. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.11.014

Agashev, A.M., Pokhilenko, L.N., Pokhilenko, N.P., Shchukina, E. V, 2018. Geochemistry of eclogite xenoliths from the Udachnaya kimberlite pipe: Section of ancient oceanic crust sampled. LITHOS #pagerange#. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.05.027

Agashev, A.M., Pokhilenko, N.P., Mal, V.G., 2006. Sm–Nd Isotopic System in Garnet Megacrysts from the Udachnaya Kimberlite Pipe (Yakutia) and Petrogenesis of Kimberlites. Dokl. Earth Sci. 407, 806–809. https://doi.org/10.1134/S1028334X06030329

Agashev, A.M., Nakai, S., Serov, I. V., Tolstov, A. V., Garanin, K. V., Kovalchuk, O.E., 2018. Geochemistry and origin of the Mirny field kimberlites, Siberia. Mineral. Petrol. 1–12.

Alexeev, S. V, Alexeeva, L.P., Borisov, V.N., Shouakar-stash, O., Frape, S.K., Chabaux, F., Kononov, A.M., 2007. Isotopic composition (H , O , Cl , Sr) of ground brines of the Siberian Platform 48, 225–236. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.02.007

Alford, S.E., Alt, J.C., Shanks, W.C., 2011. Sulfur geochemistry and microbial sulfate reduction during low-temperature alteration of uplifted lower oceanic crust : Insights from ODP Hole 735B. Chem. Geol. 286, 185–195. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.005

Alibert, C., Michard, A., Albarède, F., 1983. The transition from alkali basalts to kimberlites: Isotope and trace element evidence from melilitites. Contrib. to Mineral. Petrol. 82, 176–186. https://doi.org/10.1007/BF01166612

Allègre, C.J., Lewin, E., Dupré, B., 1988. A coherent crust-mantle model for the uranium-thorium-lead isotopic system. Chem. Geol. 70, 211–234. https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90094-0

Alt, J.C., Garrido, C.J., Shanks III, W.C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J.A., Sánchez-Vizca'\ino, V.L., Pugnaire, M.T.G., Marchesi, C., 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. Earth Planet. Sci. Lett. 327, 50–60.

Alt, J.C., Shanks, W.C., 2011. Microbial sulfate reduction and the sulfur budget for a complete section of altered oceanic basalts, IODP Hole 1256D (eastern Pacific). Earth Planet. Sci. Lett. 310, 73–83.

Alt, J.C., Shanks, W.C., 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. J. Geophys. Res. Solid Earth 103, 9917–9929.

Arndt, N.T., Guitreau, M., Boullier, a.-M., Le Roex, a., Tommasi, a., Cordier, P., Sobolev, a., 2010. Olivine, and the Origin of Kimberlite. J. Petrol. 51, 573–602. https://doi.org/10.1093/petrology/egp080

Arnold, G.L., Brunner, B., Müller, I.A., Røy, H., 2014. Modern applications for a total sulfur reduction distillation method - what ' s old is new again 1–12.

Baroni, M., Thiemens, M.H., Delmas, R.J., Savarino, J., 2007. Mass-Independent Sulfur Isotopic Compositions in Stratospheric Volcanic Eruptions. Science (80-.). 315, 84–87. https://doi.org/10.1126/science.1131754

Barré, G., 2017. Rôle de la spéciation du soufre dans les fluides géologiques en contexte orogénique : application aux processus d'oxydo- réduction affectant la Nappe des Gypses (Alpes françaises). Universite de Lorraine.

Barth, M.G., Rudnick, R.L., Horn, I., McDonough, W.F., Spicuzza, M.J., Valley, J.W., Haggerty, S.E., 2002. Geochemistry of xenolithic eclogites from West Africa, part 2: Origins of the high MgO eclogites. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 4325–4345. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01004-9

Barth, M.G., Rudnick, R.L., Horn, I., McDonough, W.F., Spicuzza, M.J., Valley, J.W., Haggerty, S.E., 2001. Geochemistry of xenolithic eclogites from West Africa, part I: A link between low MgO eclogites and archean crust formation. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 1499–1527. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00626-8

Bataleva, Y., Palyanov, Y., Borzdov, Y., 2018. Sulfide Formation as a Result of Sulfate Subduction into Silicate Mantle (Experimental Modeling under High P,T-Parameters). Minerals 8, 373. https://doi.org/10.3390/min8090373

Beaudoin, G., Therrien, P., 2004. The web stable isotope fractionation calculator. Handb. stable Isot. Anal. Tech. Vol. 1, Ap, 1045–1047. https://doi.org/10.1016/B978-044451114-0/50051-X

Becker, M., Le Roex, A.P., 2006. Geochemistry of South African on- and off-craton, group I and group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution. J. Petrol. 47, 673–703. https://doi.org/10.1093/petrology/egi089

Broadley, M.W., Barry, P.H., Ballentine, C.J., Taylor, L.A., Burgess, R., 2018. End-Permian extinction amplified by plume-induced release of recycled lithospheric volatiles. Nat. Geosci.

Brod, J.A., Junqueira-Brod, T.C., Gaspar, J.C., Petrinovic, I.A., Valente, S. de C., Corval, A., 2013. Decoupling of paired elements, crossover REE patterns, and mirrored spider diagrams: Fingerprinting liquid immiscibility in the Tapira alkaline-carbonatite complex, SE Brazil. J. South Am. Earth Sci. 41, 41–56. https://doi.org/10.1016/j.jsames.2012.04.013

Brooker, R.A., Sparks, R.S.J., Kavanagh, J.L., Field, M., 2011. The volatile content of hypabyssal kimberlite magmas: some constraints from experiments on natural rock compositions. Bull. Volcanol. 73, 959–981. https://doi.org/10.1007/s00445-011-0523-7

Cabral, R.A., Jackson, M.G., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Whitehouse, M.J., Antonelli, M.A., Farquhar, J., Day, J.M.D., Hauri, E.H., 2013. Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. Nature 496, 490–3. https://doi.org/10.1038/nature12020

Canfield, D.E., 2001. Biogeochemistry of sulfur isotopes. Rev. Mineral. Geochemistry 43, 607–636.

Canfield, D.E., Farquhar, J., 2009. Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans. Proc. Natl. Acad. Sci. 106, 8123–8127. https://doi.org/10.1073/pnas.0902037106

Canfield, D.E., Stewart, F.J., Thamdrup, B., De Brabandere, L., Dalsgaard, T., Delong, E.F., Revsbech, N.P., Ulloa, O., 2010. A cryptic sulfur cycle in oxygen-minimum--zone waters off the Chilean coast. Science (80-.). 1196889.

Canfield, D.E., Raiswell, R., Wetsrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R.A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. Chem. Geol. 54, 149–155.

Canfield, D.E., Teske, A., 1996. Late proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. Nature 382, 127–132. https://doi.org/10.1038/382127a0

Canfield, D.E., 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. Am. J. Sci. 304, 839–861.

Canil, D., Bellis, A.J., 2007. Ferric Iron in CaTiO 3 Perovskite as an Oxygen Barometer for Kimberlite Magmas II : Applications 48. https://doi.org/10.1093/petrology/egl067

Carlson, R.W., Czamanske, G., 2006. A comparison of Siberian meimechites and kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas and flood basalts. Geochemistry, Geophys. Geosystems 7, 1–21. https://doi.org/10.1029/2006GC001342

Carmichael, I.S., 2002. The andesite aqueduct: perspectives on the evolution of intermediate magmatism in west-central (105--99 W) Mexico. Contrib. to Mineral. Petrol. 143, 641–663.

Chakhmouradian, A.R., Mitchell, R.H., 2001. Three compositional varieties of perovskite from kimberlites of the Lac de Gras field (Northwest Territories , Canada). Mineral. Mag. 65, 133–148.

Chaussidon, M., Albarède, F., Sheppard, S.M.F., 1987. Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. Nature 330, 242–244. https://doi.org/10.1038/330242a0

Chaussidon, M., Albarede, F., Sheppard, S.M.F., 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe of micro-sulphide inclusions. Earth Planet. Sci. Lett. 92, 144–156.

Chauvel, C., Hémond, C., 2000. Melting of a complete section of recycled oceanic crust: Trace element and Pb isotopic evidence from Iceland. Geochemistry, Geophys. Geosystems 1, 1–31. https://doi.org/10.1029/1999GC000002

Chauvel, C., Hémond, C., 2000. Melting of a complete section of recycled oceanic crust: Trace element and Pb isotopic evidence from Iceland. Geochemistry, Geophys. Geosystems 1, n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/1999GC000002

Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P., 1992. HIMU-EM: The French Polynesian connection. Earth Planet. Sci. Lett. 110, 99–119.

Cherepanova, Y., Artemieva, I.M., 2015. Density heterogeneity of the cratonic lithosphere: A case study of the Siberian Craton. Gondwana Res. 28, 1344–1360. https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.10.002

Cherepanova, Y., Artemieva, I.M., Thybo, H., Chemia, Z., 2013. Crustal structure of the Siberian craton and the West Siberian basin: An appraisal of existing seismic data. Tectonophysics 609, 154–183.

Clarke, D.B., Mitchell, R.H., Chapman, C.A.T., Mackay, R.M., 1994. Occurrence and origin of djerfisherite from the Elwin Bay kimberlite, Somerset Island, Northwest Territories. Can. Mineral. 32, 815–823.

Crock, J.G., Lichte, F.E., Wildeman, T.R., 1984. The group separation of the rare earth elements and yttrium from geologic materials by cation- exchange chromatography. Chem. Geol. 45, 149–163.

Crowe, S.A., Paris, G., Katsev, S., Jones, C.A., Kim, S.T., Zerkle, A.L., Nomosatryo, S., Fowle, D.A., Adkins, J.F., Sessions, A.L., Farquhar, J., Canfield, D.E., 2014. Sulfate was

a trace constituent of Archean seawater. Science (80-.). 346, 735–739. https://doi.org/10.1126/science.1258966

D'Eyrames, E., Thomassot, E., Kitayama, Y., Golovin, A., Korsakov, A., Ionov, D., 2017. A mantle origin for sulfates in the unusual " salty " Udachnaya-East kimberlite from sulfur abundances, speciation and their relationship with groundmass carbonates. Bull. la Société géologique Fr. (Earth Sci. Bull. 188, 67–74. https://doi.org/10.1051/bsgf/2017007

Dawson, J.B., Garson, M.S., Roberts, B., 1987. Altered former alkalic carbonatite lava from Oldoinyo Lengai, Tanzania: inferences for calcite carbonatite lavas. Geology 15, 765–768. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1987)15<765:AFACLF>2.0.CO

Day, C.C., Henderson, G.M., 2013. Controls on trace-element partitioning in cave-analogue calcite. Geochim. Cosmochim. Acta 120, 612–627. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.044

Debret, B., Millet, M.-A., Pons, M.L., Bouilhol, P., Inglis, E., Williams, H., 2016. Isotopic evidence for iron mobility during subduction. Geology 44, 215–218. https://doi.org/10.1130/G37565.1

Deines, P., 1989. 13 Stable isotope variations in carbonatites, in: Bell, K. (Ed.), Carbonatites Genesis and Evolution. pp. 301–359.

Deines, P., Gold, D.P., 1973. The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1709–1733.

Delavault, H., Chauvel, C., Thomassot, E., Devey, C.W., Dazas, B., 2016. Sulfur and lead isotopic evidence of relic Archean sediments in the Pitcairn mantle plume. Proc. Natl. Acad. Sci. 1–5. https://doi.org/10.1073/pnas.1523805113

Deloule, E., Allegre, C., Doe, B., 1986. Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. Econ. Geol. 81, 1307–1321. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.81.6.1307

Detmers, J., Brüchert, V., Habicht, K.S., Kuever, J., 2001. Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. Appl. Environ. Microbiol. 67, 888–894.

Doucet, L.S., Peslier, A.H., Ionov, D.A., Brandon, A.D., Golovin, A. V., Goncharov, A.G., Ashchepkov, I. V, 2014. High water contents in the Siberian cratonic mantle linked to metasomatism : An FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths High water contents in the Siberian cratonic mantle linked to metasomatism : An FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths. Geochim. Cosmochim. Acta 137, 159–187. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.011

Doucet, L.S., Ionov, D. a., Golovin, A. V., 2015. Paleoproterozoic formation age for the Siberian cratonic mantle: Hf and Nd isotope data on refractory peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite. Chem. Geol. 391, 42–55. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.018

Drozdov, A. V, Egorov, K.N., Gotovcev, S.P., Klimovsky, I. V, 1989. Hydrogeology and hydrochemical zoning of the Udachnaya kimberlite. Complex cryo-hydrogeological Investig. Yakutian Branch Russ. Acad. Sci. Yakutsk 145–146.

Duncan, M.S., Dasgupta, R., 2017. Rise of Earth's atmospheric oxygen controlled by efficient subduction of organic carbon. Nat. Geosci. 10, 387–392. https://doi.org/10.1038/ngeo2939

Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Hauri, E., Craig, H., 1997. Oxygen isotope variations in ocean island basalt phenocrysts. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 2281–2293.

Eldridge, C.S., Compston, W., Williams, I.S., Harris, J.W., Bristow, J.W., 1991. Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation. Nature 353, 649–653.

Ernst, W.G., 2017. Comment: Kimberlites and the start of plate tectonics. Geol. forum 35051550. https://doi.org/10.1073/pnas

Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., Mcdermott, F., Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr – Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. Chem. Geol. 166, 255–269.

Farquhar, J., Wing, B.A., Keegan, K.D., Harris, J.W., Cartigny, P., Theiemens, M.H., 2002. Mass-independent sulphur of inclusions in diamonds and sulphur recycling on early Earth. Science (80-.). 298, 2369–2371.

Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. Science (80-.). 289, 756–759.

Farquhar, J., Canfield, D.E., Masterson, A., Bao, H., Johnston, D., 2008. Sulfur and oxygen isotope study of sulfate reduction in experiments with natural populations from Faellestrand, Denmark. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 2805–2821.

Farquhar, J., Jackson, M., 2016. Missing Archean sulfur returned from the mantle. Proc. Natl. Acad. Sci. 1–3. https://doi.org/10.1073/pnas.1616346113

Farquhar, J., Savarino, J., Jackson, T.L., Thiemens, M.H., 2000. Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. Nature 404, 50–52. https://doi.org/10.1038/35003517

Farquhar, J., Wing, B.A., 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. Earth Planet. Sci. Lett. 213, 1–13. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00296-6

Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., Summons, R.E., 2006. Oxidation of the Ediacaran ocean. Nature 444, 744–747. https://doi.org/10.1038/nature05345

Francis, D., Patterson, M., 2009. Kimberlites and aillikites as probes of the continental lithospheric mantle. Lithos 109, 72–80. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.05.007

Gao, X., Thiemens, M.H., 1993. Isotopic composition and concentration of sulfur in carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 3159–3169. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90300-L

Genge, M.J., Balme, M., Jones, A.P., 2001. Salt-bearing fumarole deposits in the summit crater of Oldoinyo Langai, Northern Tanzania: Interaractions between natrocarbonatite lava and meteoric water. J. Volcanol. Geotherm. Res. 106, 111–122. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00251-1

Giuliani, A., Phillips, D., Fiorentini, M.L., Kendrick, M.A., Maas, R., Wing, B.A., Woodhead, J.D., Bui, T.H., Kamenetsky, V.S., 2013. Mantle oddities: A sulphate fluid preserved in a MARID xenolith from the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). Earth Planet. Sci. Lett. 376, 74–86. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.06.028

Giuliani, A., Fiorentini, M.L., Martin, L.A.J., Farquhar, J., Phillips, D., Griffin, W.L., LaFlamme, C., 2016. Sulfur isotope composition of metasomatised mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa): Contribution from subducted sediments and the effect of sulfide alteration on S isotope systematics. Earth Planet. Sci. Lett. 445, 114–124. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.04.005

Giuliani, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Fiorentini, M.L., Farquhar, J., Kendrick, M.A., 2014. Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: A review. Chem. Geol. 374–375, 61–83. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.003

Giuliani, A., Soltys, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Goemann, K., Woodhead, J.D., Drysdale, R.N., Grif, W.L., 2017. The final stages of kimberlite petrogenesis: Petrography, mineral chemistry,melt inclusions and Sr-C-O isotope geochemistry of the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). Chem. Geol. 455, 342–356. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.011

Golovin, A. V, Korsakov, A. V, Zaitsev, A.N., 2015. In situ ambient and high-temperature Raman spectroscopic studies of nyerereite (Na , K) 2 Ca (CO 3) 2 : can hexagonal

zemkorite be stable at earth-surface conditions ? J. Raman Spectrosc. 904–912. https://doi.org/10.1002/jrs.4756

Golovin, A. V, Sharygin, V. V, Pokhilenko, N.P., Malkovets, V.G., Kolesov, B.A., Sobolev, N. V, 2003. Secondary melt inclusions in olivine from unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Yakutia. Dokl. Earth Sci. 388, 93–96.

Golovin, A. V., Sharygin, V. V., Pokhilenko, N.P., 2007. Melt inclusions in olivine phenocrysts in unaltered kimberlites from the Udachnaya-East pipe, Yakutia: Some aspects of kimberlite magma evolution during late crystallization stages. Petrology 15, 168–183. https://doi.org/10.1134/S086959110702004X

Golovin, A. V, Sharygin, I.S., Kamenetsky, V.S., Korsakov, A. V, Yaxley, G.M., 2018. Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle : Links to kimberlites. Chem. Geol. 483, 261–274. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.016

Golovin, A. V, Sharygin, I.S., Korsakov, A. V, 2017. Origin of alkaline carbonates in kimberlites of the Siberian craton : Evidence from melt inclusions in mantle olivine of the Udachnaya-East pipe. Chem. Geol. 455, 357–375. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.036

Griffin, W.., Ryan, C.., Kaminsky, F.., O'Reilly, S.Y., Natapov, L.., Win, T.., Kinny, P.., Ilupin, I.., 1999. The Siberian lithosphere traverse: mantle terranes and the assembly of the Siberian Craton. Tectonophysics 310, 1–35. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(99)00156-0

Grotzinger, J.P., Kasting, J.F., 1993. New Constraints on Precambrian Ocean Composition. J. Geol. 101, 235–243. https://doi.org/10.1086/648218

Guo, J., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., 1999. Geochemistry and origin of sulphide minerals in Mantle Xenoliths: Qilin, Southeastern China. J. Petrol. 40, 1125–1149. https://doi.org/10.1093/petroj/40.7.1125

Habicht, K.S., Canfield, D.E., 1997. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 5351–5361.

Haggerty, S.E., Tompkins, L.A., 1983. Redox state of Earth's upper mantle from kimberlitic ilmenites. Nature 303, 295–300. https://doi.org/10.1038/303295a0

Halverson, G.P., Hurtgen, M.T., 2007. Ediacaran growth of the marine sulfate reservoir. Earth Planet. Sci. Lett. 263, 32–44. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.08.022

Hanyu, T., Tatsumi, Y., Senda, R., Miyazaki, T., Chang, Q., Hirahara, Y., Takahashi, T., Kawabata, H., Suzuki, K., Kimura, J.-I., 2011. Geochemical characteristics and origin of the HIMU reservoir: A possible mantle plume source in the lower mantle. Geochemistry, Geophys. Geosystems 12, 1–30. https://doi.org/10.1029/2010GC003252

Harrison, A.G., Thode, H.G., 1958. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. Trans. Faraday Soc. 54, 84–92.

Hilton, D.R., Fischer, T.P., Marty, B., 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. Rev. Mineral. geochemistry 47, 319–370.

Hoek, J., Reysenbach, A.-L., Habicht, K.S., Canfield, D.E., 2006. Effect of hydrogen limitation and temperature on the fractionation of sulfur isotopes by a deep-sea hydrothermal vent sulfate-reducing bacterium. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 5831–5841.

Hofmann, A.W., 2003. Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts : Isotopes and Trace Elements, in: Treatise on Geochemistry. pp. 1–44.

Hofmann, A.W., White, W.M., 1982. Mantle plumes from ancient oceanic crust. Earth Planet. Sci. Lett. 57, 421–436.

Hulston, J.R., Thode, H.G., 1965. Cosmic-ray produced 36S and 33S in metallic phase of iron meteorites. J. Geophys. Res. 70, 4435–4442.

Hulston, J.R., Thode, H.G., 1965. Variations in the S^{33}, S^{34}, and S^{36} contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. J. Geophys. Res. 70, 3475–3484. https://doi.org/10.1029/JZ070i014p03475

Ionov, D.A., Carlson, R.W., Doucet, L.S., Golovin, A. V., Oleinikov, O.B., 2015. The age and history of the lithospheric mantle of the Siberian craton : Re – Os and PGE study of peridotite xenoliths from the Obnazhennaya kimberlite. Earth Planet. Sci. Lett. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.007

Ionov, D.A., Doucet, L.S., Ashchepkov, I. V., 2010. Composition of the lithospheric mantle in the siberian craton: New constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East Kimberlite. J. Petrol. 51, 2177–2210. https://doi.org/10.1093/petrology/egq053

Izraeli, E.S., Harris, J.W., Navon, O., 2001. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. Earth Planet. Sci. Lett. 187, 323–332. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00291-6

Jackson, M.G., Hart, S.R., Koppers, A.A.P., Staudigel, H., Konter, J., Blusztajn, J., Kurz, M., Russell, J.A., 2007. The return of subducted continental crust in Samoan lavas. Nature 448, 684–687. https://doi.org/10.1038/nature06048

Jackson, M.G., Kurz, M.D., Hart, S.R., Workman, R.K., 2007. New Samoan lavas from Ofu Island reveal a hemispherically heterogeneous high3He/4He mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 264, 360–374. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.023

Jacob, D., Jagoutz, E., 1994. A diamond-graphite bearing eclogitic xenolith from Roberts Victor South Africa : indications for petrogenesis from Pb-, Nd- and Sr-isotopes. In: Meyer, H.O.A., Leonardos, O.H. (Eds.), Kimberlites, Related Rocks and Mantle Xenoliths. CPRM Spec. Publ. 1/94, pp. 304–317.

Jacob, D., Jagoutz, E., Lowry, D., Mattey, D., Kudrjavtseva, G., 1994. Diamondiferous eclogites from Siberia: Remnants of Archean oceanic crust. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 5191–5207. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90304-2

Jacob, D.E., Foley, S.F., 1999. Evidence for Archean ocean crust with low high field strength element signature from diamondiferous eclogite xenoliths. Dev. Geotecton. 24, 317–336. https://doi.org/10.1016/S0419-0254(99)80017-2

Jego, S., Dasgupta, R., 2013. Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust : Experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge. Geochim. Cosmochim. Acta 110, 106–134. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.011

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

Johnston, D.T., Wing, B.A., Farquhar, J., Kaufman, A.J., Lyons, T.W., Kah, L.C., Canfield, D.E., 2005. Active Microbial Sulfur Disproportionation in the Mesoproterozoic. Science (80-.). 310, 1477–1479.

Johnston, D.T., 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. Earth-Science Rev. 106, 161–183. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.02.003

Jorgensen, B.B., 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 363–374.

Jugo, P.J., 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. Geology 37, 415–418. https://doi.org/10.1130/G25527A.1

Jugo, P.J., Luth, R.W., Richards, J.P., 2005. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 497–503. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.011

Jugo, P.J., Wilke, M., Botcharnikov, R.E., 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of

oxygen fugacity. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 5926–5938. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.022

Kamenetsky, M.B., 2005. New Identity of the Kimberlite Melt : Constraints from Unaltered Diamondiferous Udachnaya-East Pipe Kimberlite , Siberia , Russia by Maya Kamenetsky.

Kamenetsky, M.B., Sobolev, A. V., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Danyushevsky, L. V., Thomas, R., Pokhilenko, N.P., Sobolev, N. V., 2004. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle. Geology 32, 845–848. https://doi.org/10.1130/G20821.1

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Sobolev, a. V., Golovin, a. V., Demouchy, S., Faure, K., Sharygin, V. V., Kuzmin, D. V., 2007. Olivine in the Udachnaya-East Kimberlite (Yakutia, Russia): Types, Compositions and Origins. J. Petrol. 49, 823–839. https://doi.org/10.1093/petrology/egm033

Kamenetsky, V.S., Maas, R., Kamenetsky, M.B., Paton, C., Phillips, D., Golovin, A. V, Gornova, M.A., 2009. Chlorine from the mantle : Magmatic halides in the Udachnaya-East kimberlite , Siberia. Earth Planet. Sci. Lett. 285, 96–104. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.001

Kamenetsky, V.S., Yaxley, G.M., 2015. Carbonate – silicate liquid immiscibility in the mantle propels kimberlite magma ascent. Geochim. Cosmochim. Acta 158, 48–56. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.004

Kamenetsky, V.S., Golovin, A. V., Maas, R., Giuliani, A., Kamenetsky, M.B., Weiss, Y., 2014. Towards a new model for kimberlite petrogenesis: Evidence from unaltered kimberlites and mantle minerals. Earth-Science Rev. 139, 145–167. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.09.004

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Golovin, A. V., Sharygin, V. V., Maas, R., 2012. Ultrafresh salty kimberlite of the Udachnaya-East pipe (Yakutia, Russia): A petrological oddity or fortuitous discovery? Lithos 152, 173–186. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.04.032

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Sharygin, V. V., Faure, K., Golovin, A. V., 2007. Chloride and carbonate immiscible liquids at the closure of the kimberlite magma evolution (Udachnaya-East kimberlite, Siberia). Chem. Geol. 237, 384–400. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.07.010

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Sharygin, V. V., Golovin, A. V., 2007. Carbonate-chloride enrichment in fresh kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Siberia: A clue to physical properties of kimberlite magmas? Geophys. Res. Lett. 34, 1–5. https://doi.org/10.1029/2007GL029389

Kamenetsky, V.S., Maas, R., Kamenetsky, M.B., Paton, C., Phillips, D., Golovin, A. V., Gornova, M. a., 2009. Chlorine from the mantle: Magmatic halides in the Udachnaya-East kimberlite, Siberia. Earth Planet. Sci. Lett. 285, 96–104. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.001

Kanehira, K., Yui, S., Sakai, H., Sasaki, A., 1973. Sulphide globules and sulphur isotope ratios in the abyssal tholeiite from the Mid-Atlantic Ridge near 30˚N latitude. Geochem. J. 7, 89–96.

Kaplan, I.R., Rittenberg, S.C., 1964. Microbiological fractionation of sulphur isotopes. Microbiology 34, 195–212.

Kaplan, I.R., Hulston, J.R., 1966. The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 30, 479–496.

Kasting, J.F., Catling, D., 2003. Evolution of a habitable planet. Annu. Rev. Astron. Astrophys. 41, 429–463. https://doi.org/10.1017/CBO9780511902574.010

Kaufman, A.J., Johnston, D.T., Farquhar, J., Masterson, A.L., Lyons, T.W., Bates, S., Anbar, A.D., Arnold, G.L., Garvin, J., Buick, R., 2007. Late Archean Biospheric Oxygenation and Atmospheric Evolution. Science (80-.). 317, 1900–1904.

Kavanagh, J.L., Sparks, R.S.J., 2009. Temperature changes in ascending kimberlite magma. Earth Planet. Sci. Lett. 286, 404–413. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.07.011

Keller, J., Hoefs, J., 1995. Stable Isotope Characteristics of Recent Natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai, in: Bell, K., Keller, J. (Eds.), Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and the Petrogenesis of Natrocarbonatites. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 113–123. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79182-6_9

Keller, J., Zaitsev, A.N., 2012. Reprint of "Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania: Composition of lavas from 1988 to 2007." Lithos 152, 47–55.

Keller, J., Zaitsev, A.N., 2006. Calciocarbonatite dykes at Oldoinyo Lengai, Tanzania: The fate of natrocarbonatite. Can. Mineral. 44, 857–876. https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.4.857

Kemp, A.L.W., Thode, H.G., 1968. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. Geochim. Cosmochim. Acta 32, 71–91.

Kennedy, L.A., Russell, J.K., Kopylova, M.G., 2002. Mantle shear zones revisited: The connection between the cratons and mantle dynamics. Geology 30, 419–422. https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0419:MSZRTC>2.0.CO;2

Kharkiv, A.D., Zinchuk, N.N., Kryuchkov, A.I., 1998. Primary diamond deposits of the world. Nedra, Moscow 555.

Kinny, P.D., Griffin, B.J., Heaman, L.M., Brakhfogel, F.F., Spetsius, Z. V, 1997. SHRIMP U-Pb ages of perovskite from Yakutian kimberlites. Geol. i Geofiz. 38, 91–99 (in Russian).

Kiseeva, E.S., Kamenetsky, V.S., Yaxley, G.M., Shee, S.R., 2017. Mantle melting versus mantle metasomatism – " The chicken or the egg " dilemma. Chem. Geol. 455, 120–130. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.026

Kitayama, Y., Thomassot, E., O'Neil, J., Wing, B.A., 2012. Sulfur- and oxygen-isotope constraints on the sedimentary history of apparent conglomerates from the Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Qu??bec). Earth Planet. Sci. Lett. 355–356, 271–282.

Kitayama, Y., Thomassot, E., O'Neil, J., Wing, B. a., 2012. Sulfur- and oxygen-isotope constraints on the sedimentary history of apparent conglomerates from the Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Qu??bec). Earth Planet. Sci. Lett. 355–356, 271–282.

Kitayama, Y., Thomassot, E., Galy, A., Golovin, A., Korsakov, A., d'Eyrames, E., Assayag, N., Bouden, N., Ionov, D., 2017. Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia): A record of the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources. Chem. Geol. 455, 315–330. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.037

Kolesnichenko, M. V, Zedgenizov, D.A., Litasov, K.D., Yu, I., Ragozin, A.L., 2017. Heterogeneous distribution of water in the mantle beneath the central Siberian Craton : Implications from the Udachnaya Kimberlite Pipe. Gondwana Res. 47, 249–266. https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.09.011

Kopylova, M.G., Gaudet, M., Kostrovitsky, S.I., Polozov, A.G., Yakovlev, D.A., 2016. Origin of salts and alkali carbonates in the Udachnaya East kimberlite : Insights from petrography of kimberlite phases and their carbonate and evaporite xenoliths. J. Volcanol. Geotherm. Res. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.07.003

Kopylova, M.G., Kostrovitsky, S.I., Egorov, K.N., 2013. Salts in southern Yakutian kimberlites and the problem of primary alkali kimberlite melts. Earth-Science Rev. 119, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.01.007

Korenaga, J., 2013. Initiation and Evolution of Plate Tectonics on Earth: Theories and Observations. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 41, 117–151. https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124208

Koreshkova, M.Y., Downes, H., Levsky, L.K., Vladykin, N. V., 2011. Petrology and geochemistry of granulite xenoliths from Udachnaya and Komsomolskaya kimberlite pipes, Siberia. J. Petrol. 52, 1857–1885. https://doi.org/10.1093/petrology/egr033

Korsakov, A. V., Golovin, A. V., De Gussem, K., Sharygin, I.S., Vandenabeele, P., 2009. First finding of burkeite in melt inclusions in olivine from sheared lherzolite xenoliths. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 73, 424–427. https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.10.029

Kostrovitsky, S.I., Kopylova, M.G., Egorov, K.N., Yakovlev, D.A., 2013. The “exceptionally fresh” Udachnaya-East kimberlite: evidence for brine and evaporite contamination, in: Proceedings of 10th International Kimberlite Conference. pp. 75–91.

Kurzweil, F., Claire, M., Thomazo, C., Peters, M., Hannington, M., Strauss, H., 2013. Atmospheric sulfur rearrangement 2.7 billion years ago: Evidence for oxygenic photosynthesis. Earth Planet. Sci. Lett. 366, 17–26. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.01.028

Labidi, J., Cartigny, P., Jackson, M.G., 2015. Multiple sulfur isotope composition of oxidized Samoan melts and the implications of a sulfur isotope “ mantle array ” in chemical geodynamics. Earth Planet. Sci. Lett. 417, 28–39. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.004

Labidi, J., Cartigny, P., Moreira, M., 2013. Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle. Nature 501, 208–11. https://doi.org/10.1038/nature12490

Labidi, J., Cartigny, P., Hamelin, C., Moreira, M., Dosso, L., 2014. Sulfur isotope budget (32S, 33S, 34S and 36S) in Pacific-Antarctic ridge basalts: A record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide assimilation. Geochim. Cosmochim. Acta 133, 47–67. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.023

Le Roex, A.P., Bell, D.R., Davis, P., 2003. Petrogenesis of Group I Kimberlites from Kimberley, South Africa: Evidence from Bulk-rock Geochemistry. J. Petrol. 44, 2261–2286. https://doi.org/10.1093/petrology/egg077

Le Roex, A.P., 1986. Geochemical correlation between Southern African kimberlites and South Atlantic hotspots. Nature 324, 243–245. https://doi.org/10.1038/324243a0

Leavitt, W.D., Halevy, I., Bradley, A.S., Johnston, D.T., 2013. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. Proc. Natl. Acad. Sci. 110, 11244–11249.

Logvinova, A.M., Wirth, R., Fedorova, E.N., Sobolev, N. V, 2008. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation. Eur. J. Mineral. 20, 317–331.

Maas, R., Kamenetsky, M.B., Sobolev, A. V., Kamenetsky, V.S., Sobolev, N. V., 2005. Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia. Geology 33, 549–552. https://doi.org/10.1130/G21257.1

Mariotti, A., Germon, J.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A., Tardieux, P., 1981. Denitrification Nitrification abundance. Plant Soil 62, 413–430.

Masterson, A.L., Farquhar, J., Wing, B.A., 2011. Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide : Pressure and third body effects. Earth Planet. Sci. Lett. 306, 253–260. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.04.004

McDonough, W.F., Sun, S. -s., 1995. The composition of the Earth. Chem. Geol. 120, 223–253.

Michard, A., Gurriet, P., Soudant, M., Albarede, F., 1985. Nd isotopes in French Phanerozoic shales: external vs. internal aspects of crustal evolution. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 601–610. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90051-1

Mitchell, R.H., 2008. Petrology of hypabyssal kimberlites: relevance to primary magma compositions. J. Volcanol. Geotherm. Res. 174, 1–8.

Mitchell, R.H., 1986. Kimberlites: mineralogy, geochemistry and petrology, New York,. ed. Springer Science & Business Media.

Mitchell, R.H., 2004. Experimental studies At 5–12 GPa of the Ondermatjie hypabyssal kimberlite. Lithos 76, 551–564. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.032

Miyoshi, T., Sakai, H., Chiba, H., 1984. Experimental between study of sulfur fractionation factors between sulfate and sulfide in temperature factors melts. Geochem. J. 18, 75–84. https://doi.org/10.2343/geochemj.18.75

Moyen, J., Paquette, J., Ionov, D.A., Gannoun, A., Korsakov, A. V, Golovin, A. V, Moine, B.N., 2017. Paleoproterozoic rejuvenation and replacement of Archaean lithosphere : Evidence from zircon U – Pb dating and Hf isotopes in crustal xenoliths at Udachnaya , Siberian craton. Earth Planet. Sci. Lett. 457, 149–159. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.046

Nixon, P.H., 1995. A review of mantle xenoliths and their role in diamond exploration. J. Geodyn. 20, 305–329. https://doi.org/10.1016/0264-3707(95)00025-5

Nowell, G.M., Kempton, P.D., Pearson, D.G., 1998. Hf-Nd isotope systematics of kimberlites: relevance to terrestrial Hf-Nd systematics, in: Ext Abs 7th Int Kimberlite Conf. pp. 628–630.

Nowell, G.M., Pearson, D.G., Bell, D.R., Carlson, R.W., Smith, C.B., Kempton, P.D., Noble, S.R., 2004. Hf Isotope Systematics of Kimberlites and their Megacrysts : New Constraints on their Source Regions. J. Petrol. 45, 1583–1612. https://doi.org/10.1093/petrology/egh024

O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., 2010. The continental lithosphere-asthenosphere boundary: Can we sample it? Lithos 120, 1–13. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.03.016

Ono, S., Beukes, N.J., Rumble, D., 2009. Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute Formation, Griqualand West Basin, South Africa. Precambrian Res. 169, 48–57. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.10.012

Ono, S., Eigenbrode, J.L., Pavlov, A.A., Kharecha, P., Rumble, D., Kasting, J.F., Freeman, K.H., 2003. New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin , Australia. Earth Planet. Sci. Lett. 213, 15–30. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00295-4

Ono, S., Kaufman, A.J., Farquhar, J., Sumner, D.Y., Beukes, N.J., 2009. Lithofacies control on multiple-sulfur isotope records and Neoarchean sulfur cycles. Precambrian Res. 169, 58–67. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.10.013

Ono, S., Wing, B., Johnston, D., Farquhar, J., Rumble, D., 2006. Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 2238–2252. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.022

Paris, G., Adkins, J.F., Sessions, A.L., Webb, S.M., Fischer, W.W., 2014. Neoarchean carbonate – associated sulfate records positive. Science (80-.). 346, 739–741.

Partridge, M.A., Golding, S.D., Baublys, K.A., Young, E., 2008. Pyrite paragenesis and multiple sulfur isotope distribution in late Archean and early Paleoproterozoic Hamersley Basin sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 272, 41–49. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.03.051

Patterson, C., 1956. Age of Meteorites and the Earth, Geochimica Et Cosmochimica Acta 10, 230- 237.

Patterson, M., Francis, D., McCandless, T., 2009. Kimberlites: Magmas or mixtures? Lithos 112, 191–200. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.06.004

Pavlov, A.A., Kasting, J.F., 2002. in Archean Sediments : Strong Evidence for an Anoxic Archean Atmosphere. Astrobiology 2.

Peacock, S.A., 1990. Fluid processes in subduction zones. Science (80-.). 248, 329–337.

Pearson, D.G., Snyder, G.A., Shirey, S.B., Taylor, L.A., Carlson, R.W., Sobolev, N. V., 1995. Archaean Re–Os age for Siberian eclogites and constraints on Archaean tectonics. Nature 374, 711–713. https://doi.org/10.1038/374711a0

Pearson, D.G., Shirey, S.B., Carlson, R.W., Boyd, F.R., Pokhilenko, N.P., Shimizu, N., 1995. Re -Os, Sm -Nd, and Rb -Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 959–977. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00014-3

Pelechaty, S.M., Grotzinger, J.P., Kashirtsev, V.A., Zhernovsky, V.P., 1996. Chemostratigraphic and sequence stratigraphic constraints on Vendian-Cambrian basin dynamics, Northeast Siberian Craton. J. Geol. 104, 543–563.

Philip Horwitz, E., Chiarizia, R., Dietz, M.L., 1992. A novel strontium- selective extraction chromatographic resin. Solvent Extr. Ion Exch. 10, 313–336. https://doi.org/10.1080/07366299208918107

Pin, C., Briot, D., Bassin, C., Poitrasson, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. Anal. Chim. Acta 298, 209–217.

Pin, C., Francisco, J., Zalduegui, S., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. Anal. Chim. Acta 339, 79–89.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S. V, Schott, J., 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm pCO2. Chem. Geol. 217, 239–255. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.012

Polozov, A.G., Sukhov, S.S., Gornova, M.A., Grishina, S.N., 2008. Salts from Udachnaya-East kimberlite pipe (Yakutia, Russia): occurrences and mineral composition, in: Extended Abstracts of 9th International Kimberlite Conference, Frankfurt, Germany. p. 247.

Pons, M.-L., Debret, B., Bouilhol, P., Delacour, A., Williams, H., 2016. Zinc isotope evidence for sulfate-rich fluid transfer across subduction zones. Nat. Commun. 7, 1–8. https://doi.org/10.1038/ncomms13794

Price, S.E., Russell, J.K., Kopylova, M.G., 2000. Primitive magma from the Jericho pipe, N.W.T., Canada: Constraints on primary kimberlite melt chemistry. J. Petrol. 41, 789–808. https://doi.org/10.1093/petrology/41.6.789

Rees, C.E., 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1141–1162.

Rees, C.E., Thode, H.G., 1977. A 33S Anomaly in the allende meteorite. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1679–1682. https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90177-6

Robinson, B.W., 1993. Sulphur isotope standards, in: Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements (IAEA-TECDOC-825). pp. 39–46.

Roerdink, D.L., Mason, P.R.D., Whitehouse, M.J., Brouwer, F.M., 2016. Reworking of atmospheric sulfur in a Paleoarchean hydrothermal system. Precambrian Res. 280, 195–204. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.05.007

Rosen, O.M., Condie, K.C., Natapov, L.M., Nozhkin, A.D., 1994. Chapter 10 Archean and Early Proterozoic Evolution of the Siberian Craton: A Preliminary Assessment, in: Condie, K.C. (Ed.), Archean Crustal Evolution, Developments in Precambrian Geology. Elsevier, pp. 411–459. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-2635(08)70228-7

Rudnick, R.L., Eldridge, C.S., Bulanova, G.P., 1993. Diamond growth history from in situ measurement of Pb and S isotopic compositions of sulfide inclusions. Geology 21, 13–16. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0013:DGHFIS>2.3.CO

Russell, J.K., Porritt, L.A., Lavallée, Y., Dingwell, D.B., 2012. Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. Nature 481, 352–6. https://doi.org/10.1038/nature10740

Sakai, H., Des Marais, D.J., Ueda, A., Moored, J.G., 1984. Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2433–2441.

Sharp, Z.D., Barnes, J.D., Brearley, A.J., Chaussidon, M., Fischer, T.P., Kamenetsky, V.S., 2007. Chlorine isotope homogeneity of the mantle, crust and carbonaceous chondrites. Nature 446, 1062–1065. https://doi.org/10.1038/nature05748

Sharygin, I.S., Golovin, A. V, Korsakov, A. V, Pokhilenko, N.P., 2016. Tychite in mantle xenoliths from kimberlites: The first find and a new genetic type, in: Doklady Earth Sciences. pp. 270–274.

Sharygin, I.S., Golovin, A. V, Pokhilenko, N.P., 2011. Djerfisherite in Kimberlites of the Kuoikskoe Field as an Indicator of Enrichment of Kimberlite Melts in Chlorine. Dokl. Earth Sci. 436, 820–826. https://doi.org/10.1134/S1028334X11020255

Sharygin, I.S., Golovin, a. V., Pokhilenko, N.P., 2012. Djerfisherite in xenoliths of sheared peridotite in the Udachnaya-East pipe (Yakutia): origin and relationship with kimberlitic magmatism. Russ. Geol. Geophys. 53, 247–261. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.02.003

Sharygin, V. V, Golovin, A. V, Pokhilenko, N.P., Kamenetsky, V.S., 2007. Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlites (Sakha-Yakutia, Russia): paragenesis, composition and origin. Eur. J. Mineral. 19, 51–63.

Sharygin, V. V., Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., 2008. Potassium sulfides in kimberlite-hosted chloride-“nyerereite” and chloride clasts of Udachnaya-East pipe, Yakutia, Russia. Can. Mineral. 46, 1079–1095. https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.1079

Sharygin, V., Golovin, A., Pokhilenko, N., 2003. Djerfisherite in unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Yakutia. Dokl. Earth Sci. 390, 554–557.

Shields-Zhou, G., Och, L., 2011. The case for a neoproterozoic oxygenation event: Geochemical evidence and biological consequences. GSA Today 21, 4–11. https://doi.org/10.1130/GSATG102A.1

Shirey, S.B., Cartigny, P., Frost, D.J., Keshav, S., Nestola, F., Nimis, P., Pearson, D.G., Sobolev, N. V., Walter, M.J., 2013. Diamonds and the Geology of Mantle Carbon. Rev. Mineral. Geochemistry 75, 355–421. https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12

Shirey, S.B., Richardson, S.H., 2011. Start of the Wilson cycle at 3 Ga shown by diamonds from subcontinental mantle. Science 333, 434–436. https://doi.org/10.1126/science.1206275

Sim, M.S., Bosak, T., Ono, S., 2011. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation. Science (80-.). 333, 74–77.

Skinner, E.M.W., Clement, C.R., 1977. Mineralogical classification of southern African kimberlites, in: International Kimberlite Conference: Extended Abstracts. pp. 304–306.

Smelov, A.P., Zaitsev, A.I., 2013. The age and localization of kimberlite magmatism in the Yakutian kimberlite province: constraints from isotope geochronology—an overview, in: Proceedings of 10th International Kimberlite Conference. pp. 225–234.

Smith, C.B., 1983. Pb, Sr and Nd isotopic evidence for sources of southern African Cretaceous kimberlites. Nature 304, 51–54.

Sobolev, A. V, Hofmann, A.W., Sobolev, S. V, Nikogosian, I.K., 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. Nature 434, 591–597.

Sobolev, N. V, Logvinova, A.M., Efimova, E.S., 2009. Syngenetic phlogopite inclusions in kimberlite-hosted diamonds : implications for role of volatiles in diamond formation. Russ. Geol. Geophys. 50, 1234–1248. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.11.021

Soltys, A., Giuliani, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Woodhead, J., Rodemann, T., 2016. In-situ assimilation of mantle minerals by kimberlitic magmas — Direct evidence from a garnet wehrlite xenolith entrained in the Bultfontein. Lithos 256–257, 182–196. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.04.011

Sparks, R.S.J., Brooker, R.A., Field, M., Kavanagh, J., Schumacher, J.C., Walter, M.J., White, J., 2009. The nature of erupting kimberlite melts. Lithos 112, 429–438. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.032

Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett. 26, 207–221. https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6

Stam, M.C., Mason, P.R.D., Laverman, A.M., Pallud, C., Van Cappellen, P., 2011. 34S/32S fractionation by sulfate-reducing microbial communities in estuarine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 3903–3914.

Stam, M.C., Mason, P.R.D., Pallud, C., Van Cappellen, P., 2010. Sulfate reducing activity and sulfur isotope fractionation by natural microbial communities in sediments of a hypersaline soda lake (Mono Lake, California). Chem. Geol. 278, 23–30.

Stamm, N., Schmidt, M.W., 2017. Asthenospheric kimberlites : Volatile contents and bulk compositions at 7 GPa. Earth Planet. Sci. Lett. 474, 309–321. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.06.037

Steiger, R.H., Jager, E., 1991. Sub-commission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. Earth Planet. Sci. Lett. 36, 359–362.

Stern, R.J., Leybourne, M.I., Tsujimori, T., 2016. Kimberlites and the start of plate tectonics. Geology 44, 1–4. https://doi.org/10.1130/G38024.1

Stone, R.S., Luth, R.W., 2016. Orthopyroxene survival in deep carbonatite melts : implications for kimberlites. Contrib. to Mineral. Petrol. 171, 1–9. https://doi.org/10.1007/s00410-016-1276-2

Stracke, A., 2012. Earth's heterogeneous mantle : A product of convection-driven interaction between crust and mantle. Chem. Geol. 330–331, 274–299. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.007

Tappe, S., Smart, K., Torsvik, T., Massuyeau, M., de Wit, M., 2018. Geodynamics of kimberlites on a cooling Earth: Clues to plate tectonic evolution and deep volatile cycles. Earth Planet. Sci. Lett. 484, 1–14. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.12.013

Tatsumi, Y., 2005. The subduction factory: How it operates in the evolving Earth. GSA Today 15, 4–10. https://doi.org/10.1130/1052-5173(2005)015[4:TSFHIO]2.0.CO;2

Tatsumoto, M., Knight, R.J., Allègre, C.J., 1973. Time Differences in the Formation of Meteorites as Determined from the Ratio of Lead-207 to Lead-206, Science 180, 1279-1283.

Thiemens, M.H., 2006. History and applications of mass-i. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 34, 217–262. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125026

Thode, H.G., Monster, J., Dunforrd, H.B., 1961. Sulphur isotope geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 25, 159–174.

Thomassot, E., 2018. S-isotope study of Archean shallow- crust recycling in the Earth's mantle. Goldschmidt2018 Abstr. 2018.

Thomassot, E., Cartigny, P., Harris, J.W., Lorand, J.P., Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., 2009. Metasomatic diamond growth: A multi-isotope study (13C, 15N, 33S, 34S) of sulphide inclusions and their host diamonds from Jwaneng (Botswana). Earth Planet. Sci. Lett. 282, 79–90. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.001

Thomassot, E., O'neil, J., Francis, D., Cartigny, P., Wing, B.A., 2015. Atmospheric record in the Hadean Eon from multiple sulfur isotope measurements in Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Quebec). Proc. Natl. Acad. Sci. https://doi.org/10.1073/pnas.1419681112

Tomilenko, A.A., Kuzmin, D. V, Bul'bak, T.A., Sobolev, N. V, 2017. Primary Melt and Fluid Inclusions in Regenerated Crystals and Phenocrysts of Olivine from Kimberlites of the Udachnaya-East Pipe , Yakutia : The Problem of the Kimberlite Melt. Dokl. Earth Sci. 475, 949–952. https://doi.org/10.1134/S1028334X17080281

Tsai, H., Shieh, Y., Meyer, H.O.A., 1979. Mineralogy and S34/S32 ratios of sulfides associated with kimberlite, xenoliths and diamonds, in: Proc 2nd Int Kimberlite Conf.

Ueno, Y., Johnson, M.S., Danielache, S.O., Eskebjerg, C., Pandey, A., Yoshida, N., 2009. Geological sulfur isotopes indicate elevated OCS in the Archean atmosphere, solving faint young sun paradox. Proc. Natl. Acad. Sci. 106, 14784–14789.

Ueno, Y., Ono, S., Rumble, D., Maruyama, S., 2008. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 5675–5691. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.026

Veksler, I. V., Dorfman, A.M., Dulski, P., Kamenetsky, V.S., Danyushevsky, L. V., Jeffries, T., Dingwell, D.B., 2012. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. Geochim. Cosmochim. Acta 79, 20–40. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.035

Vinogradov, V.I., Ilupin, I.P., 1972. Isotope compositions of sulfur in kimberlites of the Siberian Platform, in: Dokl. Acad. Sci. USSR. pp. 221–223.

Wallace, P.J., 2005. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. J. Volcanol. Geotherm. Res. 140, 217–240.

Weiss, Y., Class, C., Goldstein, S.L., Hanyu, T., 2016. Key new pieces of the HIMU puzzle from olivines and diamond inclusions. Nature 537, 666–670. https://doi.org/10.1038/nature19113

Weiss, Y., McNeill, J., Pearson, D.G., Nowell, G.M., Ottley, C.J., 2015. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds. Nature 524, 339–342. https://doi.org/10.1038/nature14857

Westerlund, K.J., Gurney, J.J., Carlson, R.W., Shirey, S.B., Hauri, E.H., Richardson, S.H., 2004. A metasomatic origin for late Archean eclogitic diamonds: Implications from internal morphology of diamonds and Re-Os and S isotope characteristics of their sulfide inclusions from the late Jurassic Klipspringer kimberlites. South African J. Geol. 107, 119–130.

W. M. White, 2005. Chapter 8: Radiogenic Isotope Geochemistry, in: Geochemistry. pp. 313–360.

Whitehill, A.R., Ono, S., 2012. Excitation band dependence of sulfur isotope mass-independent fractionation during photochemistry of sulfur dioxide using broadband light sources. Geochim. Cosmochim. Acta 94, 238–253. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.014

Whitehill, A.R., Xie, C., Hu, X., Xie, D., Guo, H., Ono, S., 2013. Vibronic origin of sulfur mass-independent isotope effect in photoexcitation of SO2 and the implications to the early Earth's atmosphere. Proc. Natl. Acad. Sci. 110, 17697–17702. https://doi.org/10.1073/pnas.1306979110

Wilson, J.T., 1968. Static or Mobile Earth: The Current Scientific Revolution. Proc. Am. Philos. Soc. 112, 309–320.

Wilson, L., Head Iii, J.W., 2007. An integrated model of kimberlite ascent and eruption. Nature 447, 53–57. https://doi.org/10.1038/nature05692

Winter, J.D., 2001. An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology, Prentice-Hall Inc.

Workman, R.K., Science, E., Hart, S.R., Jackson, M.G., 2008. Oxygen isotopes in Samoan lavas: Confirmation of continent recycling. Geology 551–554. https://doi.org/10.1130/G24558A.1

Wortmann, U.G., Bernasconi, S.M., Bö ttcher, M.E., 2001. Hypersulfidic deep biosphere indicates extreme sulfur isotope fractionation during single-step microbial sulfate reduction. Geology 29, 647–650.

Yang, Y., Galy, A., Fang, X., Yang, R., Zhang, W., Zan, J., 2017. Eolian dust forcing of river chemistry on the northeastern Tibetan Plateau since 8 Ma. Earth Planet. Sci. Lett. 464, 200–210. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.02.009

Young, E.D., Galy, A., Nagahara, H., 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependant isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 1095–1104.

Zaitsev, A.N., Keller, J., 2006. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. Lithos 91, 191–207. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.03.018

Zaitsev, A.N., Keller, J., Spratt, J., Perova, E.N., Kearsley, A., 2008. Nyerereite-pirssonite-calcite-shortite relationships in altered natrocarbonatites, Oldoinyo Lengai, Tanzania. Can. Mineral. 46, 843–860. https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.843

Zedgenizov, D.A., Ragozin, A.L., Shatsky, V.S., 2007. Chloride – Carbonate Fluid in Diamonds from the Eclogite Xenolith. Dokl. Earth Sci. 415A, 961–964. https://doi.org/10.1134/S1028334X07060293

Zedgenizov, D.A., Ragozin, A.L., Shatsky, V.S., Griffin, W.L., 2018. Diamond formation during metasomatism of mantle eclogite by chloride-carbonate melt. Contrib. to Mineral. Petrol. 173, 84. https://doi.org/10.1007/s00410-018-1513-y

Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical Geodynamics. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 14, 493–571.

Les quatre isotopes du soufre dans les kimberlites de Sibérie, traceurs du recyclage de croûte océanique et de sédiments archéens dans le manteau terrestre

Héritées de l'atmosphère primitive, des anomalies dans les abondances relatives des isotopes du soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) sont enregistrées dans les sédiments terrestres d'il y a plus de 2,5 milliards d'années (i.e. archéens). Nous évaluons ici la robustesse des isotopes du soufre à tracer le recyclage précoce de croûte océanique et de sédiments, transférés dans le manteau profond ou stockés dans le manteau lithosphérique depuis la mise en place de la subduction. En Sibérie, le manteau lithosphérique a été naturellement échantillonné par l'éruption de la kimberlite d'Udachnaya-Est. Extrêmement bien préservée, riche en Na, K, Cl, S et contenant des reliques de croûte océanique Archéenne, cette kimberlite nous permet de tester : (1) l'hypothèse du recyclage de soufre atmosphérique Archéen dans le manteau lithosphérique et/ou la source de cette kimberlite ; (2) la cohérences entre les méthodes in situ (SIMS dans les minéraux de sulfure) et bulk (extraction chimique du soufre et spectrométrie de masse à source gazeuse) pour les mesures multi-isotopiques du soufre. Nos résultats, complétés par des mesures isotopiques en Rb-Sr, Sm-Nd et plomb (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb), montrent que : (1) les sulfates de la kimberlite et des nodules composés de chlorure-carbonate ont une origine magmatique profonde, non-contaminée par les sédiments encaissants, suggérant la présence de domaines oxydés et riches en sulfates dans le manteau ; (2) les mesures isotopiques du soufre par méthode bulk sont cohérentes avec les populations de sulfures observées in situ ; (3) les sulfures des kimberlites salées sont appauvris en ^{34}S par rapport à la valeur chondritique et enregistrent de faibles anomalies isotopiques en soufre ; (4) les péridotites déformées contiennent d'autres sulfures appauvris en ^{34}S, qui eux préservent des anomalies en ^{33}S et ^{36}S héritées de la surface archéenne, malgré un équilibrage isotopique du chronomètre U-Pb lors de l'éruption de la kimberlite.

Mots-clés: isotopes du soufre, kimberlite, Archéen, manteau lithosphérique

Quadruple sulfur isotopes in Siberian kimberlites, tracers of Archean oceanic crust and sediments recycled into the Earth's mantle

Inherited from the early atmosphere, anomalies in the relative abundances of sulfur isotopes (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S and ^{36}S) are recorded in sediments older than 2.5 billion year (i.e. Archean). Here we test the robustness of sulfur isotopes to trace the early recycling of oceanic crust and sediments that may have been transferred to the deep mantle or stored in the lithospheric mantle since the onset of subduction. In Siberia, the lithospheric mantle has been naturally sampled by the Udachnaya-East kimberlite while it was erupting. Because it is extremely well preserved, rich in Na, K, Cl, S and contains remnants of oceanic crust recycled during the Archean, this kimberlite enables us to test : (1) the hypothesis of an early recycling of Archean atmospheric sulfur in the lithospheric mantle and/or the deeper source of the kimberlite; (2) the coherence between in situ (SIMS in sulfide minerals) and bulk methods (chemical extraction of sulfur from powdered rocks, followed by gas source mass-spectrometry) for measuring multiple sulfur isotopes. Our results, combined with measurements of Rb-Sr, Sm-Nd and lead (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) isotopes, show that: (1) sulfates from the Udachnaya-East kimberlite and its nodules composed of chloride-carbonate have a deep, magmatic origin, uncontaminated by host sediments, suggesting the presence of sulfate-rich, oxidized domains in the mantle; (2) measurements of sulfur isotopes by bulk methods are consistent with the sulfide populations observed in situ; (3) sulfides from salty kimberlites are depleted in ^{34}S with respect to the chondritic value and record small anomalies in sulfur isotopes ; (4) sheared peridotites contain another population of sulfides that are depleted in ^{34}S and preserve ^{33}S and ^{36}S anomalies inherited from the Archean surface, despite resetting of the U-Pb chronometer during kimberlite eruption.

Keywords: sulfur isotopes, kimberlite, Archean, lithospheric mantle