



HAL
open science

Altération continentale et sédimentation marine au Précambrien: marqueurs de l'évolution chimique des enveloppes fluides terrestres.

Sébastien Fabre

► **To cite this version:**

Sébastien Fabre. Altération continentale et sédimentation marine au Précambrien: marqueurs de l'évolution chimique des enveloppes fluides terrestres.. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010. Français. NNT: . tel-00542803

HAL Id: tel-00542803

<https://theses.hal.science/tel-00542803>

Submitted on 3 Dec 2010

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 Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Géologie/Géochimie

Présentée et soutenue par :

Sébastien FABRE

le : vendredi 29 octobre 2010

Titre :

Altération continentale et sédimentation marine au Précambrien: marqueurs
de l'évolution chimique des enveloppes fluides terrestres

JURY

François MARTIN, Professeur à l'université de Toulouse, Président
Jérôme GAILLARDET, Professeur à l'université de Paris 7, Rapporteur
François GAUTHIER-LAFAYE, Directeur de recherches CNRS, univ. de Strasbourg, Rapporteur
Pascal PHILIPPOT, Professeur à l'université de Paris 7, Rapporteur
Yves GODDERIS, Directeur de recherches CNRS, Invité

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

LMTG UMR 5563

Directeur(s) de Thèse :

Gilles BERGER, Directeur de recherches CNRS
Anne NEDELEC, Professeur à l'université de Toulouse

Rapporteurs :

Jérôme GAILLARDET, François GAUTHIER-LAFAYE, Pascal PHILIPPOT

REMERCIEMENTS

Je tiens, en premier lieu, à remercier sincèrement mes deux directeurs de thèse : Anne Nédélec et Gilles Berger. Anne a fait montre d'un soutien et d'une disponibilité sans faille au cours de ces quatre années. Sa connaissance, presque exhaustive, de la géologie du Précambrien a permis de démêler une partie de l'écheveau complexe de l'histoire de cette Terre ancienne. Gilles, pour sa part, a déployé tout son talent, qui n'est pas mince, et beaucoup de temps pour faire de moi un apprenti (géo)chimiste. Ma propre maturation intellectuelle doit beaucoup aux longs échanges que nous avons eus au cours de ces dernières années.

Je tiens également à manifester ma reconnaissance à Franck Poitrasson qui m'a initié aux joies de spectrométrie de masse, sport essentiellement nocturne, qu'il maîtrise avec calme et grande compétence en toutes circonstances.

Je remercie également MM. Jérôme Gaillardet, François Gauthier-Lafaye et Pascal Philippot et d'avoir bien voulu juger ce travail. François Gauthier-Lafaye m'avait, quatre ans auparavant, fait littéralement toucher du doigt l'enregistrement des variations redox des enveloppes fluides lors d'une mission au Gabon. Bien que l'on parle assez peu de manganèse dans cette thèse, je n'ai pas oublié ce qu'il m'a présenté à cette occasion. Cette mission fut également l'occasion de faire la connaissance d'Afonso Noguiera avec qui nous sommes associés dans l'aventure des BIFs et grès à pyrites brésiliens. Merci pour ton aide et tes précieux conseils, à distance Afonso.

Jean-Marc Montel puis François Martin, directeurs successifs du LMTG, ont ouvert, sans sourciller, les portes du laboratoire à un candidat atypique. Qu'ils soient remerciés de la confiance qu'ils ont bien voulu m'accorder. François Martin a, en outre, accepté de présider le jury de cette thèse et je l'en remercie vivement.

Les personnes responsables ou utilisateurs des divers appareillages du LMTG m'ont fait bénéficier de leur aide en de multiples occasions : tous mes remerciements donc à Aigouy, T., Azéma, P., Besson, P., Boucayrand, C., Candaudap, F., Castet, S., Castillo, A., Causserand, C., Cavare-Hester, C., Chavagnac, V., Chmeleff, J., De Parseval, F. & P. Destrigneville, C., Gouy, S., Guerrero-Lacroix, N., Hachemi, S., Henry, E., Labat, D., Lagane, C., Lézin, C., Mounic, S., Mychalik, P., Pages, A., Prunier, J., Saunier, G., Sondag, F., Viers, J., Zouiten, C.

De façon générale, le LMTG, est rempli de gens avec qui il est agréable de discuter de science(s) ou d'autres sujets. Une mention particulière pour Yves Godderis qui, malgré un emploi du temps chargé, aura toujours su être disponible pour me remettre dans le droit chemin lorsque je m'égarais sur les chemins tortueux de la modélisation de la Terre Boule de neige. Je lui en suis particulièrement reconnaissant.

Mes éminents collègues « alpinistes » Frédéric Christofoul, Dominique Chardon et Stéphanie Duchêne ont été des témoins attentifs de l'avancée de ces travaux. Leurs conseils précieux et amicaux ne sont pas étrangers à la rédaction de ce travail ainsi qu'à la conception de la soutenance qui a suivi.

Mes collègues (Patrick, Marie-Pierre, Nathalie et Fabienne) et étudiants de l'IUFM Midi-Pyrénées ont accepté avec bonhomie mon emploi du temps à géométrie variable durant cette thèse. Les encouragements qu'ils m'ont prodigués ont contribué de façon certaine à l'achèvement de ce travail.

Ces quatre années passées au LMTG ont été égayées par la présence des joyeux drilles présents dans le bureau 124 à savoir Aurélie, Emilie et Quentin, tous certainement promis à un bel avenir dans les sciences de la Terre ; une pensée vers ceux déjà partis vers d'autres cieux pour explorer les méandres de la géochimie de surface comme Raoul et Yann.

Toute mon affection va à mes trois trésors, dans l'ordre d'apparition : Alexandra, Eléonore et Adélaïde, qui ont supporté avec stoïcisme mes horaires de présence aléatoires durant ces quatre ans.

Enfin, Je dédie ce travail à mes parents et à mes frères qui, très tôt, ont remarqué l'étrange intérêt que je portais aux châteaux de sable sur la plage...

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	1
RESUME.....	7
INTRODUCTION GENERALE.....	11
Chapitre I : Les modifications de la composition chimique des enveloppes fluides au cours du Précambrien	15
A. L'atmosphère.....	18
I. L'augmentation de l'oxygène atmosphérique.....	18
I.1 Les arguments géologiques	19
I.1.1 Les minéraux indicateurs	19
I.1.2 Les marqueurs géochimiques.....	22
I.1.2.1 La mobilité du fer dans les paléosols	22
I.1.2.2 Le fractionnement des isotopes du soufre	23
II. La diminution du dioxyde de carbone atmosphérique.....	28
II.1 Le « paradoxe du Soleil jeune »	28
II.2 Les évidences géologiques d'une atmosphère riche en CO₂	29
II.2.1 La présence de nahcolite	29
II.2.2 Les paléosols.....	30
II.2.3 Les profils d'altération archéens.....	30
II.3 Les modalités de la diminution du dioxyde de carbone atmosphérique	32
II.4 Les oscillations de la pCO₂ à la fin du Précambrien : les épisodes de la « Terre boule de neige ».....	33
II.5 Vue d'ensemble de l'évolution de la pression partielle de dioxyde de carbone au cours de l'Archéen.....	36
B. L'hydrosphère.....	37
I. Bilans élémentaires dans l'océan au cours des temps géologiques.....	38
II. Approcher la composition de l'océan archéen.....	38
III. L'état redox de l'océan archéen	41
III.1. L'équilibre sulfates/sulfures : un tampon redox pour les océans.....	41
III.2 Les Fers Rubanés (ou <i>Banded Iron Formations</i>) : des marqueurs du début de l'oxydation des océans.....	42
III.2.1 Caractéristiques générales des formations ferriques	42
III.2.2 Typologie et nomenclature des IF	43
III.2.3 Distribution spatiale des BIF	43
III.2.4 Distribution temporelle des BIF	44
III. 2. 5 Scénarios de formation des BIF	45
III.3 Les autres éléments marqueurs de l'état redox des océans	46
III.4 Bilan relatif à l'évolution chimique de l'océan archéen.....	47
Partie I : L'ALTERATION CONTINENTALE AUX TEMPS PRECAMBRIENS	51
Chapitre II : Matériel et méthodes.....	53
I. Le travail en atmosphère contrôlée.....	55

I.1 L'outil expérimental.....	55
I.2 Choix et préparation des échantillons	58
I.3 Mode opératoire.....	61
II. Les méthodes d'observation et d'analyse	61
II.1 La diffraction des rayons X.....	61
II.2 Le microscope électronique à balayage (MEB) et la micro-analyse chimique EDS	62
II.3 La mesure de la surface spécifique des minéraux.....	62
II.4 Le dosage des cations par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	64
II.5 Le dosage des anions par chromatographie	65
III. La modélisation géochimique	66
III.1 Cadre théorique.....	66
III.1.1 La théorie de l'état de transition.....	66
III.1.2 La cinétique de réaction des minéraux.....	67
III.2 Les limites d'application du logiciel PHREEQC.....	68
III.3 Le formalisme adopté pour décrire les interactions eau-roche-gaz.....	69
III.3.1 Les constantes cinétiques.....	70
III.3.2 La surface spécifique	72
Chapitre III : Résultats et interprétations	75
I. Résumé en français de l'article soumis à Earth and Planetary Science Letters.....	77
II. Experimental and numerical modelling of continental weathering under high-CO₂ atmosphere during Precambrian times	81
Partie II : ORIGINE ET MODES DE FORMATION DES CAP CARBONATES NEOPROTEROZOIQUES	109
-La construction du modèle.....	112
-Les différentes modalités de formation des cap carbonates.....	115
Chapitre IV : Matériel et méthodes expérimentales.....	117
I. Protocole expérimental.....	119
I.1 Fabrication de l'eau de mer synthétique	119
I.2 Mode opératoire.....	120
II. Méthodes analytiques.....	123
II.1 Dosage de l'alcalinité	123
II.2 Dosage des cations Ca ²⁺ et Mg ²⁺ à l'ICP-OES	123
II.3 Récupération et caractérisation des phases formées.....	124
III. Dimensionnement des expériences	126
La faisabilité des différentes expériences est explorée au moyen de simulations numériques correspondant aux différents scénarios.....	126
III.1 Exploration des différents scénarios.....	126
III.1.1 Le mélange eau de mer-eau de rivière.....	126
III.1.2 L'augmentation de température.....	128
III.1.3 L'évaporation	128
III.1.4 Le dégazage.....	130

III.2 Bilan des modélisations	132
<i>Chapitre V : Résultats et interprétations</i>	135
<i>I. Résultats de la modélisation analogique des cap carbonates</i>	137
I.1 Caractérisation des carbonates par diffraction des rayons X	137
I.2 Observation des carbonates au MEB.....	138
I.3 Cinétique de la précipitation	140
<i>II. Discussion des résultats expérimentaux</i>	142
<i>III. Application aux Cap carbonates</i>	146
<i>Partie III : QUELQUES ASPECTS DU CYCLE DU FER ET DU SOUFRE AU PRECAMBRIEN</i>	151
<i>Chapitre VI : Matériel et méthodes</i>	153
<i>I. Stratégie d'échantillonnage</i>	155
<i>II. Etude minéralogique</i>	157
II.1 Les fers rubanés (BIFs)	157
II.2 Les grès contenant les pyrites	157
<i>III. Etude géochimique</i>	158
III.1 Dosage des éléments majeurs	158
III.2 Dosage des éléments traces	158
III.3 Mesure des rapports isotopiques.....	160
III.3.1 Mesure des rapports isotopiques du fer	160
III.3.2 Mesure des rapports isotopiques du soufre	166
<i>Chapitre VII: Résultats et interprétations</i>	168
<i>I. Résumé en français de l'article soumis à Chemical Geology</i>	170
<i>II. Iron and Sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archaean- Proterozoic transition.</i>	174
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	202
ANNEXES	207
<i>Annexe 1 (Chapitre III) : Valeurs des paramètres expérimentaux choisis pour les simulations numériques.</i>	207
<i>Annexe 2 (Chapitre III) : (a) Résultats expérimentaux relatifs au premier jeu d'expériences.</i>	209
<i>Annexe 3 (Chapitre V) : résultats expérimentaux correspondant à des eaux de mer synthétiques équilibrées avec 0,1 bars de CO₂</i>	211
<i>Annexe 4 : Dosage isotopique du fer (chapitre VI)</i>	213
LISTE DES FIGURES	227
LISTE DES TABLEAUX	233
BIBLIOGRAPHIE	237

RESUME

Ce travail s'attache à explorer trois « moments » de l'histoire des enveloppes fluides terrestres grâce à une approche combinant des techniques classiques et éprouvées (pétrographie, diffraction aux rayons X, MEB) et d'autres plus récentes et novatrices (modélisation numérique et isotopie du fer et du soufre). Notre attention s'est portée (1) sur les périodes de très forte pression partielle en dioxyde de carbone (CO_2) comme à l'Archéen (c'est-à-dire avant 2,5 Ga) ou (2) au sortir des épisodes de glaciations globales néoprotozoïques (environ 600 Ma) dit également « Terre Boule de Neige » au cours desquels le dépôt des carbonates ubiquistes traduit une perturbation du cycle du carbone. Enfin (3) sur l'augmentation importante de la pression partielle d'oxygène lors du Grand Evènement d'Oxydation (ou GEO) daté d'environ 2,3 Ga. L'ensemble des résultats obtenus s'inscrit au sein de trois démarches qui peuvent être résumées comme suit :

[1] Des expérimentations longues (entre 5 mois et un an) d'altération de poudres de roches (basalte, granodiorite, tonalite), menées en atmosphère oxique ou non et sous une pression partielle de $\text{CO}_2 = 0,1$ bars à $T = 40^\circ\text{C}$, ont été réalisées grâce à la plate-forme expérimentale du LMTG (boîte à gant). Elles ont permis de calibrer un modèle thermocinétique d'altération des roches, conçu à l'aide du logiciel PHREEQC (Appelo et Parkhurst, 1999). Les résultats montrent, en premier lieu, l'importance de la dissolution initiale des surfaces fraîchement broyées, étape suivie d'une dissolution qui suit une loi cinétique d'ordre un dont les constantes, pour tous les minéraux, ont été tirées de Berger (2002). Par ailleurs, les vitesses de consommation de CO_2 par altération des roches continentales confirment que ce seul phénomène permettrait la fin du « super-effet de serre » qui suit les épisodes de Terre boule de neige en 200 000 à 500 000 ans, selon que l'on considère une croûte basaltique ou granodioritique et des rapports eau-roches différents. La comparaison entre la consommation globale de CO_2 par altération des roches au Précambrien et à l'Actuel, souligne l'importance de l'action des êtres vivants. En effet, dans des conditions de température élevée (40°C) et de forte $p\text{CO}_2$ (0,1 bars), cette consommation reste inférieure d'au moins deux ordres de grandeur à la consommation de CO_2 actuelle, même à surface continentale équivalente.

[2] La modélisation analogique et numérique conduite avec de l'eau de mer synthétique, préalablement équilibrée avec une atmosphère contenant 10% de CO_2 , est l'outil retenu pour

explorer les différents scénarios susceptibles de conduire à la formation des *Cap carbonates* néoprotérozoïques (à savoir le réchauffement de l'océan, le dégazage sous l'effet de la consommation du CO₂ atmosphérique par altération des silicates, l'évaporation et le mélange des eaux marines et des eaux de rivières). Il s'est avéré que seuls l'augmentation de température, le dégazage et l'évaporation étaient des phénomènes susceptibles de provoquer la précipitation de carbonates. Ces derniers, formés en quelques jours au laboratoire et caractérisés par diffraction des rayons X, sont la calcite (magnésienne ou non) et parfois la dolomite. La cinétique de ces réactions de précipitation ainsi que le caractère très reproductible de ces expériences plaident pour des dépôts carbonatés néoprotérozoïques liés à une modification brutale, à l'échelle des temps géologiques, des équilibres atmosphère/océan à la fin des glaciations néoprotérozoïques et ce, sans intervention biologique.

[3] L'étude pétrographique, minéralogique et géochimique d'échantillons de fers rubanés et de grès à pyrite originaires de la province minérale de Carajás (Para, Brésil) encadrant le GEO a conduit à deux types de conclusions : Pour les fers rubanés, la minéralogie et la géochimie des éléments en traces indiquent qu'il s'agit de sédiments chimiques marins, distaux, d'affinité hydrothermale. Le fer, constituant majoritaire de ces roches, présente des $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$ égaux à $2,06 \pm 0,49$ ‰ en moyenne. Il est possible de rendre compte de ces très fortes valeurs par un modèle de précipitation incomplète du fer dissous dans la zone superficielle de l'océan, en équilibre avec une atmosphère dont la pression partielle en oxygène est comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} PAL (*Present Atmospheric Level*). Pour les grès à pyrite, il s'agit de sédiments clastiques de type arénite, dont les sulfures de fer (pyrites) présentent des $\delta^{57}\text{Fe}$ ($1,03 \pm 0,4$ ‰) et des $\delta^{34}\text{S}$ ($11,97 \pm 0,12$ ‰) positifs. Pour expliquer ces valeurs, on envisage l'existence d'un océan sub-oxique, dont la concentration en sulfates constitue le facteur limitant à la précipitation de pyrite, à l'inverse de ce que l'on observe dans les océans actuels. Ces résultats viennent compléter les données existantes (voir par exemple, Rouxel, 2005) et participent à une meilleure compréhension des cycles du fer et du soufre au Précambrien.

INTRODUCTION GENERALE

Le Précambrien est l'intervalle de temps compris entre la formation de la Terre, située à 4,55 Ga et le début des temps fossilifères s.s. daté à 540 Ma, ce qui représente plus des 8/9^e de l'histoire de la planète. Le renouvellement constant de la surface des continents ayant épargné une partie des terrains précambriens, les indices de la géodynamique ancienne existent en divers points de la surface du globe. Pour ce qui est de l'évolution des enveloppes fluides, à savoir atmosphère et hydrosphère, les enregistrements géologiques sont moins nombreux. Cependant, les techniques récentes, notamment le recours aux dosages isotopiques, ont ouvert la voie à la reconstitution de leur histoire. Les grandes étapes de l'évolution de l'atmosphère sont représentées sur la figure zéro.

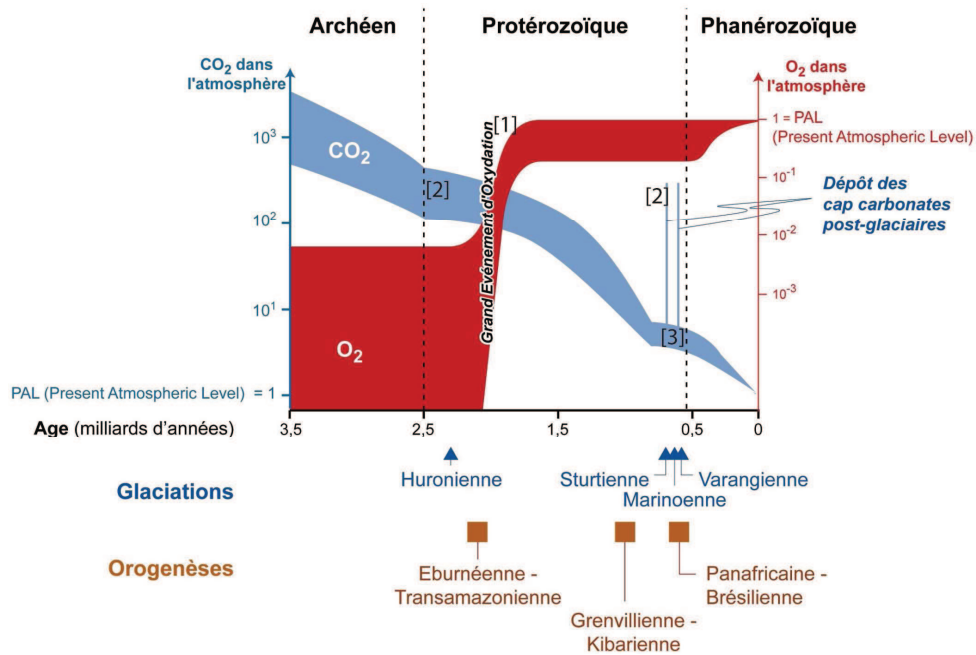


Figure-zéro: Le paléo-environnement précambrien. Variations de la teneur en O₂ et CO₂ de l'atmosphère, principales orogénèses et glaciations (d'après Kasting, 1993 ; Holland, 2002 et Canfield, 2005).

Les deux points importants sont: (i) la décroissance plus ou moins régulière de la pression partielle en dioxyde de carbone (ou pCO₂) et (ii) l'augmentation de la pression partielle en oxygène (ou pO₂), marquée par un évènement, d'ampleur planétaire, le Grand Évènement d'Oxydation ou GEO située environ à 2,3 Ga. Il est important de rappeler que la photosynthèse suivie de la respiration ne permettent pas la diminution du CO₂ ni l'augmentation d'O₂ atmosphériques : seule l'accumulation de la matière organique par fossilisation permet ces évolutions. L'oxygène formé est d'abord stocké dans des minéraux dont les plus importants sont

les sulfates (dont le gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) et les oxydes de fer sédimentaires (hématite, Fe_2O_3 et magnétite, Fe_3O_4) avant de s'accumuler dans l'atmosphère.

Il est désormais admis qu'il existe des rétroactions nombreuses, fortes et à diverses échelles entre la $p\text{CO}_2$ (le dioxyde de carbone est le principal contributeur à l'effet de serre terrestre), les climats et l'altération des surfaces continentales. Ainsi, on a également reporté sur la figure zéro, les grands épisodes glaciaires du Précambrien ainsi que les épisodes orogéniques reconnus. De façon générale, ces phénomènes sont liés à une partie du cycle externe du carbone. Ainsi, l'altération des roches continentales, notamment les silicates calciques, constitue un puits pour le carbone atmosphérique (CO_2 gazeux), transporté par les cours d'eau (sous forme de HCO_3^-) et ensuite précipité dans les océans sous forme de carbonates de calcium (et de magnésium) CaCO_3 , calcite ou aragonite et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, la dolomite, pour l'essentiel. On conçoit donc que les périodes d'édification des reliefs et de modification de la lithologie des continents (mise en place de grandes provinces basaltiques) qui augmentent l'altération physique et chimique, aient aussi fortement contribué à la diminution de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique.

Ce travail de thèse s'est focalisé sur trois « moments » de l'histoire chimique des enveloppes fluides reportés sur la figure zéro:

[1] Dans un premier temps le GEO, dont nous avons cherché à décrypter l'enregistrement géologique dans des sédiments possédant une sensibilité à la quantité d'oxygène présente, en l'occurrence des fers rubanés (BIF) et des grès à pyrite. Les premiers sont des sédiments chimiques marins associant fer et silicium et les seconds des sédiments clastiques renfermant de la pyrite dont les constituants, à savoir fer et soufre, sont des paléo-indicateurs reconnus de l'état redox. Les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse proviennent de la province minérale de Carajás au Brésil, la plus grande du monde pour ce qui est des gisements de fer, ce qui confère un caractère à la fois nouveau et représentatif aux résultats obtenus. La méthode retenue est l'étude des isotopes du Fer et du Soufre associée à une étude géochimique et pétrographique détaillée.

[2] Dans un deuxième temps, nous nous sommes penchés sur l'influence des fortes pressions de CO_2 (jusqu'à 0,12 bars au moins au Précambrien) sur l'altération des roches continentales. La construction d'un modèle thermocinétique calibré sur des expérimentations de longue durée a permis de calculer des vitesses d'altération des roches et, surtout, de consommation du CO_2 atmosphérique par altération des minéraux, ce qui constitue, à l'échelle des temps géologiques, le puits principal de carbone atmosphérique. Les résultats montrent que l'altération précambrienne en conditions abiotiques est loin d'atteindre les valeurs actuelles

favorisées par l'action des végétaux terrestres. Des contraintes temporelles relatives à la diminution de la $p\text{CO}_2$ par la seule altération continentale sont également proposées.

[3] La fin des épisodes de glaciations globales néoprotérozoïques dites «Terre Boule de Neige», ont retenu notre attention. La forte $p\text{CO}_2$ qui règne au sortir de ces glaciations globales (Sturtienne, Marinoenne et Varangienne) ne peut être virtuellement résorbée que par une précipitation massive de carbonates. Ces derniers, les *Cap carbonates*, dont l'existence est attestée dans le monde entier, reposent directement en discordance sur les tillites néoprotérozoïques, suggérant la rapidité de leur dépôt après la débâcle. Les différentes hypothèses envisageables pour la précipitation des *Cap carbonates* (dégazage, évaporation...) ont été explorées méthodiquement, tout d'abord numériquement, puis analogiquement. Cela fournit des éléments pour l'élaboration d'un scénario de formation de ces dépôts marins, marqueurs d'un des derniers soubresauts de l'histoire des enveloppes fluides au Précambrien.

Chapitre I : Les modifications de la composition chimique des enveloppes fluides au cours du Précambrien

Introduction

On dispose désormais d'une vue d'ensemble des premiers temps de l'histoire de la Terre, notamment de la différenciation des enveloppes fluides. Ainsi, au cours de l'Hadéen, les éléments volatils qui constituent l'atmosphère et les océans trouvent leur origine lors des toutes premières étapes de l'histoire planétaire (Porcelli et al., 2001, Ballentine et al., 2005). Le modèle standard d'accrétion rend d'ailleurs compte de façon satisfaisante de leur présence. Ainsi, lors de l'accrétion précoce, les gaz nébulaires ont été capturés par le champ gravitationnel de la Terre. Ils furent ensuite perdus lors des étapes ultérieures de l'accrétion, à l'exception d'une petite partie préservée dans le manteau source des OIB. L'accrétion plus tardive s'est produite dans un environnement dépourvu de gaz où des grains de chondrites carbonées ainsi que des planétésimaux furent irradiés par le Soleil jeune, formant ainsi des phases formées de gaz rares Ne-Ar, préservées dans le manteau supérieur (Kramers, 2003). C'est également à cette époque que la Terre s'est dotée des espèces volatiles majeures : eau (Lecuyer, 1998), azote (Tingle, 1998), carbone (Zhang et Zindler, 1993) et soufre (Canfield, 2005) à partir de ses constituants chondritiques carbonés.

La concentration d'éléments volatils dans la Terre externe est significativement plus basse que celle présente dans les chondrites carbonées, ce qui indique que la Terre a perdu la majeure partie des éléments volatils acquis durant l'accrétion. Ce dégazage trouve certainement son origine dans le bombardement primitif (Porcelli et al., 2001). La présence d'un océan liquide a conduit à une évaporation augmentée des éléments volatils (Kramers, 2003, Genda et Abe, 2005). Les enregistrements géologiques relatifs à cette période montrent que les volatils restants furent recyclés de la surface terrestre vers le manteau au travers des zones de subduction, puis sont retournés vers les réservoirs de surface (Honda et al., 2004).

On se propose, dans ce chapitre, de résumer l'état des connaissances relatif à l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère et des océans et, en particulier, l'état redox de ces derniers au cours de l'Archéen. Cela revient à comprendre comment la pression partielle d'oxygène a cru au cours des temps archéens et comment, de façon concomitante, la pression partielle de dioxyde de carbone a diminué. La compréhension de ces phénomènes est cruciale, car la pression partielle en oxygène détermine la mobilité de beaucoup d'éléments chimiques. Par ailleurs, la pression partielle en dioxyde de carbone joue un rôle majeur dans le maintien d'un effet de serre qui conditionne la température moyenne terrestre et, par conséquent, la vitesse des réactions chimiques de surface. Parmi celles-ci, les réactions d'altération des silicates (Berner et al., 1983), suivies de la précipitation des carbonates marins, constituent, à l'échelle des temps géologiques, le puits principal du CO₂ atmosphérique.

De façon pratique, les pressions partielles sont définies par rapport aux valeurs actuelles désignées par *Present Atmospheric Level* ou P.A.L. Ainsi 1 PAL de CO₂ est égal à 389 ppmv en 2009.

A. L'atmosphère

I. L'augmentation de l'oxygène atmosphérique

La comparaison de la composition chimique de l'atmosphère terrestre avec celle des autres planètes telluriques révèle d'importantes différences notamment une plus grande richesse en azote, oxygène, et en vapeur d'eau ainsi qu'une faible pression partielle en dioxyde de carbone (Tableau I). Si l'on suppose que les atmosphères primitives de ces planètes étaient identiques, alors les compositions actuelles reflètent l'action de différents facteurs au cours des temps géologiques. On peut lister quatre grands processus, qui ne s'excluent pas, agissant sur la composition des atmosphères terrestres : (1) le dégazage volcanique soit l'influence du manteau sur l'atmosphère, (2) l'altération soit l'influence de la croûte (océanique et continentale) sur l'atmosphère, (3) les échanges gazeux soit l'influence de l'océan et enfin (4) les processus biologiques.

Tableau I- 1-Compositions chimiques de Vénus, la Terre et Mars. D'après Hunten (2003) et Lecuyer et al. (1998).

	VENUS	TERRE	MARS
Pression de l'atmosphère planétaire	92 000 bars	1,013 bars + 270 bars équivalents pour l'eau de l'océan + environ 60 bars pour le CO ₂ de la croûte.	0,006 bars
CO ₂	96,5 %	0,037 %	95,3%
N ₂	3,5 %	78%	2,7 %
H ₂ O	30-200 ppm	Env. 3%	Env. 100 ppm
He	12 ppm	5,2 ppm	10 ppm
Ne	7 ppm	18,2 ppm	2,5 ppm
Ar	70 ppm	9,34 ppm	16 000 ppm
Kr	0,05 ppm	1,14 ppm	0,03 ppm
Xe	0,04 ppm	0,087 ppm	0,08 ppm
D/H	2,5. 10 ⁻²	1,5.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴

I.1 Les arguments géologiques

I.1.1 Les minéraux indicateurs

Les minéraux détritiques dans les sédiments clastiques sont des outils de choix pour la reconstitution des modifications redox de l'atmosphère. En effet, l'Uraninite, la Pyrite et la Sidérite sont des minéraux sensibles aux conditions redox, présents dans les sédiments fluvio-deltaïques archéens, mais quasi-absents dans les sédiments actuels équivalents, comme l'ont souligné les études de Rasmussen et Buick (1999) et de Frimmel (2005). Le bassin du Witwatersrand en Afrique du Sud (3,1 -2,7 Ga) et le craton de Pilbara à l'ouest de l'Australie (3,25-2,75 Ga) sont des sites d'observation privilégiés de dépôts archéens correspondant à des séries clastiques et fluvio-deltaïques.

L'influence de la pression partielle en oxygène sur la stabilité de ces espèces minérales, c'est-à-dire le caractère oxydant du milieu, peut être illustrée par les diagrammes Eh-pH du fer et de l'uranium. (Figure 1 infra). A titre d'exemple, les ions Fe^{2+} aqueux n'existent plus au-delà de pH 6 dans des eaux oxydantes (c'est-à-dire pour $\text{Eh} > 0$), ils se combinent avec l'oxygène pour donner de l'hématite.

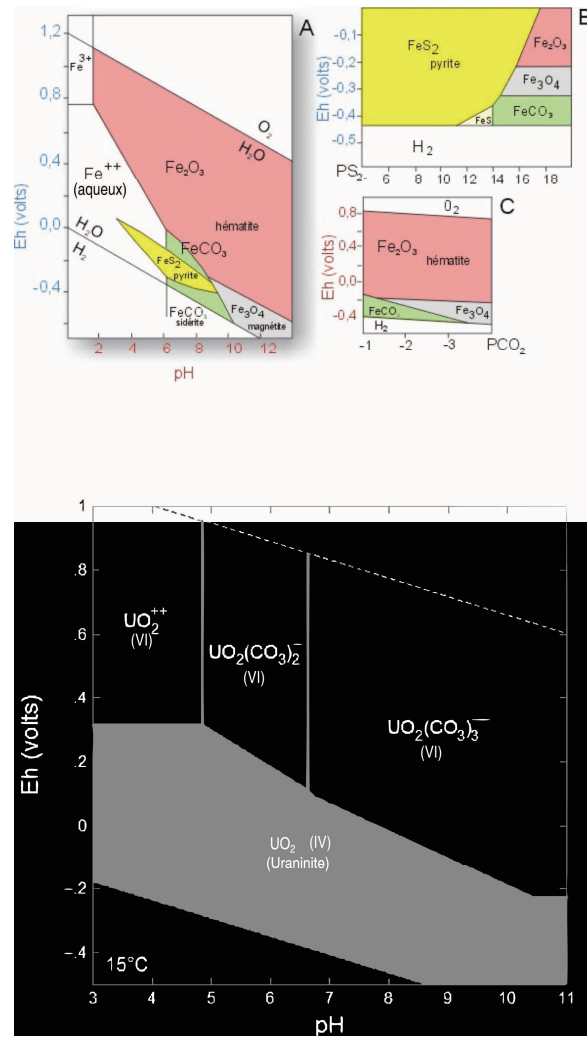


Figure I- 1: Diagrammes potentiel redox (Eh)– pH pour les espèces en solution du fer (A B et C) et de l'uranium (D). Noter que l'uraninite (UO_2) d'une part et le Fe(II) d'autre part ne peuvent exister que si les conditions du milieu sont réductrices (valeurs de Eh ou pe proches de 0 ou négatives).

- L'uraninite.** L'uranium possède 2 états d'oxydation 4^+ et 6^+ ; comme dans le cas du fer (2^+ et 3^+) ces deux ions diffèrent par leur solubilité. Ici c'est le 6^+ qui est le plus soluble. L'ion U^{4+} se combine avec O pour former UO_2 , l'uraninite. Ce minéral existe à l'heure actuelle, mais est oxydé en UO_2^{2+} lors de l'altération superficielle. L'uranium dissous est transporté jusqu'aux océans où il diffuse dans les sédiments anoxiques, est réduit et précipite à nouveau sous forme de UO_2 (uraninite) souvent combiné à du phosphate, à des hydroxydes. Ce cycle d'altération de l'uranium n'existait pas à l'Archéen. En effet, les roches sédimentaires plus vieilles que 2,2 Ga contiennent de l'uranium sous forme d'uraninite détritique. Des considérations géochimiques conduisent à penser que la $p\text{O}_2$ était inférieure à 0,001 bars, soit 0,05 PAL, au lieu des 20% actuels (0,2 bars). Malheureusement, il ne s'agit que d'une limite supérieure – la $p\text{O}_2$ pourrait avoir été inférieure-. Toutefois, des expériences menées par Grandstaff (1976, 1980) et plus

récemment par Ono (2000) sur la vitesse d'oxydation et de dissolution de l'uraninite ont permis de proposer une limite supérieure à la pression partielle en oxygène de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} bars au cours de la formation des dépôts Or-Uranium du bassin du Witwatersrand (Holland, 1984). Il n'en demeure pas moins que la pression partielle maximale déterminée par ces expérimentations est supérieure à celle obtenue par les fractionnements indépendants de la masse des isotopes du soufre dans les pyrites et la barytine datant de plus de 2,41 Ga. La présence de dépôts détritiques d'uraninite dans des roches plus vieilles que 2,41 Ga et leur absence dans des formations plus récentes suggère que ces minerais n'existent qu'avant le G.E.O. (ou Grand Evènement d'Oxydation), défini par Holland (2002) comme le moment où la teneur en oxygène atmosphérique augmente sensiblement (voir la figure I.5).

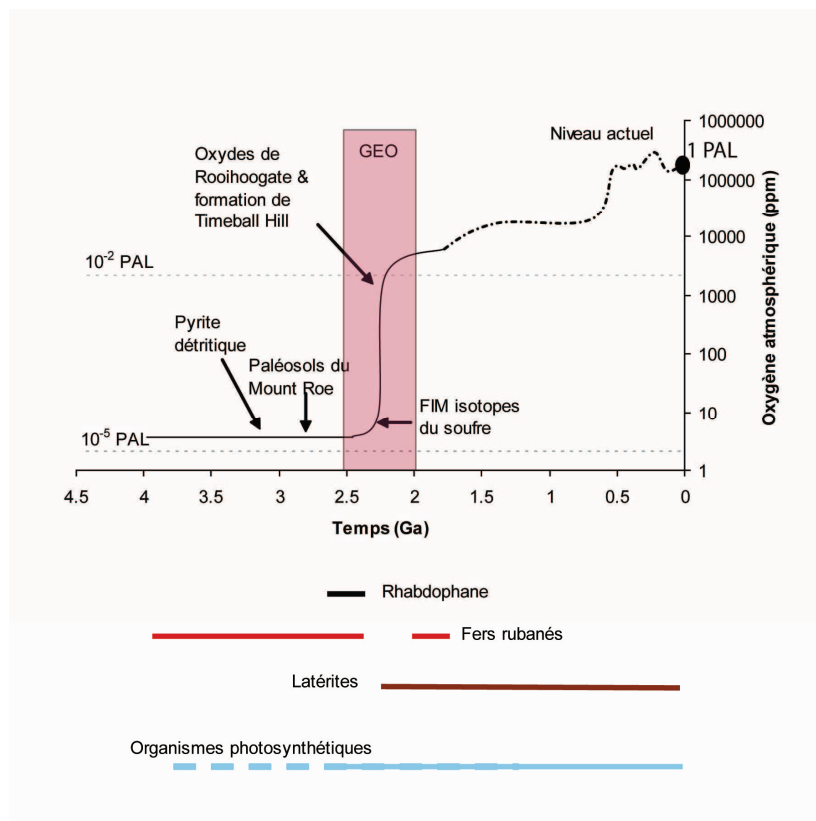


Figure I- 2 : Evolution probable de l'oxygène atmosphérique au cours des temps géologiques sur la base de contraintes géologiques. La courbe en traits continus dérive des études de FIM, la courbe en traits pointillés est due à Canfield (2005). Le GEO est le Grand Evènement d'Oxydation de Holland (2002)

- **La pyrite (FeS_2).** En conditions actuelles, le soufre de la pyrite est oxydé en sulfate SO_4^{2-} et le Fe^{2+} en Fe^{3+} . A l'Archéen, des grains de pyrite furent transportés sur de longues distances par les rivières et les fleuves, comme l'atteste leur forme ronde (pyrite détritique) et se sont déposées sous forme non altérée, dans le conglomérat du Witwatersrand par exemple (Figure I.3). Cela plaide également pour une faible $p\text{O}_2$. En effet, la pyrite est encore plus sensible à l'oxydation que

l'uraninite. Les calculs de Frimmel (2005) montrent qu'à un pH de 6, la pression partielle en O_2 ne peut avoir dépassé 10^{-3} bars.

- **La sidérite ($FeCO_3$).** La sidérite détritique est instable dans les environnements oxydants récents mais elle est abondante dans les sédiments archéens de Pilbara (Bolhlar et al., 2005). Ce faisceau d'arguments conduit à l'idée que la pO_2 entre 3,25 et 2,75 Ga était faible et ne peut avoir dépassé 10^{-3} PAL.

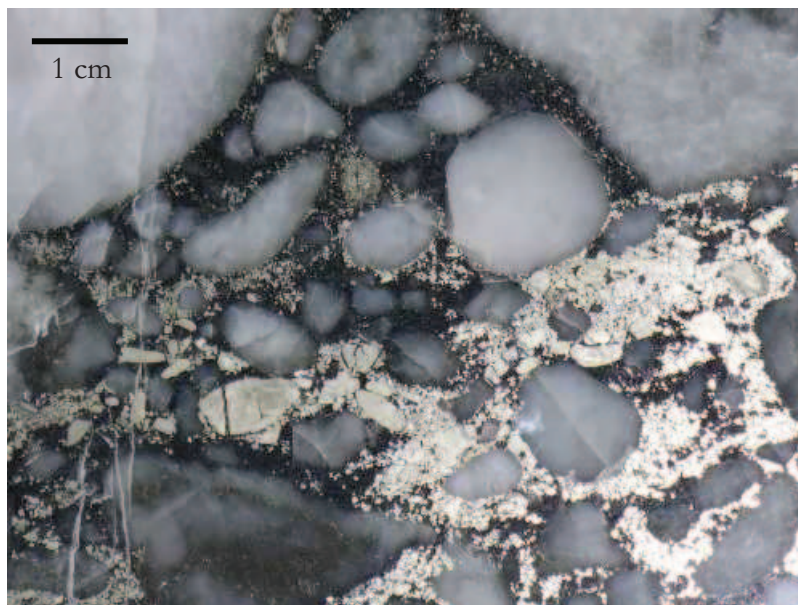


Figure I-3 : Pyrite et uraninite détritiques dans le conglomérat du Witwatersrand

- **Oxydes et hydroxydes de fer continentaux.** Par ailleurs, des évidences de terrain comme l'existence de sols rouges, donc riches en oxydes de fer, constituent un point d'ancrage très fiable attestant de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène comme l'ont montré Erikson et Cheney en 1992 sur des paléo-latérites d'Afrique du Sud (Groupe du Witwatersrand). En effet, pour ces auteurs, le revêtement d'hématite qui apparaît autour des particules argileuses à partir de 1,9 Ga peut être interprété comme le résultat d'une augmentation de la pression partielle d'oxygène supérieure à 10^{-2} PAL.

I.1.2 Les marqueurs géochimiques

I.1.2.1 La mobilité du fer dans les paléosols

Les paléosols – ou sols fossiles- sont des enregistreurs potentiels de l'évolution de la composition atmosphérique, car ils se forment par altération de surface des roches continentales. Rye et Holland (1998) ont remarqué que tous les paléosols formés avant 2,44 Ga ont été le siège d'une perte significative de fer dans la partie supérieure de leur profil. Ce n'est pas le cas pour les

sols plus jeunes formés après 2,2 Ga, dont certains ont été identifiés comme étant d'anciennes latérites (Gutzmer et Beukes 1998; Beukes et al. 2002). Cette modification de la mobilité du fer est attribuée à l'augmentation de la teneur en oxygène atmosphérique durant l'intervalle 2,45-2,0 Ga.

Les plus anciens paléosols reconnus, datés de 2,8 Ga, se sont développés sur des basaltes, à Mount Roe, dans l'Ouest de l'Australie. Dans ces paléosols, le fer est lessivé de la partie supérieure du profil. Rye et Holland (1998) ont utilisé la composition de ces échantillons afin de calculer la pression partielle en oxygène qui régnait il y a 2,8 Ga. La valeur proposée est égale environ à 3.10^{-4} atm (soit 0,0015 PAL). La présence de rhabdophane dans les paléosols de la mine de Pronto, au Canada (Murakami et al. 2001) plaide également en faveur d'une atmosphère très pauvre en oxygène. En effet, le rhabdophane est un minéral phosphaté de Terres Rares (T.R.), résultant de l'altération de l'apatite, qui, dans la mine de Pronto renferme du Ce(III). Le fait que le cérium soit à l'état d'oxydation +3 et non +4, comme dans les échantillons actuels, indique que le lessivage des paléosols s'est effectué dans des conditions de faible pression partielle d'oxygène.

La plupart des auteurs s'accordent à interpréter les indices fournis par les paléosols comme l'indication d'une élévation du pourcentage d'oxygène de l'atmosphère entre 2,0 et 2,45 Ga. Pour Ohmoto (2004) cependant, on peut proposer un modèle « inversé » dans lequel la perte de fer des paléosols serait un processus tardif, la formation des hydroxydes de fer résultant de l'atmosphère oxydante étant suivie d'une perte du fer sous forme de solutions réductrices. Signalons que cette conception reste largement minoritaire parmi les chercheurs.

I.1.2.2 Le fractionnement des isotopes du soufre

Les fractionnements indépendants de la masse, pour l'élément soufre en particulier, sont des outils récents qui permettent d'estimer les niveaux d'oxygène dans l'atmosphère primitive.

Dans le cas des fractionnements indépendants de la masse (FIM), la séparation des isotopes ne suit pas les relations simples de proportionnalités prédites sur la base des différences de masse (par exemple $\delta^{33}\text{S} = 1/2 \times \delta^{34}\text{S}$). Les déviations aux fractionnements dépendants de la masse (ou FDM), sont exprimés sous forme de « grand delta » (Hulston et Thode, 1965; Farquhar et al., 2000) :

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \times ((1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515} - 1).$$

Les études expérimentales ont montré que les fractionnements indépendants de la masse du soufre peuvent se produire en phase gazeuse (Farquhar 2000 ; Farquhar et al. 2002). Ils sont

généérés principalement par la photo-oxydation du soufre dans l'atmosphère. Actuellement, cette réaction ne peut avoir lieu, car les molécules d'ozone et d'oxygène présentes dans la haute atmosphère empêchent la pénétration des rayonnements ultra-violet. Les expérimentations montrent que de faibles quantités d'oxygène atmosphérique suffisent pour empêcher la photo-oxydation du soufre. Par conséquent, cette dernière ne peut avoir lieu que dans une atmosphère très pauvre en oxygène.

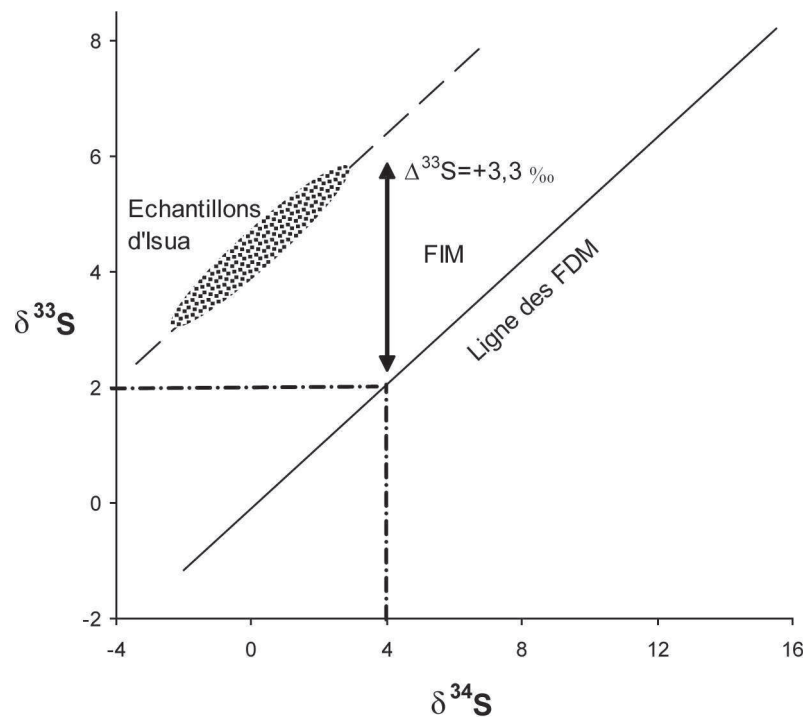


Figure I- 4 : (a) Représentation du $\delta^{33}\text{S}$ en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ montrant la droite de fractionnement terrestre (FDM) et les échantillons provenant de la ceinture de roches vertes d'Isua, d'âge supérieur à 3,7 Ga. Leurs points figuratifs se situant au dessus de la droite de fractionnement dépendant de la masse cela met en évidence l'existence de fractionnements indépendants de la masse (FIM).

Les modifications du $\Delta^{33}\text{S}$ dans les minéraux sulfurés avant et après 2,45 Ga permettent de retracer l'évolution du contenu atmosphérique en oxygène. La figure I.3 représente des données issues des travaux de Farquhar et al. (2000), Mojzsis et al. (2003), Ono et al. (2003) et Whitehouse et al. (2005). Avant 2,45 Ga, il existe des fractionnements $\Delta^{33}\text{S}$ mesurables, alors qu'après cette date ils ne sont plus détectés. Cela implique qu'avant 2,45 Ga, les niveaux d'oxygène dans l'atmosphère terrestre étaient très bas. Dans le détail, Farquhar et Wing (2003)

ont défini trois « étapes » lors de l'évolution du fractionnement terrestre du $\Delta^{33}\text{S}$ (Figure I.4). Avant 2,45 Ga (Etape I), des fractionnements $\Delta^{33}\text{S}$ importants à la fois positifs et négatifs sont enregistrés ($\Delta^{33}\text{S} > +3$ à -2 ‰) indiquant la photolyse atmosphérique de $\text{SO}-\text{SO}_2$.

Pavlov et Kasting (2002) ont calculé que cette réaction ne pouvait se produire que si les niveaux d'oxygène étaient dix-mille fois inférieurs au niveau actuel. Les valeurs positives et négatives du $\Delta^{33}\text{S}$ impliquent l'existence de deux réservoirs – un réservoir de sulfate soluble ayant des valeurs négatives et un réservoir de sulfate insoluble ayant des valeurs positives-.

Entre 2,45 et 2,0 Ga (Etape II), la distribution des valeurs $\Delta^{33}\text{S}$ est légèrement positive, mais toujours inférieure à 0,4 ‰. Farquhar et Wing (2003) privilégient l'interprétation suivante ; à savoir l'augmentation de la teneur atmosphérique en oxygène. Cela nécessite des niveaux en oxygène allant de $<10^{-5}$ PAL avant 2,45 Ga à $>10^{-2}$ PAL, seuil qui empêche la photo-oxydation du soufre dans l'atmosphère.

Après 2.0 Ga (Etape III), les variations du $\Delta^{33}\text{S}$ sont proches de zéro, indiquant l'absence de fractionnements indépendants de la masse pour les isotopes du soufre, ce qui est en accord avec des niveaux élevés d'oxygène dans l'atmosphère.

On rajoutera que récemment Bekker et al. (2004) ont mis à jour des pyrites syngénétiques ne présentant pas de FIM pour les isotopes du soufre, dans les shales organiques de la formation de Rooihoogate ainsi que dans la formation concordante de Timeball Hill, en Afrique du Sud,. Cela permet de restreindre l'intervalle durant lequel l'oxygène augmente fortement entre 2,47 Ga (Mojzsis et al. 2003) et 2,32 Ga.

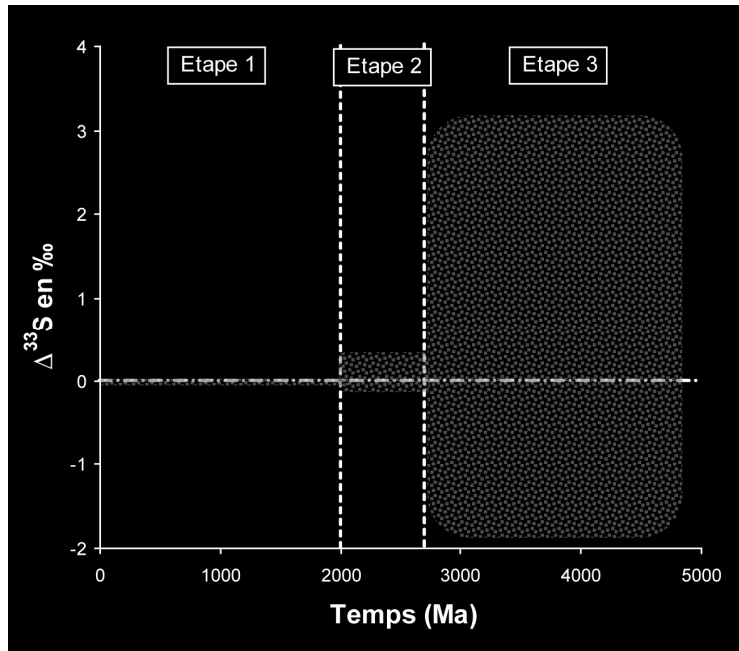


Figure I- 5: représentation des $\Delta^{33}\text{S}$ dans les minéraux sulfurés et sulfatés au cours du temps montrant les trois étapes de l'évolution des compositions isotopiques du soufre (d'après Farquhar et Wing, 2003 et autres sources citées dans le texte).

I.2 Les modalités de l'accumulation de l' O_2 dans l'atmosphère

La valeur de la pression partielle en oxygène atmosphérique est sous la dépendance du flux de gaz réducteurs (CO et CH_4) émis par les volcans, qui constituent les puits principaux d' O_2 . Leur flux actuel est estimé à $1,5 \cdot 10^{12}$ mol/ka (Lasaga et Ohmoto, 2002). Si ce flux était supérieur par le passé, il a pu retarder l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Les multiples travaux visant à évaluer l'état d'oxydation du manteau basés sur le calcul de la fugacité de O_2 , dans les komatiites archéennes notamment (Nisbet et al., 1993 ; Rollinson, 1997) n'ont pas mis en évidence d'écart significatif avec la courbe tampon redox QFM (Quartz-Fayalite-Magnétite), considérée comme représentative de l'état redox du manteau terrestre. Des études ultérieures ont amené Delano (2001) et Rollinson et al. (2002) à conclure que l'état redox du manteau était demeuré constant depuis 3,8 Ga. Par conséquent, les modèles d'évolution atmosphérique requérant des changements dans les proportions de gaz volcaniques réduits ne peuvent pas être retenus. En d'autres termes, ce n'est pas le flux des gaz volcaniques qui contrôle les fluctuations de la pression partielle en oxygène depuis l'origine de la Terre.

Dans les écosystèmes actuels, la production d'oxygène par les organismes photosynthétiques est contrebalancée par sa réduction en dioxyde de carbone lors de la

respiration. Par conséquent, l'oxygène ne peut pas s'accumuler dans l'atmosphère. Dans le passé, les combinaisons de l'oxygène avec le fer, le carbone, le soufre sont des mécanismes qui ont pu tamponner la pression partielle en oxygène. Par ailleurs, l'enfouissement de la matière organique et sa fossilisation, qui la soustraient à l'action des micro-organismes décomposeurs, évitent que l'oxygène ne soit consommé. L'enregistrement isotopique du carbone peut permettre de retracer cette histoire puisque l'isotope léger, ^{12}C , est relativement concentré dans les organismes photosynthétiques alors que l'isotope lourd, ^{13}C , est lui concentré dans le carbone inorganique par effet de bilan. Ainsi, les carbonates présentent parfois des $\delta^{13}\text{C}$ positifs alors que la matière organique fossile a des valeurs négatives; les différences étant d'autant plus marquées que la production de biomasse et son enfouissement sont importants. L'enregistrement isotopique du carbone au cours des temps géologiques révèle peu de variations depuis 3,5 Ga (Schidlowski, 1988) à l'exception d'évènements ponctuels comme l'anomalie positive Lomagundi dans les carbonates paléoprotérozoïques (Schidlowski et al., 1976) ou d'autres, positives ou négatives, vers la fin du Néoprotérozoïque (Lindsay et Brasier, 2000).

En s'appuyant sur ces considérations, Bjerrum et Canfield (2004) ont calculé le rapport entre le carbone fossilisé et le carbone produit total. Bien que controversée, leur étude montre que le pourcentage de carbone fossilisé était plus faible à l'Archéen qu'à l'Actuel, ce qui implique que les niveaux d'oxygène étaient faibles à cette époque, non pas parce que la consommation d' O_2 était élevée, mais parce que la production primaire était faible.

Un problème encore non résolu demeure : celui de la brutale augmentation de l'oxygène atmosphérique lors du G.E.O. (Holland, 2005) ou plus exactement du décalage entre le moment où les organismes photosynthétiques sont apparus (>3 Ga) et ont proliféré, et le moment où l'oxygène est devenu abondant (pas avant 2,3 Ga). Comme évoqué précédemment, l'enregistrement géologique de cet évènement est indubitable, mais les scénarii à même d'en rendre compte restent tous insatisfaisants. Les hypothèses de modifications des volumes de gaz volcaniques ou d'injection d'une grande quantité de gaz originaires d'une partie profonde et oxydée du manteau (Kump et al., 2001 ; Barley et al., 2005) se heurtent à ce que l'on sait de l'état redox du manteau –réducteur pour une large part (Mc Cammon, 2005)-. Pour leur part, Catling et al. (2001) envisagent que la perte d'hydrogène atmosphérique provenant de l'oxydation du méthane est à l'origine de l'accumulation de CO_2 dans l'atmosphère selon la réaction $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}$. Enfin, Bjerrum et Canfield (2002, 2004) privilégient l'idée que la production d'oxygène était limitée par la quantité de phosphore disponible pour les organismes photosynthétiques, car ce dernier était adsorbé à la surface des oxyhydroxydes de fer archéens des Fers Rubanés. Pour ces auteurs, à partir de 2,4-2,5 Ga, l'apport de sulfate accru aux océans a

permis la séquestration du fer sous forme de sulfures, ce qui a rendu le phosphore bio-disponible et donc favorisé la photosynthèse.

Si l'on résume les différents arguments avancés, il est ainsi possible de reconstituer l'évolution de la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère terrestre

II. La diminution du dioxyde de carbone atmosphérique

II.1 Le « paradoxe du Soleil jeune »

Il existe un faisceau d'arguments plaidant pour une atmosphère primitive riche en dioxyde de carbone.

- La comparaison avec les compositions chimiques des autres planètes telluriques (voir le tableau I.1 déjà cité) indique que Mars et Vénus possèdent une atmosphère contenant 95% de dioxyde de carbone. L'absence d'organismes vivants et de tectonique active a probablement joué dans le fait que ces deux planètes ont conservé leur composition atmosphérique originelle.

- Le bilan du carbone sur Terre permet d'estimer la quantité de CO₂ initialement présente dans l'atmosphère terrestre. La quantité totale de carbone présent sur Terre, organique et inorganique, est de l'ordre de $3,6 \cdot 10^{21}$ moles (Berner, 1983) S'il était entièrement sous forme de CO₂, cela conduirait à une pression partielle de 60 bars !

De telles pressions partielles ne sont pas sans conséquence sur les paléo-environnements terrestres. Ainsi, la température moyenne actuelle à la surface de la Terre, notée T_s est de 288 K. La température effective, T_{eff} imposée par la distance Terre-Soleil et par l'albédo terrestre ($A=0,3$) est de 256 K. La différence $\Delta T = T_s - T_{eff}$ est une conséquence de l'effet de serre provoqué essentiellement par CO₂ et H₂O mais aussi de façon minoritaire par CH₄, N₂O et O₃. Sur la figure I.6, les valeurs de T_{eff} et T_s sont calculées avec une composition chimique et un albédo identiques aux valeurs actuelles. La température de surface serait alors restée inférieure à 0°C durant tout l'Archéen et ce jusqu'à il y a environ 1,9 Ga en raison d'un ensoleillement plus faible, car le Soleil est alors une étoile jeune. Toutefois, il n'existe pratiquement pas d'indices de présence de glaces à l'Archéen, alors que les preuves de l'existence d'eau liquide abondent. La résolution de ce « paradoxe » implique donc l'existence d'un effet de serre additionnel que l'on peut imputer soit [1] à des concentrations en dioxyde de carbone supérieures, soit [2] à la contribution d'autres gaz à effet de serre. Le méthane, du fait de son très grand pouvoir de piégeage des radiations infrarouges et du fait qu'il est un déchet du métabolisme des bactéries méthanogènes, qui

comptent parmi les plus anciens êtres vivants sur Terre, apparaît également comme un bon « candidat ». Cela impose par conséquent que le méthane produit dans l’océan, ou plus précisément dans les sédiments océaniques, soit transféré à l’atmosphère.

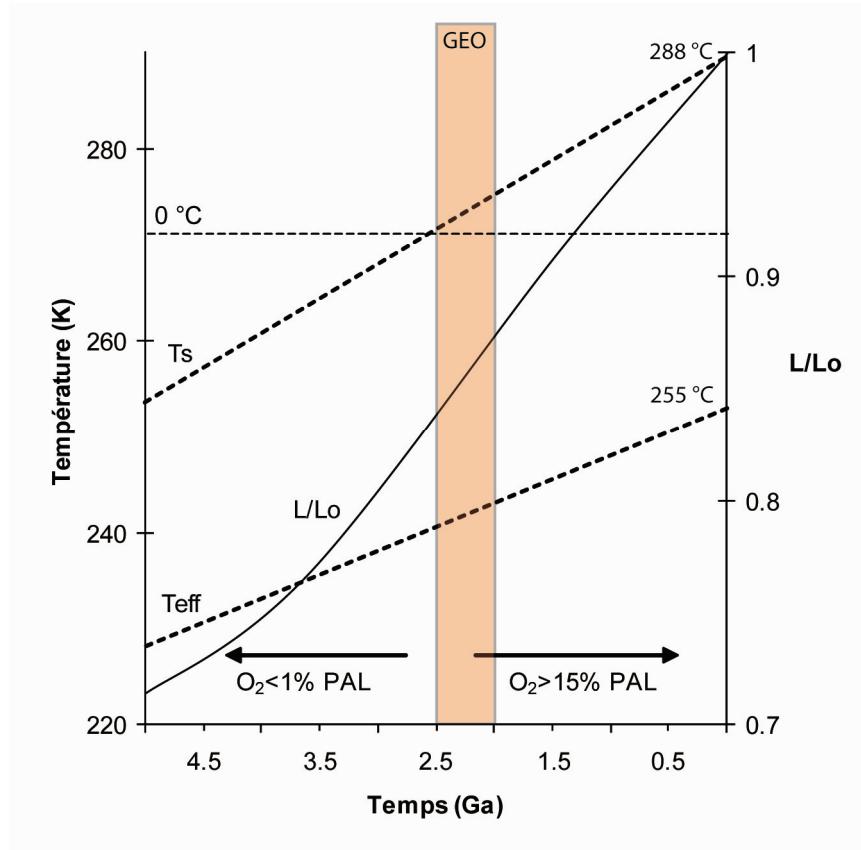


Figure I- 6: Evolution de la luminosité solaire, L , exprimée en fraction de la luminosité actuelle L_0 , de la température effective et de la température de surface pour une composition atmosphérique identique à la composition actuelle. La période d'accumulation d' O_2 a été rajoutée en rose (d'après Gargaud et al. 2005).

II.2 Les évidences géologiques d'une atmosphère riche en CO_2

II.2.1 La présence de nahcolite

La nahcolite ($NaHCO_3$) est un minéral évaporitique présent à la fois dans les sédiments de la ceinture de roches vertes de Barberton datés de 3,4 Ga et dans les sédiments silicifiés de Pilbara, datés de 3,25 à 2,75 Ga, à l'Ouest de l'Australie (Lowe et Tice, 2004). Les études expérimentales ont montré que, bien que la nahcolite ne soit pas normalement une phase évaporitique stable, elle peut le devenir si la pression partielle en CO_2 est suffisamment élevée. Sur la base de ces observations, Lowe et Tice (2004) ont calculé un niveau minimal de pression

partielle en dioxyde de carbone situé entre 1,4 et 10% (environ 50 à 300 PAL), pour des températures de surface de l'ordre de 55 à 85 °C. On remarquera que les valeurs de $p\text{CO}_2$ autorisant sa formation sont plus faibles si les températures de surface le sont également.

II.2.2 Les paléosols

Les paléosols formés avant 2,2 Ga contiennent généralement des silicates de fer plutôt que des carbonates du type sidérite. Rye et al. (1995) ont utilisé l'équilibre carbonate-silicate dans les paléosols du Mont Roe afin d'estimer la répartition du CO_2 entre le sol et l'air à la fin de l'Archéen. Leurs calculs suggèrent une pression partielle de CO_2 maximale de $10^{-1.4}$ bars (≈ 100 PAL), significativement différente de celle proposée par Lowe et Tice (2004) à partir de la nahcolite. Une limite inférieure pour la $p\text{CO}_2$ a été fournie par les travaux de Hessler et al. (2004) qui ont étudié l'équilibre minéral entre la sidérite et les minéraux argileux à partir de clastes dans des graviers fluviatiles du groupe de Moodies de la ceinture de Barberton, en Afrique du Sud. La pression partielle minimale pour ces auteurs serait de $2,5 \cdot 10^{-3}$ bars à 25°C soit 6 PAL environ.

II.2.3 Les profils d'altération archéens

Les arguments géologiques en faveur de l'existence d'une atmosphère archéenne riche en CO_2 sont nombreux et méritent d'être discutés.

Primo, les travaux de Lowe et Lice (2004) menés sur la ceinture de roches vertes de Barberton, ont mis en évidence que seule la fraction la plus résistante des sédiments est présente – toutes les autres phases ont été érodées-. Toutefois, les taux d'altération, sont également une fonction de la température et les températures élevées de l'Archéen pourraient résulter de l'action d'autres gaz à effet de serre. Cela signifie que les arguments basés sur l'intensité de l'altération ne peuvent pas être utilisés pour affirmer que le CO_2 était l'unique agent d'altération.

Secundo, l'index chimique d'altération (ICA ou CIA pour *Chemical Index of Alteration*) des sédiments archéens est une autre mesure du caractère résistant de la source sédimentaire (Nesbitt et Young, 1982 et Fedo, 1996). Sur l'échelle CIA, les granitoïdes frais sont entre 45 et 55 alors que les shales mésozoïques sont entre 70 et 75. Les shales archéens de la ceinture verte de Buhwa, au Zimbabwe, âgés de 3,0 Ga présentent des CIA très élevés, entre 95 et 100, ce qui indique une soustraction totale du Na, Ca et Sr, et la conversion de tous les plagioclases en minéraux argileux (Fedo et al., 1996). D'autres études similaires, comme celle de Frimmel (2005)

menée sur la partie supérieure du Groupe Central Rand (Witwatersrand) montrent également des valeurs de CIA fortes, de l'ordre de 80-90.

Etonnamment, lorsque cette étude est poursuivie pour des sédiments plus âgés -comme ceux d'Isua, les plus vieux sédiments clastiques, (3,7 Ga)- il n'existe pas d'évidence claire d'une altération extrême de la source. Ainsi, Bolhar et al. (2005) ont montré que la plupart des échantillons d'Isua ont des valeurs de CIA comprises entre 46 et 69, avec quelques rares incursions vers des valeurs plus élevées. De prime abord, cela suggère que l'altération à Isua n'était pas très prononcée, mais en réalité, cela tient à la nature des roches : l'altération d'une formation océanique immergée (Isua) prend une forme différente de celle d'un domaine continental (Kaapvaal) et ne peut donc pas être utilisée comme argument.

Dans ce contexte, les travaux de Holland (1984) ont permis des avancées significatives. Cet auteur a examiné le rapport acide-base dans les roches archéennes et a calculé la quantité de CO₂ nécessaire, par kg de roche, afin d'obtenir les sédiments moyens. Ces calculs ont montré qu'il n'existait pas de grande différence entre les shales archéens et actuels, ce qui pourrait suggérer que les niveaux de CO₂ archéens n'étaient pas très supérieurs à ceux de l'Actuel (!). Soulignons que la transposition directe est impossible à cause du rôle de la végétation à l'Actuel. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion du chapitre III.

Comme évoqué dans le paragraphe I.2, le maintien d'une température de surface constante « tempérée » au cours des temps géologiques nécessitait des pressions partielles en gaz à effet de serre élevées. Les travaux de Rye et al. (1995) sur les paléosols montrent que les observations de terrains conduisent à des valeurs de la pCO₂ relativement faibles (0,04 atmosphères). Des modélisations de la pCO₂ à l'Archéen comme celles menées par Zahnle et Sleep (2002) aboutissent à la même conclusion. Le fait que le méthane puisse compenser la relative faiblesse des pCO₂ est soutenu par quelques arguments. Ainsi, les Archées méthanogènes font partie des premières formes de vie à être apparues. Actuellement la pCH₄ atmosphérique est faible, car le méthane se combine avec l'oxygène pour donner du CO₂, alors que dans une atmosphère anoxique, on peut raisonnablement supposer qu'il aurait pu s'accumuler de façon importante. D'un point de vue biologique, l'effet de serre additionnel dû au méthane est favorable aux méthanogènes qui présentent un optimum de productivité pour des températures élevées et les incursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$ enregistrées entre 3 et 2,5 Ga à Mount Roe, en Australie, par exemple pourraient résulter d'une surabondance de méthane biologique (Hayes, 1994 ; Rye et al., 2000).

Remarquons pour finir que le méthane subit la photolyse en hydrogène dans la haute atmosphère (Catling et al., 2001). Le bilan net de ces réactions est la libération d'oxygène ce qui tend à invalider l'hypothèse d'une atmosphère primitive riche en méthane.

II.3 Les modalités de la diminution du dioxyde de carbone atmosphérique

D'un point de vue quantitatif, il s'agit d'expliquer le passage d'une atmosphère contenant 60 bars de CO₂ à une atmosphère à 0,2 bars à la fin de l'Archéen.

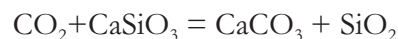
La dissolution du CO₂ dans le manteau terrestre est une hypothèse à considérer d'autant que son état redox actuel –oxydant-, à l'inverse des chondrites -matériaux parents de la Terre-, s'accorde assez bien avec cette idée. Enfin, les carbonates avant 2,2 Ga ne sont pas abondants ; faut-il y voir une preuve de leur absence ou de leur non-préservation ?

L'altération continentale de silicates suivie de la précipitation des carbonates est le mécanisme le mieux connu et le plus apte à réguler la pression partielle de CO₂ atmosphérique sur une échelle de temps géologique. Il peut être décrit par des réactions globales du type :



Ce cycle de Urey, du nom de son découvreur (1952) peut être décrit comme suit :

Le CO₂ est séquestré au cours de l'altération des silicates pour être immobilisé dans les calcaires, ce que l'on peut formaliser avec l'équation bilan suivante :



Ce processus s'inverse ensuite au cours de l'enfouissement, puis du métamorphisme de carbonates, et le CO₂ peut alors être restitué à l'atmosphère. Le point de contrôle de ces phénomènes est la forte dépendance des réactions d'altération de silicates à la température. Cependant, une consommation plus rapide de CO₂ réduit l'effet de serre, ce qui refroidit la Terre et diminue, par conséquent, la consommation de CO₂. Ainsi, le cycle continental d'altération des silicates régule les niveaux atmosphériques de CO₂ et donc, le climat.

Kramers (2002) a tenté de quantifier la capacité de la croûte continentale à capter le CO₂ atmosphérique en supposant qu'elle dépend de la surface émergée. Il postule que les

modifications de la surface émergée peuvent être modélisées grâce à la courbe de croissance des continents et les taux d'érosion au travers du volume de croûte recyclée dans le manteau. Ses calculs montrent que la consommation de CO₂ a pu excéder le dégazage entre 2,5 et 1,5 Ga selon les valeurs de croissance affectées à la croûte.

Il existe un autre puits de CO₂ : l'altération de la croûte océanique. Certains auteurs ont même proposé que ce phénomène soit le mécanisme principal de régulation de la pCO₂ à l'Archéen. C'est l'approche privilégiée par Zahnle et Sleep (2002) qui postulent que [1] le stockage du CO₂ sous forme de carbonates océaniques soit contrôlé par le flux d'altération hydrothermal au travers de la croûte océanique et [2] que ce dernier soit gouverné par les échanges entre océan et atmosphère, l'hydratation de la croûte océanique et la disponibilité de cations « réactifs » dans la croûte océanique. Pour l'Actuel, leurs calculs font état d'un équilibre entre le dégazage de CO₂ au niveau des rides océaniques et les apports au manteau dans les zones de subduction. En ce qui concerne l'Archéen, leur raisonnement peut être poursuivi en tenant compte d'un flux géothermique plus important et d'une surface continentale plus faible. Les pressions partielles de CO₂ proposées par ces auteurs sont comprises entre 0,002 et 0,004 bars (environ 10 PAL) avant 2,5 Ga. Se pose alors à nouveau, le problème du « Soleil jeune » et la nécessité d'un gaz à effet de serre à même de compenser ces pressions partielles de CO₂ relativement faibles.

II.4 Les oscillations de la pCO₂ à la fin du Précambrien : les épisodes de la « Terre boule de neige »

L'évolution générale de la pression partielle de dioxyde de carbone est donc relativement bien comprise, il subsiste cependant plusieurs épisodes géologiques « catastrophiques » qui semblent attester d'une variation rapide et importante de la quantité de CO₂ atmosphérique.

Des observations de terrain (Harland, 1964) et des modélisations physiques du bilan radiatif de la Terre (Budyko, 1969), quasi contemporaines, ont contribué à faire émerger l'idée d'une glaciation globale à la fin du Néoprotérozoïque. Pour le premier auteur, le caractère ubiquiste des dépôts glaciaires néoprotérozoïques était un argument majeur en faveur d'une glaciation affectant le globe dans son entier. Pour le deuxième, l'albédo des glaces exerce une rétroaction négative sur la température moyenne de surface du globe, effet d'autant plus important si les glaces sont situées aux basses latitudes (aux alentours de 30°). Ce n'est qu'après les progrès dans les reconstitutions paléogéographiques dus au paléomagnétisme que Kirshvink proposa que les sédiments glaciaires de la formation d'Elatina, en Australie, soient la marque de

calottes de glaces présentes à l'équateur durant le Néoprotérozoïque. Il utilisera le premier l'expression de « Terre Boule de neige » en 1992 dans l'ouvrage *Proterozoic Biosphere* de Schopf et Klein. Le point majeur de sa démonstration est la position aux basses latitudes de la majorité des continents. Cette distribution géographique exceptionnelle serait à l'origine d'une modification de bilan radiatif de la Terre dans le sens d'une plus grande perte d'énergie vers l'espace ; les continents ayant un albédo supérieur aux océans. La mise en place consécutive de calottes de glaces continentales et d'épaisses banquises contribue à accroître cet effet. La conséquence la plus importante du blocage d'une partie du cycle hydrologique est l'arrêt de l'altération des silicates, le plus important des puits de CO₂ atmosphérique. L'accumulation de ce gaz, émis continuellement par les volcans dans l'atmosphère, constituerait le mécanisme de retour d'une terre gelée (*ice-house*) à une terre non intégralement englacée (*green-house*). Diverses hypothèses qui s'étendent sur des échelles de temps variables ont été avancées afin d'expliquer la fin de la Terre boule de neige (Higgins et Schrag, 2003 ; Le Hir et al., 2009) dont un des marqueurs indubitable est l'existence de dépôts carbonatés ubiquistes, les *Cap carbonates*, clairement postglaciaires.

Les Cap carbonates sont des niveaux continus de carbonate de calcium (CaCO₃) et/ou de dolomite (CaMg(CO₃)₂) qui recouvrent directement les dépôts glaciaires néoprotérozoïques ou les surfaces d'érosion sub-glaciaires lorsque les dépôts glaciaires sont absents (Kennedy, 1996 ; Hoffman et al ; 1998 ; Corkeron et Georges, 2001 ; James et al., 2001). Ils ont typiquement une épaisseur comprise entre 2 et 30 m et sont présents sur les plateformes, les talus et les pentes du monde entier. Historiquement, le contact tranché, lisse et plat entre les Cap carbonates et les dépôts glaciaires sous-jacents, non remaniés, a été reconnu et discuté pour la première fois par Norin (1937) dans la province du Xinjiang en Chine. Il conclut initialement à l'existence d'un hiatus sédimentaire. Cependant, les auteurs australiens des années 1960 reconnurent le même type de relation stratigraphique dans toute l'Australie. (par ex. Dunn et al., 1971) et remirent en question l'idée d'une absence de dépôt. Le premier document proposant un scénario de formation ainsi que des données sur les isotopes du carbone est celui de Williams (1979). Enfin, le terme de « Cap dolostone » fut employé pour la première fois par Plumb (1981).

Les Cap carbonates Sturtiens (≈ 700 Ma) et Marinoens (≈ 635 Ma) sont lithologiquement distincts mais ils présentent des traits communs typiques, parmi lesquels on peut citer une base dolomitique dont l'origine primaire ou secondaire est encore discutée (Kennedy, 1996 ; Higgins et Schrag, 2003), des biolaminations planes ou ondulées affectées de stratifications mamelonnées contenant des péloïdes d'origine énigmatique (Hoffman et Schrag, 2002 ; Halverson et al., 2004). Des structures en tubes verticales sont parfois présentes et attribuées à des échappements de gaz ou à des constructions microbiennes (stromatolites) quasi-continues spatialement (Grotzinger,

1995). La présence de barytine primaire et issue de la diagenèse précoce, comprise entre les cap dolostones et les calcaires sus-jacents est également observée (Kennedy et al. 2001 ; Hoffman et Schrag 2002 ; Jiang et al., 2003). La partie supérieure des cap dolomies est marquée par le passage à de puissantes épaisseurs de calcaires parfois constitués de ciments formés sur un plancher océanique sous forme de cristaux d'aragonite de grande taille (aujourd'hui pseudomorphosés). Enfin, le sommet de la séquence dolomitique est caractérisé par la présence de structures sédimentaires inhabituelles appelées « tepees ». Il s'agit en fait d'oscillations (mégarides) créées dans un régime de dépôt dominé par des vagues générées par des vents extrêmement forts (20m/s ; Allen et Hoffman, 2005). Ces caractéristiques les distinguent à coup sûr des carbonates communs récents ou non.

Pour certains auteurs (Font et al., 2006 ; Nédélec et al., 2007 par exemple), le terme de Cap carbonate est réservé à la partie basale, dolomitique de la séquence carbonatée dont l'épaisseur dépasse rarement les 20 mètres. Cet intervalle n'est pas systématiquement observé dans les séries du Sturtien.

Les Cap carbonates et plus particulièrement les calcaires post-glaciaires sont transgressifs (James et al., 2001 ; Noguiera et al, 2003 ; Hoffman et al, 1998 ; Hoffman, 2002), ce qui signifie que les profondeurs d'eau augmentent avec la hauteur dans la série sédimentaire. La plupart des auteurs attribue cet ennoiment des talus continentaux puis des plateformes, à la déglaciation globale. Hoffman et al. (2007) ont montré le caractère diachrone des Cap dolomies et estimé la transgression postglaciaire à une remontée de 500 m du niveau marin. Il est à noter que les glaciations post-marinoennes (Varangienne et Phanérozoïques) sont la plupart du temps presque totalement dépourvues de Cap carbonates.

Les Cap carbonates typiques sont modérément appauvris en ^{13}C (soit des $\delta^{13}\text{C} < 0 \text{ ‰}$, V-PDB), ce qui a provoqué un vif débat quant à leur origine. L'essentiel du problème réside dans la (les) source(s) d'alcalinité nécessaires à la production des sédiments carbonatés. Un point majeur dans cette discussion est la durée de l'ennoiment postglaciaire, considéré classiquement comme correspondant à celui de la fonte des glaciers. A titre de comparaison, la fonte des calottes glaciaires quaternaires a duré environ 10 000 ans au maximum (Bard et al., 2006), Higgins et Schrag (2003) suggèrent que la fonte de la terre Boule de neige, soumise à un forçage radiatif important, pourrait se faire en 2 000 ans. A l'inverse, l'existence d'inversions magnétiques enregistrées dans les cap dolomies marinoennes (Trindade, 2005) implique une durée de dépôt au minimum de 100 000 à 1 000 000 d'années. Les sources potentielles d'alcalinité suggérées incluent (1) l'altération des carbonates et des silicates durant et après la glaciation (Fairchild, 1993 ; Higgins et Schrag, 2003), (2) la déstabilisation combinée du permafrost riche en méthane et des

hydrates de gaz sous-marins (Kennedy et al., 2001b) et (3) l'upwelling des eaux de fond océaniques chargées en alcalinité (Grotzinger et Knoll, 1995; Ridgwell et al., 2003). Seule la première de ces hypothèses semble appropriée si la durée de dépôt est suffisamment longue ; cependant, les caractéristiques sédimentologiques uniques des Cap carbonates s'accordent mieux avec des taux de sédimentation élevés et donc, un intervalle temporel de dépôt plus court. Quoiqu'il en soit ces roches sont contemporaines de la décroissance atmosphérique de la $p\text{CO}_2$ qui a suivi la déglaciation. Notons que les grands changements dans les rapports isotopiques du bore mesurés en Namibie (Kasemann et al., 2005) dénotent une acidification de l'océan à la fin de la période glaciaire survenue lors du rééquilibrage de l'océan libre de glace avec une atmosphère très riche en CO_2 . Le niveau critique de CO_2 que l'atmosphère doit contenir pour déclencher la fonte de la « Boule de neige » est discuté. Les modèles (Le Hir et al., 2007) suggèrent des valeurs de 100 à 300 PAL au minimum.

II.5 Vue d'ensemble de l'évolution de la pression partielle de dioxyde de carbone au cours de l'Archéen.

Les données précédentes peuvent être regroupées dans un schéma d'ensemble cohérent (cf. fig. I.6) à l'échelle des temps géologiques, c'est-à-dire qu'en joignant les quelques points d'ancrage dont on dispose, il est possible de reconstituer l'évolution de la pression partielle de CO_2 au cours de l'Archéen. En résumé, les paléosols âgés de 2,75 Ga montrent que la pression partielle en CO_2 ne pouvait pas dépasser 0,04 bars. En outre, des calculs de Mel'nik (1982) indiquent que les niveaux de CO_2 ne pouvaient pas dépasser 0,1 à 0,15 bars sans quoi les oxydes des fers rubanés auraient été remplacés par des carbonates. L'étude relative à la nahcolite de Lowe et Tice (2004), déjà citée, englobe ces valeurs. Les considérations uniquement théoriques de Zahnle et Sleep (2002) qui s'appuient sur des bilans entre le dégazage volcanique (apports) et la disparition dans le manteau au niveau des zones de subduction (export) conduisent, pour leur part, à des valeurs très inférieures.

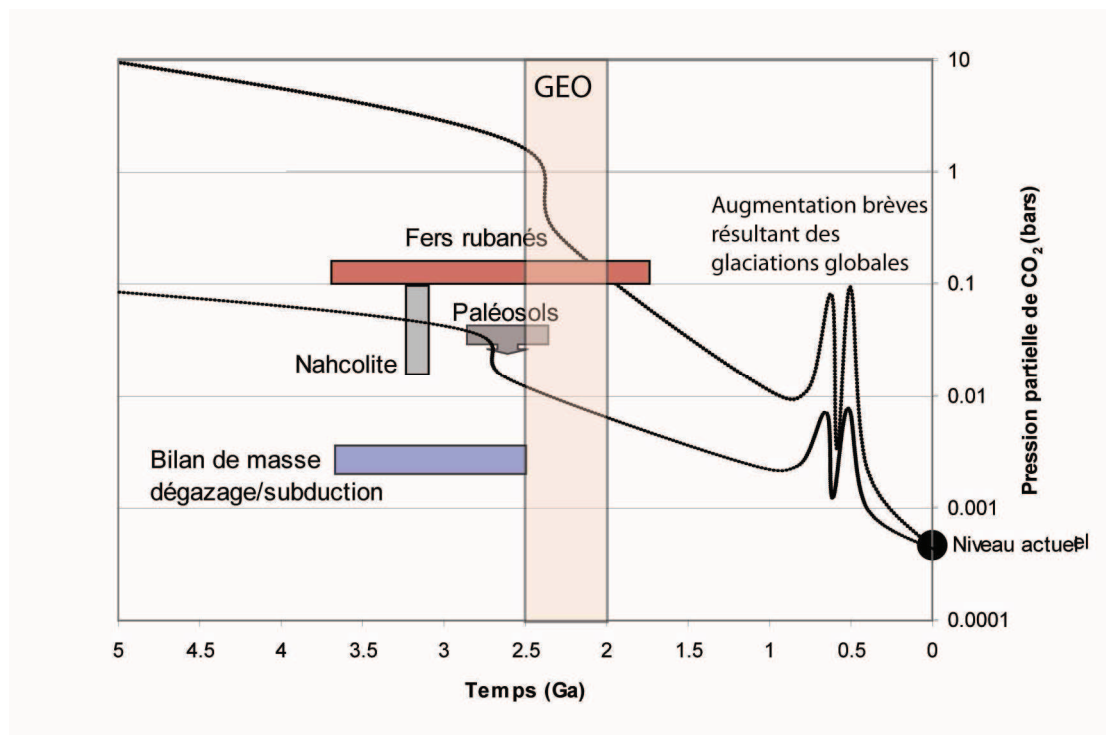


Figure I- 7 : Modification de la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère terrestre au cours du temps. La zone comprise dans l'enveloppe est l'intervalle de concentrations nécessaires afin de compenser le faible flux lumineux solaire (d'après Kasting, 1993).

B. L'hydrosphère

Il est difficile de proposer une date d'apparition des océans sur Terre mais de nombreux faits observationnels et calculatoires permettent d'inférer une apparition très précoce de l'eau liquide en grande quantité sur Terre. Ainsi, les traces d'altération hydrothermale présentes dans les météorites (Zolensky, 2005) montrent que les corps parents de la Terre contenaient de l'eau liquide. De même, la distribution des éléments volatils dans la Terre actuelle est plus facilement compréhensible si un océan d'eau était présent au moment du bombardement initial. Des calculs géophysiques comme ceux de Sleep et al. (2001) permettent de contraindre le temps de refroidissement d'un océan magmatique consécutif à l'impact proto-Terre proto-Lune. Le refroidissement très rapide –passage à des températures inférieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$ entre 4,54 et 4,51 Ga- plaide également en faveur d'une apparition de l'eau liquide lors des premiers âges de la Terre.

En outre, à des pressions très élevées de l'atmosphère terrestre –de 250 à 400 bars- un océan liquide peut se condenser à de très hautes températures (300-450 °C) comme l'a proposé Liu (2004).

Des arguments de terrain concordent avec cette idée : les sédiments manifestement marins de la ceinture de roches vertes d'Isua (3,7 Ga) ou les zircons australiens datés de 4,4 Ga qui sont les plus vieux minéraux terrestres. Ces derniers présentent des rapports isotopiques en oxygène, très élevés, qui ont conduit divers auteurs (Wilde et al., 2001, Valley et al. 2002, Cavosie et al., 2005) à envisager des interactions de ces minéraux avec de l'eau météorique, c'est-à-dire à postuler l'existence d'un cycle hydrologique dans la croûte continentale pour des âges aussi anciens que 4,325 Ga.

Dans ce qui suit, on s'est attaché à séparer ce qui relève de la composition chimique, puis de l'état redox de l'hydrosphère.

I. Bilans élémentaires dans l'océan au cours des temps géologiques

La composition chimique de l'océan global résulte de divers apports parmi lesquels deux peuvent être considérées comme essentielles : d'une part, la lignée ionique issue de l'altération des surfaces continentales et, d'autre part, la contribution hydrothermale des rides océaniques, reflétant les apports du manteau. En plus de ces deux processus majeurs, la soustraction de divers éléments chimiques à l'eau de mer par précipitation et sédimentation, l'équilibre des eaux de surface avec l'atmosphère ainsi que de multiples processus accélérés par la Vie peuvent également être invoqués.

A l'Archéen, on peut supposer que la composition de l'eau de mer n'était pas la même qu'à l'Actuel. Dans les paragraphes qui suivent, nous nous attacherons à explorer ce postulat, sachant que le premier à avoir proposé une composition possible de l'eau de mer archéenne est Walker (1983). Pour cet auteur, les océans archéens avaient un pH, un contenu en carbonates et en sulfates inférieurs à ceux de l'océan actuel. A l'inverse, les concentrations en Ca^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , Si^{4+} , Na^+ , Cl^- et HCO_3^- étaient plus élevées.

II. Approcher la composition de l'océan archéen

Les sédiments chimiques tels que les évaporites, les calcaires, les BIF et les cherts, précipités directement à partir de l'eau de mer constituent d'importants indicateurs potentiels (« *proxies* ») de

la composition de l'eau de mer ancienne. Des études récentes (Kamber et Webb, 2001 ; Bohlar et al., 2004, 2005) ont montré, par comparaison entre les carbonates anciens et récents, que les spectres de terres rares étendus sont très efficaces pour mettre en évidence la trace d'un signal « marin » dans des sédiments chimiques anciens. Les eaux modernes sont caractérisées par des anomalies positives en La et Y, une anomalie négative en Ce et un enrichissement relatif en TR lourdes.

En outre, les spectres TR+Y permettent également de discriminer entre les composants marins et hydrothermaux. Les fluides hydrothermaux actuels ont une composition chimique très différente de celle des eaux océaniques, ce qui les rend faciles à reconnaître. En effet, ils présentent des abondances en TR+Y supérieures et un appauvrissement relatif en TR lourdes, l'anomalie positive en Eu est également bien marquée. Les sédiments chimiques que sont les carbonates précambriens ainsi que les Fers Rubanés fournissent des informations cruciales sur la composition de l'océan archéen en général et sur l'état redox de ce dernier en particulier.

La partie supérieure du diagramme suivant (fig. I-8) montre que les fluides hydrothermaux sont caractérisés par des anomalies positives en Eu, alors que l'eau de mer actuelle est caractérisée par des anomalies positives en La et Y, une anomalie négative en Ce dans les eaux oxydantes et un enrichissement relatif en Terres Rares lourdes. La partie inférieure du diagramme montre la composition d'un BIF et d'un carbonate stromatolitique archéens représentatifs, ayant tous des anomalies positives en La, Eu et Y, mais pas d'anomalie négative en Ce, ce qui témoigne de leur précipitation à partir d'une eau de mer anoxique influencée par l'hydrothermalisme sous-marin.

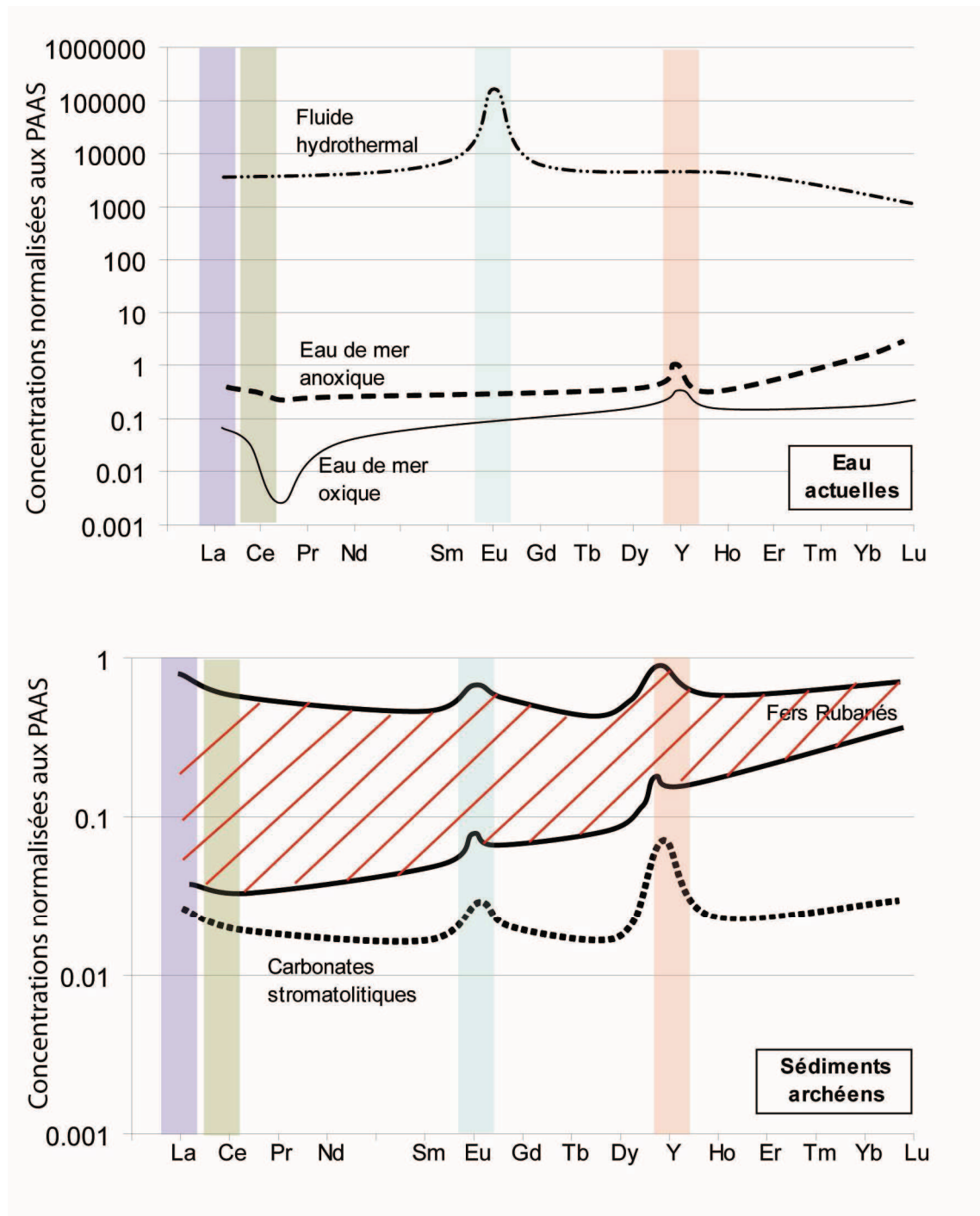


Figure I- 8 : Spectres de Terres Rares étendus (TR+Y) pour les eaux modernes et les sédiments archéens normalisés aux PAAS (données prises dans Bolbar et al., 2004, 2005 ; normalisation dans Kamber et al.(2005).

III. L'état redox de l'océan archéen

Comme on le voit sur la figure I-8, l'appauvrissement relatif de l'eau de mer oxygène en Ce reflète la facilité avec laquelle le Ce(III) soluble est oxydé en Ce(IV) insoluble et donc extrait de la colonne d'eau (Bau, 1999). La présence d'une anomalie négative en Ce est donc un bon indicateur des conditions redox océaniques.

Les deux grands tampons redox actuels en milieu marin sont les couples redox $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ (Eh= -0,22 V) et le $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Eh= 0,77 V). Leur étude fournit des indices permettant de retracer les grands événements conduisant à l'état redox actuel des océans, à savoir généralement oxydant, à l'exception des quelques Zones à Minimum d'Oxygène (ou ZMO).

III.1. L'équilibre sulfates/sulfures : un tampon redox pour les océans

Une des sources majeures de sulfate des océans actuels est l'altération oxydante des sulfures contenus dans les roches crustales. Ce processus restitue le soufre sous forme de sulfates solubles aux océans. Au cours de l'Archéen, lorsque la pression partielle d'oxygène était plus faible qu'aujourd'hui, ce processus était inopérant, ce qui avait pour conséquence des concentrations en sulfates plus faibles qu'actuellement. Par ailleurs, les réactions de sulfato-réduction bactériennes (SRB) sont le principal tampon redox dans les sédiments océaniques.

La réduction catabolique du soufre par les bactéries peut s'écrire :



L'idée d'un océan archéen pauvre en sulfates s'appuie sur le degré de fractionnement indépendant de la masse des isotopes du soufre entre les sulfures et les sulfates des sédiments anciens ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfure}}$). La réduction microbienne des sulfates en sulfures actuellement, génère de très importants fractionnements allant de -45 à -70‰ $\delta^{34}\text{S}$ pour les sulfures (pyrites), les BSR utilisant préférentiellement le soufre léger. Cependant, entre 2,5 et 2,7 Ga, les fractionnements enregistrés sont plus faibles, de l'ordre de 10‰. De récents travaux expérimentaux s'appuyant sur des cultures bactériennes (Habicht et al., 2002) ont montré que le degré de fractionnement est déterminé par la concentration en sulfate de l'environnement et qu'à de faibles concentrations de sulfates correspondent de faibles fractionnements isotopiques. La valeur critique proposée par ces auteurs semble se situer aux alentours de 200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de sulfate, valeur au-delà de laquelle les fractionnements isotopiques changent pour passer des niveaux archéens aux niveaux actuels. En appliquant ce résultat aux océans archéens, cela implique qu'avant 2,5-2,7 Ga, les concentrations en sulfates étaient au maximum d'environ 200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$,

soit 140 fois moins qu'actuellement. Une preuve convaincante de faibles teneurs en sulfates dans l'océan archéen est apportée par l'absence de dépôts de gypse dans les sédiments supra tidaux évaporitiques (Eriksson et al, 2008) et son remplacement par de la halite.

Le corollaire de ces observations est que la sulfato-réduction n'était pas un phénomène commun dans les océans archéens, ce qui suppose que les bactéries sulfato-réductrices étaient également peu répandues. Cela signifie que la matière organique était minéralisée par d'autres processus. Habicht et al. (2002) ont suggéré que les bactéries méthanogènes aient joué ce rôle de décomposeurs; ce qui a l'avantage de générer d'importantes quantités de méthane requises par certains modèles d'atmosphère primitive. On notera également que les bactéries réalisant une réduction dissimilatrice du fer (métabolisme de type DIR) apparaissent dès l'Archéen et ont certainement contribué à la décomposition de la matière organique.

Par ailleurs, les dépôts de barytine lités datés entre 3,2 et 3,5 Ga posent question. La formation de la barytite évaporitique requiert de très hautes concentrations de sulfate, des conditions oxydantes et de fortes concentrations en baryum. Ces dépôts méso-Archéens ont une signature isotopique plus faible ($\approx +5\%$) que celle des dépôts contemporains ($\approx +20\%$). Huston et Logan (2004) ont proposé que les dépôts méso-archéens de barytine soient des indicateurs de l'oxydation du soufre dans l'atmosphère primitive par oxydation photolytique des gaz volcaniques.

Cependant, une explication alternative à ces concentrations anormales est qu'il s'agit de dépôts réalisés dans des bassins évaporitiques localisés où la production d'oxygène était forte. Par conséquent, ces dépôts ne fournissent pas d'information sur l'évolution globale de l'océan archéen.

III.2 Les Fers Rubanés (ou *Banded Iron Formations*) : des marqueurs du début de l'oxydation des océans

III.2.1 Caractéristiques générales des formations ferriques

Les formations ferriques (ou Iron Formations, IF) sont des roches sédimentaires riches en fer principalement déposées durant le Précambrien et initialement définies dans une zone proche du Lac Supérieur (Van Hise et Leith 1911). James (1954) les définit plus tard comme « *un sédiment chimique, typiquement à litage fin ou laminé, contenant 15% ou plus de fer d'origine sédimentaire, et en général, mais pas obligatoirement, associé à des niveaux de cherts* ».

La plupart des IF contiennent au moins 30% de fer en masse, en général sous forme d'oxydes comme l'hématite (Fe_2O_3) ou la magnétite (Fe_3O_4) qui, à eux seuls, forment plus de la moitié de la roche. La moitié restante, est constituée de silice ; elle apparaît sous forme de quartz microcristallin précipité chimiquement appelé chert. Les carbonates sont présents comme constituants mineurs de nombreux BIF et majeurs dans quelques autres. Au final, ce sont des roches relativement « propres » c'est-à-dire sans influence détritique. À part les carbonates (dolomite, ankérite et sidérite), les autres minéraux qui peuvent être présents en quantité notable sont des silicates (stilpnomélane, chlorite, greenalite,...) et des sulfures (pyrite, pyrrhotite). Le métamorphisme peut produire des assemblages contenant des pyroxènes, de la fayalite ou de l'almandin. Les deux constituants majeurs des IF (quartz et oxydes de fer) sont normalement concentrés dans des bandes alternativement riches en fer et en silice à l'échelle mésoscopique ; elles sont souvent très colorées (rouges, noires et blanches).

III.2.2 Typologie et nomenclature des IF

Tous les minéraux présents dans les IF sont finement cristallisés, ce qui confère à la roche une très grande dureté et une résistance importante à l'altération. Selon les lieux, divers noms locaux ont été donnés aux IF (Trendall et Morris, 1983) : « Itabirite » au Brésil, « Taconite » en Amérique du Nord, « Ironstone » en Afrique du Sud, « Jaspilite » en Australie.

Aucune des classifications proposées pour les IF ne s'est révélée totalement satisfaisante. Ainsi, James (1954) distinguait quatre « faciès » dans les IF du Lac Supérieur : oxydes, carbonates, silicates et sulfures. Les relations profondeur-« faciès » n'ont jamais été démontrées avec certitude. Gross (1980) reconnaissait deux types de IF siliceux : le type lac Supérieur et le type Algoma. Ces termes, ne sont plus guère utilisés (Ohmoto, 2004).

Trendall (2002) a suggéré une typologie des IF basée sur l'existence ou non de lamines. Les premières ou formations de fer rubanés (« Banded Iron Formations » ou BIF) incluent la plupart des affleurements plus âgés que 2 Ga. Les secondes, ou Formation ferriques granulaires (« Granular iron Formations » ou GIF), correspondent à des dépôts un peu plus jeunes (1,8 Ga).

III.2.3 Distribution spatiale des BIF

Les BIF sont présents sur tous les continents, dans toutes les aires principales comprenant des roches précambriennes. Les plus vieux d'entre eux, à Isua au Groenland, sont âgés de 3,8 Ga. Les BIF existent aussi dans les ceintures de roches vertes plus jeunes de tous les vieux cratons: la ceinture de l'Abitibi dans la Province supérieure (Canada), les ceinture de roches vertes de Yilgarn et Pilbara en Australie, celles du bouclier Baltique (Finlande et Karélie), le

craton Nord Chinois, le craton amazonien du Brésil, et enfin, les cratons du Kaapvaal et de l'Afrique de l'ouest.

III.2.4 Distribution temporelle des BIF

La distribution temporelle des fers rubanés s'étend donc de l'Archéen au Protérozoïque. Les BIF sont abondants à l'Archéen jusqu'à environ 2,4 Ga. Puis, ils réapparaissent aux environs de 1,8 Ga. Pour finalement disparaître complètement de l'enregistrement géologique avec la seule exception des BIF associés aux dépôts glaciaires néoproterozoïques. Les séquences de BIF les plus étendues datent de 2,5 Ga et se trouvent en Afrique du Sud –Groupe du Transvaal- et en Australie –Hamersley Range-. Au cours des temps géologiques, les occurrences des BIF peuvent être classées comme suit (Holland, 2005).

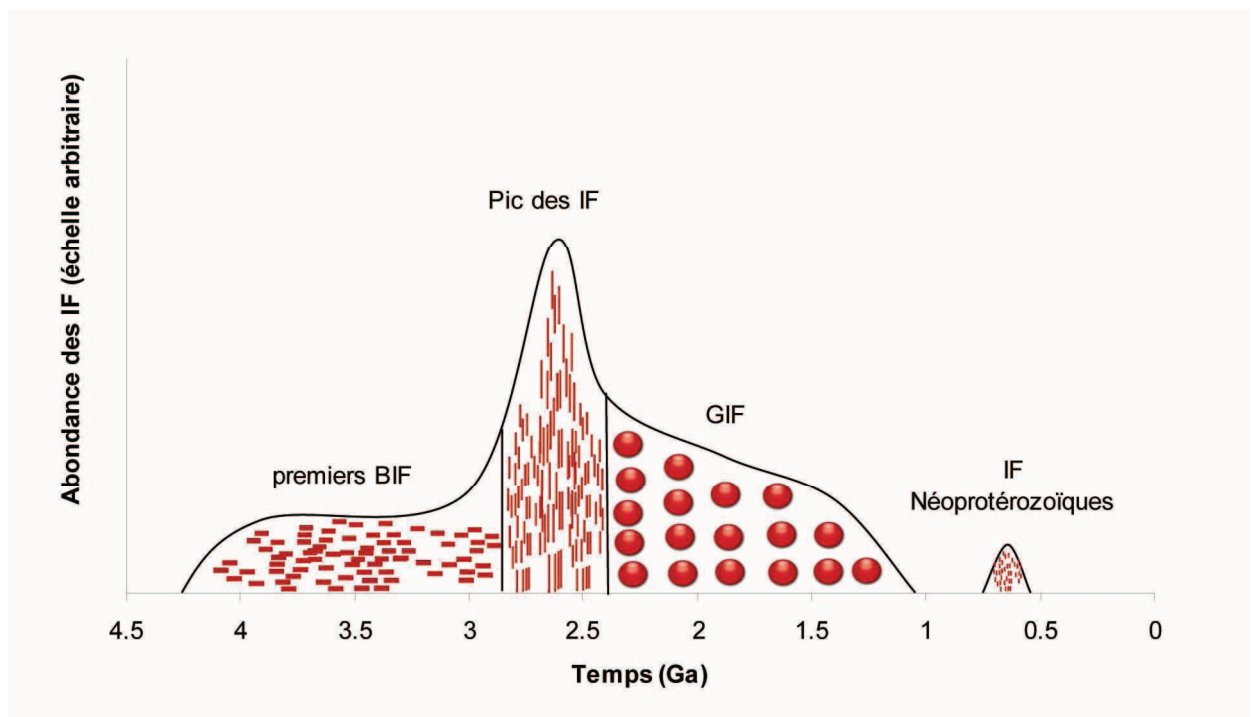


Figure I- 9 : Distribution temporelle des formations ferriques (« IF »). On distingue les fers rubanés (« BIF »), les fers granulaires (« GIF »). L'échelle verticale est basée sur les estimations des tonnages de fer dans diverses formations (Mamba Iron Formation, Dales Gorge member, Joffre Member, Weeli Woolli), inspiré de Trendall et Morris, (1983).

Les plus anciens se situent à Isua au Groenland (3,8 Ga) et bien qu'ils aient été métamorphisés (550°C et P = 5 kbars) leur minéralogie et leur composition chimique a été conservée.

L'hématite est rare dans les BIF d'Isua, mais ce n'est généralement pas le cas dans tous les autres BIF anté-2,4 Ga. Le mélange de solutions hydrothermales avec l'eau de mer très pauvre en H₂ pourrait être généré avec de l'hématite par la réaction globale :



- Entre 2,4 et 2 Ga.

La minéralogie et la composition chimique des formations ferreuses déposées durant le Grand Evènement d'Oxydation entre 2,4 et 2,0 Ga sont sensiblement les mêmes que celles des BIF plus anciens (Klein et Beukes, 1992). Leur contenu en SiO_2 se situe entre 44 et 50 % en masse, le Fe_2O_3 représente environ 20% en masse et le FeO environ 22%.

- Entre 2 Ga et 0,8 Ma.

La réapparition des BIF entre 2 et 1,8 Ga a été suivie pendant un milliard d'années par une période durant laquelle ces formations étaient absentes. L'absence des BIF entre 1,8 et 0,8 Ga a suscité une controverse importante. Holland (1983, 2003) proposa que l'absence de BIF durant cette période soit due à l'état oxydé de l'océan profond. Dans un tel océan, les apports hydrothermaux de Fe^{2+} auraient été oxydés en Fe^{3+} et précipités en oxyhydroxydes de fer sur le fond des océans. Canfield (1998) suggéra, pour sa part, que les quantités croissantes d'oxygène atmosphérique avaient entraîné une augmentation des concentrations en sulfates de l'eau de mer, ce qui aurait provoqué un accroissement de la production de sulfures par sulfato-réduction ainsi que la titration du fer dans les parties profondes de l'océan par précipitation des sulfures de fer, empêchant la formation des BIF.

Il fut proposé que la réapparition des BIF au Néoprotérozoïque, soit causée par une anoxie d'ampleur globale des eaux profondes durant les épisodes de « Terre boule de neige » au cours desquels l'océan mondial était englacé (Hoffman 2002). L'étude des IF Rapitan, parmi les plus étudiés de cette période, (Young, 1976) a montré que ces roches quartzo-hématitiques, finement cristallisées étaient dépourvues des méso-bancs marqués des plus anciens BIF précambriens ou plus frustes des GIF. Des études ultérieures plus détaillées (Beukes et Klein, 1993) ont montré que la minéralogie et la géochimie étaient très différentes des premiers BIF précambriens. Hoffman (1988) et Kirshvink (1992) ont développé l'idée que la genèse des BIF serait associée à la formation de la « Terre Boule de Neige » : l'isolement de l'océan par la banquise pendant une longue période conduisant à une anoxie des fonds marins et donc à l'accumulation des fortes concentrations de fer ferreux en solution. La fin de l'épisode de glaciation globale implique le dégel de la banquise globale et la ré-oxydation du fer océanique, ce qui conduit au dépôt des fers rubanés.

III. 2. 5 Scénarios de formation des BIF

Le caractère continu et extrêmement régulier des lamines des BIF a conduit la plupart des auteurs à conclure qu'ils résultaient d'une précipitation chimique en milieu calme, loin de la côte (Trendall et Blockley, 1970). La majorité des modèles de formation des BIF sont basés sur une source de fer hydrothermale, marine, ainsi qu'un océan à deux couches. La couche inférieure aurait été anoxique, alors que la couche supérieure aurait été oxydante mais probablement moins que dans les océans actuels (Holland, 1973 ; Klein et Beukes, 1989). Dans des eaux anoxiques, pauvres en sulfures, le fer exhalé par les événements hydrothermaux sous-marins demeure en solution et ce n'est que lorsque les eaux franchissent la chémocline, dans la zone oxygénée, que le fer précipite sous forme d'oxy-hydroxydes de fer qui seront par la suite convertis en hématite (Simonson et Hassler, 1996; Trendall, 2002). Les arguments en faveur d'une origine hydrothermale du fer sont de diverses natures, comme les données relatives aux Terres Rares déjà abordées supra (Fryer, 1983, Bau et Möller, 1991 ; Morris, 1993). Il est probable que les niveaux siliceux, interstratifiés avec les niveaux ferreux, reflètent la saturation en silice de l'eau de mer en l'absence d'utilisation de cette dernière par les organismes biologiques (Trendall et Blockley, 1970).

III.3 Les autres éléments marqueurs de l'état redox des océans

Dans les eaux oxydantes, les éléments traces Mo, Re, Os et U deviennent solubles et les isotopes de Mo sont fractionnés, ce qui en fait des traceurs des conditions redox marines (Holland, 2003 ; Siebert et al., 2005). Cela signifie que, dans les eaux oxydantes, les éléments Mo, Re, Os et U seront présents en solution et donc disponibles pour être piégés par sédimentation de la matière organique dans un premier temps, puis concentrés dans les shales riches en matière organique. Ces éléments se comportent de façon opposée au fer qui est soluble uniquement sous forme réduite, et, d'autre part, ils ne contrôlent pas l'état redox des eaux océaniques, ils répondent simplement à ses changements.

A partir de ce constat, Holland (2003) a proposé que les concentrations en ces éléments dans les sédiments organiques précédant le « Grand Évènement d'Oxydation » à 2,3 Ga doivent être faibles alors que, à l'inverse, après 2,3 Ga, lorsque les océans devinrent plus oxydants, leurs concentrations devraient être plus élevées. Cette proposition fut explorée par Siebert et al. (2005) dans une étude des black shales provenant de divers bassins dont les âges s'étendent de 3,2 à 2,2 Ga. La mobilisation du Re et du Mo à 3,15 Ga ainsi que les conditions oxydantes à 2,7 Ga y apparaissent clairement, mais l'oxydation qui devrait suivre entre 2,3 et 2,2 beaucoup moins. Cela

pourrait refléter [1] la sensibilité du Re et du Mo à des niveaux d'oxygène différents de ceux qui concernent le fer ou [2] être l'enregistrement de phénomènes redox locaux.

III.4 Bilan relatif à l'évolution chimique de l'océan archéen

Le tableau I.2 met en avant le relais au cours du temps entre le fer et le soufre dans leur rôle de tampon redox de l'océan. Il est inspiré du modèle de Kasting (1991) notamment les stades 2 et 4. Pour cet auteur l'atmosphère devient oxydante avant l'hydrosphère à cause de la photolyse de la molécule d'eau dans la haute atmosphère sous l'effet des rayonnements ultra-violet et du développement de la photosynthèse oxygénique par les protistes qui libèrent de l'oxygène dans l'océan de surface, ce dernier diffusant plus vite vers l'atmosphère que dans l'océan.

Tableau I- 2: Résumé des modifications de l'état redox de l'hydrosphère entre l'Archéen et l'Actuel.

	Archéen	Actuel
Océan de surface	Oxydant au dessus d'une chémocline	Oxydant
Océan profond	Réducteur sous la chémocline	Oxydant sauf dans les zones à oxygène minimum
Tampon redox principal	Oxydation du Fe^{2+} hydrothermal en Fe^{3+} puis précipitation des oxyhydroxydes de fer → Formation des fers rubanés	Altération oxydative des minéraux continentaux importante Conduisant à de fortes concentrations en SO_4^{2-} . Enfin, réduction des sulfates en sulfures par les bactéries
Autres tampons redox	Sulfates peu abondants car altération oxydative des minéraux continentaux réduite	Fe hydrothermal précipité « sur place » et donc absent en solution
Etat redox de l'atmosphère	Réductrice puis oxydante	Oxydante
Source d'oxygène	Photolyse de l'eau dans la haute atmosphère, puis photosynthèse	Photosynthèse

Le tableau I.3 résume ce que l'on sait de la composition chimique de l'eau de mer archéenne à partir de diverses sources bibliographiques. Il existe des différences significatives

avec l'eau de mer actuelle. Ainsi, l'indice de saturation du CaCO_3 était probablement plus élevé, ainsi que celui de la silice ; les concentrations en Ba étaient également plus fortes. Les estimations de Hardie (2003) sont basées sur l'hypothèse que les océans ont maintenu un volume constant depuis l'Archéen et les concentrations d'éléments sont calculées à partir des rapports des flux élémentaires originaires des rides océanique/apport par les rivières.

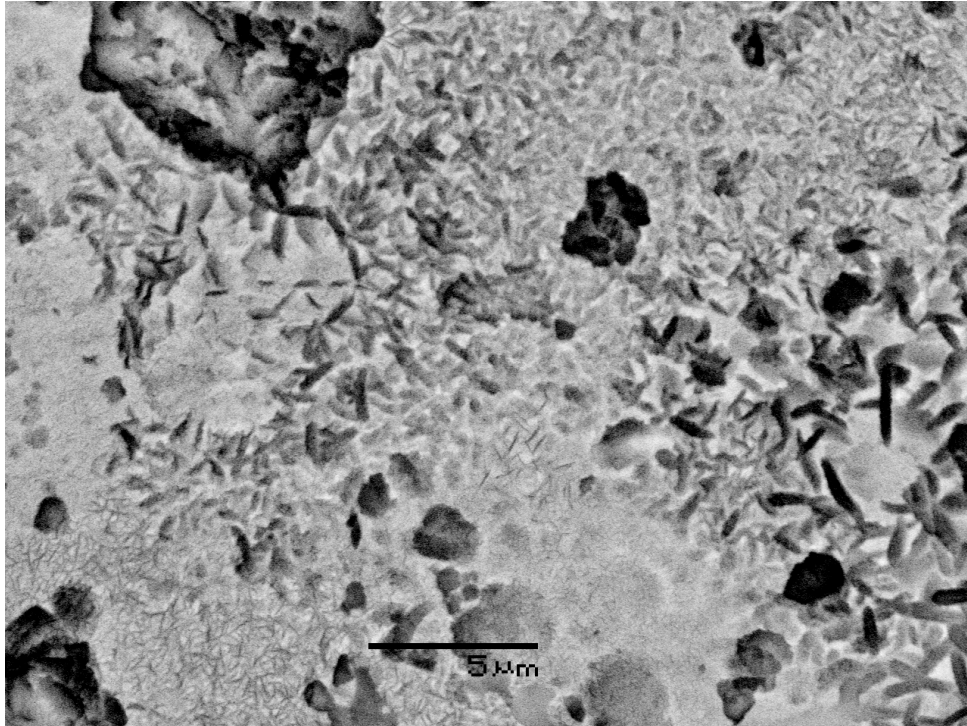
Tableau I- 3 : Estimations du pH, des rapports élémentaires et de la composition chimique de l'eau de mer archéenne comparée à l'eau de mer actuelle. Les données relatives à l'eau de mer actuelle sont de Holland (2003) et Bruland et Loban (2003).

	OCEANS ACTUELS	OCEANS ARCHEENS	REFERENCES
pH	7,5 à 8,5 (8 en moyenne)	$\geq 6,5$	
CaCO₃	Proche de la saturation	saturation/sursaturation	Walker (1983)
Mg²⁺/Ca²⁺	5,3	1 à 3	Archéen terminal (Hardie, 2003)
Fe²⁺/Ca²⁺	Environ $5 \cdot 10^{-8}$	max. $4 \cdot 10^{-3}$	Walker (1983)
Na⁺	469		
(mmol.L⁻¹)			
Mg²⁺	52,8	55 à 95	Archéen terminal (Hardie, 2003)
K⁺	10,2	14 à 24	Archéen terminal (Hardie, 2003)
Ca²⁺	10,3	28 à 50	Archéen terminal (Hardie, 2003)
Fe²⁺	$5 \cdot 10^{-7}$	0,1 à 1	Ohmoto (2004)
Sr²⁺	0,1		
Ba²⁺	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Supérieur d'un facteur 10	Walker (1983)
HCO₃⁻	1,75	Variable	
CO₃²⁻	0,27	Variable	
SO₄²⁻	28,2	$\leq 0,2$	Habiticht et al. (2002)
P⁵⁺	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \text{ à } 6 \cdot 10^{-4}$	Bjerrum et Canfield (2002)
Cl⁻	546		
Si	0,09	Saturation- pas de pompe biologique-	Walker (1983)
Mo²⁺	0,0001	$< 0,0001$	Siebert et al. (2005)
Re²⁺	$4 \cdot 10^{-8}$	$< 1,4 \cdot 10^{-5}$	Siebert et al. (2005)
U⁴⁺	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$< 1,4 \cdot 10^{-5}$	Siebert et al. (2005)
Os²⁺	$5 \cdot 10^{-11}$	$< 5 \cdot 10^{-11}$	Siebert et al. (2005)
Ce³⁺	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$> 8,6 \cdot 10^{-6}$	Bolhar et al. (2004)

Ces différences compositionnelles reflètent les différences de fonctionnement de l'océan primitif liées à (1) de l'état redox, (2) la biologie et (3) un rapport entre hydrothermalisme océanique et altération continentale différent.

Partie I : L'ALTERATION CONTINENTALE

AUX TEMPS PRECAMBRIENS



Phases secondaires précipitées à la surface de poudre de tonalite soumise à une altération de plusieurs mois en atmosphère riche en CO₂ (10%) et à 40°C.

Chapitre II : Matériel et méthodes

L'objectif de ces travaux expérimentaux était de comprendre les processus d'altération de roches représentatives de la croûte continentale dans les conditions régnant au Précambrien, à savoir une température élevée (40°C) et une pression partielle de CO₂ (0,1 bars) très différente de celle de l'Actuel (0,04 bars) (Young, 1991 ; Kasting, 1993). Un point particulier a retenu notre attention : la quantification des vitesses de consommation du dioxyde de carbone par altération des silicates. En effet, cette question est au centre des modèles d'évolution de l'atmosphère au cours des temps géologiques (Berner et Berner, 1987). A cet égard, l'extrapolation au milieu naturel des résultats expérimentaux –transfert d'échelle- nécessite de disposer d'outils conceptuels et calculatoires. C'est pourquoi nous avons développé un modèle thermocinétique, utilisant le logiciel PHREEQC, validé par les données expérimentales. Les paragraphes suivants rendent compte de la démarche ainsi que des hypothèses retenues.

I. Le travail en atmosphère contrôlée

I.1 L'outil expérimental

Bien que, dans les conditions naturelles, le fluide soit en perpétuel mouvement par rapport aux roches avec lesquelles il réagit, nous avons choisi de faire réagir en système fermé des poudres de roches sans circulation d'eau. Afin de suivre l'évolution de la chimie du fluide, les rapports eau/roches sont relativement élevés et différents jeux d'expériences ont été lancés au cours du temps. Ainsi, bien que l'aspect transport soit absent de nos expériences, leur durée (au minimum plusieurs mois) est du même ordre de grandeur que le temps d'interaction des fluides météoriques avec les roches continentales. Les écoulements d'eau météorique et les altérations qu'elles engendrent procèdent par une dynamique complexe. La partie superficielle (*runoff*) qui a un temps de résidence le plus court est en contact avec une roche déjà altérée et, si elle est responsable de l'érosion physique, son rôle est plus modeste dans l'érosion chimique. Au contraire, l'eau d'infiltration qui va hydrolyser les minéraux primaires de la roche évolue dans un contexte plus confiné avec des temps de résidence plus élevés. C'est cette interaction chimique qui constitue la cible des expériences entreprises. Le protocole utilisé est simple : réaction en batch sur la durée de une semaine à un mois avec des rapports eau-roche différents (entre 1 et 70).

La contrainte de reproduire une atmosphère riche en CO₂ implique une méthodologie particulière. Ainsi, le dispositif expérimental comprend :

- Une boîte à gant portable (Captair field pyramid, Erlab) (voir figure III.1.a) hermétique munie de gants qui est le site de mesure des pH et Eh, ainsi que le prélèvement des aliquotes destinées aux diverses analyses.
- Celle-ci est reliée via une triple vanne à, d'une part une bouteille d'azote pur utilisé pour purger l'air de la tente avant son replissage définitif et, d'autre part, une bouteille contenant un mélange de 10% de CO₂ et 90% de N₂ qui constitue le ciel de gaz lors des manipulations à l'intérieur de la tente et, enfin, une pompe permettant d'aspirer les gaz contenus dans la tente lors des vidanges.
- Les mesures de pH et Eh sont effectuées grâce à un pHmètre WRW IS 160 relié à une électrode Orion qui, ainsi que les autres ustensiles, a été placé préalablement à dégazer dans une boîte à gant fixe (PLASLAB), remplie d'un mélange de 90% d'argon et 10% d'hydrogène (figure III.1.b). La pression intérieure, est réglée à 340 Pa et la vapeur d'eau est régulièrement éliminée par action d'un catalyseur au platine. Le transfert de la boîte à gant vers la tente se fait grâce à un sac et à l'aide d'un sac scellé.
- Les réacteurs sont de deux types :
 - * d'une part des bouteilles en verre de 0,5 L fermées par des bouchons à vis pour les expériences ayant duré un an (figure III.1.c).
 - * d'autre part, une bouteille en plexiglas dont le bouchon est scellé par de la silicone entre chaque prélèvement (photo) pour les expériences ayant duré 5 mois. Les réacteurs contiennent les flacons en polypropylène à vis ouverts (photo c), renfermant les poudres de roches de différentes nature et granulométrie, et l'eau initialement déionisée. Ils sont ensuite placés dans une étuve réglée à 40°C pour la durée des expériences (fig. III.1.c).

On s'assure de l'anoxie du système grâce à une solution témoin dont le pH doit demeurer proche de la valeur d'équilibre avec une pCO₂ de 0,1 bars soit 4,55 pour l'eau pure ;



Figure II- 1: Présentation de l'outil expérimental utilisé dans le cadre des expériences d'altération en atmosphère contrôlée. (a) Boîte à gant portable dans laquelle les mesures de Eh et pH étaient effectuées tous les mois. (b) Boîte à gant fixe dans laquelle était placé le matériel mis à dégazer (mélange d'argon 90% et d'hydrogène 10%) avant les mesures et prélèvements. (c) Etuve réglée à 40°C et réacteurs en verre remplis du mélange poudre de roches-solution d'eau déionisée- CO₂ 10%. Pour ce dispositif expérimental, la durée totale d'expérience est d'un an.

I.2 Choix et préparation des échantillons

Le choix d'échantillons représentatifs de la croûte continentale est critique si l'on cherche à rendre compte de l'altération de ses constituants. Or, la croûte continentale est extrêmement hétérogène (Weaver et Tarney, 1984). Nous avons choisi de nous limiter aux roches magmatiques, très supérieures en volume aux roches sédimentaires (Taylor et Mc Lennan, 1985). Au sein des roches magmatiques, les granitoïdes sont les plus abondants et la lignée de tonalites-trondhjémites-granodiorites est le constituant présumé des proto-continentes archéens (Martin, 1994 ; Martin et Moyen, 2002). Par conséquent, une granodiorite et une tonalite ont été choisies comme matériel d'étude. Enfin, parmi les roches magmatiques effusives, les basaltes continentaux au sens large sont reconnus comme étant très altérables (Dessert et al, 2001). Leur présence abondante mais ponctuelle à diverses périodes de l'histoire de la Terre nous a conduit à envisager également leur étude.

Roche n°1 : Tonalite de Soo

Aussi appelé groupe des “*granites de Soo*” par Champetier de Ribes et Aubague (1956) il s'agit en réalité une suite de *tonalites, trondhjémites et granodiorites* (TTG) appartenant au craton archéen du Ntem, Sud Caméroun (Nédélec et al., 1990; Shang et al., 2004). Leur âge est le même que celui de la formation charnockitique proche. Les analyses menées par Lassere et Soba (1976) se placent parfaitement sur l'isochrone roche totale Rb-Sr de $2,78 \pm 0,05$ (2 sigma) –comme les charnockites voisines-.

La texture de ces tonalites de Soo est inéqui-granulaire et comporte des plagioclases sub-automorphes et du quartz interstitiel. Vers le nord, la texture devient protomylonitique et le quartz apparaît sous forme de grands porphyroblastes. Cette suite ne fait état d'aucun assemblage ni texture granulitique.

Le contenu de cet échantillon (AN 84) en plagioclase vaut en moyenne An 27. Les phases ferromagnésiennes sont la biotite riche en Ti ($X_{Mg} \approx 0.58$, $Ti \approx 0.6$) et la hornblende verte en quantités variées mais généralement faibles; des diopsides ($X_{Mg} \approx 0.76$), faiblement altérés sont présents. Les minéraux accessoires sont des opaques, de l'apatite et du zircon. Les minéraux secondaires sont la chlorite, l'épidote et de la calcite dispersée. La roche totale est riche en silice (67,47 en % massique, table 1) et en sodium ($K_2O/Na_2O \approx 0.4$). ce qui correspond bien à une TTG archéenne typique (Martin, 1994).

Roche n°2 : Granodiorite de Mont Louis

Cet échantillon (référéncé n°37 dans la publication de Gleizes et al., 1993) est un pluton varisque (environ 300 Ma) (Pouget et al. 1989).

Comme les autres plutons varisques, il est localisé dans la zone axiale des Pyrénées, au sud de la Faille Nord Pyrénéenne. Le pluton de Mont Louis s'étend sur 600 km² et appartient à l'est de la zone axiale; il fait intrusion dans des sédiments cambriens à carbonifère inférieur et la base du pluton (incluant une fenêtre d'orthogneiss formant le centre) est exposé à l'est à l'intérieur de roches contenant de la sillimanite (Autran et al. 1970). Par comparaison, la partie ouest du pluton présente des caractéristiques épizonales et représente probablement la partie haute de ce dernier. Le pluton présente une zonation pétrographique plus ou moins régulière –comme de nombreux plutons pyrénéens- la zonation s'étend de diorites quartzeuses jusqu'à des granodiorites et des monzogranites. Considéré dans son ensemble, le pluton définit une tendance calcoalcaline (Bowden et al. 1984). Quelques filons leucocrates, dont la taille varie de hectomètres carrés à quelques km² coupent le pluton à tous les niveaux.

A l'exception des enclaves, qui sont finement cristallisées, les roches plutoniques ont des grains moyens à grossiers (5-10 mm) et ne sont pas porphyriques. Dans cet échantillon, on note du quartz, de l'orthose perthititique, des plagioclases zonés (An 51 à An 25) présentant des plages de corrosion, de la biotite et une amphibole verte. Les minéraux accessoires sont l'ilménite, l'apatite et le zircon. La composition de la roche totale (Tableau 1) montre qu'elle est légèrement moins siliceuse (65,6 % en masse) et plus potassique ($K_2O/Na_2O \approx 1,25$). Que l'échantillon tonalitique ; elle est par conséquent, représentative de l'évolution de la croûte continentale au cours des temps géologiques.

Roche n°3 : Le basalte de plateau du Paraná

Les échantillons de basalte ont été collectés dans les basaltes effusifs du Paraná (Amérique du Sud). Ces basaltes forment deux provinces jumelles (Harry et Sawyer, 1992 ; Jerram et al., 1999) qui s'étendent sur 1,5×10⁶ km² et pourraient contenir jusqu'à 2,35×10⁶ km³ de roches volcaniques (Renne et al., 1992). Les datations ⁴⁰Ar-³⁹Ar réalisées sur la province entière indiquent l'absence de diachronisme entre les différentes éruptions, ainsi elle se serait formée en 0,6 ± 1 Ma (Renne et al., 1996). Dans ce grand groupe du Paraná, le basalte de type Pitanga a été échantillonné près de Uberaba (Minas Gerais, Brésil) et contient de rares phénocristaux (pyroxènes) et de nombreux microlites de plagioclases zonés (de An 36 à An 64, avec un labrador moyen valant An 56), des clinopyroxènes (Augite avec $X_{Mg} \approx 0,74$), de rares olivines et des opaques au sein d'une matrice crypto-cristalline décitrifiée de même composition. Les structures les plus frappantes sont des

vésicules arrondies et la présence de quelques phyllosilicates atteste d'interactions fluide-roche post-magmatiques (Schenato, 1997 ; Scopel, 1997 et nos propres observations).

Roche n°4 : Le basalte d'arc de Sulawesi

Cet échantillon de tholéite est originaire de l'île de Sulawesi. Les tholéites d'arc volcanique (IAT) sont présentes à l'affleurement en des sites de petite taille et uniquement dans la partie centrale et septentrionale de Sulawesi (zones de Palu, Tolitoli et Manado). Elles sont également localisées dans le temps puisque la zone de Manado est datée de 28 Ma, 18 Ma pour Palu et entre 22 et 14 Ma pour Tolitoli.

Cette roche micro-porphyrique présente des micro-phénocristaux au sein d'une mésostase dévitrifiée. Par ordre d'abondance les phénocristaux sont : des plagioclases (An 48 à 68), des clinopyroxènes type diopside ($X_{Mg} \approx 0,95-0,77$), de rares olivines ($X_{Mg} \approx 0,73-0,57$) et des oxydes (Ilménite). Les olivines sont fréquemment altérées en iddingsite. Il contient d'abondants microlithes de clinopyroxènes et de plagioclase (bytownite An 86-72).

Les roches magmatiques de Sulawesi sont plus riches que les basaltes d'arrière-arc (BAB) et présentent des caractères plus évolués (concentrations en Ni, Cr et Co plus faibles). Leurs spectres de Terres Rares sont presque plats ou légèrement enrichis en TR légères, environ 10 fois par rapport aux chondrites. Les anomalies négatives en éléments à fort champ (Ta et/ou Nb) sont plus prononcées comparées aux basaltes d'arrière-arc. Ces caractéristiques suggèrent une parenté avec les magmas des IAT, comme leurs rapports K/Rb, K/Ba et Rb/Sr (Polvé, 1997). Comme l'ont montré Polvé et al. en 1997, cette activité magmatique reflète la prévalence d'un régime post-tectonique suivant la collision de micro-continent provenant d'Australie au cours du Néogène. Cette situation tectonique n'est pas très éloignée de celle qui pouvait exister à l'archéen au cours de la formation des premiers continents.

Les trois roches choisies ont été broyées mécaniquement, puis tamisées selon deux mailles : 80-125 μm et 125-500 μm . Les fractions correspondantes seront par la suite désignées par les termes de fraction « fine » et « grossière ».

De façon à se débarrasser des particules fines à très forte réactivité et afin de faciliter l'observation des figures d'altération, les grains ont été soumis à un faisceau d'ultra-sons (Vibracell 75021 à une puissance de 40 W) puis nettoyés par décantation.

Au terme des expériences, c'est avec le même type de protocole (ultra-sons puis décantation) que les phases secondaires ont été récupérées puis, après séchage à l'air, pesées et analysées aux rayons X. Il est à remarquer que l'action des ultra-sons sur les grains altérés libère les minéraux

secondaires et déchausse également des minéraux primaires, notamment phylliteux. Pour s'affranchir de ces problèmes de mélange, la masse d'un « blanc » provenant des grains non-altérés a été soustraite de la masse présumée des phases secondaires.

I.3 Mode opératoire

Avant chaque prélèvement, la tente est vidangée et remplie grâce à la pompe et à la bouteille d'azote, et ce trois fois, de façon à éliminer l'oxygène. Elle est ensuite remplie avec le mélange N_2+CO_2 qui constitue le ciel de gaz des réacteurs « anoxiques ». Pour les expériences qualifiées « d'oxiques » par la suite (cf. tableau récapitulatif infra.), les manipulations ont été effectuées en atmosphère actuelle. Dans tous les cas, des témoins correspondant aux divers types de roches, de granulométrie et de rapports eau-roche, ont été réalisés et soumis aux mêmes conditions de température mais placés en atmosphère actuelle, à savoir $pCO_2= 0,037\%$.

Tableau II- 1: Récapitulatif des expériences d'altération menées en atmosphère contrôlée

Durée de l'expérience	Composition de l'atmosphère	Lithologie	Granulométrie (μm)	Rapport eau/roches
1 an	N_2 90% CO_2 10%	Basalte d'arc, granodiorite, tonalite	80-125	1,5
			125-500	1
	N_2 70% O_2 20% CO_2 10%		80-125	1,5
			125-500	1
5 mois	N_2 90% CO_2 10%	Basalte de plateau, granodiorite, tonalite	125-500	70

II. Les méthodes d'observation et d'analyse

II.1 La diffraction des rayons X

Cette technique qui se fonde sur l'interaction des photons X avec la matière, est une méthode conventionnelle pour l'identification des différentes espèces minéralogiques, elle se fonde sur l'interaction des photons X avec la matière.

Les spectres enregistrés sur des matériaux inconnus permettent d'identifier les espèces minéralogiques présentes. On procède par comparaison avec les nombreuses données disponibles dans la littérature en recherchant les réflexions caractéristiques de chaque espèce minéralogique. L'équivalence entre l'angle de réflexion (θ) et la distance inter-réticulaire ($d[hkl]$) est donnée par la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

avec d , équidistance entre les plans cristallographiques $[hkl]$, θ , l'angle de rayon incident, n , l'ordre de la réflexion et λ , la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Pour ces analyses réalisées au LMTG c'est un appareil du type CPS 120 Inel pour la radiation K_{α} du cobalt ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) dans un secteur angulaire de 1 à 120° en 2θ .

II.2 Le microscope électronique à balayage (MEB) et la micro-analyse chimique EDS

La microscopie électronique permet d'accéder à l'aspect morphologique et textural de la poudre analysée ainsi que sa composition chimique ponctuelle semi-quantitative voir quantitative dans les cas idéaux. Les observations ont été réalisées avec un microscope haute résolution de type Jeol JSM 6360LV couplé à l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS soit *Energy Dispersive X-Ray analysis*) les échantillons sont préparés par dépôt de poudre sur du carbone conducteur, puis métallisés au carbone (environ 10 nm de C). Cette procédure permet d'éliminer les surcharges électriques pendant les analyses. Certains échantillons ont été intégrés dans un bloc de résine époxy puis polis. L'examen par microscopie électronique sur section polie permet de préciser la zonation minérale des échantillons, alors que l'analyse EDS autorise l'analyse chimique élémentaire de ces phases. Le microscope est muni de deux types de détecteurs d'électrons : annulaire et latéral. Ces détecteurs permettent de travailler suivant deux modes différents :

- Le mode « électrons secondaires » (*Secondary Electron Imaging* ou SEI) permettant de visualiser le relief de l'échantillon ;
- Le mode « électrons rétrodiffusés » (*Backscattered Electron Imaging* ou BEI) permettant de visualiser les contrastes chimiques ;

La tension d'accélération du faisceau d'électron varie selon le type d'image recherché entre 10 et 20 kV .

II.3 La mesure de la surface spécifique des minéraux

Les surfaces ont été obtenues par application de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T., 1938) aux isothermes d'absorption d'azote et argon. La théorie BET repose sur

l'hypothèse d'une adsorption multimoléculaire due à des liaisons faibles de type Van der Waals. La mesure de la surface spécifique des silicates par l'isotherme d'absorption de l'azote donne des résultats reproductibles en dépit de leur microporosité qui en limite, en principe, l'application. La surface spécifique S est calculée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire V_m qui est la quantité de gaz nécessaire pour couvrir la surface avec une couche monomoléculaire. On a :

$$S = \frac{s \cdot N \cdot V_o}{V_m}$$

avec N, le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moles⁻¹), V_o , le volume molaire du gaz ($22,41$ L.mol⁻¹), s, la section efficace de la molécule adsorbée. La valeur V_m est déterminée à l'aide de l'équation BET suivante :

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot p}{V_m \cdot c \cdot p_o}$$

où p est la pression d'équilibre de l'absorbât, p_o sa pression de saturation à la température de l'absorption, c une constante et V le volume de gaz adsorbé à 273 K et 1 atmosphère. En portant le premier terme de cette équation dans un graphique en fonction de p/p_o , on obtient une droite, dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer V_m .

La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation) afin de retirer les gaz préalablement adsorbés.

Tableau II- 2: valeurs des surfaces spécifiques déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote et d'argon (transformée linéaire BET).

Nom	Taille des grains (microns)	Gaz utilisé pour analyse	Surface mesurée (m ² /g)
BASALTE (plateau)	500<Ø<125	Kr	18.8
	125<Ø<80	N	21.7
BASALTE (arc)	500<Ø<125	Ar	1.2
	125<Ø<80	Ar	1.7
GRANODIORITE	500<Ø<125	Kr	0.2
	125<Ø<80	Kr	0.5
TONALITE	500<Ø<125	Kr	0.2
	125<Ø<80	Kr	0.5

II.4 Le dosage de la silice en solution

Dans son principe, cette méthode consiste en la formation d'un complexe silicomolybdénique jaune et la réduction de ce dernier en complexe de couleur bleue dont la concentration est estimée par colorimétrie.

Les réactifs utilisés sont :

- Solution de molybdate d'ammonium. 7,5 g de produit sont dissous dans 75 mL d'eau distillée. Après chauffage pour dissolution on ajoute 5 mL de H_2SO_4 concentré. Laisser refroidir et ajuster à 100 mL.
- Solution d'acide tartrique à 10% ;
- Acide ascorbique pur en poudre.

On procède comme suit : sur une aliquote contenant entre 0,05 et 0,2 mg de SiO_2 dans une fiole jaugée de 100 mL,

- ajouter 1 mL de solution de molybdate d'ammonium ;
- attendre 30 minutes avant de passer au colorimètre ;
- la colorimétrie s'effectue avec une longueur d'onde de 650 μm dans une cuve de 2 cm d'épaisseur ;
- la courbe d'étalonnage comprend classiquement 4 valeurs (de 0,05 ; 0,1 ; 0,15 et 0,3 mg de SiO_2).

II.4 Le dosage des cations par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Cette méthode permet de doser les cations majeurs présents dans les échantillons de fluides prélevés : sodium, calcium, magnésium, potassium. Les échantillons prélevés sont directement acidifiés par HNO_3 à $\text{pH}=2$.

Dans son principe, la SAA consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'émission ou d'absorption. En absorption, la lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché est dirigée vers la flamme. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément à doser (Ca par exemple), sont absorbées par les ions excités présents au sein de la flamme. L'absorption –directement proportionnelle à la concentration de l'élément- est mesurée à l'aide

d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. Le retour des atomes dans leur état fondamental s'accompagne d'une émission de photons de longueur d'onde bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même longueur d'onde λ . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré. En émission, aucune lampe n'est utilisée : la mesure se fait sur l'intensité du rayonnement émis par l'élément dans la longueur d'onde correspondant à son retour à l'état fondamental (Na, K, Mg).

II.5 Le dosage des anions par chromatographie

Le dosage des anions s'est effectué par chromatographie ionique. Cette méthode permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces composés, lors de leur partage entre une phase mobile (éluant) et une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) qui exerce un effet retardateur. Les espèces étant ionisées, elles peuvent être détectées par conductimétrie à leur sortie de la colonne chromatographique, contenant la résine échangeuse d'ions.

La procédure d'analyse comprend les étapes suivantes :

- injection de l'échantillon dans le flux d'éluant ;
- séparation des ions sur la résine échangeuse d'ions ;
- détection des anions par conductimétrie ;
- identification après le temps de rétention ;
- quantification au moyen d'une courbe d'étalonnage par mesure de l'aire des pics.

L'appareil utilisé est un Dionex ICS 2000 : il comprend :

- un passeur d'échantillon ;
- une pompe qui permet la sélection et la circulation de l'éluant à un débit réglé ;
- une cellule de détection CDM-3, P/N 50 776 qui mesure en continu la conductivité et la température de la phase mobile ;
- un suppresseur (SRS) qui neutralise la conductivité de l'éluant et accroît la conductivité des espèces à analyser ;
- une vanne d'injection qui permet de charger l'échantillon dans la boucle et de l'injecter dans la colonne d'analyse ;
- un système qui assure le chargement de l'échantillon dans une boucle de 250 mL et l'injection dans la phase liquide ;

- une colonne de séparation AS18 de 4 mm de diamètre et une pré colonne de garde AG9-SC de même diamètre ;
- un système informatique qui pilote les fonctions des différents modules et traite les chromatogrammes (intensité des pics en fonction du temps de rétention dans la colonne).

La colonne utilisée permet de séparer et de quantifier les sulfates, SO_4^{2-} , les thiosulfates, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, les nitrates, NO_3^- et les chlorures Cl^- , entre autres. L'éluant utilisé est de l'hydroxyde de potassium, KOH, dont la concentration est de 3.10^{-3} mol.L⁻¹ et le débit est fixé à 1 mL.min⁻¹. Dans ces conditions, les temps de rétention des espèces soufrées sont donnés dans le tableau II.3

Tableau II- 3 : Temps de rétention des espèces anioniques analysées par chromatographie ionique.

Espèce	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Temps de rétention (min)	4,3	5,3	6,8	11,2

III. La modélisation géochimique

La modélisation des interactions roches-eau est réalisée à l'aide du logiciel PHREEQC (Appelo et Parkhurst, 1999). Les fonctionnalités de ce code sont multiples. A titre d'exemple et parmi celles utilisées lors de cette étude, citons, d'une part les calculs de spéciation des espèces chimiques en solution et le calcul des indices de saturation et, d'autre part, l'existence de modules relatifs à la cinétique, qu'elle soit arbitraire (pas d'avancement de la réaction) ou réelle en utilisant la loi de la théorie de l'état de transition (Lasaga, 1981) ou celle des carbonates (Plummer et al., 1978, voir la partie III consacrée aux Cap carbonates...).

III.1 Cadre théorique

III.1.1 La théorie de l'état de transition

Pour la théorie de l'état de transition (Eyring, 1935) (notée TST pour *Transition State Theory*) la vitesse d'une réaction chimique est contrôlée par la décomposition d'un **complexe activé** au cours des processus de réaction. Pour chaque réaction élémentaire, les réactifs doivent atteindre un seuil d'énergie potentielle maximal avant de se transformer en produits.

Cette théorie a été développée initialement pour les réactions homogènes. Cependant, les lois cinétiques théoriques des réactions de dissolution/précipitation minérale contrôlées par les réactions de surface (réaction hétérogène) s'appuient sur ce postulat (Boudart, 1976 ; Lasaga, 1981 ; Aagaard et Helgeson, 1982; Helgeson et al ; 1984) de même que les travaux expérimentaux (Lagache, 1965 ; Chou et Wollast, 1984 ; Knauss et Wollery, 1989, Guy et Schott, 1989 ; Berger et al., 1994 a, b, 2002)).

La validité de la TST en réaction hétérogène a été établie pour des réactions simples comme la cinétique de dissolution du quartz qui obéit à une loi d'ordre 1 (Rimstidt et Barnes, 1980 ; Lasaga, 1990 ; Berger et al.; 1994). Pour les systèmes plus complexes à la surface des aluminosilicates, les observations diffèrent de ce comportement idéal. L'écart à l'idéalité est modélisé par des paramètres ajustés, ou la prise en compte d'une complexe activé de composition différente du minéral qui se dissout.

Furrer et Stumm (1986) ont lié la TST et la chimie de surface des minéraux au sein d'un modèle de coordination chimique de la dissolution des minéraux. En application de ce modèle, le complexe activé a pu être caractérisé dans le cas de l'hydrolyse de certains minéraux (Furrer et Stumm, 1986 ; Zinder et al., 1986 ; Blum et Lasaga, 1988 ; Schott, 1990).

En outre, des travaux expérimentaux et théoriques montrent la dépendance de la vitesse de réaction des minéraux à l'égard du pH de la solution altérante (par exemple Aagaard et Helgeson, 1982 ; Helgeson, 1984 ; Stumm et Furrer, 1987) et d'un précurseur du complexe activé déficitaire en aluminium et riche en silice (Oelkers et al., 1994, Oelkers et Gislason 2001) ou de plusieurs complexes activés (Bauer et Berger, 1998).

Enfin, l'interprétation de la cinétique de dissolution du quartz (Rimstidt et Barnes, 1980 ; Lasaga, 1990 ; Berger et al., 1994) confirme que la TST est valide pour décrire la cinétique des réactions chimiques. En effet, même si la réaction de dissolution d'un minéral se fait en plusieurs étapes élémentaires, la TST est applicable à la plus lente d'entre elles.

III.1.2 La cinétique de réaction des minéraux

Les lois cinétiques que nous avons choisi d'utiliser dérivent du cadre théorique défini pour la TST mais elles s'appuient également sur des lois empiriques afin de rendre compte de façon plus satisfaisante de certaines observations (Helgeson et al., 1984 ; Lasaga, 1984 ; Madé, 1991).

Il existe deux mécanismes limitants qui participent susceptibles de conduire à la dissolution d'un minéral : la diffusion moléculaire et les réactions de surface.

- **La diffusion moléculaire** est un processus qui se produit soit dans une couche d'eau liée au minéral, soit dans une couche poreuse imperméable superficielle. On notera que, dans les conditions « classiques » (T compris entre 25 et 150°C) et dans le domaine de pH des eaux naturelles (5 à 10), la diffusion ne puisse pas être considérée comme un facteur limitant de la réaction de dissolution (Madé, 1991). Par conséquent, nous avons choisi de ne pas prendre en considération ce phénomène.

- **Les réactions de surface** seront donc les seules à être formalisées lors de la dissolution. On écrit (pour une réaction simple idéale) :

$$v = \left(\frac{dn}{dt} \right) = k \cdot S \cdot (a_i)^{n_i} \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad [1]$$

où :

dn/dt est la vitesse de dissolution du minéral ;

k est la constante de vitesse de ce minéral. Elle est exprimé par unité de surface et sa valeur augmente avec la température selon la relation d'Arrhenius, $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$ où E_a est l'énergie d'activation, R , la constante des gaz parfaits et T , la température absolue.

S est la surface de contact effective entre l'eau et les minéraux.

(a_i) l'activité de l'espèce i (H^+ dans les milieux acides et OH^- dans les milieux basiques) qui intervient dans la formation d'un complexe activé.

n_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i requis pour former une mole du complexe activé.

Q est le produit des activités des espèces de base qui interviennent dans la solution

K est la constante d'équilibre de la réaction.

Les formalismes adaptés à des réactions plus complexes, comme ceux évoqués plus haut, ne sont pas intégrés dans les calculs car les paramètres d'ajustement ne sont pas connus pour l'ensemble des minéraux impliqués dans notre problème.

III.2 Les limites d'application du logiciel PHREEQC

La limitation principale de PHREEQC, à l'image de l'ensemble des codes de calcul similaires, concerne les cinétiques de réaction : difficulté du formalisme pour la dissolution comme évoqué précédemment, pas de loi de précipitation, pas de base de données de constantes cinétiques. Le choix des formalisme/constante est en fait laissé au libre choix des utilisateurs.

- Le second point qui mérite d'être discuté est le modèle de spéciation aqueuse et le calcul de coefficient d'activité qui s'y rapporte. PHREEQC utilise des expressions d'association ionique et de Debye-Hückel qui prennent en compte la non-idéalité des solutions aqueuses. Ce type de modèle aqueux est correct pour de faibles forces ioniques, mais peu adapté pour des solutions très concentrées (comme l'eau de mer ou des saumures). Afin d'y remédier, les auteurs ont incorporé des termes correctifs pour les ions majeurs utilisant un coefficient d'interaction de sel moyen (Truesdel et Jones, 1974). Par conséquent, dans les systèmes dominés par l'association chloro-sodée, le modèle est applicable pour des forces ioniques supérieures. Dans le cas des réactions eau-roches non sommes très loin des conditions limites d'application de cette théorie - solution diluées-. En revanche, ce n'est pas le cas lors de l'évaporation de l'eau de mer de la deuxième partie (chapitre VI), où nous porterons une attention particulière aux valeurs calculées.

- En ce qui concerne les solutions solides, PHREEQC utilise l'approche de Guggenheim pour déterminer les activités des composants dans les solutions solides binaires, non-idéales (Glynn et Readon, 1990). Il est possible de modéliser des solutions solides multiples en supposant vraie l'idéalité. La véritable difficulté réside dans le fait que les calculs effectués avec les solutions solides supposent que le solide dans son entier recristallise afin d'être en équilibre avec la phase aqueuse. Cette hypothèse est probablement fautive, car, dans les faits, c'est seulement la couche périphérique qui se ré-équilibre avec la phase aqueuse, même pour de longues périodes de temps. Dans la plupart des cas, l'utilisation de solutions solides idéales est également irréaliste. Après discussion avec un des auteurs (Appelo, comm. pers.) j'ai choisi de représenter les différents pôles des minéraux (plagioclases, pyroxènes...) et de les pondérer par leurs abondances plutôt que d'essayer de coder la dissolution de solutions solides.

III.3 Le formalisme adopté pour décrire les interactions eau-roche-gaz

Le point majeur de notre tentative de modélisation de la dissolution des minéraux en présence d'une atmosphère riche en CO_2 est l'écriture de lois de dissolution.

La vitesse de dissolution des minéraux dépend de deux paramètres : [1] la surface de contact minéral-solution aqueuse et [2] la composition chimique de la solution. La température conditionne évidemment la valeur des constantes de vitesse mais dans les cas expérimentaux étudiés elle est constante et égale à 40°C .

Les résultats expérimentaux ont conduit à des pH proches de la neutralité et variant très peu. A partir de ce constat, le facteur a_p , (voir équation [1]), représentant la dépendance au pH, sera négligé dans l'expression de la vitesse.

III.3.1 Les constantes cinétiques

Pour Schott et al. (1981) et Schott et Berner (1983), la constante cinétique d'une réaction est reliée à l'énergie des liaisons cation-oxygène au cours de l'étape limitante de la vitesse de réaction. La variation des constantes cinétiques (k en mol/m²/s) est donnée par la loi d'Arrhenius qui les relie à l'énergie d'activation E_a , soit sous forme différentielle :

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}} [2]$$

où R et T sont respectivement la constante des gaz parfaits et T , la température absolue.

Berger et al. (2002) ont proposé que les constantes de dissolution de silicates dépendent uniquement de T et du nombre de liaisons Si par mole de minéral. Dans cette approche que nous avons retenue pour notre étude, l'énergie d'activation des réactions de dissolution est la même pour tous les silicates possédant le même nombre d'atomes de silicium dans leur formule structurale comme l'illustrent les données expérimentales reportées sur la figure II.2.

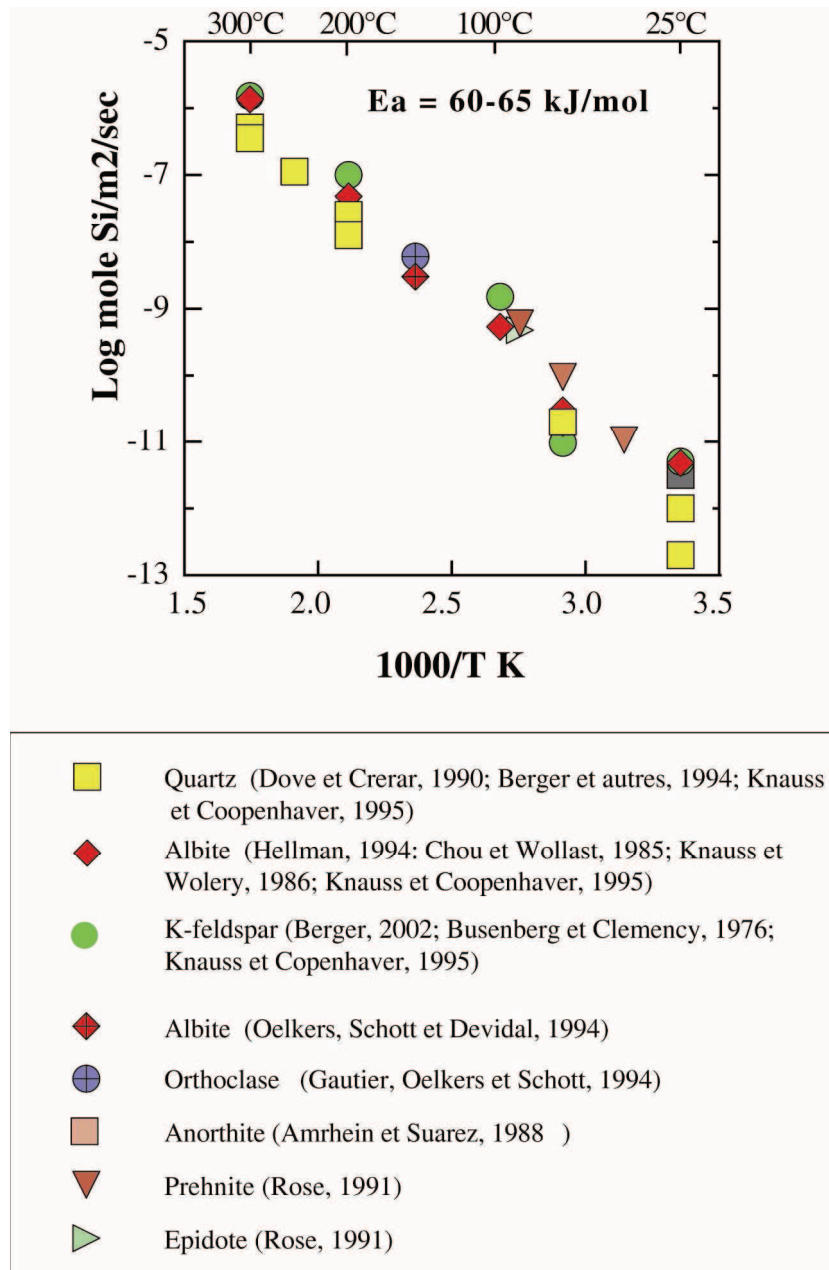


Figure II- 2: Représentation des constantes de vitesse de dissolution de quelques silicates tétraédriques dans un graphique d'Arrhenius à pH neutre ou lorsque l'hydrolyse de la silice est l'étape limitante (d'après Berger et al., 2002).

A partir de ce postulat, il est possible de calculer une constante de dissolution à toute température et pour n'importe que silicate de formule connue (tableau II. 4).

Tableau II- 4: Valeurs des constantes cinétiques des minéraux considérés. T= 40°C. Extrapolés à partir des données de Berger et al (2002), voir la figure précédente.

Minéraux présents	Formules structurales	k (T=40°C)
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	3,3.10 ⁻¹²
Annite	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3,3.10 ⁻¹²
Anorthite	CaAlSi ₂ O ₆	5.10 ⁻¹²
Diopside	CaMgSi ₂ O ₆	5.10 ⁻¹²
Hedenbergite	CaFe(SiO ₃) ₂	5.10 ⁻¹²
Orthose	KAlSi ₃ O ₈	3,3.10 ⁻¹²
Phlogopite	KAlMg ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3,3.10 ⁻¹²
Quartz	SiO ₂	10 ⁻¹¹
Trémolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	1,3.10 ⁻¹²

Les lois de dissolution pour un minéral prennent donc la forme simplifiée suivante :

$$v = \left(\frac{dn}{dt} \right) = k.S.(1 - \frac{Q}{K}) \quad [3]$$

où k est la constante de vitesse à une température donnée, S la surface réactive et Q/K le degré de saturation de la solution par rapport à la phase en cours de dissolution.

Il est à noter que nous avons uniquement écrit des lois de dissolution des minéraux primaires, mais pas des lois de précipitation des minéraux secondaires, puisque leur nature chimique n'est connue qu'approximativement (voir le paragraphe résultats).

III.3.2 La surface spécifique

Des travaux expérimentaux et observationnels (Berner et Holdren, 1977, Brantley et al., 1986) ont montré que les minéraux se dissolvent à partir de sites actifs de surface précis. Ces derniers correspondent aux dislocations, micro-fractures, clivages et divers défauts cristallins. Il est donc crucial d'évaluer le plus précisément possible la surface réactive des minéraux. Or, divers phénomènes concourent pour modifier cette valeur au cours du temps et/ ou pour rendre sa mesure difficile. Ainsi, la précipitation de minéraux secondaires diminue la vitesse de réaction d'un minéral et, à l'inverse, le développement de puits de dissolution, de tortuosités peuvent l'augmenter. Enfin, comme déjà signalé dans le paragraphe méthodes de mesures, la méthode

BET est relativement approximative puisqu'elle ne discrimine pas entre minéraux effectivement réactifs ou non.

L'observation des valeurs montre que les surfaces mesurées dans le cas du basalte de plateau sont très supérieures à celles des autres roches. D'après nos propres observations et des travaux pétrographiques antérieurs (Scopel, 1997) menés sur ces roches, il apparaît que des minéraux argileux sont présents dans la matrice cryptocristalline qui constitue une part importante (au moins la moitié en volume) de cette roche et augmentent de façon notable la surface mesurée. Aux pH et températures considérées, nous avons considéré que les argiles ne contribuaient pas aux flux de cations vers la solution. Par conséquent, la valeur de la surface spécifique du basalte de plateaux a été choisie égale à celle des deux autres roches de façon à ne pas surestimer ce paramètre.

Chapitre III : Résultats et interprétations

I. Résumé en français de l'article soumis à *Earth and Planetary Science Letters*

1. Introduction

Les conditions climatiques qui régnaient à l'Archéen –température plus élevée (Kasting, 1993), cycle hydrologique plus vigoureux (Des Marais, 1994), pression partielle de dioxyde de carbone très forte (Young, 1991)- exerçaient, vraisemblablement, une action altérante sur les roches bien supérieure à celle que l'on peut observer à l'Actuel (Condie, 2001). Des arguments de terrain, notamment l'utilisation de l'indice chimique d'altération sur des shales fini-archéens à néoprotérozoïques (Nesbitt et Young, 1982) plaident en faveur de cette idée.

En outre, il est désormais admis que le CO₂, dissous dans l'eau de pluie, forme un acide faible qui lessive les minéraux par échange proton-cation. La libération des ions alcalins et alcalino-terreux qu'ils contiennent, leur transport jusqu'à l'océan par les fleuves et leur piégeage sous forme de carbonates est l'une des étapes majeures (« puits ») du cycle du carbone terrestre. Or, le dioxyde de carbone gazeux est le contributeur principal à l'effet de serre terrestre qui règle la température globale. Par conséquent, il existe des rétroactions, à l'échelle terrestre, entre l'altération des roches et le climat.

L'objectif de ce travail était d'explorer les modalités de l'altération continentale sous des pressions partielles de CO₂ équivalentes à celles qui régnaient à l'Archéen ainsi qu'au sortir des épisodes de « Terre boule de neige » (Néoprotérozoïque), au cours desquels la consommation de CO₂ par les roches était quasi-nulle (Kasting, 1991). Pour ce faire, nous avons mené des expériences d'altération de roches en milieu fermé, oxygène et anoxique, sous 0,1 bars de CO₂. Les résultats expérimentaux ont été utilisés afin de calibrer un modèle numérique thermocinétique d'altération, que nous avons fait fonctionner afin de tester l'influence des divers paramètres influençant l'altération et donc, la vitesse de consommation du dioxyde de carbone.

2. Protocole expérimental

Quatre types de roches (un basalte de plateau -trapp-, un basalte alcalin, une tonalite et une granodiorite) réduites en poudre de granulométrie variable (entre 125-500 µm et 80-125 µm), ce qui déterminait des rapports eau-roche différents (respectivement 1, 1,5 et 70) ont été placés dans des réacteurs fermés sous une pression partielle de CO₂ égale à 0,1 bars et à une température de 40°C. Deux jeux d'expériences de durées différentes (respectivement un an et cinq mois) ont été lancés avec un suivi mensuel du pH et du pe; le premier était pour moitié en atmosphère anoxique et pour moitié en atmosphère oxygène, alors que le deuxième était uniquement anoxique. A l'issue des expérimentations, le dosage des espèces chimiques, la pesée ainsi que la

caractérisation par diffraction aux rayons X des phases secondaires a été réalisée. Des observations des surfaces des grains altérées ainsi que des phases secondaires ont également été menées par microscopie à balayage électronique (MEB).

3. Principaux résultats expérimentaux

Par comparaison avec des poudres témoins placées dans des conditions « actuelles » (i.e. ou $T=25^{\circ}\text{C}$ et surtout $p\text{CO}_2=10^{-3.5}$ bars soit $3,16.10^{-4}$ bars), les surfaces des grains, la masse des phases secondaires ainsi que le pH ou l'alcalinité indiquent une dissolution plus importante des minéraux constitutifs des roches avec une altérabilité plus grande du basalte par rapport aux granitoïdes dans les conditions « archéennes ».

Il est apparu qu'il n'existait pas de différence notable entre l'altération en milieu oxygène et anoxique sous forte $p\text{CO}_2$, quel que soit le paramètre extensif ou intensif considéré.

Dans le détail, le pH, l'alcalinité et la silice en solution présentent un décours asymptotique alors que la masse des phases secondaires croît régulièrement avec le temps. Ces dernières, mal cristallisées, n'ont pas pu être identifiées avec précision mais seulement pesées et observées à la surface des grains préalablement nettoyées.

4. Modélisation et implications géologiques

Le deuxième jeu d'expériences, uniquement anoxique –durant 5 mois- et ayant une fréquence de prélèvement plus élevée a été utilisé afin de calibrer un modèle thermocinétique d'altération des roches. Au préalable, l'analyse d'images de lames minces des roches ainsi que les analyses en poids d'oxydes avaient permis de proposer les pourcentages surfaciques des différentes espèces minérales présentes dans les roches. La valeur de la surface des poudres de roches, réalisée par BET, a été répartie entre les différentes espèces minérales sur la base de ce travail préparatoire. On suppose que les surfaces minérales réactives, primordiales dans cette approche modélisatrice, étaient égales aux surfaces mesurées.

Le choix d'une approche simplifiée des lois de dissolution des minéraux a été privilégié, avec un formalisme se réduisant à une loi de vitesse (r) de premier ordre du type :

$$r = \frac{dn}{dt} = k.S.(1 - \frac{Q}{K})$$

Où k est la constante de vitesse à une température donnée, S est la surface réactive et Q/K le degré de saturation de la solution par rapport à la phase dissoute.

Pour chacun des minéraux, les calculs ont été menés avec le logiciel PHREEQC (Appelo et Parkhurst, 1999) et la base de données LLNL incluse dans le logiciel.

Deux hypothèses simplificatrices importantes, sous-tendant le modèle, doivent être précisées : primo, la précipitation des minéraux secondaires dépend uniquement de l'état de saturation de la solution, c'est-à-dire dès que le rapport Q/K dépasse 1, un nombre de moles de l'espèce minérale considéré permettant de revenir à l'état d'équilibre est retirée de la solution. Cette contrainte est due au fait que la nature des phases secondaires n'est pas connue de façon certaine et que les cinétiques des produits d'altération « classiques » : argiles et hydroxydes, est également mal connue. Secundo, la formation des minéraux primaires (quartz et minéraux mafiques et felsiques) a été interdite car elle est très lente à 40°C.

La modélisation des interactions eau-roches prend en compte de nombreux paramètres dont l'état de surface des minéraux, elle suppose donc des choix dans le formalisme adopté. Ainsi, les résultats expérimentaux ayant mis en évidence l'existence de deux régimes de dissolution, nous avons modélisé la dissolution minérale en deux étapes : (1) un effet de surface, rapide (quelques jours) (2) suivie d'une dissolution stationnaire plus lente. L'effet de surface correspond à un échange proton-cation représenté ici par la dissolution immédiate d'une couche de 0,5 microns. La vitesse stationnaire obéissant à une loi cinétique d'ordre 1 et d'un jeu de constantes homogènes. L'adéquation entre les valeurs mesurées et modélisées (pH, alcalinité et masse des phases secondaires) est relativement satisfaisante, surtout en ce qui concerne l'alcalinité, qui est classiquement considérée comme un bon indicateur de la consommation de CO_2 par les minéraux.

Ce modèle a ensuite été étendu à une échelle géologique en le dimensionnant pour correspondre à l'altération d'un regolithe de granulométrie variable (respectivement un « loess » de 50 μm et un « sable » de 2 mm de diamètre) dans les conditions archéennes ($T=40^\circ C$, $pCO_2=0,1$ bars) et soumis à une pluviométrie comprise entre 1 et 3 jours par semaine. Les résultats de ces simulations menées avec comme « matériel d'étude » la tonalite, prise comme échantillon représentatif de la croûte continentale, permettent de proposer des scénarios pour l'altération dans ces conditions climatiques.

De façon générale, la surface exposée est le paramètre majeur contrôlant l'intensité de l'altération des roches. En outre, l'effet de la dissolution rapide, qui est entretenu par le rafraichissement des surfaces par les glaciers, est, au cours des premiers 10 000 ans, le phénomène qui contribue le plus à la consommation de CO_2 par altération des roches. Le lien entre érosion et altération est ici manifeste et la question de l'écoulement des glaciers lors de l'épisode de la Terre Boule de neige posée avec plus d'acuité.

L'évolution de la consommation de CO_2 au cours du temps dépend fortement de la nature et de la granulométrie des roches (le basalte étant clairement la roche la plus altérable ; en

outre, des différences existent au sein des granitoïdes), un ordre de grandeur de plusieurs centaines de milliers d'années peut être proposée pour une diminution notable (divisé par 1 000) de la pression partielle de CO₂, originellement égale à 0,1 bars, si l'on considère comme puits de carbone uniquement l'altération continentale. La vitesse de consommation du CO₂ par l'altération des roches continentales diminue linéairement avec la pCO₂ et la température, elle-même contrôlée par l'effet de serre global dépendant de la quantité de CO₂ atmosphérique.

Enfin, l'application de notre modèle abiotique aux conditions actuelles propose des valeurs clairement sous-estimées par rapport aux valeurs actuelles de consommation de CO₂ estimées sur la base de mesures de terrain. Ce qui souligne l'importance de la biomasse dans le cycle du Carbone au Phanérozoïque et conduit à proposer un tout autre fonctionnement pour les ères où elle était moins abondante (Archéen et Protérozoïque).

II. Experimental and numerical modelling of continental weathering under high-CO₂ atmosphere during Precambrian times

Sébastien Fabre, Gilles Berger, Anne Nédélec

LMTG, CNRS-Université Paul Sabatier-IRD, 14 avenue Edouard Belin 31400 Toulouse, France

Abstract

Batch experiments were conducted to simulate chemical (abiotic) weathering of the continental crust under high-CO₂ atmospheric conditions during Precambrian times, i.e. corresponding to the general Archaean conditions as well as to the immediate aftermath of the Neoproterozoic Snowball Earth ice ages. Three types of rocks powders representative of the Archaean to Proterozoic continental crust (basalt, granodiorite and tonalite) were reacted for one year at 40°C with pure water under various water/rock ratio, in 10% CO₂ oxic and anoxic atmospheres. Samples of altered rocks and solutions were analysed during the course of the experiments. The results show an asymptotic increase of pH, alkalinity and silica concentrations in solutions, with the reaction progress, suggesting that advanced stages of alteration proceeded under steady-state chemical conditions. By contrast, alkali and alkali-earth cation contents, as well as the mass of the secondary (poorly crystallized) phases produced, increase linearly with time.

The mineral dissolution, and consequently the CO₂ consumption, occurred in two steps: the first and main one, corresponding to the fresh surface effect; the second, less important, following the “classical” dissolution kinetic laws. We use these data to empirically calibrate thermo-kinetic calculations of the Earth crust alteration under CO₂-rich atmosphere and warm climate. Among the tested factors, grain-size and drainage intensity appear to be the crucial parameters to determine the rate of consumption of atmospheric CO₂ by silicate hydrolysis at T= 40°C and pCO₂=0.1 bars, i.e. ca 300 PAL (or Present Atmospheric Level). Two major conclusions arise from this work: [1] The gas-water-rock system in Precambrian (i.e. abiotic) conditions evolves rapidly towards a steady-state, restricting the weathering intensity; the comparison with global -present-day (i.e. biotic) values indicates that biological effect in soils can exceed the abiotic, and previously thought “aggressive”, chemical weathering of Archaean times. [2] Concerning the Neoproterozoic Snowball Earth aftermath, the time interval required to reduce atmospheric CO₂ levels to preglacial ones solely by rock weathering, is comprised between 280 000 and 600 000 yrs depending of the lithology.

Keywords: Chemical weathering, Atmospheric CO₂, Precambrian, Modelling

2. INTRODUCTION

It is now broadly accepted that weathering-aggressive climatic conditions highly affected Archaean sedimentary deposits and source rocks. Both actual and past field evidences for aggressive chemical weathering include the washing out from depositional system of clay minerals such as kaolinite, primarily produced from chemical alteration of feldspars, combined with smectites derived from erosion of abundant volcanic rocks, leaving the more stable minerals, such as quartz, to predominate in the framework mineralogy (Eriksson et al., 2004). The introduction of the CIA (Chemical Index of Alteration) by Nesbitt and Young (1982), a palaeoweathering index, applied on shales of late Archaean to Neoproterozoic ages supports the hypothesis of an increased chemical weathering during the Archaean (Condie, 2001).

Several atmospheric controls for continental weathering can be inferred for the early Precambrian: increased levels of heat (Kasting, 1993), humidity (Des Marais, 1994) and greenhouse gases such as methane (Pavlov et al., 2001; Kasting and Siefert, 2002) and carbon dioxide (Young, 1991; Kasting, 1993). In this last case, CO₂ gas dissolves in the rainwater to yield a weak acid that can attack the rock chemically. Obviously, the weathering intensity will depend on the CO₂ partial pressure (pCO₂) in the atmosphere.

Actually, since the work of Walker et al. (1981), it is known that, at the geological time scale, the carbon-cycle is mainly driven by two processes: [1] the CO₂ degassing related to arc volcanism, degassing at mid-oceanic ridge activity and metamorphism of carbonate rocks (Kerrick, 2001) and [2] the CO₂ consumption through weathering of continental silicate rocks and storage of organic carbon in sediment. The global expression for chemical weathering of Ca-silicates can be written as : $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ (Berner and Berner, 1987).

The carbon-silicate-weathering cycle may act as a stabilizing influence on Earth's climate through a negative feedback (Walker, 1981). During Earth history, several periods, especially the Archaean eon, depicts field evidences of very high CO₂ partial pressures. Minerals acting as CO₂-barometers and other features of the Archaean sedimentary record confirm that there were higher levels of CO₂ in the Archaean atmosphere than today, and in some cases permit to quantify them. For example, palaeosols formed before 2.2 Ga tend to contain iron silicates, rather than siderite-iron carbonates. Rye et al. (1995) used a carbonate-silicate equilibrium in the 2.75 Ga Mount Roe palaeosol to estimate the partitioning of CO₂ between soil and air in the late Archaean. Their calculations suggest a maximum CO₂ partial pressure of 10^{-1.4} (0.04) atmospheres (ca 100 PAL), significantly lower than the estimate of Lowe and Tice (2004) -between 1.4 and 10 atmosphere (100-300 PAL)- based on existence of nahcolite (NaHCO₃) % in Pilbara sediments.

One can suppose that, during Archaean times, the weathering rates were higher and so the CO₂ consumption rates were equally higher than actual values, although likely balanced by a higher CO₂ input and/or a lesser biotic effect.

The aim of this paper is to explore this idea using experimental and numerical modelling of chemical rock weathering. Next, the derived CO₂ consumption rates upscaled to geological timescale will be calculated in order to constrain [1] the general CO₂ partial pressure breakdown during Archaean and Proterozoic times and [2] “extreme” climatic events such as post-global Proterozoic glaciations (Hoffman and Schrag, 2002) for which 0.12 bars (350 PAL) of carbon dioxide (super greenhouse conditions) would have been required to overcome the negative albedo feedback of the Snowball Earth (Kasting, 1986, 1993). Calculations show that, at current weathering rates and with the present mass of biota in the oceans, the removal time of present day CO₂ from the atmosphere would be less than one million years if any input were shut down. Previous works evaluated the atmospheric CO₂ consumption time in the aftermath of a snowball Earth event. For example, Higgins and Schrag (2003) used a 3-box model for the ocean-atmosphere system. The super greenhouse effect drove a hyper-active hydrological cycle inducing intense continental weathering, such that CO₂ levels would have been drawn down from very high levels to preglacial levels in about 200 kyrs. By contrast, Le Hir et al. (2009) proposed a much longer timing, ca \approx 3 Myrs for erasing these post-glacial perturbations.

The present study focus on the continental silicate weathering under warm and CO₂-rich atmosphere, by coupling experimental and numerical modeling. One year long laboratory experiments were carried out in order to evaluate the silicate weathering rate and the CO₂ consumption as a function of the following parameters, such as: the presence or absence of oxygen (hence the influence of ferric or ferrous iron on the alteration sequence) and the impact of the surface area exposed to alteration. The experimental results are used to calibrate standard numerical simulations. The innovation of our study is to introduce an empirical factor in the kinetic model used to first match the numerical modeling with the long-term experimental observations, short-term theoretical laboratory kinetic constants being well known to produced overestimated values when compared to field data (Brantley, 2003). Then, the model is extrapolated to geological time and conditions, and we evaluate the CO₂ consumption rate with respect to physical factors such as the soil texture and drainage intensity.

2. NATURE AND ORIGIN OF SAMPLES

Four kinds of rock samples were used for this study, namely tonalite, granodiorite and two different basalts, that are thought to be representative of the Archaean continental crust. All samples were devoid of noticeable important alteration.

Tonalite: The selected tonalite is a member of the so-called 2.8 Ga TTG (Tonalites-Trondhjemites-Granodiorites) from the Archaean Ntem Complex of South Cameroon (Nédélec et al., 1990; Shang et al., 2004). TTGs are regarded as proto-continent constituents worldwide (Martin, 1994; Martin et Moyen, 2002 and references therein). Hence, they are a choice material to study Archaean continental weathering. The present specimen (AN 84) is inequigranular, with abundant plagioclase (An 27) and quartz. Ferromagnesian phases are slightly altered diopside ($X_{Mg} \approx 0.76$), high-Ti biotite ($X_{Mg} \approx 0.58$, Ti ≈ 0.6 apfu –atom per formula unit) Accessories are opaque minerals (magnetite and ilmenite), apatite and zircon. Secondary minerals are chlorite, epidote and scarce calcite. Whole-rock composition (Table 1) is rather silicic (Silica content: 67.47 wt %) and sodic ($K_2O/Na_2O \approx 0.4$). as expected for a typical Archean TTG (Martin, 1994).

Granodiorite: A granodiorite was also selected, because the modern continental crust is mainly constituted by granites and granodiorites, and approximates a mafic granodiorite composition (Wedepohl, 1995). The sample originated from the 600 km² wide high-K Mont-Louis Andorra variscan pluton (eastern Pyrenees, France).. The rock is medium to coarse grained (5-10 mm) and rather isogranular. Major minerals are subautomorphic zoned plagioclase (AN 51 to An 29) with often altered calcic cores, quartz and interstitial slightly perthitic orthose. Mafic silicates are biotite. Mafic minerals are biotite and green hornblende. Accessory minerals are ilmenite, apatite and zircon. The whole-rock composition (n°37 in Gleizes et al., 1993) is presented in Table 1. It is worth to notice that this granodiorite is slightly less silicic (65.6 wt%) and more potassic ($K_2O/Na_2O \approx 1.25$) than the Archean tonalitic sample, and is therefore representative of the evolution of the continental crust through geological times.

Tholeiitic flood-basalt: A basalt sample was collected from the large Paraná igneous province of Southern Brazil (Harry and Sawyer, 1992); (Jerram et al., 1999). These flood basalts cover 1.5×10^6 km² and may contain up to 2.35×10^6 km³ of extrusive volcanics (Gladchenko et al., 1997). Eruptions in the Paraná Province began at 133 (± 1) Ma (Renne et al., 1992), and ⁴⁰Ar-³⁹Ar ages from the whole province indicate that the entire province would have formed in 0.6 (± 1) Ma (Renne et al., 1996). The selected sample, a Pitanga type basalt, was picked near Uberaba (Minas Gerais, Brazil) and obtained by courtesy of Dr Leila Marques (IAG, Univ. Sao Paulo).

The rock contains rare phenocrysts (pyroxenes) and numerous microlithes of zoned plagioclases (An 64-36, with an average Labrador composition An 56), clinopyroxene (Augite with $X_{Mg} \approx 0.74$), and opaque minerals in a cryptocrystalline (devitrified) matrix of the same composition. Rounded vesicles are the main striking structure and a few phyllosilicates testify for minor post-magmatic fluid-rock interactions (Schenato, 1997; Scopel, 1997). The rock has a typical tholeiitic composition (Table 1).

Island-Arc tholeiitic basalt:

This second tholeiitic sample was only used in the first set of experiment. It originated from the southern part of the island of Sulawesi (Indonesia). This rock comes from a thick flood belonging to the Bua formation of Eocene age (Polvé, 1997) and thus was fully crystallized with abundant large-zoned phenocrysts of diopside ($X_{Mg} \approx 0.95-0.77$) and subordinate olivine ($X_{Mg} \approx 0.73-0.57$) locally altered to iddingsite. It contains abundant microcrystals of clinopyroxenes and plagioclase (bytownite An 86-72). Table 1 provides the major element contents and evidences the usual high-alumina content of such subduction-related basalts.

Table III- 1 : Percentage (surface) of various minerals in the three rocks calculated for the numerical modelling

Flood Basalt	%	Granodiorite	%	Tonalite	%
Albite	23	Quartz	25	Quartz	25
Anorthite	22	Albite	25	Albite	27.8
Diopside	19	Anorthite	19	Anorthite	10.76
Hedenbergite	18	K-feldspar	13	Orthose	1.19
Ilmenite	6	Phlogopite	4	Phlogopite	8.5
Crypto-cristalline matrix	12	Annite	8	Annite	6.5
	.	Amphibole	6	Amphibole	5
				Diospide	9
				Hedenbergite	6
sum.	100	sum.	100	sum.	99.75

Percentage (surface) of various minerals determined by image analysis

Flood Basalt	%	Granodiorite	%	Tonalite	%
Plagioclase	45	Quartz	25	Quartz	25
Clinopyroxene	37	Plagioclase	44	Plagioclase	39.0
Oxides	6	K-feldspar	13	K-feldspar (?)	
Crypto-cristalline matrix	12	Biotite	12	Biotite	16
		Green horblende	6	Amphibole	5
				Clinopyroxene	15
sum.	100	sum.	100	sum.	100.0

Major elements composition (wt.%)

Flood Basalt	%	Granodiorite	2%	Tonalite	3%
SiO ₂	49.2		65.6		67.5
TiO ₂	3.49		0.57		
Al ₂ O ₃	12.98		15.9		15.97
Fe ₂ O ₃ *	14.53		5		3.7
MnO	0.18		0.08		0.06
MgO	5.17		1.65		1.64
CaO	9.14		3.75		3.96
Na ₂ O	2.17		3		4.67
K ₂ O	1.00		3.75		1.87
H ₂ O	1.99		0.15		0
P ₂ O ₅	0.41				0.17
sum.	100.28	sum.	98.95	sum.	99.51

3. METHODS

3.1. Preparation of the samples

Image analysis of thin section and calculations based of the bulk chemistry published in the previous cited studies permitted to evaluate the surface percentage of the various minerals

forming the three rocks (Table 1). Generally, plagioclases and pyroxenes are the most abundant minerals.

Rocks were mechanically crushed, sieved in sized fractions and cleaned with ultrapure water and ultrasonic beam in order to remove the tiny high reactive particles. Two fractions were prepared: 80-125 μm and 125-500 μm , respectively referred as “fine” and “coarse» fractions. The surface area of each fraction was measured by the B.E.T. method (Autosorb, Quantachrome) using Kr and N₂ adsorbant gas and the measured values are reported in annexe 1 (modelling section).

3.2. Experimental protocol

A first set of twin experiments was conducted for 12 months, under oxidizing conditions in a 10% CO₂ - 90% air mixture in one hand, and under anoxic conditions (10% CO₂ and 90% N₂) in the other hand. After each 3, 6 and 12 elapsed months, a container was removed from each reactor for fluid monitoring and solid analysis.

For each experiment, six 30 mL non-closed polypropylene containers (one per time interval and one per rock type) containing 1 (and respectively 4) mg of fine (and respectively coarse) rock powder, and 1.5 (and respectively 5) mL of water were placed in a glass bottle fulfilled with the gas mixture. The glass bottles, here named the “reactors”, were hermetically sealed and maintained for several months at 40°C in an oven with the sole exception of the removal of containers at each selected time interval, an operation conducted at room temperature during few minutes. In each reactor, a supplementary container with pure water was added as a reference to monitor the pCO₂ by pH measurement during the course of the experiment.

The gas filling of the reactors, the introduction or removal of the 30 mL polypropylene containers in/out from the reactor, the control of pCO₂ by pH measurement and all of the manipulations of the reacted samples were operated in a glove box containing 10% CO₂, either oxic or anoxic depending on the experimental series. The sampling of solution-rock assemblages at regular time interval was the occasion to renew the reactor atmosphere in order to compensate the CO₂ consumption by the rock sample alteration.

An additional set of experiments, dedicated to weathering rate farer from chemical equilibrium and under constant pCO₂, was conducted with the coarse rock fraction using the same protocol excepted for the rock/solution/gas ratio: 100 mg of rock sample and 7 mL of water by run, and a large 30 L polypropylene bottle for the former reactor fulfilled with the CO₂-N₂ gas mixture. The experimental duration was five months in this case.

The first set of experiments has shown no significant differences between oxic and anoxic conditions (the results are presented in annexe 2), so, in this article, we will only discuss the second set of results i.e. with constant $p\text{CO}_2$ (cf. annexe 2).

3.3. Solution analyses

Eh and pH were measured on an aliquot of the solution at room temperature in a disposable glove corresponding to the experimental atmosphere using a WRW IS 160 pH-meter coupled to an Orion electrode. The pH of the pure solution used to monitor the CO_2 content in the reactor atmosphere remained close to 4.55 value corresponding to the theoretical equilibrium of pure water with 0.1 bar CO_2 .

The chemical composition of the solutions for aluminium and iron was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Perkin-Elmer Elan 5000), and flame spectroscopy (Perkin Elmer Zeeman 5000) for K, Na, Mg and Ca after addition of 2 percent HNO_3 . Anion concentrations were measured by an ICS 2000 Dionex. The aqueous silica concentration was measured using the molybdate method (Strickland and Parsons, 1972) with a Technicon analyser II colorimeter. Given the small volume of experimental solution (few mL), the bicarbonate concentration was not measured by conventional methods, but estimated as the imbalance between the measured cations and anions.

3.4. Secondary phase studies

At the end of each time interval, the altered samples were observed by scanning electronic microscopy (SEM, Jeol 6400). The accelerating voltage was 120 kV, and semi-quantitative chemical analyses were performed at the local scale (spot size of about 25 nm) by means of X-ray fluorescence (EDS) using a point mode and a standardless procedure. The chemical spectra obtained were sufficient to confirm mineral identification.

The alteration phases were detached from the altered grains by an ultrasonic treatment (VibraCell 75021, 100W). The fine particles were separated from the coarse grains by decanting and are thought to represent the entire secondary mineral fraction. This fraction was dried and weighted with a precision of 0.01 mg in order to quantify the mass of altered phases produced by the experimental weathering. However, among the recovered fine particles, a possible fraction may be derived from the original material. This fraction was evaluated to be between 2.28 mg (granodiorite) and 0.51 mg (tonalite) by applying the same protocol to unaltered samples, and was therefore subtracted from the raw data. The mineralogical composition of the altered samples

was also determined by X-ray diffraction on orientated and glycolated preparations excited by $K\alpha$ Cu radiation.

3. RESULTS

3.1. Solution chemistry

The chemical compositions of the solutions are reported in annexe 2. It is noticeable that, despite the duration, temperature and high CO_2 content of the experimental atmosphere, the production of dissolved salt is rather weak, with a total amount no higher than in natural mineralised water. After a few weeks, the pH, alkalinity and almost all ionic concentrations tend toward a stable value.

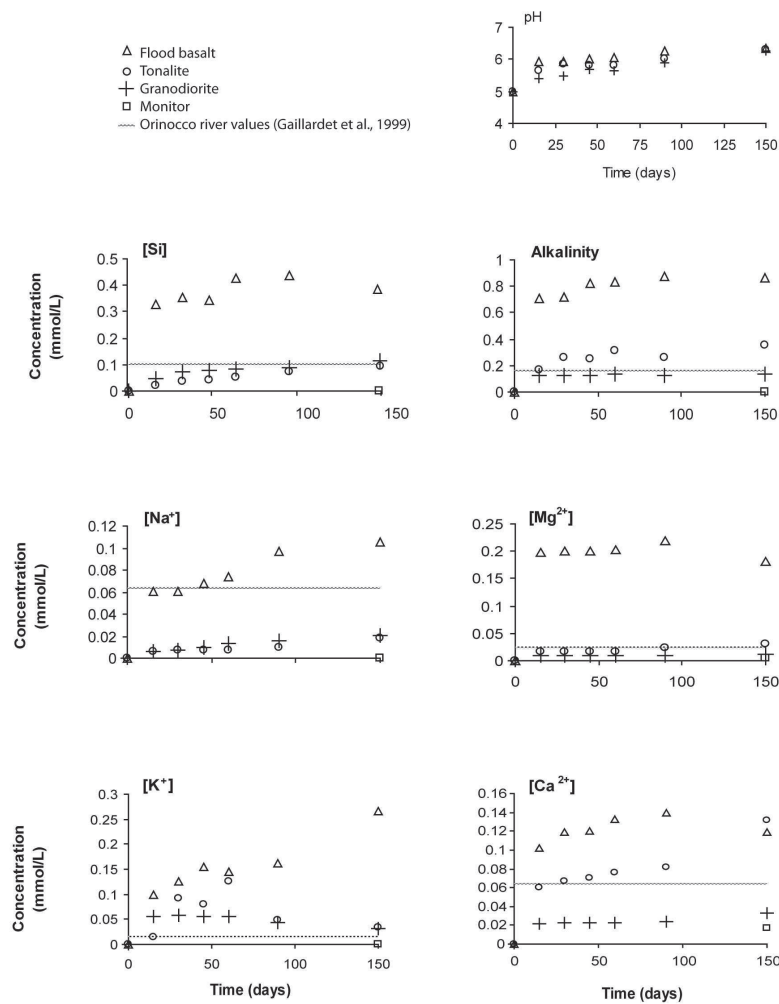


Figure III- 1: Evolution of the chemical composition of the solutions during the trap basalt (triangles), granodiorite (crosses) and tonalite (circles) weathering for $p\text{CO}_2 = 0.1$ bars, and $T = 40^\circ\text{C}$ compared with Orinoco River values (discontinuous lines) (after Gaillardet et al. 1999), chosen as a representative terrestrial river (125-500 μm , $W/R = 70$)

In order to compare our experimental solutions with present day rivers, we reported in Figure 1 the values of the Orinoco River (Gaillardet et al. 1999) as a reference among the least mineralised river. As can be seen on figure 1, concentrations for granodiorite and tonalite lixiviates are comparable and systematically lower than natural ones; this is not the case for the basaltic lixiviate. The pH values are in the same range either in experimental or natural waters.

The relative mobility of the elements was explored by calculating a water/rock concentration ratio, normalized to calcium, as shown below for element “X”: according to Gislason et al. (1996):

$$R_{\text{mobility}_X} = (X_{\text{water}}/Ca_{\text{water}}) / (X_{\text{rock}}/Ca_{\text{rock}})$$

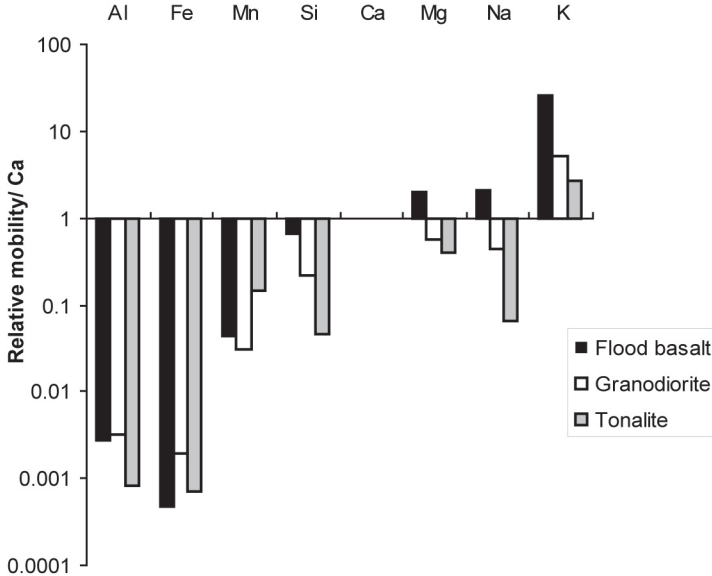


Figure III- 2: Relative mobility of some elements during the weathering of flood basalt (black line), granodiorite (white) and tonalite (grey) for 5 months of experiment. Duration 5 months, coarse grains, W/R=70).

Where Ca_{water} and X_{water} are the concentrations of Ca and X in the solution; X_{rock} and Ca_{rock} are the concentrations of X and Ca in unaltered rocks. Calcium was chosen as a reference element in this study, as it is one of the most mobile ions in the three cases and it is a major element in rocks and water. The mobility of the elements relative to calcium is shown on figure 2.

Iron and aluminium are the less mobile elements in all cases. For the other elements, the relative mobility varies depending of rock type. The K, Na and Mg are mobilized in the basalt, -K is 12 %, Na and Mg, 2 % more mobile than Ca -, which illustrate the alterability of this rock. In the case of the tonality, only K is more mobile than Ca -four percent-. In the granodiorite leacheate, concentrations are very low and the mobility of the elements is reduced, granodiorite being the less weatherable among the tested rocks.

Field works on basalt have shown nearly the same sequence of relative mobility of elements: for example, (Veldkamp and Jongman, 1990) give the mobility order $K > Na > Si > Mg > Ca > Al > Ti$ for basalts in France.

3.2 Secondary phases evolution

Saturation index of various primary and secondary minerals was calculated using the PHREEQC software (Appelo and Parkhurst, 1999) and the LLNL database for 40°C and 0.1 bar CO₂. Several clay minerals (kaolinite, montmorillonite-Mg and -Ca -see annexe 2-) are supersaturated (saturation indices (S.I.) > 1) since the first sampling suggesting that they may precipitate, whereas the precipitation of carbonates remains thermodynamically unfavoured for all the duration of the experiment.

The mass of secondary phases, which are the fine particles recorded by ultrasonic treatment, are reported on figure 3 and show a regular and weak increase for the three types of rocks. The mass of newly generated phases at the end of the experiment is nearly 10⁻³ g for the basalt and less than half that value for the two other rocks (fig. 3) (respectively 1% and 0.5% of the initial mass of ca 0.1 g).

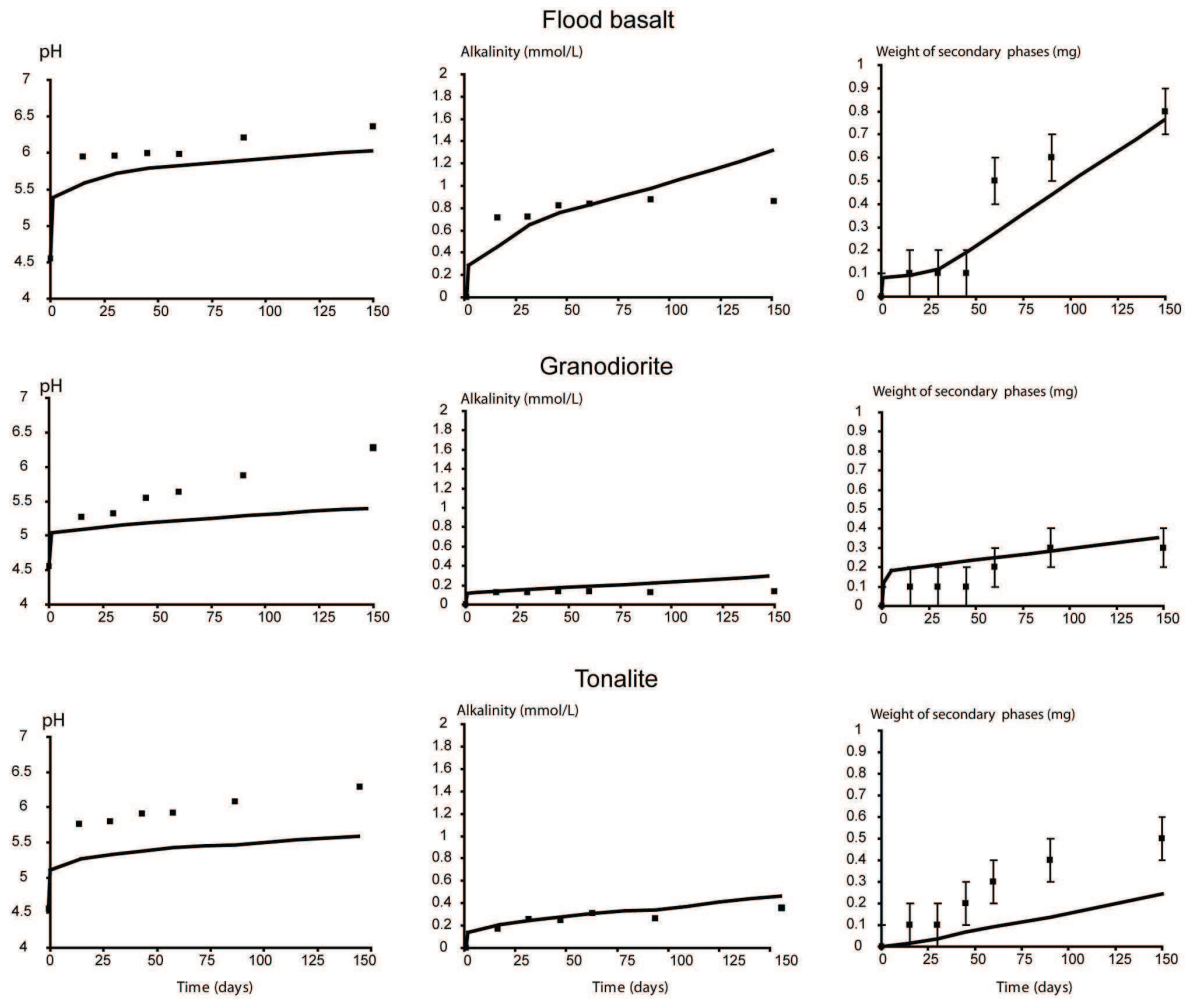


Figure III- 3: Line a: Flood basalt, line b: granodiorite, line c: tonalite. Extensive and intensive parameters chosen in order to calibrate the numerical model: pH, alkalinity and weight of the secondary phases. Squares stands for measured values and solid lines for calculated ones (see § 3.4 for modelling details). Coarse grains, $W/R=70$.

EDS analyses suggest an Al-Fe-Si rich composition for the secondary phases. However, these chemical data should be used with caution since the bulk composition of the fine particles can be affected by a mixture with primary minerals. XRD patterns carried on the recovered ultrasonic fraction show a sharp reflection at 10 angstroms for the granodiorite and tonalite products, likely related to the contamination of the recovered fraction by primary micaceous phases. Excepted this artefact, we only distinguished a broad signal near 14 angstroms (see figure 4), supporting the idea of a poor degree of crystallization of the secondary phases.

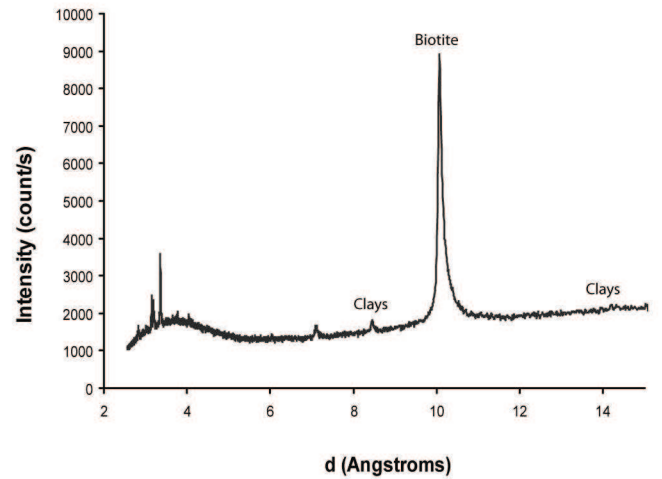
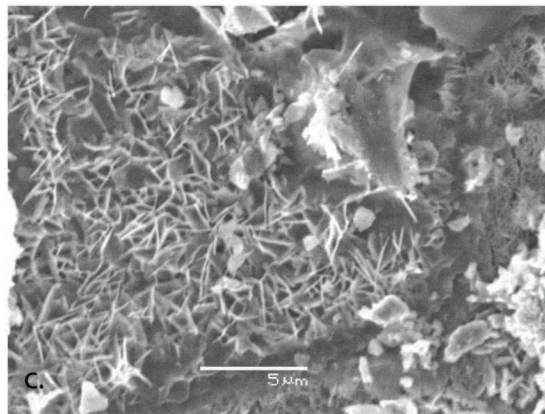
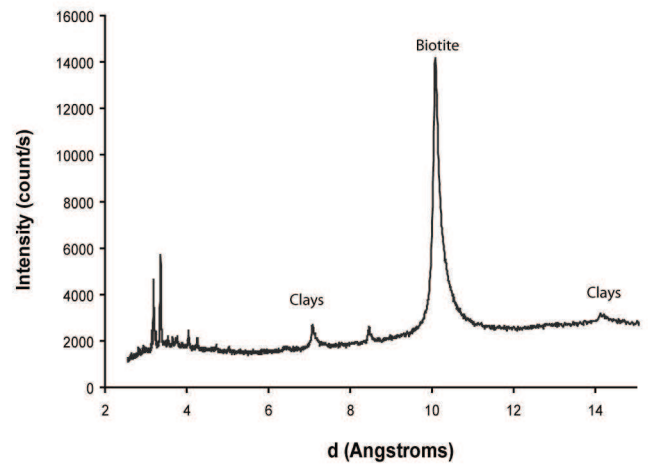
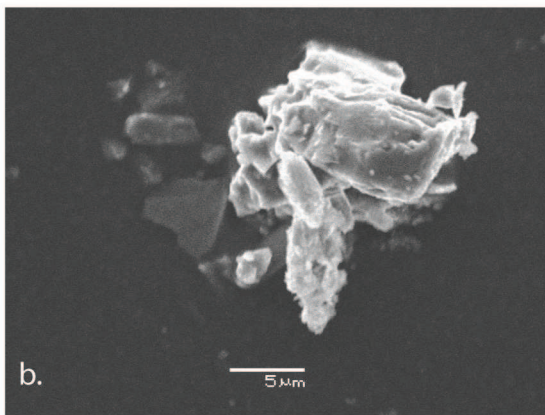
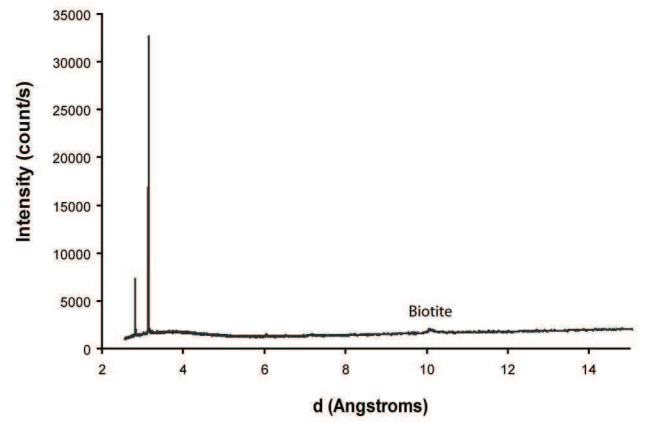
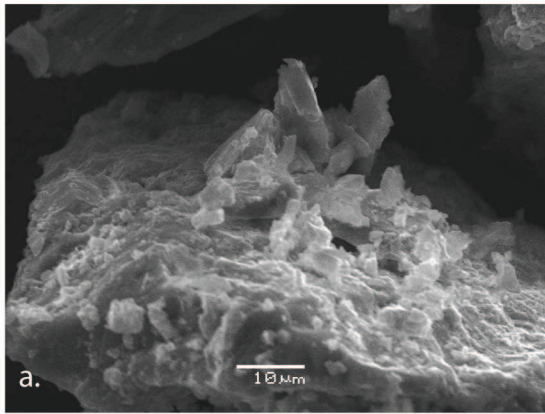


Figure III- 4: To the left, SEM morphology of the secondary alteration phases at the surface of basalt (a), granodiorite (b) and tonalite (c) grains. To the right, corresponding XRD spectrums of the “purified” secondary minerals (duration 5 months, coarse grains, W/R=70)

X-Raying failed to establish the presence of any carbonate minerals maybe because of the bad crystallized state of the secondary phases and their very faint mass.

3.3. Changes of the mineral surfaces

At the end of the experiments, the altered samples were refreshed by ultra-sonic treatment, air dried and then observed using scanning electronic microscopy (SEM). In SEM observation, the altered surfaces look different from one rock to another: the granodiorite looks less altered than the basalt and the tonalite, according to the recovered mass of fine particles. In figure 5, the left column depicts cleaned surfaces whereas the right column depicts unaltered grains.

In the case of basalt (Fig. 5 a and b), the only observable alteration feature is dissolution pits in the cryptocrystalline matrix, while pyroxene phenocryst seems well preserved. By contrast, the pyroxene phenocrysts from the altered tonalite (fig c to f) show rough and damaged surface with remaining small particles.

Figure 5g and 5h display alkali feldspar surface in altered/fresh granodiorite samples. No clear sign of alteration can be shown.

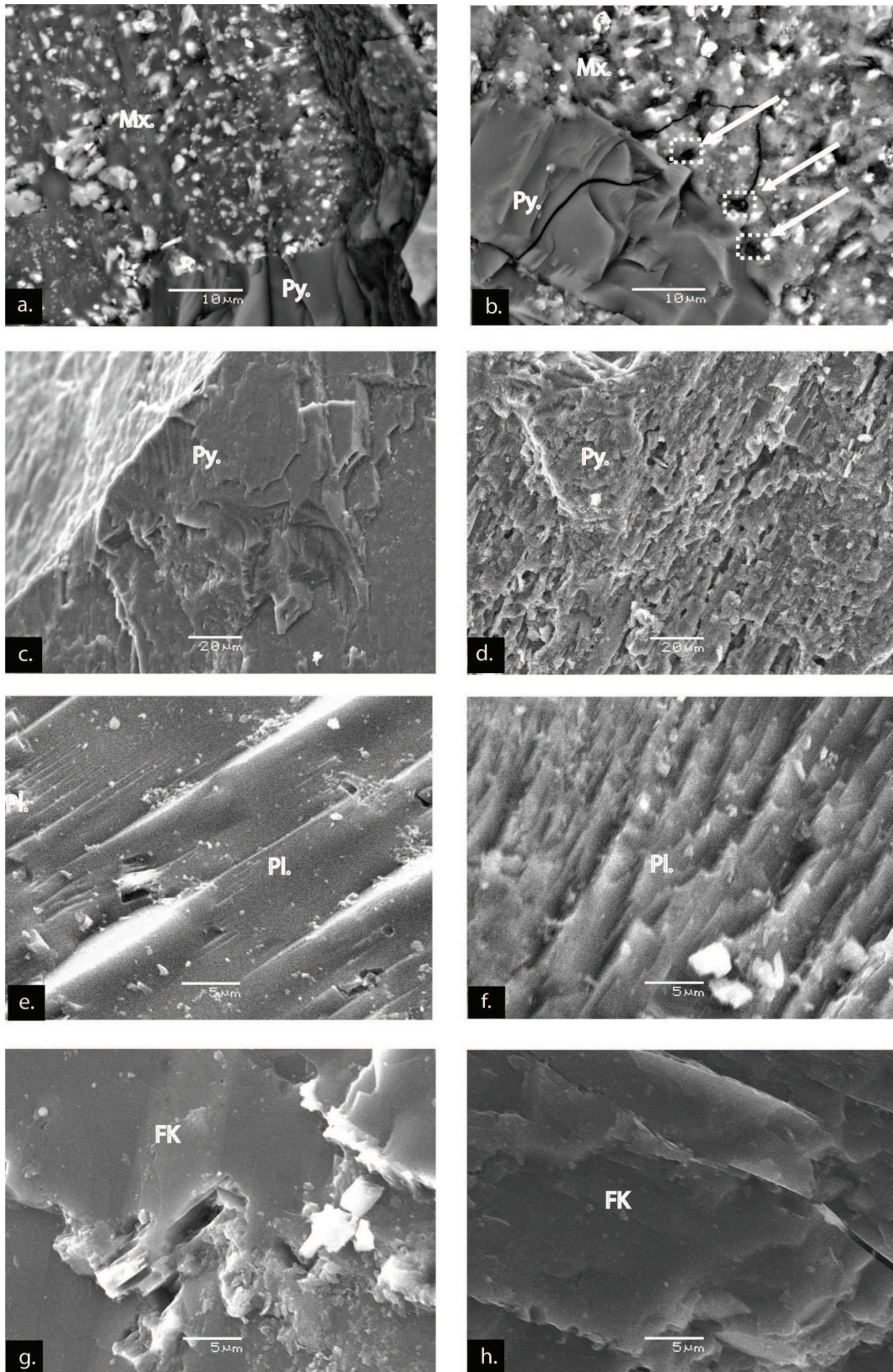


Figure III- 5: SEM (Back-scattered electrons) photos of unaltered (left column) and altered (right column) powder after five months experiment (125-500 μm , W/R=70) (basalt: a, b; tonalite: c, d, e, f; Granodiorite: g, h). Pl: plagioclase, Py: pyroxene, Mx= cryptocrystalline matrix, FK= orthose.

4. Numerical modelling

The aim of our numerical approach is to parameter a simple model, including an empiric variable in order to fit the experimental results, so that the model can be extrapolated to the geological scale.

4.1. Parameters of the model

The mineral dissolution rate is described in the model by a first-order kinetic law for a surface controlled reaction. More developed formalisms were proposed in the literature (Schott and Oelkers, 1993; Oelkers et al. 1994, Oelkers and Gislason, 2001) including catalytic Al inhibition effect near equilibrium. However, the fluid data support the idea that the leachate remained far from equilibrium with respect to the forming minerals of the altered rocks. Finally, we choose a simpler approach and we modelled the dissolution rates with a basic first-order law (see equation 1) using the rate constant values proposed by Berger et al. (2002) for a suit of silicates expressed in moles of Silica. $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ assuming the overall equation is controlled by the silica hydrolysis.

The chosen formalism for silicate dissolution rate (r) is:

$$r = \text{dn}/\text{dt} = k.S. (1-Q/K) \quad (\text{Eq. 1})$$

where k is a constant at a given temperature, S the reactive surface and Q/K the degree of saturation of the solution with respect to the dissolving phase.

The dimensioning of the others parameters (water-rock ratio, pCO_2 , gas-water volume ratio, temperature, duration) reproduce the experimental conditions.

The reactive surface was supposed to be equal to the mineral surface area measured by B.E.T. For the granodiorite and tonalite, the values are close to $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (annexe 1). In the flood basalt case, the measured BET surface is largely higher than for the two other rocks, likely because a substantial part of the BET value correspond to the clay fraction in the cryptocrystalline matrix (our SEM observations and Scopel 1997). For our purpose, this fraction is assumed to be not (or poorly) reactive compared to the mafic minerals. So, in the case of the basalt we consider that the BET value is inappropriate and we only took into account the phenocryst fraction, being itself assumed to be roughly equals to the other rocks. For each rock sample, we use the whole rock analysis and image analysis in order to calculate the percentages of each mineral species (table 1). The two methods provide consistent mineralogical compositions. These mineral compositions were used to distribute the whole surface area into a specific reactive area for each mineral constituent (see annexe 1).

In our simplified approach, the secondary phases were allowed to precipitate as soon as their SI is positive and without any explicit kinetic law. The consequence is that the whole alteration rate is mainly controlled by the dissolution kinetics of the primary mineral constituents. This assumption is supported by the low SI value of the primary minerals measured in the experiments. Among all the potential secondary phases, we exclude the mafic minerals and quartz, which precipitation rate is well known to be extremely slow at 40°C.

4.2. Preliminary results and model adjustment

Experimental and calculated data were compared through intensive and extensive parameters (pH, HCO_3^- taken as alkalinity and mass of secondary phases).

The two set of data display a radical different behaviour with time: the calculated data display a linear progression with time, whereas the experimental data show an inflection point (especially for the pH and the alkalinity after 5 days –see fig. 3-) allowing to distinguish two steps during the mineral weathering: (1) an exchange step further call “initial dissolution” corresponding to the quick dissolution step of the fresh grain surfaces; and (2) then a more progressive dissolution reaction, subsequently referred to “further dissolution”.

The “initial dissolution phase” reproduced in our model by introducing the immediate dissolution of mineral layers i.e., without any kinetic law, before the “further dissolution” regime modelled by the previous kinetic parameters. The thickness of the dissolved layer was fixed to 0.5 μm for all the three rocks in order to have the best adequacy to the modelled and experimental data. In fact, this value is the only adjusted parameter of the model. Although some discrepancies can be observed (fig. 3) between modelled and observed values, as for example, one pH unit for the granodiorite leachate, all in all, the model satisfactorily reproduces the experiments.

4.3 Upscaling

In this part, we detail how we use the model previously described, in order to calculate the CO_2 consumption rate in the case of the Snowball Earth aftermath (Hoffman et al., 1998). The “rock” is a thick regolithe, reacted with rainwater at 40°C equilibrated with $\text{pCO}_2 = 0.1$ bars, with variable drainage conditioned by the number of rainy days. The aim of this part of the work was to investigate how several recognized weathering continental factors influence the CO_2 consumption-rate

4.3.1. Input parameters

The rainfall was discretized at a monthly time step. PHREEQC was used in batch mode to model the influence of these pulsed perturbations in the “soils”.

The tonalite was principally chosen as a “material of experience” because it constituted the “core” of the first continents (Martin and Moyen, 2002). In all the runs, $p\text{CO}_2$ was chosen equal to 0.1 bars (ca 300 PAL) and the annexe 1b summit the other parameters (density, thickness and grain-size of the altered rocks). We assume a “cylinder-shaped” atmosphere of one meter square surface and ten kilometres height –the troposphere-.

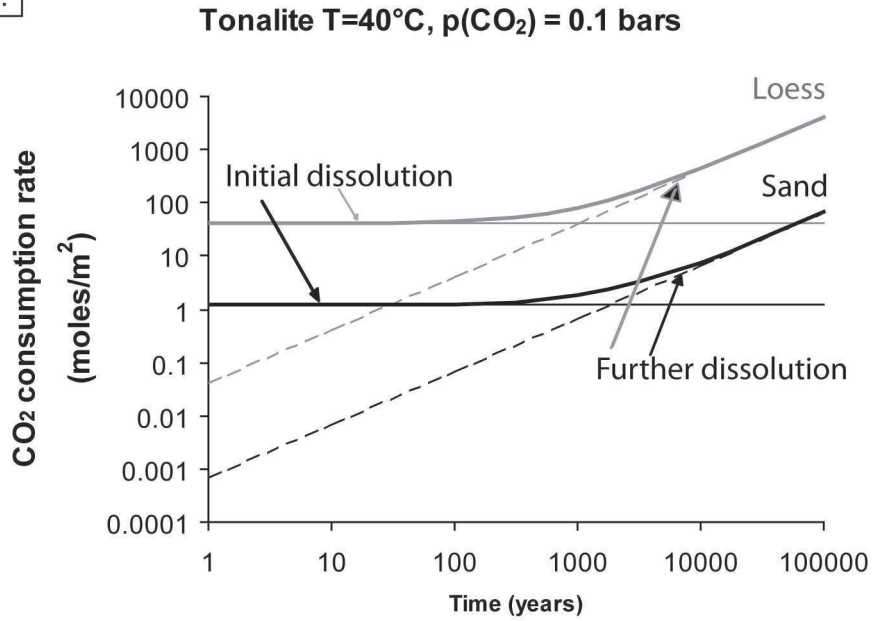
We test two extreme cases: first a soil, or more precisely, a regolithe because there is no vegetation, with a grain-size of 50 microns, it will be called later “loess” and second, a regolithe with grain-size of 2000 microns, called “sand”. The water rock ratio is defined by the porosity of the regolithe. We assume that after each rain the regolithe is saturated, the excess of rainwater being eliminated by the run-off. The duration of alteration is fixed for one day after the rain. So, for 12 rains per month, the alteration duration is 12 days per month. After this period, the rain water is assumed to be removed and the cycle can be repeated.

PHREEQC gives the overall moles of CO_2 used by (1) physical dissolution in the initial solution and by (2) chemical reaction with the primary minerals. The “total CO_2 consumption” reported here is the sum of these two values.

4.3.2 Simulation results

Among all results, we focused on the CO_2 consumption rate. The first step of dissolution is clearly the more important contribution relative to the CO_2 consumption, at least during the first 1 000 yrs for the sand and 1 850 yrs for the loess (fig. 6). The influence of the different geological parameters is discussed below.

a.



b.

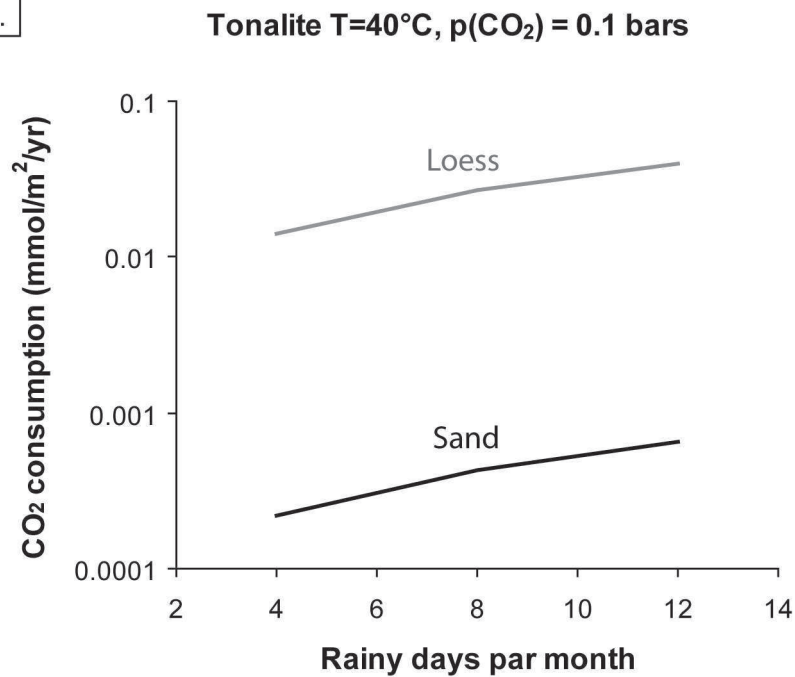


Figure III- 6: (a) CO₂ consumption rates in the case of loess (grey line) and sand (black line). Batch dissolution resulting from initial fresh surface and further dissolution are displayed separately respectively with solid and dashed lines. The sum of the two effects is also displayed (solid curves). (b) Effect of drainage on the CO₂ consumption rate. Only the “kinetic dissolution”, using rate laws (see paragraph 4.2 for explanation) is displayed in this case here.

- **Temperature:** The CO₂-consumption after the initial step rate increases noticeably (not shown) with the increase of temperature corresponding to the corresponding modification of the rate dissolution constants. Le Hir et al. (2009) using a Global Climate Model (GCM), calculate the diminution of the global temperature induced by a CO₂ atmospheric decrease. According to their values, we fit this decrease by using the following expression:

$$T = 6.5 \times \ln(p\text{CO}_2) + 2.5 \quad (\text{Eq. 2})$$

with T the absolute temperature in Celsius degrees and pCO₂ in fraction of PAL.

Next, we take into account this effect by calculating the kinetics constants according to the different temperatures.

- **Grain-size:** The grain-size seems to be a major factor on the CO₂-consumption rate (fig. 6a and b). The two extreme studied cases show contrasted results: for small grain-size –“the loess”- the CO₂ consumption rate is nearly two orders of magnitude faster than for coarse grain size-“the sand”. This parameter seems to be the crucial one for CO₂ consumption by rock weathering, because it determines the reactive surface of the minerals.

- **Drainage intensity:** Fig. 6b displays clearly that the CO₂-consumption rate depends on the drainage intensity and this dependence is clearly superior to the temperature influence.

The question was: how long does the continental weathering takes to bring the atmospheric CO₂ from expected values at the end of the snowball glaciation, i.e. 0.1 bar (300 PAL, to lower values (0.001 bars, i.e. 3 PAL for instance)?

Figure 7 integrates and displays all the previous parameters and their variation at the geological scale: we calculate the CO₂ consumption rate for the basaltic, granodioritic and tonalitic regolites previously defined at several points between 10 and 0.001%.

During the numerical experiment, the CO₂-consumption rate decreases (this fact is partially hidden in the figure because of the logarithmic scale, faster during the first years, slower after. This simulation furnishes an upper (600 000 yrs) and a lower limit (280 000 yrs) for the duration of the time interval during which the atmosphere composition can change without any biological action. The results differ significantly between the different rocks: we did not observe an important difference in the case of the sand and loess basalt, by contrast with sandy and loessy tonalite and granite. These results underline the importance of the grain-size for a correct evaluation of the reactive surface in any calculation of the CO₂ consumption by chemical weathering.

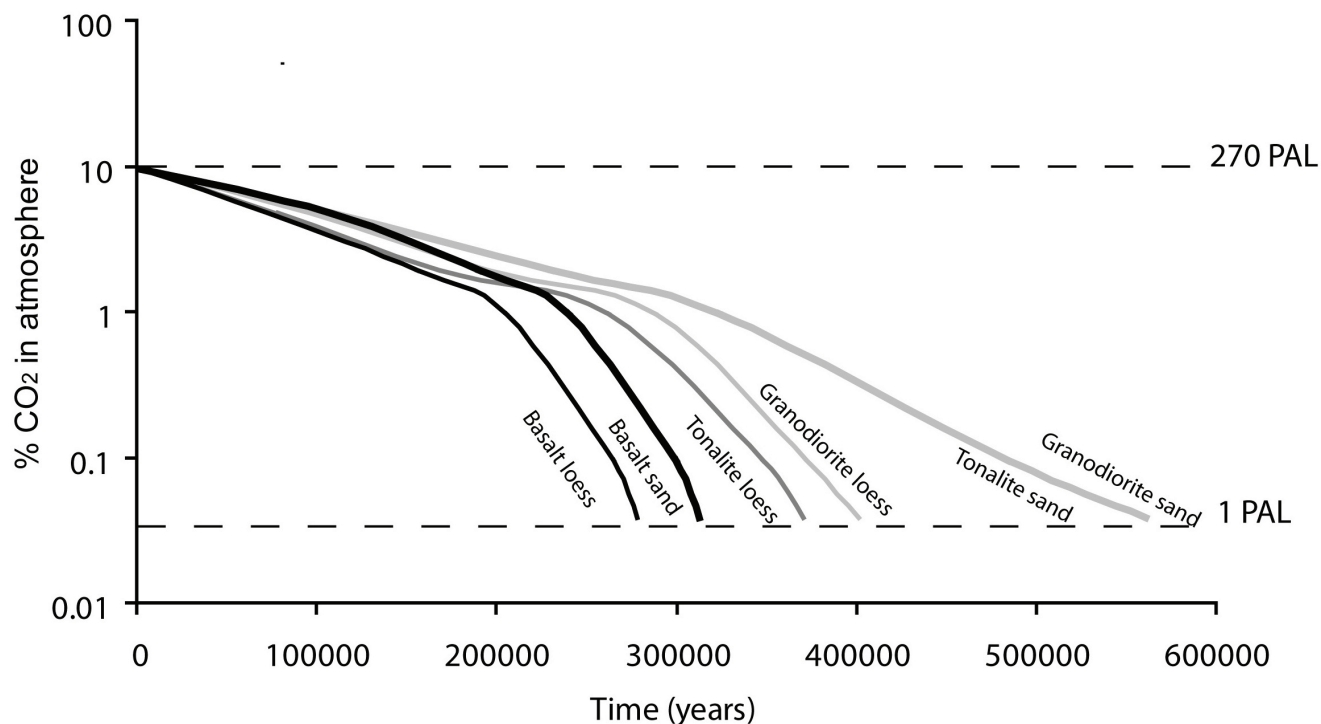


Figure III- 7: Comparison of the CO_2 consumption rate by rock weathering for the three chosen rocks, each as two different regolites. Basalt is displayed in light grey, tonalite in dark grey and granodiorite in black.

5. Discussion

5.1 Major effect of the fresh mineral surface on the CO_2 consumption

The previous calculations, although simplified, show two unexpected characteristics of the weathering under high $p\text{CO}_2$: (1) the importance of the first dissolution stage in the dissolution process and (2) the low global alteration rate despite the high CO_2 content of the atmosphere and the temperature of the experiments.

Concerning the first step of dissolution, figure 6a suggests that it is the dominant process during the first kyr. This reflects the high W/R used in the modelling (a situation corresponding to the powder rock originated from glacial action). On a geological perspective, the role of the glaciers, “refreshing” the rock surfaces should be considered carefully. Besides, several authors have noticed that glacial periods are not exempt of chemical weathering, as was shown for the last glacial maximum (e.g. Ludwig et al., 1998, 1999). On a chemical perspective, cations in the feldspar structure –assumed the most easily weathered minerals- K^+ , Ca^{++} , Na^+ , do not participate to the tetrahedral framework. These cations are easily leached out from the fresh mineral surface through exchange with H^+ or other cations. These exchange reactions release cations and increase the solution pH as observed in our experiments. The depth of the cation exchange layer has been measured by surface titrations and may be as high as several dozens of

ångströms (Amrhein and Suarez, 1988, Schweda, 1989, Blum and Lasaga, 1991, Wollast and Chou, 1992). Our result (0.5 μm , i.e. 5000 Å), is greater than the experimental values reported in the literature but corresponds to a lower starting pH. The second point results from the high pH buffering capacity of the rocks, which balanced the acidity of the atmosphere even more expected concerning the system rock-water-gases. In our model, the leached layer thickness is the same for all of the minerals components. However, the numerous experimental investigations of the effect of pH on silicate dissolution (e. g. Brantley and Chen, 1995; Nagy, 1995; Blum and Stillings, 1995) suggest that different silicate phases respond differently to pH variations. The extrapolation that arise from this observation is that Precambrian continental weathering of silicates, was more intense than today, thus ions carried by the rivers toward the sea should have been able to precipitate (cap) carbonates as the high alkalinity and high Ca and Mg contents of the lixivate suggested (Higgins and Schrag, 2003). Nevertheless, we didn't observe any carbonate precipitation in the reactors whatever the water/rock ratio.

Extrapolating the CO₂ consumption rate to the global Earth system is possible using the presumed continental surface of the continents at Archaean times (100×10⁶ km²). In order to evaluate the range of the CO₂ consumption rate by continental weathering, we mini-max the R/W ratio (600), regolithe thickness (one meter) and drainage conditions (3 rainy days per weeks). The values are comprised between 10¹⁴ (loess) and 4.10¹⁵ (sand) mol/yr. Attempts to quantify the time required to restore the CO₂ concentrations at pre-glacial levels are very few. First proposed values based on geochemical considerations (Higgins and Schrag, 2003) were a few thousand years. Subsequent works, using climatic and weathering global modelling, gave several millions years (Le Hir, 2009). The increase of the CO₂ consumption rate by chemical weathering calculated by le Hir et al. (2009) for 270 PAL lies between 1.2 and 15 times the Present values. Our values, are clearly superior by one order of magnitude and can be regarded as a higher hand rate corresponding to the optimum weathering climate for a Precambrian regolith.

5.2. Rock composition versus grain-size

The figure 8 depicts the CO₂ consumption rates in mol/m²/yr calculated for the three studied rocks. The rates are normalised to “Present values” (i.e. calculated values corresponding to Present Earth) for easier comparison with published data (e.g. Le Hir et al., 2009).

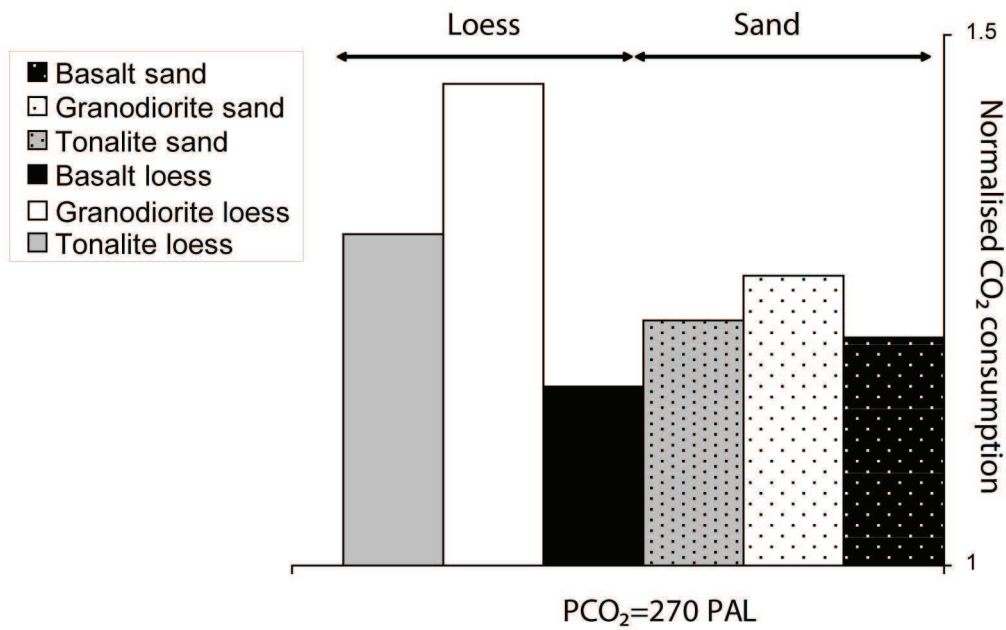


Figure III- 8: Comparison of CO₂ consumption by rock weathering (for T= 40°C, pCO₂ = 0.1 bars, “Archaean conditions ” normalized to “Present-day conditions” namely T=20°C, pCO₂= 0,037 bars “Present conditions”).

As we can see in figure 8, and in connection with values depicted on figure 6 and 7, for fine (“loess”) or coarse (“sand”) grain-size, the rate is much faster for the granodiorite loess than for the other rocks and, as the grain size diminishes, the consumption rates increase significantly except for the basalt. This leads to several remarks. First, the easily weathered character of basalt is well admitted (e.g. Wolff-Boenich et al., 2004) and attributed to the presence of volcanic glass. Our natural sample were glass free, consequently, no dissolution rate implying glass was considered. More than the presence of glass, the nature of the minerals (Ca –silicate) and their size (in this case cryptocrystalline) may provide an explanation of the rapid consumption rate observed on the basalt.

Second, the CO₂ consumption rate for the tonalite is greater than for the granodiorite in all the considered cases. All the granitoids, forming the continental crust, cannot be considered equivalent for weathering rates and the tonalite, a typical constituent of Archaean TTG, seems to be more weatherable, in Archaean weathering conditions, than the granodiorite. However, the role of these rocks as CO₂ sinks during the weathering process has to be considered carefully. For instance, Oliva et al. (2003) noticed previously that no simple law can be derived for granitoids, (especially the influence of temperature was only visible on high drainage zones).

Future works including other typical Archean rocks, such as komatiite for example, should permit to precise their respective role as CO₂ sinks.

5.3 Archean and present-day alteration: a comparison

Our model is abiotic and comparison with present-day data ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ and mean surface temperature = 19°C) is a way to quantify the effect of biological activity on the alteration rate. As summarized by Berner (1995), vascular plants affect the rate of weathering in four ways: (1) rootlets secrete organic acid/ chelates, which attack minerals, (2) organic litter decomposes to H₂CO₃ and organic acids, (3) recirculation of water by plants via root transpiration increase water/mineral contact time and (4) plants protect clay-rich soils against erosion allowing retention of water and continued weathering of primary rock minerals between rainfall events.,

In order to compare the present-day and Precambrian superficial carbon cycles, we calculate the CO₂ consumption rate by chemical weathering at several geological times. Assuming constant $p\text{CO}_2$ (0.1 bars) and temperature ($T = 40^\circ\text{C}$) along time and considering the crustal growth model of Taylor and Mc Lennan (1985), it is possible to derivate the theoretical CO₂ consumption by silicate weathering according to the continental surface. As can be seen on figure 9, for a continental crust of granodioritic composition, whatever the exposed surface, and despite the extreme T and $p\text{CO}_2$ conditions, the CO₂ consumption rate is several orders of magnitude below the present-day values, namely $11.7 \cdot 10^{12} \text{ mol.C.yr}^{-1}$ (data from Gaillardet, 1999). This discrepancy points out the importance of the biological effect in the CO₂ consumption since the Phanerozoic times. In addition, it emphasizes the relatively weak intensity of the chemical weathering of the continental crust at Precambrian times. It is worth to notice that the differences between Precambrian calculated and Present measured CO₂ consumption rates should have been even greater, if we had considered the likely reduction of both T and $p\text{CO}_2$ from the end of the Archean.

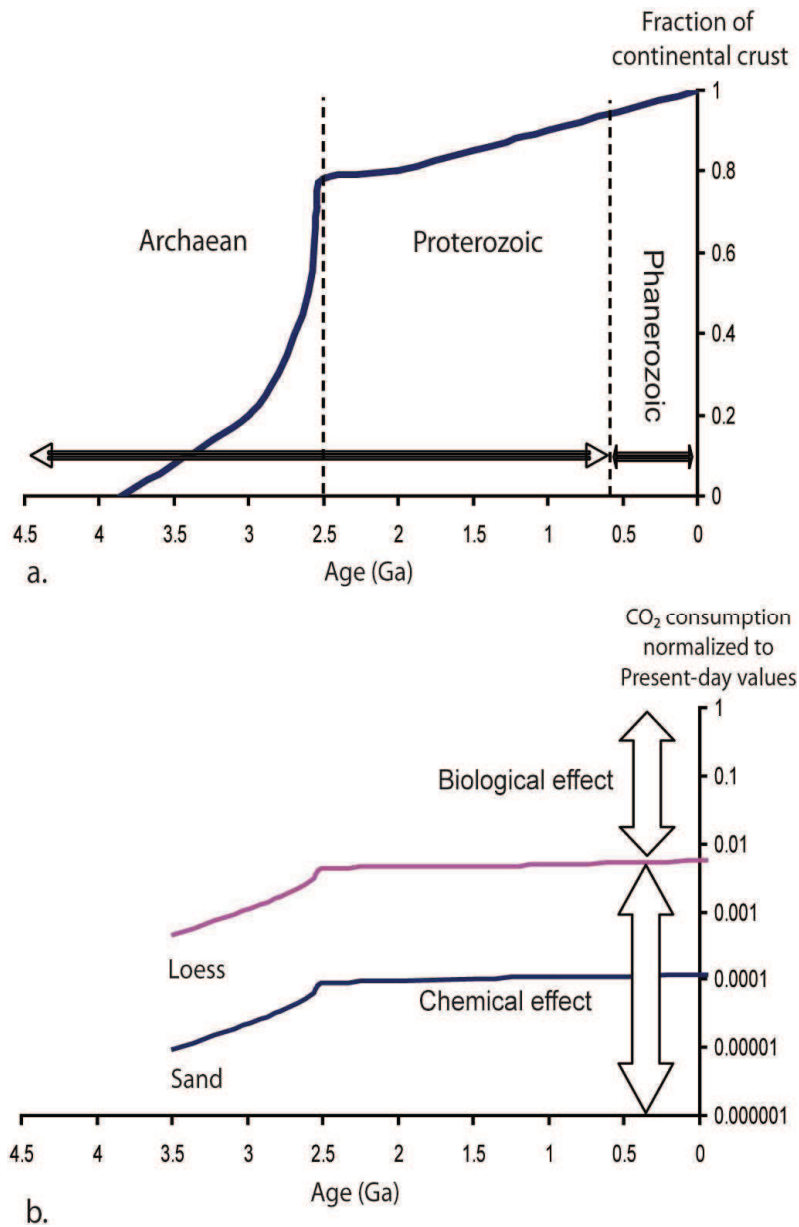


Figure III- 9: a. Growth of the continental crust throughout geologic time (after Taylor et Mc Lennan); b. CO₂ consumption rates normalized to Present-day values (Gaillardet, 1999) calculated for a granodioric crust composition and two grain-sizes, with constant T (= 40°C) and pCO₂ (300 PAL).

At last, in this simulation the initial dissolution phase is not repeated a great number of times, whereas this is the largely prominent phenomenon. That last remark highlights the control of the physical alteration on the chemical one.

6. CONCLUSIONS

The aim of this paper was to present an analogical and experimental modelling, showing how silicate rock weathering controls the CO₂ partial pressure in the Earth atmosphere during the

Precambrian times, especially at the aftermath of the snowball Earth events. This work is the first attempt to use experimental tools to constrain a part of the past global carbon cycle.

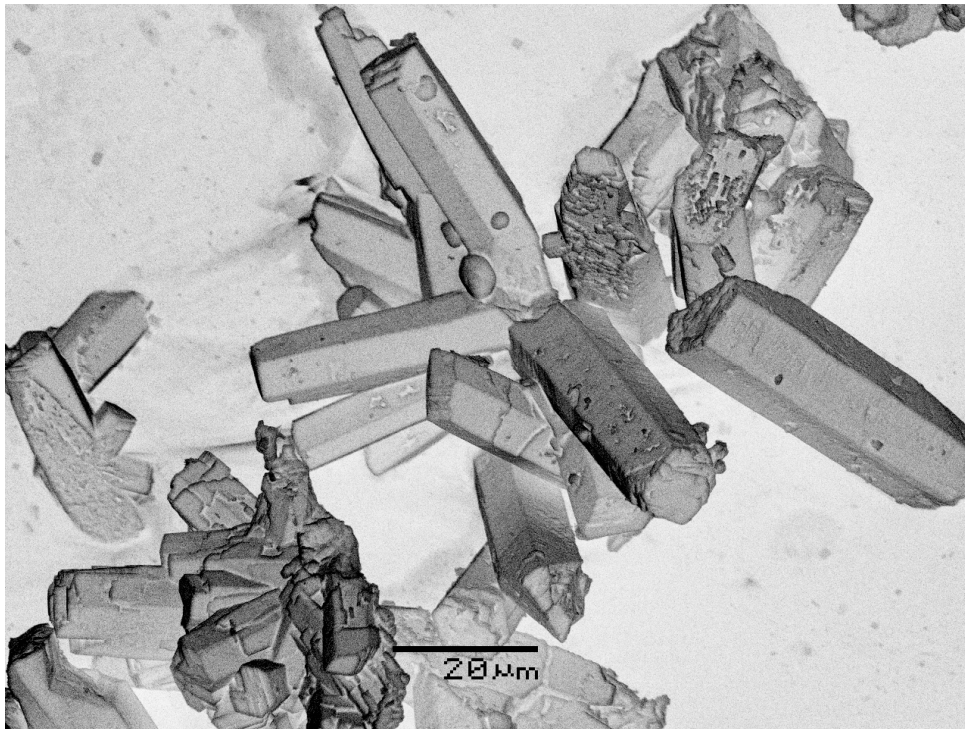
- First, as we shown on experimental and calculated values, for elevated $p\text{CO}_2$, the fresh basaltic surfaces are the easiest weathered rocks. The presence of glass and/or cryptocrystalline minerals is clearly a determining factor. As pointed out by Stephánsson and Gíslason (2001), the basaltic glass dissolves faster than fully crystallized basaltic rocks. Therefore large igneous provinces (LIPs) (see Harry et al., 1992 for a comprehensive review of their occurrences during geological times) should have played a major role as CO_2 sinks (e.g. Goddérís et al., 2003) to regulate the global climate. For Archaean times, the tonalite, less weatherable than basaltic trap, but more than granite, should have played a “similar” role (the weatherability of typical Archaean rocks such as komatiites remaining to be explored in the hypothesis that they might have represented significant aerial outcrop).

- The grain-size has a major influence on the CO_2 consumption rate. Silicate weathering, especially if the rocks are formed by diminutive grains as in glacial deposits, can efficiently regulate the atmospheric $p\text{CO}_2$ after the “super greenhouse” effect following global glaciations or snowball Earth events. The action of mechanical erosion and especially glaciers crushing the rocks to fine particles and so increasing their reactive surface appears important. Chemical and physical weatherings are linked and play a major role in the negative feed-back on the atmospheric CO_2 partial pressure.

- This relatively simple numerical model is confronted on present estimates of CO_2 consumption rates (for example Gaillardet, 1999). For Precambrian times, with a $p\text{CO}_2 = 0, 1$ bars, the consumption rates have been several order of magnitude higher than present values. The rivers ionic transport to the sea should have increase accordingly leading to chemical deposition of cap carbonates for example (see Shields, 2005, for example).

The authors like to express gratitude to T. Aigouy, C. Boucayrand, C. Cavaré-Hester, E. Henry, S. Mounic, C. Causserand, F. and P. de Parseval for technical assistance. This contribution benefited from helpful and constructive comments and suggestions by Y. Goddérís.

Partie II : ORIGINE ET MODES DE FORMATION DES CAP CARBONATES NEOPROTEROZOIQUES



Observation au MEB de carbonates obtenus par dégazage d'une eau de mer synthétique préalablement mise à l'équilibre avec 10% de CO₂.

Introduction

On se propose, dans cette partie, d'évaluer les différents modes de formation abiotiques des carbonates néoprotérozoïques, c'est-à-dire non liés à l'action d'organismes fixant le carbonate de calcium dans leur squelette externe. Notons que, depuis le Cambrien, l'essentiel des dépôts carbonatés marins résulte de l'accumulation d'êtres vivants fabriquant des productions carbonatés (tests des Cocolithophoridées, coquilles des lamellibranches, squelettes des Madréporaires et des Rudistes par exemple ...).

Or, au sortir des épisodes de « Terre boule de neige » du Néoprotérozoïque, on note la présence de dépôts carbonatés marins, quasi-ubiquistes, dits *cap carbonates* car ils surmontent immédiatement les dépôts glaciaires et présentent des caractéristiques inhabituelles (Kirshvink, 1992 ; Hoffman, 2002) et dont les organismes fixateurs de carbonate ne peuvent pas être rendus responsables.

Rappelons que les Cap carbonates *sensu lato* comprennent quelques mètres de dolomie directement au contact des dépôts glaciaires (et considérés pour certains auteurs comme les cap carbonates *sensu stricto*), surmontés par des calcaires, parfois très épais comme en Namibie.

L'enjeu du questionnement relatif aux Cap carbonates est important, car il s'agit de mieux comprendre le cycle du carbone au Néoprotérozoïque. Actuellement, l'altération continentale fournit à l'océan des cations (Ca^{2+} et Mg^{2+} en particulier) qui réagissent avec les ions bicarbonates pour former des carbonates calciques et magnésiens. Cette précipitation constitue le véritable puits de CO_2 à raison d'une mole de CO_2 piégée pour deux moles de HCO_3^- en solution (Berner, 1983, 1995).

S'interroger sur la précipitation des carbonates aux temps précambriens revient à rechercher les différents phénomènes susceptibles de conduire à la sursaturation de l'océan en carbonates à partir d'une atmosphère riche en CO_2 (0,12 bars pour Kasting, 1991, 1993). A ce moment, l'océan initialement froid (au sortir des épisodes glaciaires) se réchauffe grâce à l'effet de serre conséquent induit par la forte $p(\text{CO}_2)$ atmosphérique.

A priori, nous considèrerons la précipitation des cap dolomies, aussi bien que celle des calcaires qui les surmontent. Cependant, la difficulté de faire précipiter des dolomies même en conditions de sursaturation est bien connue : c'est le « *dolomite problem* » de Warren (2000). D'ailleurs, Font et al. (2006) et Nédélec et al. (2007) ont proposé que les cap dolomies se soient formées grâce à un mécanisme bio-induit. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion de nos résultats.

Notre travail s'est limité à l'étude de la précipitation abiotique des cap carbonates, aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue de la modélisation numérique.

A cet égard, **Les indices de saturation (IS)** des minéraux carbonatés ont été calculés avec le logiciel PHREEQC en utilisant la base de données du LLNL (ce qui était également le cas dans la partie I).

Rappelons que l'affinité chimique du carbonate de calcium dans le système, ou, ce qui revient au même, le **degré de saturation** de la solution par rapport à CaCO_3 (s) (Ω_c) est défini par :

$$\Omega_c = \frac{Q_c}{K_c} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{K_c}$$

Où Q_c est le produit d'activité ionique de CaCO_3 en solution, K_c le produit de solubilité de la calcite et γ_i le coefficient d'activité des ions libres, les espèces entre crochets sont les molarités totales des ions.

Dans ce qui suit, on désignera par **indice de saturation** noté par la suite **I.S.** la grandeur $\log \Omega_c$.

En théorie, l'équilibre chimique est défini par le $\log \Omega_c = 0$. Lorsque le $\log \Omega_c$ est positif, la solution est dite *sursaturée*, c'est-à-dire que la phase considérée doit thermodynamiquement précipiter ; dans le cas contraire elle est dite sous-saturée, c'est-à-dire que la phase considérée doit se dissoudre. Dans la réalité, le retour à l'équilibre dépend de la cinétique de dissolution et de précipitation du minéral considéré.

-La construction du modèle

Nous avons retenu les quatre hypothèses suivantes lors de nos expérimentations, qu'elles soient numériques ou analogiques.

[1] La composition de l'eau de mer néoprotérozoïque est considérée comme sensiblement égale à celle de l'eau de mer actuelle aux différences près que nous soulignerons par la suite. Pour les calculs avec le code PHREEQC (Appelo et Parkhurst, 1999) notre point de départ c'est-à-dire l'océan au sortir de la glaciation globale, était l'eau de mer « moyenne » définie par Nordstrom et al. (1979).

Tableau IV- 1: Composition de l'eau de mer moyenne d'après Nordstrom et al (1979)

Grandeur	Valeur (ppm)
pH	8.22
pe	8.451
Densité	1.023
Température	25.0
Redox	O(0)/O(-2)
Ca	412.3
Mg	1291.8
Na	10768.0
K	399.1
Fe	0.002
Mn	0.0002 pe
Si	4.28
Cl	19353.0
C(4)	141.682 sous forme de HCO_3^-
S(6)	2712
N(5)	0.29 sous forme de NO_3
N(-3)	0.03 sous forme de NH_4
U	3.3 ppb N(5)/N(-3)
O(0)	1.0 $\text{O}_2(\text{g})$ -0.7

[2] L'eau de mer modèle est placée en équilibre avec une atmosphère à 10% de CO_2 soit environ 270 PAL (Kasting et Ackerman, 1986) et la calcite. L'apport d'ions Ca^{2+} et de CO_3^{2-} consécutif à la mise en solution de carbonate de calcium, peut résulter soit de la dissolution de carbonates marins, soit de l'attaque par des pluies « acides » des formations carbonatées continentales. Le pH, l'alcalinité ainsi que les concentrations en magnésium et calcium océaniques sont calculés en fonction de cet équilibre avec le carbonate de calcium et de dioxyde de carbone.

Etant donné que la dolomite est un minéral dont la précipitation est lente et qu'elle est moins représentative des dépôts carbonatés, l'océan ne sera pas placé à l'équilibre avec cette phase.

Notons que dans ce qui suit, nous envisagerons également un deuxième chemin réactionnel : le cas où l'océan est uniquement à l'équilibre avec l'atmosphère et pas avec les

sédiments carbonatés. Dans ce cas, c'est la remontée de pH et l'augmentation de température qui, en modifiant les équilibres des espèces carbonatées, doivent induire la précipitation des carbonates.

Tableau IV- 2 : Quelques caractéristiques de l'eau de mer « néoprotérozoïque » calculée (logiciel PHREEQC) répondant à la double contrainte d'un équilibre avec la calcite et 10% de CO₂ et comparaison avec l'eau de mer actuelle à deux températures (2°C, soit le point de départ de nos simulations ; et 40°C, soit le point final). Les indices de saturation des minéraux carbonatés les plus courants ont également été indiqués.

		pH	pe	Alc. (mol/L)	Ca (mol/L)	Mg (mol/L)	si_calcite	si_aragonite	si_dolomite- désordonnée	si_magnésite
T=40°C	Eau de mer actuelle	8,22	8,451	2,7.10 ⁻³	9,47.10 ⁻³	3,99.10 ⁻²	0,97	0,82	2,49	1,41
	Après mise à l'équilibre avec 10% CO ₂ et la calcite	6,53	13,02	8,5.10 ⁻³	1,20.10 ⁻²	3,99.10 ⁻²	0	-0,14	0,43	0,33
T=2°C	Eau de mer actuelle	8,22	8,451	2,4.10 ⁻³	9,53.10 ⁻³	4,34.10 ⁻²	0,37	0,22	0,83	0,4
	Après mise à l'équilibre avec 10% CO ₂ et la calcite	6,62	15,79	2,1.10 ⁻³	1,75.10 ⁻²	4,22.10 ⁻²	0	-0,14	-0,18	-0,24

[3] Comme calculé par Kasting et Ackerman (1986), Kasting (1993) et Le Hir et al. (2009) entre autres, la très forte pression partielle de CO₂ induit une **température continentale égale à 40°C, qui sera également la température finale de l'océan modèle**. Arbitrairement, nous fixons la température initiale à 2°C (température océanique au début de la déglaciation).

[4] Hurtgen et al. (2002), puis Ader et al. (2009) ont souligné que l'océan néoprotérozoïque en fin de glaciation pouvait être localement anoxique et dépourvu de sulfates. Cette question est importante pour la précipitation de dolomite (Tribble et al., 1995 ; Warren, 2000). **La présence ou non de sulfates** peut résulter d'effets topographiques (bassins isolés) ou de la position dans la colonne d'eau. Ces deux cas de figure seront testés analogiquement grâce à des eaux synthétiques contenant ou non des sulfates.

-Les différentes modalités de formation des cap carbonates

Dans le cadre d'une approche systématique de la précipitation des carbonates, nous savons qu'il existe plusieurs phénomènes à même de provoquer la précipitation des carbonates à partir de l'eau de mer. Nous avons choisi d'explorer les plus vraisemblables, compte tenu du contexte géologique et ce, hors de toute action biologique.

Tableau IV- 3 : Résumé des hypothèses retenues pour les différentes modalités de formation des cap carbonates

CAS ENVISAGE	CARACTERISTIQUES DE L'EAU DE MER	TEMPERATURE INITIALE (DEBUT DE DEGLACIATION)	TEMPERATURE FINALE (DEGLACIATION ACHEVEE)	MODALITES TESTEES DE FORMATION DES CARBONATES
OCEAN NEOPROTEROZOÏQUE	Eau de mer actuelle (cf. Nordstrom et al. 1979) et mise à l'équilibre avec les sédiments carbonatés et une atmosphère renfermant 10% de CO ₂	2°C	40°C	Dégazage de l'océan
				Augmentation de la température
				Mélange d'eau de mer et d'eau de rivière
				Evaporation de l'eau de mer

On entend par **dégazage** le transfert du dioxyde de carbone dissous vers l'atmosphère lorsque celle-ci voit la pression partielle de ce gaz diminuer par altération continentale. Le dégazage se traduit par une remontée du pH océanique.

L'augmentation de température en diminuant la valeur de la constante de solubilité du dioxyde de carbone, modifie les équilibres des espèces carbonatés (HCO₃⁻ et CO₃²⁻) dans le sens d'une précipitation des carbonates.

Le **mélange d'eau douce et d'eau de mer** pourrait conduire à la précipitation de carbonates en augmentant les concentrations en ions calcium et magnésium ainsi que l'alcalinité.

Enfin, **l'évaporation**, en augmentant, par concentration, les indices de saturation de l'océan par rapport aux minéraux carbonatés des espèces ioniques, doit également favoriser la précipitation des carbonates.

Notons que l'ajout de particules argileuses (de type montmorillonite CECA) a pour objectif de tester l'influence de la nucléation hétérogène sur la cinétique de précipitation des carbonates.

Chapitre IV : Matériel et méthodes expérimentales

I. Protocole expérimental

Dans ce chapitre, le protocole expérimental sera détaillé dans un premier temps, puis le dimensionnement des expériences correspondantes. Concernant les détails de la modélisation numérique avec le logiciel PHREEQC se reporter au chapitre II, partie I.

I.1 Fabrication de l'eau de mer synthétique

L'eau de mer peut être assimilée à un mélange de sels qu'il est possible de reproduire au laboratoire. Deux compositions différentes ont été envisagées : la première correspond à une eau de mer contenant des sulfates et la seconde à une eau de mer qui en est dépourvue et qui correspond aux zones anoxiques de la colonne d'eau.

Les sels sont dissous dans de l'eau distillée dans l'ordre chronologique indiqué dans le tableau VI-4.

Tableau IV- 4 : Compositions des eaux de mer synthétiques

a : Eau de mer avec sulfates :

Sel	Masse dissoute (en g.L ⁻¹)
NaCl	29
KCl	0,8
MgSO ₄	5,9
NaHCO ₃	0,7
CaCl ₂	1,3

b: Eau de mer sans sulfates :

Sel	Masse dissoute (en g.L ⁻¹)
NaCl	29
KCl	0,8
MgCl ₂	5
NaHCO ₃	0,7
CaCl ₂	1,3

I.2 Mode opératoire

Pour chaque cas envisagé, 400 mL d'eau de mer sont versés dans une outre de 4L. Le volume vide correspond au ciel de gaz nécessaire pour équilibrer la solution avec une atmosphère à 10% de CO₂.

L'étape suivante consiste à équilibrer l'eau de mer synthétique avec une pression partielle en CO₂ de 0,1 bars, ce qui est réalisé par bullage à partir d'une bouteille pressurisée remplie d'un mélange de 10% de CO₂ et 90% d'Ar (figure VII-1a).

La « mise à l'équilibre avec la calcite » est réalisée par ajout de sel CaCl₂ (0,4 g) ce qui permet d'avoir la même concentration en calcium que dans le cas d'une équilibre de la solution avec le minéral CaCO₃, à savoir $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le cas échéant une quantité d'argile 0,25 g, correspondant à la charge solide moyenne transportée par les fleuves actuels (Meybeck, 1987) est ajoutée à l'outre. Les outres sont ensuite placées dans une enceinte réfrigérée à 2°C pendant une journée puis à l'étuve à 40°C ; elles sont soit fermées (effet de l'augmentation de température), soit légèrement ouvertes (effet du dégazage), soit ouvertes en grand (effet de l'évaporation), (figure 1b)

Des prélèvements journaliers de 10 mL environ permettent de suivre l'évolution du pH, de doser ultérieurement les cations Mg²⁺ et Ca²⁺ ainsi que l'alcalinité. La durée totale d'expérience est d'une semaine. A l'issue de celle-ci, les produits solides sont centrifugés, séchés (figure 1c) pour être pesés et analysés par diffraction aux rayons X.

La précipitation débute au bout de 1,5 jours en moyenne et la durée totale des expériences est de 8 jours.

Le tableau VI-5 récapitule l'ensemble des paramètres testés ainsi que les conditions expérimentales :

Tableau IV- 5 : Récapitulatif des expériences de synthèse des carbonates à partir d'eau de mer synthétique.

	Eau de mer avec sulfates	Eau de mer sans sulfates	
EFFET DE L'AUGMENTATION DE TEMPERATURE	Les solutions sont placées durant 24h dans une enceinte réfrigérée à 2°C, puis portées à 40°C dans l'étuve pour toute la durée de l'expérience.		<i>Avec nucléus d'argile</i>
			<i>Sans nucléus d'argile</i>
EFFET DU DEGAZAGE	Les solutions sont placées durant 24 heures dans une enceinte réfrigérée à 2°C, puis mises à dégazer dans une enceinte portée à 40°C.		<i>Avec nucléus d'argile</i>
			<i>Sans nucléus d'argile</i>
EFFET DE L'EVAPORATION ET DU DEGAZAGE	Les solutions sont placées durant 24h dans une enceinte réfrigérée à 2°C puis ouvertes dans une enceinte portée à 40°C. Une pesée régulière des réacteurs permet de suivre le taux d'évaporation.		<i>Avec nucléus d'argile</i>
			<i>Sans nucléus d'argile</i>
EFFET DU MELANGE EAU DE MER –EAU DE RIVIERE	Des solutions dont la composition correspond à celle obtenue dans la partie I (altération des roches en atmosphère riche en CO ₂ , voir chapitre III) sont mélangées en proportions variables (75 à 10%) avec l'eau de mer synthétique. Au préalable, les solutions ont été mises à l'équilibre avec 10% de CO ₂ .		<i>Avec nucléus d'argile</i>



a.



b.



c.

Figure IV- 1: Protocole expérimental de synthèse des carbonates. (a) Vue d'ensemble du réacteur rempli d'eau de mer (outre à gauche) et relié à une bouteille pressurisée (à droite) remplie d'un mélange de 10% CO_2 et 90% d'Ar ; (b) Etuve dans lequel les réacteurs sont placés à 40°C , dans ce cas le dégazage s'effectue à l'air libre ; (c) Vue macroscopique des carbonates formés à l'issue d'une semaine d'expérience, après centrifugation et séchage à droite sans nucleus d'argile, à gauche avec nucleus d'argile, noter la différence de teinte et l'équivalence des volumes formés qui traduit l'égalité des masses.

II. Méthodes analytiques

II.1 Dosage de l'alcalinité

L'eau de mer est une solution électrolytique complexe qui comprend de nombreux ions indifférents (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} par exemple). Elle présente un excès de charges positives par rapport aux charges négatives compensé par les espèces carbonatées, à savoir HCO_3^- et CO_3^{2-} . C'est cet excès que l'on dose et qui est qualifié d'alcalinité totale (AT).

Ainsi l'électroneutralité d'une solution d'eau de mer s'écrit :

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

Par ajout progressif d'un acide fort (par exemple HCl) on peut tracer la courbe $\text{pH} = f(\Delta\text{Cl})$ avec ΔCl , la quantité d'acide ajoutée et

$$\Delta\text{Cl} = \text{AT} - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

En milieu acide, $[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{OH}^-]$ sont négligeables et la courbe présente un point d'inflexion avec $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ (point d'équivalence) et donc au niveau duquel $\Delta\text{Cl} = \text{AT}$. (Copin-Montaigut, 1996)

II.2 Dosage des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} à l'ICP-OES

Nous avons procédé au dosage des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} par spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) au LMTG à Toulouse.

Le **principe de l'émission atomique** est le suivant : un atome donné possède un grand nombre de niveaux d'énergie possibles. Un spectre d'émission provient d'une transition électronique d'un niveau d'énergie supérieur E_n vers un niveau d'énergie inférieur E_m . Les transitions permises sont régies par les lois de la mécanique quantique.

Une quantité d'énergie Q est transférée à un atome par collision avec une autre particule, il en résulte une excitation de cet atome : un électron d'une couche externe de l'atome est éjecté sur un niveau d'énergie supérieur. Suite à cette excitation, l'électron retourne en une ou plusieurs étapes à son niveau d'énergie d'origine avec émission d'un rayonnement électromagnétique.

La technique d'émission atomique mesure l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. L'énergie est libérée sous forme d'un rayonnement lumineux (photons) de longueur d'onde λ . Le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'atomes de l'élément considéré.

Un spectrophotomètre d'émission plasma est constitué de cinq parties :

- un système d'introduction de l'échantillon qui amène l'échantillon dans le plasma ;
- le générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma ;
- un système optique qui analyse le spectre émis par le plasma ;
- un système de traitement du signal qui permet l'analyse quantitative et qualitative à partir du rayonnement émis ;
- un système informatique qui réalise l'interface avec l'utilisateur.

La **procédure analytique** est la suivante : les échantillons d'eau de mer sont introduits dans l'appareil sans dilution. Au préalable, des gammes étalons pour le calcium et le magnésium dans les intervalles respectifs de [5; 50] et [10; 140] mg/L ont été mesurées. En outre, tous les six échantillons, une eau de mer « standard » (IAPSO Standard Sea water K15 = 0,9978) est mesurée afin d'évaluer la dérive temporelle de la machine. Au besoin, les valeurs des échantillons ont été corrigées afin de tenir compte de ces variations.

Tableau IV- 6 : Limites de détection et reproductibilité de l'eau de mer moyenne LAPSO.

Elément	Unité	Concentration	Ecart-type (1σ)
Mg	mg.L ⁻¹	1293	93
Ca	mg.L ⁻¹	396	13

Notes : l'écart type est calculé à partir d'analyses répétées des solutions standards de 50 (Source : publications.iodp.org/proceedings/310/103/103_t5.htm.)

II.3 Récupération et caractérisation des phases formées

A l'issue des diverses expériences, les phases carbonatées formées, visibles à l'œil nu, ont été centrifugées puis séchées à l'étuve. Les masses récupérées ont été pesées puis analysées par diffraction aux rayons X et observées au MEB. Nous ne reviendrons pas sur le principe de ces méthodes déjà exposées respectivement dans les paragraphes II.1 et II.2 du chapitre III, mais nous détaillerons simplement quelques particularités de l'analyse cristallographique des carbonates.

La diffraction aux rayons X présente l'intérêt de pouvoir identifier les phases cristallines formées, de détecter les éventuelles solutions solides Ca-Mg-CO₃ et de repérer les pics d'ordre qui caractérisent la présence de dolomite.

Pour ces analyses réalisées au LMTG, nous avons utilisé un appareil du type CPS 120 Inel pour la radiation K_α du cobalt ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) dans un secteur angulaire de 1 à 120° en 2 θ . Lors

de l'analyse des solides aux rayons X, un étalon de quartz pur (SiO_2) est conjointement analysé de façon à mesurer avec précision la position des différents pics.

La composition des solutions solides Ca-Mg-CO_3 peut être appréciée par le déplacement du pic principal des carbonates dont l'indice de Miller est (2/1/1) en système rhomboédrique ou (1/0/4) en système hexagonal. La loi de Végard étant sensiblement vérifiée (Lippman, 1973), les déplacements des pics sont proportionnels aux variations de composition par rapport aux pôles purs. En utilisant les distances inter réticulaires proposées par Lippman (1973) à savoir pour la calcite 3,0359 Å ; pour la dolomite 2,8855 Å ; pour la magnésite 2,7412 Å, il vient les équations suivantes :

Calcite magnésienne :

$$X_{\text{Mg}} = 333,2.(3,036 - d)$$

Dolomite calcique :

$$(X_{\text{Ca}} - 50) = 332,4.(d - 2,885)$$

Magnésite calcique :

$$X_{\text{Ca}} = 346,5.(d - 2,741)$$

où (X_i) est le pourcentage molaire de l'élément (i) non stoechiométrique et (d) la distance inter réticulaire en (Å).

La dolomite ($\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$) étant un composé ordonné, son diagramme de diffraction X présente des raies supplémentaires par rapport aux pôles purs de calcite (CaCO_3) et de magnésite (MgCO_3). Ces raies de sur structure caractérisent l'état d'ordre des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} dans le réseau cristallin. Elles permettent, par exemple, de faire la distinction entre la dolomite et une solution solide désordonnée de même composition. Pour des solutions solides de composition voisine de celles de la dolomite (excès de calcium généralement), la largeur et l'intensité de ces raies indiquent le degré d'ordre du réseau cristallin. Pour la dolomite, les trois raies de sur structure les plus intenses correspondent, dans le système rhomboédrique (Lippman, 1973), au plan (2/2/1) de distance 2,5382 Å et d'intensité 8%, au plan (1/1/1) de distance 2,0645 Å et d'intensité 5% et au plan (1/0/0) de distance 4,0297 Å et d'intensité 3%.

III. Dimensionnement des expériences

La faisabilité des différentes expériences est explorée au moyen de simulations numériques correspondant aux différents scénarios.

III.1 Exploration des différents scénarios

Dans les paragraphes qui suivent, l'hypothèse privilégiée et développée est celle d'un équilibre de l'océan avec d'une part 10% de CO₂ et d'autre part, avec la calcite.

(Dans quelques cas seulement, on présentera les résultats de simulations relatives à une eau de mer équilibrée uniquement avec 10% de CO₂).

III.1.1 Le mélange eau de mer-eau de rivière

Les solutions dites « eaux de rivière » dérivent des expériences d'altération menées durant un an dans une atmosphère contenant 10% de CO₂ et 20% de O₂ (voir chapitre III et IV de la partie I) pour des rapports eau/roches égaux à 1.

Elles sont mélangées avec l'eau de mer selon divers taux de dilution. Les données de terrain nous imposent un environnement de dépôt des carbonates situé près des côtes, on ne considèrera donc des taux de dilution allant de 0 à 10 (soit 10% d'eau de mer) seulement.

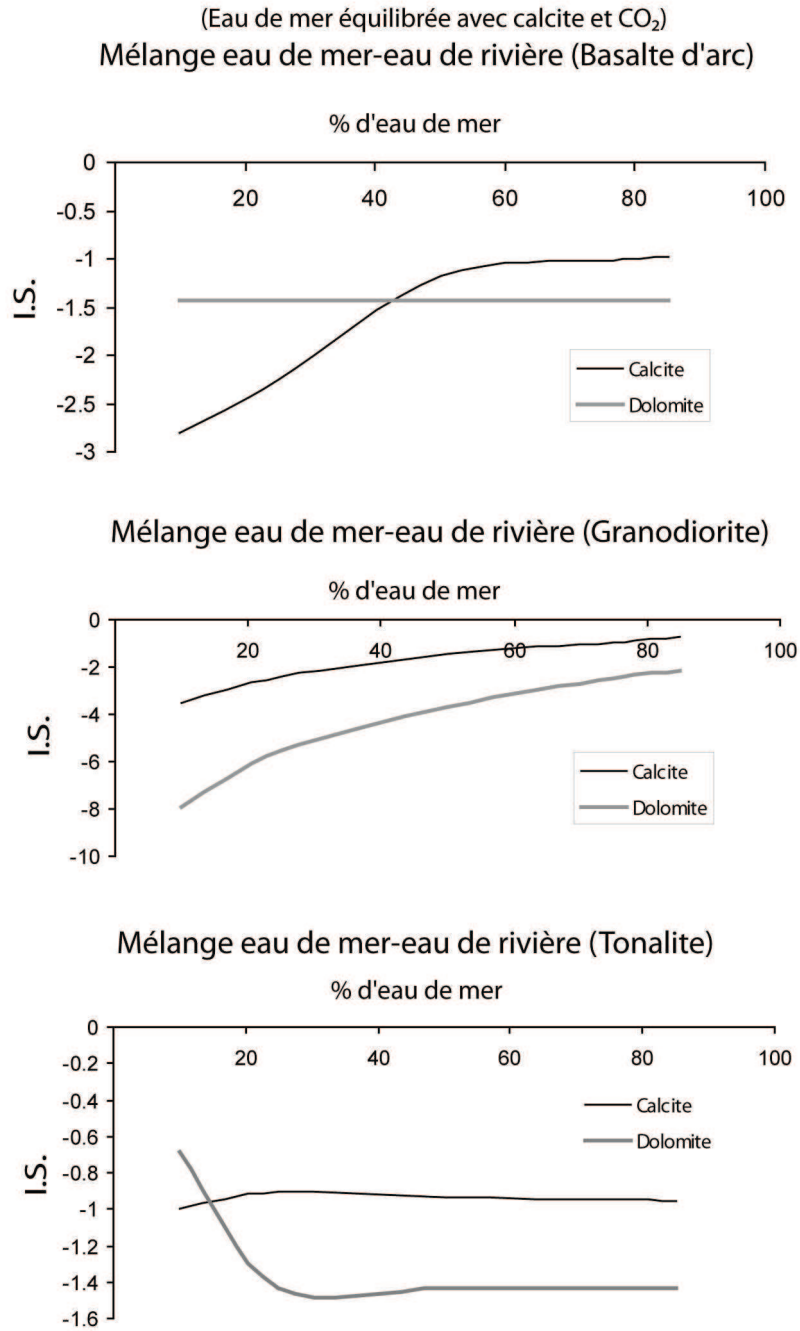


Figure IV- 2 : Evolution des indices de saturation de la calcite et de la dolomite lors du mélange de l'eau de mer néoproterozoïque et de l'eau de rivière (issue de l'altération durant un an de roches basaltiques, granodioritique ou tonalitique).

Dans tous les cas, la précipitation de carbonates à partir d'un mélange d'eaux de mer et de rivière paraît thermodynamiquement défavorable.

III.1.2 L'augmentation de température

Dans ce cas, la $p(\text{CO}_2)$ est maintenue constante mais l'eau de mer est progressivement réchauffée de $T=2^\circ\text{C}$ à $T=40^\circ\text{C}$. A chaque pas de calcul, le logiciel calcule les indices de saturation des divers minéraux carbonatés et, le cas échéant, le nombre de moles précipitées.

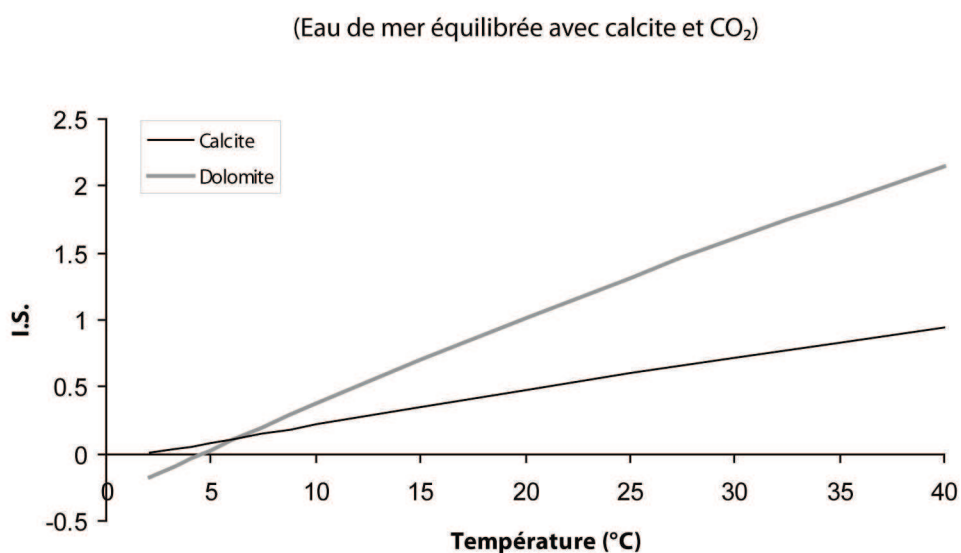


Figure IV- 3 : Evolution des indices de saturation de la calcite et de la dolomite lors du chauffage d'un litre d'eau de mer, de 2 à 40°C à $p\text{CO}_2$ constante (0,1 bars).

Dans le cas du chauffage de l'eau de mer de 2°C à 40°C à pression partielle de CO_2 constante, on note que les indices de saturation de la calcite et de la dolomite croissent régulièrement et atteignent rapidement la saturation, la dolomite étant plus stable à haute température. Par conséquent, le chauffage de l'eau de mer préalablement équilibrée avec 10% de CO_2 et la calcite apparaît comme un scénario susceptible de provoquer la précipitation des carbonates.

Notons que les calculs réalisés avec une eau de mer uniquement équilibrée avec 10% de CO_2 ne conduisent pas, après chauffage, à la précipitation des carbonates.

III.1.3 L'évaporation

On considère ici un litre d'eau de mer en équilibre avec une atmosphère contenant 10% de CO_2 que l'on évapore progressivement en conservant la $p(\text{CO}_2)$ constante ainsi que la température fixée à 40°C . Un autre cas, plus proche des expériences que nous envisageons de

mener, est celui qui combine l'évaporation et le dégazage. Compte tenu de ce que l'on sait de la séquence évaporitique de l'eau de mer, diverses évaporites sont autorisées à précipiter, à savoir la halite, le gypse, la carnallite.

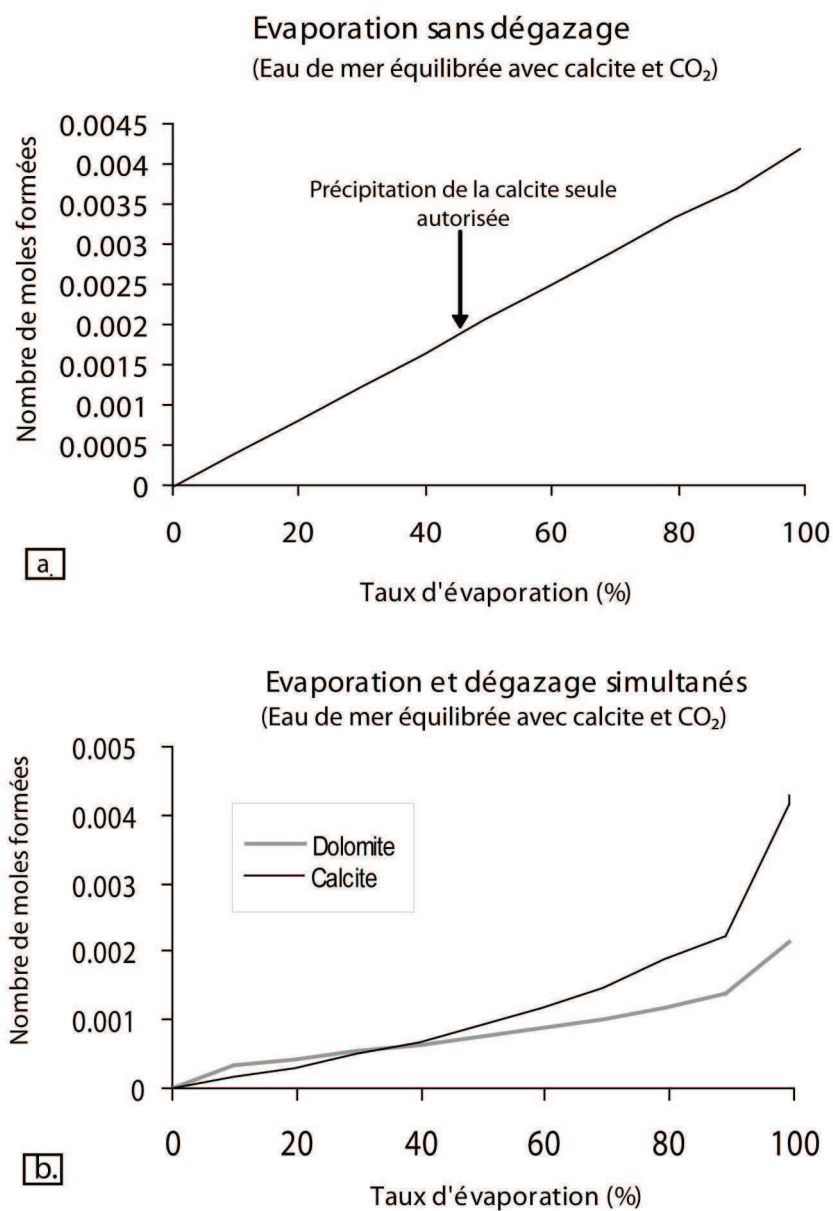


Figure IV- 4: Evolution du nombre de moles de carbonates précipités lors de l'évaporation d'un litre d'eau de mer « néoprotérozoïque » à $T=40^{\circ}\text{C}$. (a) Evaporation dans le cas où uniquement la calcite est autorisée à précipiter. (b) Evaporation combinée au dégazage, dans les cas où la calcite et la dolomite sont autorisées à précipiter et dans le cas où seule la calcite est autorisée à précipiter.

Deux conclusions peuvent être tirées de cette simulation : dans le cas de l'évaporation sans dégazage, la calcite peut précipiter à partir de l'eau de mer, comme on le voit sur la figure VI-4 a, le nombre de moles formé augmente régulièrement avec le taux d'évaporation. Dans le

cas de l'évaporation associée au dégazage, si la calcite et la dolomite sont autorisées à précipiter, seule la dolomite se forme (courbe grise figure VI-4b).

Dans tous les cas, le taux d'évaporation à partir duquel la précipitation se produit est faible (de l'ordre de 10%).

III.1.4 Le dégazage

Les modifications qui accompagnent l'océan initialement à l'équilibre avec une atmosphère contenant 10% de CO₂ (270 PAL soit 0,1 bars) vers une atmosphère beaucoup moins riche en gaz carbonique, dans notre cas jusqu'à la valeur actuelle (1 PAL) ou 0,00037 bars soit 0,037% font l'objet d'une modélisation plus raffinée que les précédentes car il s'agit du scénario qui paraît le plus étayé géologiquement. En particulier, l'aspect cinétique des phénomènes fera l'objet d'une attention particulière :

- Le dégazage physique de l'eau sera modélisé par une fonction de la forme :

$$\frac{dn}{dt} = k.(pCO_{2\ atm} - pCO_{2\ aq}) \text{ (Eq.1)}$$

avec dn/dt la variation du nombre de moles de CO₂ présentes dans l'eau, pCO_{2 _{aq}} la concentration de CO₂ en solution et pCO_{2 _{atm}} la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère. L'influence de la constante de dégazage k, prise égale à 10⁻⁶ mol.Pa⁻¹.s⁻¹ déterminant la vitesse de dégazage, sera examinée plus bas¹.

- Des simulations préliminaires ont montré que, compte tenu des hypothèses retenues, seule la calcite était thermodynamiquement susceptible de précipiter par dégazage. Afin de raffiner cette première approche, uniquement thermodynamique, nous avons décidé d'introduire une loi cinétique de précipitation de la calcite.

Le formalisme de la loi cinétique de précipitation de la calcite choisie est inspiré de Plummer et al. (1978). Ainsi, elle dépend de l'activité (notée a(« »)) des espèces H⁺, CO₂ et H₂O et de l'indice de saturation (IS) de la calcite. L'expression de la vitesse est :

$$\frac{dn(\text{calcite})}{dt} = (1-10^{(2/3.I\text{Scalcite})}).(k_1.a(\text{"H}^+\text{"}) + k_2.a(\text{"CO}_2\text{"}) + k_3.a(\text{"H}_2\text{O}")) \text{ (Eq. 2)}$$

La température sera gardée constante à 40°C durant le dégazage.

¹ La valeur de k= 10⁻⁶ mol.Pa⁻¹.s⁻¹ correspond au temps, observé expérimentalement, nécessaire pour dégazer 1 L d'eau de mer initialement en équilibre avec 10% de CO₂.

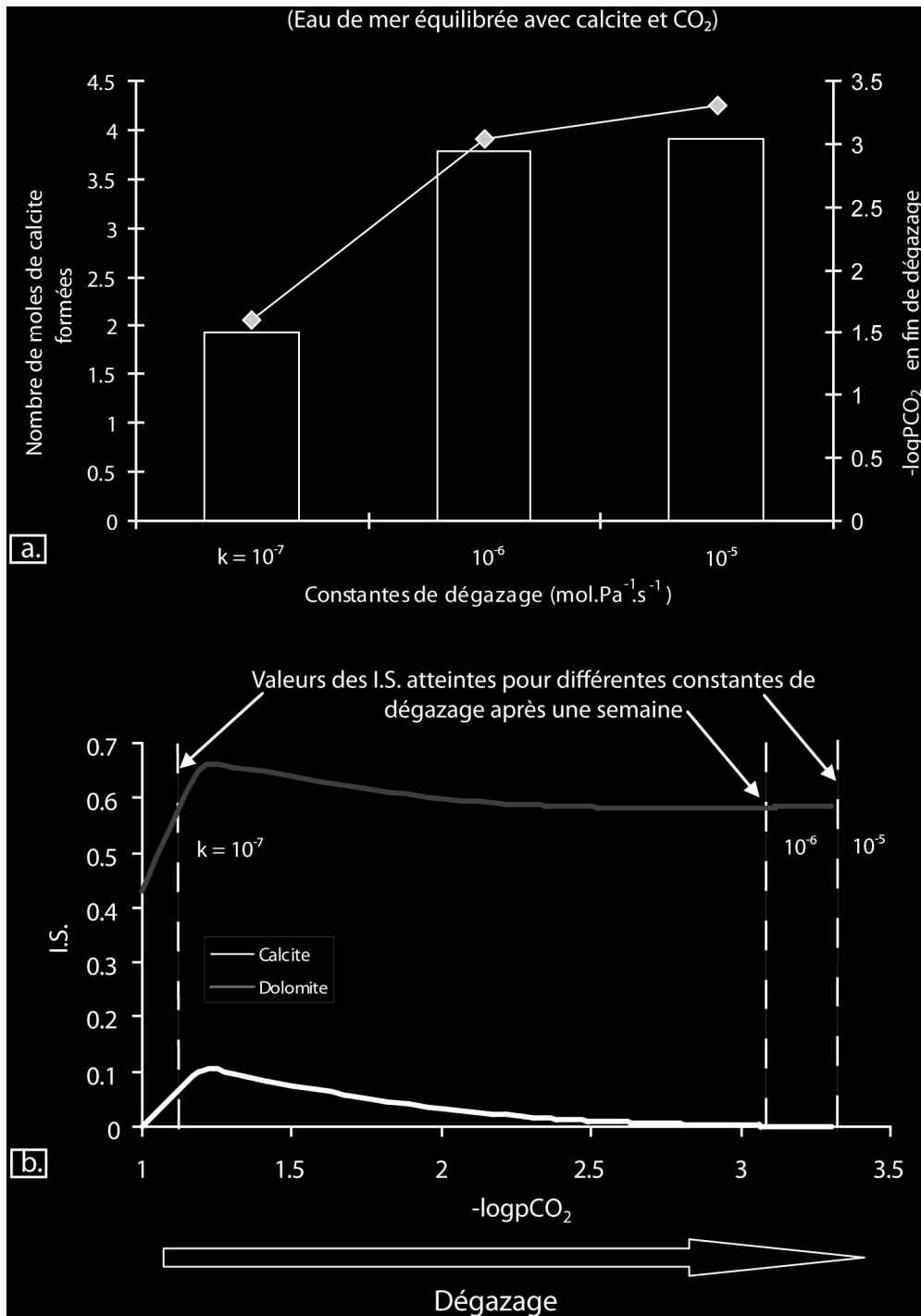


Figure IV- 5: (a) Nombre de moles de calcite formées à partir de l'eau de mer et pression partielle en CO₂ atteinte en fonction de la vitesse de dégazage. (b) Evolution des indices de saturation des carbonates (calcite, dolomite désordonnée) selon vitesses de dégazage sont testées, de la plus lente (10^{-7} mol.Pa⁻¹.s⁻¹) à la plus rapide (10^{-5} mol.Pa⁻¹.s⁻¹). Seule la précipitation de la calcite est autorisée selon la loi cinétique définie plus haut.

L'influence de la vitesse de dégazage sur la précipitation de la calcite peut être explorée en faisant varier la vitesse de dégazage (c'est-à-dire la valeur de k dans l'équation 1) sur deux ordres de grandeur. On remarquera les grandes différences entre les nombres de moles formés (compris

entre 1,93 mmol et 3,91 mmol) dans le cas d'un dégazage « lent » correspondant à $k=10^{-7} \text{ mol.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et un dégazage « rapide » correspondant à $k=10^{-5} \text{ mol.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Il est à noter que l'introduction d'une loi de vitesse de précipitation de la calcite modifie sensiblement l'état de sursaturation de la solution qui peut, dès lors, être sursaturée par rapport à la dolomite.

La conclusion que l'on peut formuler suite à ce calcul est que, dans le cas du dégazage, la formation de calcite (ainsi que éventuellement de dolomite) est théoriquement possible.

III.2 Bilan des modélisations

A titre de remarque préliminaire, on notera que l'indice de saturation initial de la dolomite (-0,18) est systématiquement plus bas que celui de la calcite (0) (voir tableau VI-2) dans l'eau néoprotozoïque à $T= 2^\circ\text{C}$ équilibrée avec 10% de CO_2 : c'est une situation contraire à celle que l'on observe dans les océans actuels. Le chimisme de l'océan tel que nous l'avons défini à partir de nos hypothèses est donc fondamentalement différent de l'Actuel.

Quelle est la pertinence des quatre scénarios de départ concernant la précipitation des carbonates précambriens

- Le **mélange d'eau de rivière et d'eau de mer** ne conduit pas, en général, à la précipitation de carbonates, même dans le cas d'une altération importante (rapport eau roche égal à un). Higgins et Schrag (2003) ont déjà souligné que le lessivage des silicates continentaux seuls, ne peut conduire à la formation des Cap carbonates en milieu estuarien.

- Pour ce qui est de **l'augmentation de température**, ce scénario conduit théoriquement à la formation de calcite et éventuellement de dolomite. Il convient donc d'explorer expérimentalement la nature des carbonates formés (voir le chapitre suivant).

Rappelons que, dans le cas d'un équilibre solution-gaz, la solubilité d'une espèce gazeuse (C_G) peut s'écrire :

$$C_G = \beta_G \cdot p_G$$

avec β_G . le coefficient de solubilité du gaz et p_G la pression partielle de ce gaz. Dans le cas d'une augmentation de température de 0 à 25°C , le coefficient de solubilité diminue de façon importante –ainsi, dans le cas du CO_2 il passe de $62\,870 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ à $28\,400 \mu\text{mol.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ pour une eau de mer de salinité 35 ‰ (Copin-Montaigut, 1996). Par conséquent, à pression

constante –ce qui est le cas dans nos simulations- la solubilité du CO_2 décroît très rapidement dans l'eau de mer. Il en résulte une modification de l'équilibre des carbonates, le pH remontant mais l'alcalinité totale restant constante. D'après nos calculs, les indices de saturations sont suffisamment élevés pour déclencher la précipitation des carbonates uniquement lorsque l'eau de mer a été préalablement enrichie en calcium.

- En ce qui concerne le **dégazage**, la formation de la calcite est thermodynamiquement favorisée. Mais il est à noter qu'au cours du dégazage, l'indice de saturation de la dolomite dépasse celui de la calcite pour atteindre une valeur maximale de 0,7 lorsque le dégazage est terminé. La précipitation de dolomite est donc, dans ce cas, envisageable en théorie.

- **L'évaporation** d'une eau de mer en équilibre avec 10% de CO_2 et la calcite conduit à la précipitation de carbonates, la précipitation débutant pour des taux d'évaporation faibles (environ 10%). Valeur que l'on peut comparer à la « séquence évaporitique » qui place la formation des carbonates pour un taux d'évaporation de 40% environ (Borchert, 1965).

Chapitre V : Résultats et interprétations

La combinaison des différents scénarios envisagés, présentés dans le chapitre VII, ainsi que l'influence d'autres paramètres comme la présence de nucléus d'argile et/ou de sulfates marins, conduit à une vingtaine de cas expérimentaux qui ont été testés et dont les principaux enseignements sont présentés ci-après.

I. Résultats de la modélisation analogique des cap carbonates

I.1 Caractérisation des carbonates par diffraction des rayons X

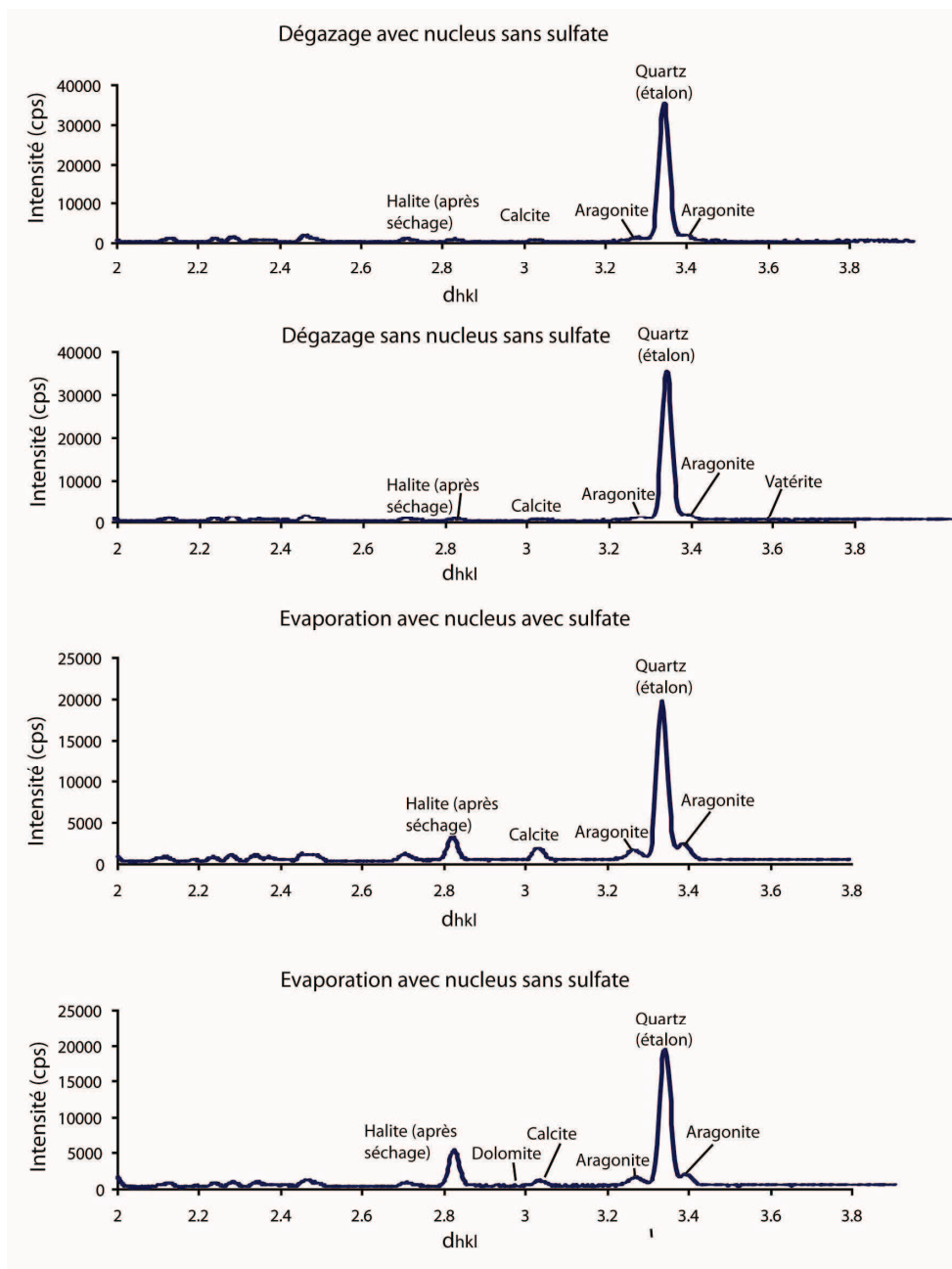


Figure V- 1: Quelques spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les produits formés correspondant aux cas expérimentaux du dégazage et de l'évaporation. Les pics ayant permis la caractérisation des carbonates sont indexés. Comme indiqué sur les spectres, la halite est un artefact post expérimental.

On notera que tous les cas envisagés, sauf exceptions notables des mélanges d'eau de mer-eau de rivière et chauffage, ont conduit à la formation de carbonates essentiellement de type carbonate de calcium (aragonite et/ou calcite) avec quelques substitutions magnésiennes ($1 < X_{Mg} < 3$). On note dans quelques cas la formation de dolomite calcique dont la fraction molaire en calcium est remarquablement constante ($X_{Ca} = 65$).

On peut en conclure que l'effet de la présence de germes argileux, ou de sulfates ne semble pas jouer d'effet notable sur la nature des minéraux précipités, ni sur la masse finale obtenue.

I.2 Observation des carbonates au MEB

Au terme de chacune des expériences, les minéraux formés ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB, Jeol 6400). La tension d'accélération des électrons était de 20 kV et des analyses semi-quantitatives ont été effectuées à l'échelle locale (taille du spot de 20 nm) grâce au détecteur X (EDS) en utilisant le mode point et une procédure sans standard. On notera, là encore, la très grande similitude des habitus des minéraux dont seuls quelques-uns sont représentés figure VII-1.

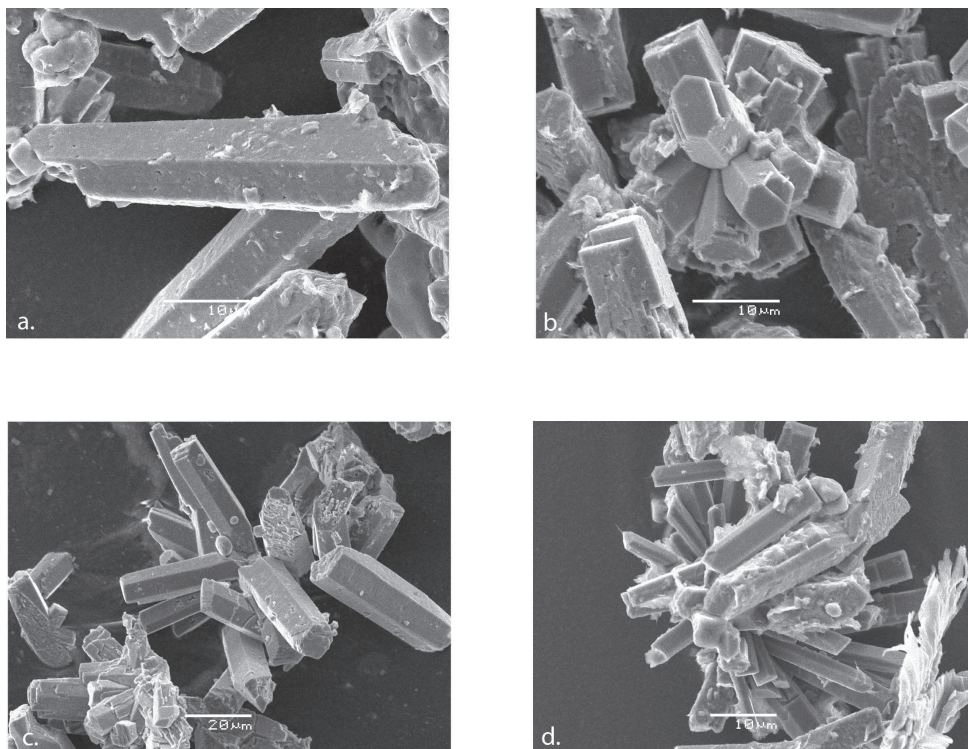


Figure V- 2 : Observations au MEB des carbonates synthétisées à partir d'eau de mer synthétique. (a) après dégazage, avec nucléus et avec sulfates ; (b) après dégazage, sans nucléus ni sulfates ; (c) dégazage avec nucléus, sans sulfates ; (d) dégazage sans nucléus, avec sulfates.

Les spectres EDS réalisés en de nombreux points à la surface des minéraux montrent des compositions extrêmement monotones ne comportant que trois éléments chimiques Ca, C et O, le magnésium n'étant pas décelable. Ce qui atteste de la prédominance des carbonates de calcium dans les minéraux synthétisés. La forme hexagonale des cristaux est probablement la combinaison de plusieurs cristaux rhomboédriques de calcite.

Tableau V- 1: Résultats expérimentaux de précipitation des carbonates à partir d'eau de mer dans des conditions expérimentales variées ; sont indiquées la nature et la masse des carbonates formés. NB : Dans le cas de solution maintenue à 2°C –non figuré dans le tableau- il n'y a jamais eu de précipitation de carbonates.

	Eau de mer avec sulfates		Eau de mer sans sulfates		
	Equ. CO ₂ seul	Equ. CO ₂ et calcite	Equ. CO ₂ seul	Equ. CO ₂ et calcite	
EFFET DU DEGAZAGE	Aragonite, Vatérite Dolomite calcique (X _{Ca} = 65,3)		Calcite Aragonite		<i>Avec nucléus d'argile</i>
	0,11 g	0,18 g	0,12 g	0,2 g	
	Calcite		Calcite, Vatérite, Aragonite Dolomite calcique (X _{Ca} = 65)		<i>Sans nucléus d'argile</i>
	0,1 g	0,17 g	0,13 g	0,23 g	
EFFET DE LA TEMPERATURE	Pas de précipitation des carbonates	Calcite Aragonite	Pas de précipitation des carbonates	Calcite Aragonite	<i>Avec nucléus d'argile</i>
		0,23 g		0,21 g	<i>Sans nucléus d'argile</i>
EFFET DE L'EVAPORATION ET DU DEGAZAGE	Calcite		Calcite (X _{Mg} = 3), Aragonite Dolomite calcique (X _{Ca} = 65),		<i>Avec nucléus d'argile</i>
	0,12 g	0,16 g	0,13 g	0,17 g	
	Calcite (X _{Mg} =3) Aragonite		Calcite (X _{Mg} = 1) Aragonite		<i>Sans nucléus d'argile</i>
	0,11 g	0,15 g	0,09 g	0,14 g	
EFFET DU MELANGE EAU DE MER –EAU DE RIVIERE	Pas de précipitation de carbonates				<i>Avec nucléus d'argile</i>

I.3 Cinétique de la précipitation

Le suivi temporel de la précipitation des carbonates s'est fait au travers de plusieurs dosages dont la concentration en calcium, en magnésium, l'alcalinité, le pH (voir annexe 3 pour l'intégralité des résultats).

La période d'induction qui est le temps requis pour l'initiation de la formation des carbonates de calcium est apprécié à la fois visuellement –présence d'un précipité blanc- et par la chute de pH –mesures journalières-. Il est marqué sur la figure VII-3 par le début de la zone colorée notée « précipitation des carbonates ».

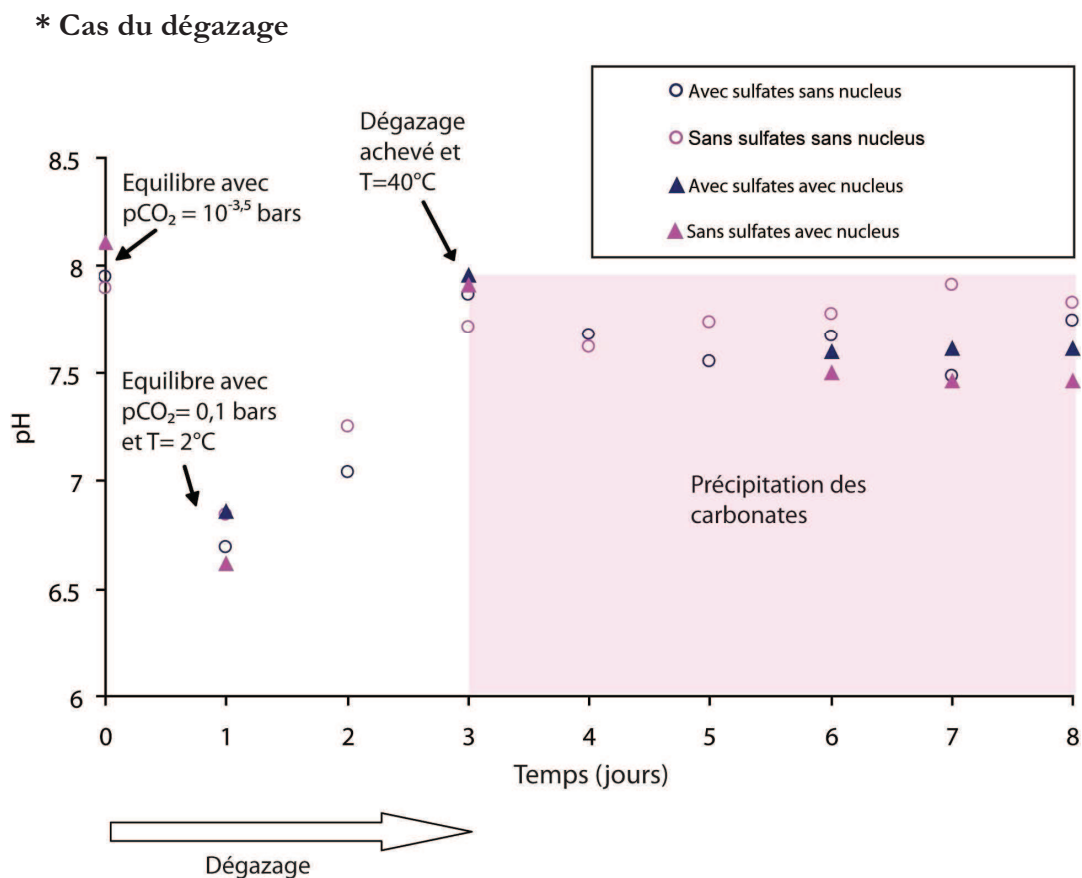


Figure V- 3 : Evolution du pH dans le cas du dégazage de l'eau de mer synthétique. La zone colorée correspond à l'intervalle de pH pour lequel la précipitation des carbonates est observée.

Le début de la précipitation –cristaux visibles à l'œil nu- peut être situé au bout de deux jours. Dans tous les cas, les expériences prolongées au-delà de huit jours ne montrent plus de variation des concentrations en calcium, de l'alcalinité ni du pH, attestant d'un arrêt de la précipitation des carbonates.

Au fur et à mesure du dégazage, traduit par l'augmentation de pH, la saturation augmente et une légère chute de pH accompagne la précipitation des carbonates.

On peut donc considérer que l'intégralité de la précipitation des carbonates se fait en 5 à 6 jours maximum.

* Cas de l'évaporation

Pour des raisons techniques, l'évaporation sans dégazage n'a pas, pour le moment pu être réalisée. Seule une évaporation couplée à un dégazage a été effectuée et seulement dans le cas de l'eau équilibrée avec le CO₂.

La précipitation des carbonates par évaporation est très rapide : ainsi, en trois heures, les premiers cristaux sont visibles et correspondent à des taux d'évaporation de 4% en moyenne (valeur calculée à partir des quatre expériences d'évaporation). L'expérience est arrêtée quand le taux d'évaporation est de 40 % environ afin de ne pas précipiter d'autres évaporites (Borchert, 1965). Ces observations vont de pair avec les variations de la chimie des solutions. En effet, on notera la très forte augmentation des indices de saturation des carbonates entre le moment où l'eau de mer est à 2°C puis placée à 40°C pour dégazer et s'évaporer. Les valeurs des indices de saturation, initialement supérieures à un, décroissent ensuite avec la précipitation des espèces carbonatées. Les valeurs finales de sursaturation sont proches des valeurs finales obtenues dans le cas du dégazage.

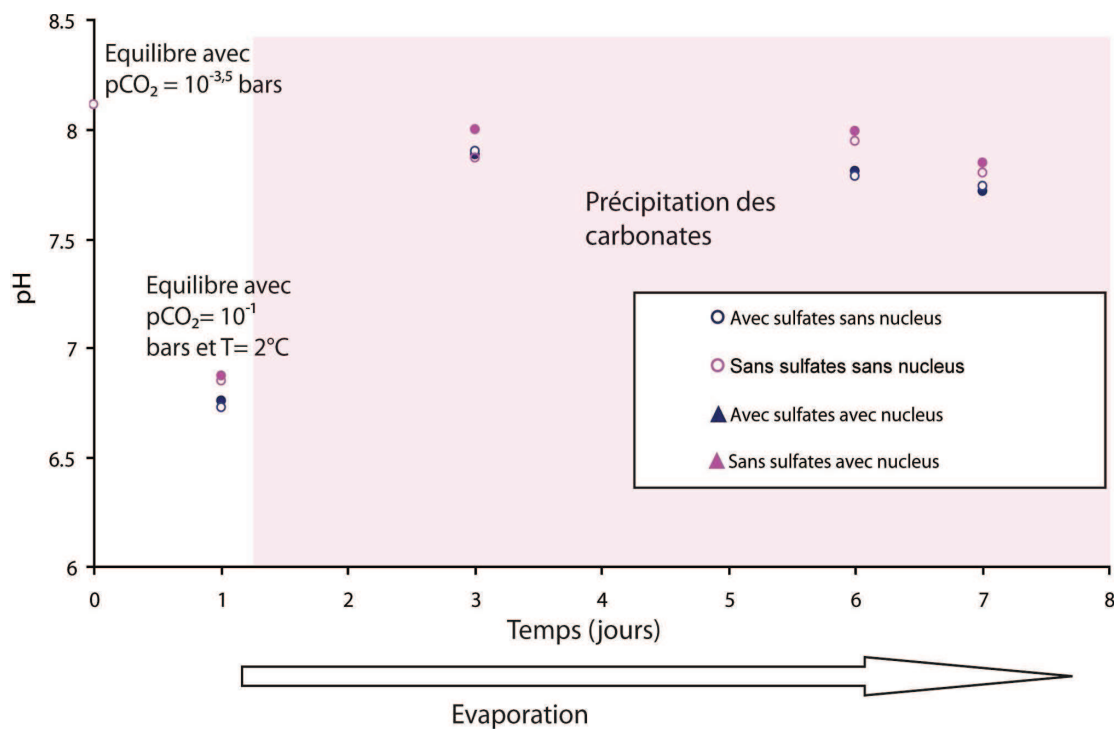


Figure V- 4: Evolution du pH dans le cas l'évaporation couplée au dégazage de l'eau de mer synthétique. La zone colorée correspond à l'intervalle de pH pour lequel la précipitation des carbonates est observée.

* Cas de l'augmentation de température

Dans ce cas, et conformément aux calculs réalisés lors du dimensionnement des expériences, l'augmentation de température ne conduit à la précipitation de carbonates que si l'eau de mer est préalablement équilibrée avec la calcite. Le temps d'induction apprécié visuellement par la formation des cristaux est sensiblement le même (soit 3 jours que dans le cas du dégazage).

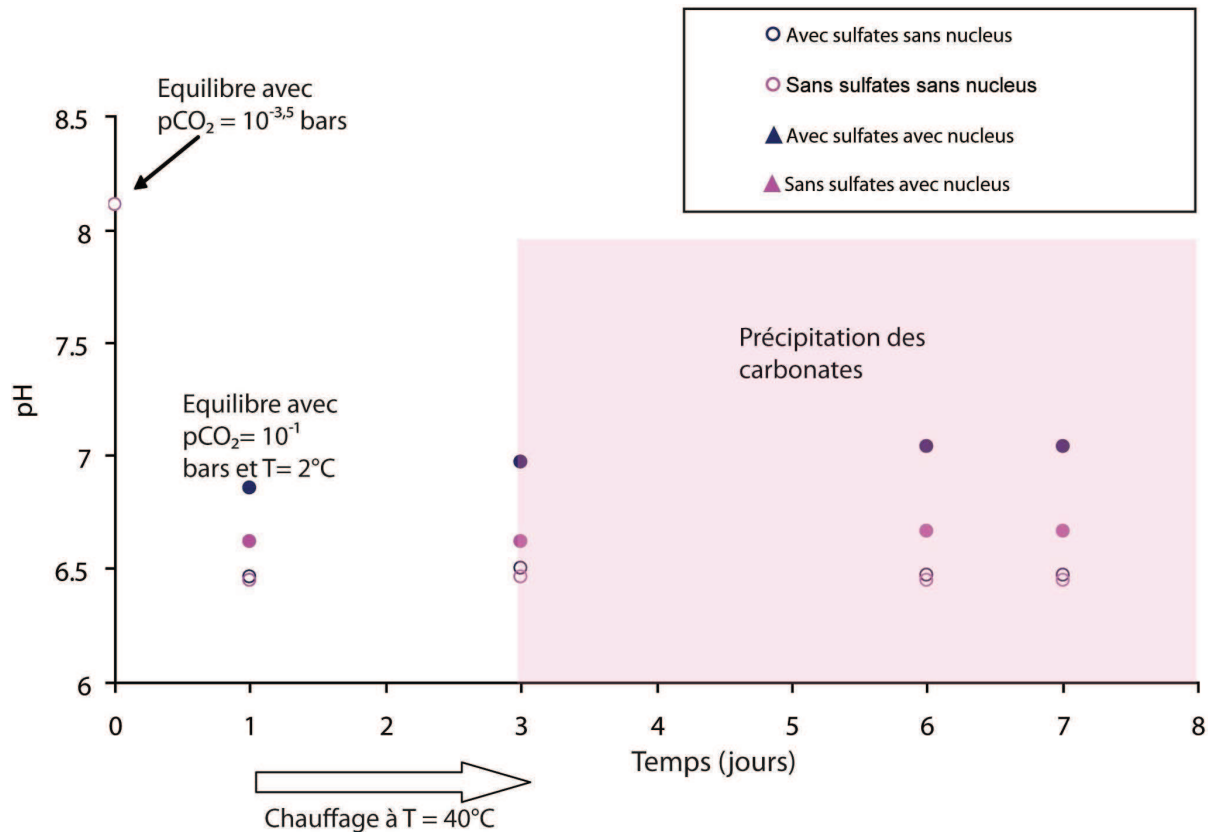


Figure V- 5 : Evolution du pH en fonction du temps lors du chauffage de l'eau de mer synthétique de 2°C à 40°C . Comme précédemment la zone colorée correspond à l'intervalle d'apparition des cristaux de carbonates.

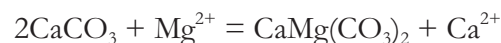
II. Discussion des résultats expérimentaux

Il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le dimensionnement effectué au préalable puisque comme attendu le dégazage, le chauffage et l'évaporation de l'eau de mer « néoprotozoïque » ont conduit à la précipitation de carbonates. En toute rigueur, l'état de saturation des solutions expérimentales était inférieur à celui des solutions théoriques, puisque seule la concentration en calcium correspond à la valeur théorique et pas l'alcalinité. Malgré cela, dans la grande majorité des scénarios envisagés la précipitation des carbonates a tout de même eu lieu. Par conséquent, les quantités formées seront *a fortiori* encore plus importantes que ce que nous avons observé, si l'équilibre entre l'eau de mer et la calcite est effectivement réalisé.

La présence ou non d'argile, induisant ou pas une nucléation hétérogène, dans les solutions d'eau de mer synthétique ne s'est pas traduit par des différences de vitesse ou de quantité significatives des carbonates formés. Signalons que Cailleaux et al. (1980) ont montré que sur supports cristallisés (oolithes aragonitiques ou calcitiques) la précipitation se solde systématiquement par de la calcite alors que pour les mêmes conditions sur support amorphe, on obtient de la vaterite se transformant en aragonite secondaire. Les mêmes auteurs soulignent le fait que l'ensemencement des réacteurs par du CaCO_3 pulvérisé (aragonite ou calcite) conduit toujours à de la calcite. Les nucléus choisis (argile) avaient l'avantage de ne pas orienter la précipitation des carbonates vers l'une ou l'autre des phases

Nous n'avons pas constaté de différence notable entre les expériences menées avec des eaux sulfatés et non sulfatés. Le modèle de formation de la dolomite proposé par Baker et Kastner en 1981, postulait que les ions sulfates inhibaient la précipitation de la dolomite ; par conséquent, pour ces auteurs, la réduction de la concentration en sulfate, par sulfato-réduction bactérienne par exemple, devait conduire à la précipitation de dolomite.

Les relations de stabilité du système $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ dans les solutions salées ont fait l'objet de nombreuses études. Ainsi, Rosenberg et Holland (1964) et Rosenberg et al. (1967) ont déterminé la position des limites d'équilibre des phases calcite-dolomite et dolomite-magnésite en fonction de la fraction molaire de Mg^{2+} dans des solutions chlorées. En supposant que les coefficients d'activité des ions libres calcium et magnésium sont égaux, ils ont calculé les dépendances à la température de la constante d'équilibre de la réaction suivante :



Bien que l'extrapolation aux basses températures de leurs travaux soit très spéculative, dans le cas de l'eau de mer ($X_{\text{Mg}} = 0,65$ environ), la dolomite apparaît comme une phase thermodynamiquement stable. Le problème de sa formation est uniquement de nature cinétique, dans ce cas lié à la présence d'inhibiteurs (les sulfates).

Des études expérimentales récentes (Brady, 1996 ; Vasconcelos et McKenzie, 1997, Sanchez-Roman et al., 2009) ont permis de préciser le mécanisme de formation de la dolomite : ainsi les actions des bactéries sulfato-réductrices permettent d'une part la sulfato-réduction dissimilatrice des sulfates en sulfures, qui ne sont plus dès lors des inhibiteurs de la nucléation de la dolomite ; et (2) la production d'alcalinité (HCO_3^-) par ces bactéries contribue également à déplacer l'équilibre dans le sens de la précipitation. L'action des matrices extra-cellulaires bactériennes pourraient également jouer un rôle dans la séquestration des ions sulfates. Les exemples de milieux actuels hypersalins et anoxiques montrent que l'oxydation des sulfures et la sulfato-

réduction dans les tapis microbiens, conduisent à la formation de minéraux carbonatés riches en magnésium (Van Lith et al., 2002 ; Vasconcelos et al., 2006). Etant donnée l'ancienneté de ces métabolismes et la probable existence de ce type de milieux de sédimentation, il est clair que, au Précambrien, la combinaison de conditions physico-chimiques favorables, telles que nous les avons explicités et l'activité bactérienne peut conduire à des carbonates magnésiens.

L'obtention de vatérite, un carbonate très rare dans le milieu naturel, formé dans notre étude, indique que ces expériences ne peuvent pas être transposées telles quelles au milieu océanique. On sait d'autre part, que la vatérite possède une cinétique de formation plus rapide que la calcite mais qu'elle est métastable et se transforme en quelques jours en aragonite secondaire (Cailleaux et al., 1980). Aragonite, qui est d'ailleurs présente dans tous nos cas expérimentaux. L'aragonite observée peut également être le résultat d'une précipitation directe. En effet, Kitano (1962) a montré que l'introduction de corps étrangers comme Mg^{2+} ou SO_4^{2-} pouvait modifier la nature du précipité obtenu. L'ion magnésium oriente la précipitation vers l'aragonite. Cailleaux et al. (1980) ont montré qu'au-delà de 1000 ppm de Mg -cas de l'eau de mer- la croissance de la calcite se trouve inhibée au profit de la formation d'aragonite. Pour des concentrations légèrement inférieures, c'est la formation de calcite magnésienne qui est favorisée. Plus récemment, les travaux expérimentaux de Pokrovsky (1998) sur des solutions dont les Ω_c étaient compris entre 7 et 200 et pour des rapports Mg^{2+}/Ca^{2+} entre 0 et 20 ont révélé que la nature du précipité ne variait pas de façon significative. Les précipités étaient principalement constitués d'aragonite, de calcite et de calcite faiblement magnésienne ($X_{Mg} = 0,1$). Ces observations sont toutes en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Enfin, l'habitus inhabituel des cristaux obtenus (hexagonaux) pour une bonne part, peut s'expliquer par la juxtaposition de trois cristaux rhomboédriques comme l'ont montré expérimentalement Wei et al. (2004).

En se référant aux travaux expérimentaux précédents (Pokrovsky et Savenko, 1994 ; Pokrovsky 1998), il existe une relation empirique entre la période d'induction (τ) et le taux de saturation de $CaCO_3$. Les formules données par ces auteurs ne sont pas transposables telles quelles à notre cas car elles dépendent du pH, de la température, de l'alcalinité et de la présence de diverses espèces chimiques comme les phosphates. Pokrovsky et al. (1994) proposent pour l'eau de mer naturelle une expression du temps d'induction : $\log \tau = 9,285 - 4,781 \log \Omega$. Pour une valeur du degré de saturation égale à 0,97 (voir tableau VI-2), on obtient un temps de 30 jours environ. On voit donc bien que la valeur de la saturation ne peut pas renseigner seule sur le temps d'induction.

Efficacités respectives des différents scénarios

- Dégazage

Le dégazage est clairement un scénario à envisager dans le cadre de la formation des carbonates puisqu'il conduit très rapidement à la formation de carbonates. Il reste à réaliser des solutions dans lesquelles la calcite et la dolomite sont à l'équilibre de façon à déterminer quels sont les carbonates précipités dans ce cas où les indices de sursaturation initiaux, sont plus élevés.

- Augmentation de température

Les expériences réalisées avec des concentrations en calcium plus élevées ($[Ca] = 700$ ppm) par ajout de $CaCl_2$ ont conduit à la formation de carbonates par chauffage de la solution à $40^\circ C$.

Dans le cas du deuxième chemin réactionnel, c'est-à-dire la mise à l'équilibre simple entre eau de mer et dioxyde de carbone à 10%, la précipitation n'est pas observée. Cependant, le calcul des indices de saturation expérimentaux (voir annexe 3), de la calcite et de la dolomite, indique que dans ce cas l'on est malgré tout très proche de l'équilibre. On doit donc considérer cette hypothèse comme potentiellement valide.

- Evaporation

L'évaporation est un phénomène très efficace pour générer des carbonates. Actuellement, l'évaporation d'eau de mer conduit à la précipitation de carbonates pour des taux d'évaporation de 40% (Borchert, 1967), les expériences ont révélé que des taux d'évaporation environ du même ordre suffisent pour des eaux de mer équilibrées au préalable avec $pCO_2 = 0,1$ bars uniquement (deuxième chemin réactionnel). Il reste à réaliser des expériences d'évaporation à pression partielle de CO_2 constante, donc sans dégazage puisque nous n'avons observé jusqu'ici que la combinaison de l'évaporation et du dégazage.

A titre de remarque, Wenk (1993) a mis en évidence la précipitation directe de dolomite ordonnée dans des sebkhas actuelles (Abou Dhabi). La différence entre la dolomite ordonnée, la calcite magnésienne désordonnée et l'aragonite préexistante a été effectuée sur la base d'images TEM et de diffraction électronique. Pour cet auteur, la dolomite ordonnée résulte de la précipitation directe, i.e. sans précurseur calcitique, probablement avec dissolution concomitante d'aragonite. Ces observations plaident pour une croissance de la dolomite à de températures basses à modérées sur des échelles de temps relativement courtes à condition que la composition chimique de la solution soit appropriée. Ces travaux viennent renforcer l'idée qu'une précipitation

massive de la dolomite est possible dans un environnement à forte alcalinité et fortes concentrations en Ca et Mg, ce qui est le cas du Néoprotérozoïque-.

- **Mélange d'eau de mer et d'eau de rivière**

Que ce soit par le calcul ou expérimentalement le mélange d'eaux de mer et de rivière n'aboutit jamais à la précipitation de carbonates. Ce type de scénario doit donc être écarté sauf si les concentrations en cations Ca^{2+} et Mg^{2+} ainsi que l'alcalinité carbonatée des solutions d'eaux de rivières étaient plus élevées. Cela ne semble être possible que si l'altération continentale affecte des carbonates et non pas seulement des silicates, ce que proposaient de façon théorique Higgins et Schrag (2003) et qui a été testé numériquement par Le Hir et al. (2009).

III. Application aux Cap carbonates

Les masses correspondantes sont directement déduites des nombres de moles de carbonates précipitées (masse molaire de la calcite $100,1 \text{ g.mol}^{-1}$ et dolomite 184 g.mol^{-1}), ce qui permet de comparer l'efficacité des différents phénomènes par rapport à la formation des carbonates. Il est également possible de calculer les épaisseurs déposées connaissant les densités de la calcite (2, 71) et de la dolomie (2.87), en supposant un volume initial d'eau de mer égal à $1\,000 \text{ m}^3$ c'est-à-dire correspondant à une colonne d'eau de surface unitaire et ayant la profondeur moyenne du plateau continental soit 100 mètres. Afin de simplifier, nous considérerons que seule la calcite se forme dans les différents scénarii.

Tableau V- 2 : Résumé de la nature et de la quantité de carbonates potentiellement formés par divers phénomènes envisagés dans les simulations numériques à partir d'un litre d'eau de mer néoprotérozoïque.

OCEAN NEOPROTEROZOIQUE			
Scenario/phénomène	Masse de carbonates formés (kg)	Volume correspondant (L)	Nature du carbonate formé
Dégazage	144	53,1	Calcite
Evaporation	51,4	18,9	
Chauffage	50,2	18,5	

Sur la base de nos observations, des modélisations numériques, et des travaux antérieurs il est possible de proposer un modèle séquentiel de précipitation des carbonates. On considèrera que, comme actuellement, l'inertie thermique de l'océan est très grande par rapport au temps d'équilibration eau-gaz. En outre, l'essentiel des perturbations évoquées par la suite affectent

essentiellement les eaux de surface et proches du littoral. On suppose donc explicitement que le dépôt des carbonates se fait sur la plate-forme continentale. Quatre étapes paraissent devoir être distinguées (figure VII-9) :

- (1) La surface de la Terre est totalement englacée, une banquise de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur isole d'océan et l'atmosphère. Cela a pour conséquence de rendre l'océan anoxique. Le cycle hydrologique est peu actif, bien que l'eau à la surface des continents est soit sous forme de glace, à cause des phénomènes de sublimation, soit gazeuse (Donnadieu et al., 2003).

- (2) Les très fortes pressions partielles de CO₂ (0,12 bars) (Kastings, 1993) induisent un super-effet de serre qui conduit à un dégel partiel de la Terre : les inlandsis reculent et la banquise fond. Il en résulte une couche d'eau douce et froide à la surface des océans, ce qui induit une thermocline très marquée avec l'océan profond. Dans cette couche océanique froide, les gaz, dont le dioxyde de carbone, se dissolvent en quantité importante, ce qui contribue à acidifier les eaux océaniques de surface. La reprise d'un cycle hydrologique permet le dépôt des derniers sédiments glaciaires marins (notés dépôts glaciogéniques sur la figure VII-9) dans une débâcle terminale précédant le dépôt des premiers Cap carbonates.

- (3) La reprise du cycle hydrologique permet à l'altération continentale de jouer à nouveau le rôle de puits de carbone. Il en résulte une diminution de la pression partielle atmosphérique du CO₂ au fil du temps. L'océan se rééquilibre en même temps thermiquement avec l'atmosphère. Cela entraîne la sursaturation océanique des eaux océaniques la dolomite, comme l'ont montré nos calculs et expériences. Localement, dans des bassins confinés, le réchauffement se double d'une évaporation importante qui participe également à la sursaturation des eaux océaniques pour la dolomite. La sulfato-réduction bactérienne en consommant les sulfates, favorise la précipitation des carbonates magnésiens : les *cap dolostones*, dans un contexte globalement transgressif (Font et al., 2006 ; Nédélec et al., 2007). Ce mécanisme existe actuellement dans la lagune Lagoa Vermelha près de Rio de Janeiro (Vasconcelos et al., 1997).

- (4) Le dégazage de l'océan accompagne la diminution de la pression partielle en dioxyde de carbone. Ce qui entraîne la précipitation chimique de carbonates exclusivement calciques (calcite et aragonite) qui viennent recouvrir les cap dolomies en contexte de haut-niveau marin.

Pour finir, un point particulier mérite d'être abordé : il s'agit de l'éventuelle dissolution des carbonates marins et/ou continentaux lors de l'étape 2 de la figure VII-9 par action de l'eau océanique enrichie en CO₂. Si l'on suppose que la calcite est à l'équilibre avec l'océan, par exemple grâce à l'ennoiement de karsts lors de la montée des eaux, la chimie de l'eau océanique

que nous avons calculée est modifiée dans le sens d'un enrichissement en calcium et d'une plus grande alcalinité. L'état de saturation de l'eau de mer est différent, la précipitation de carbonates s'en trouve facilitée. L'évaporation combinée ou non avec le dégazage, qui généraient déjà de la calcite ou de dolomite sont des hypothèses qui se trouvent renforcées. Des expériences complémentaires montreront si la précipitation de dolomite sans bioinduction est possible ou non.

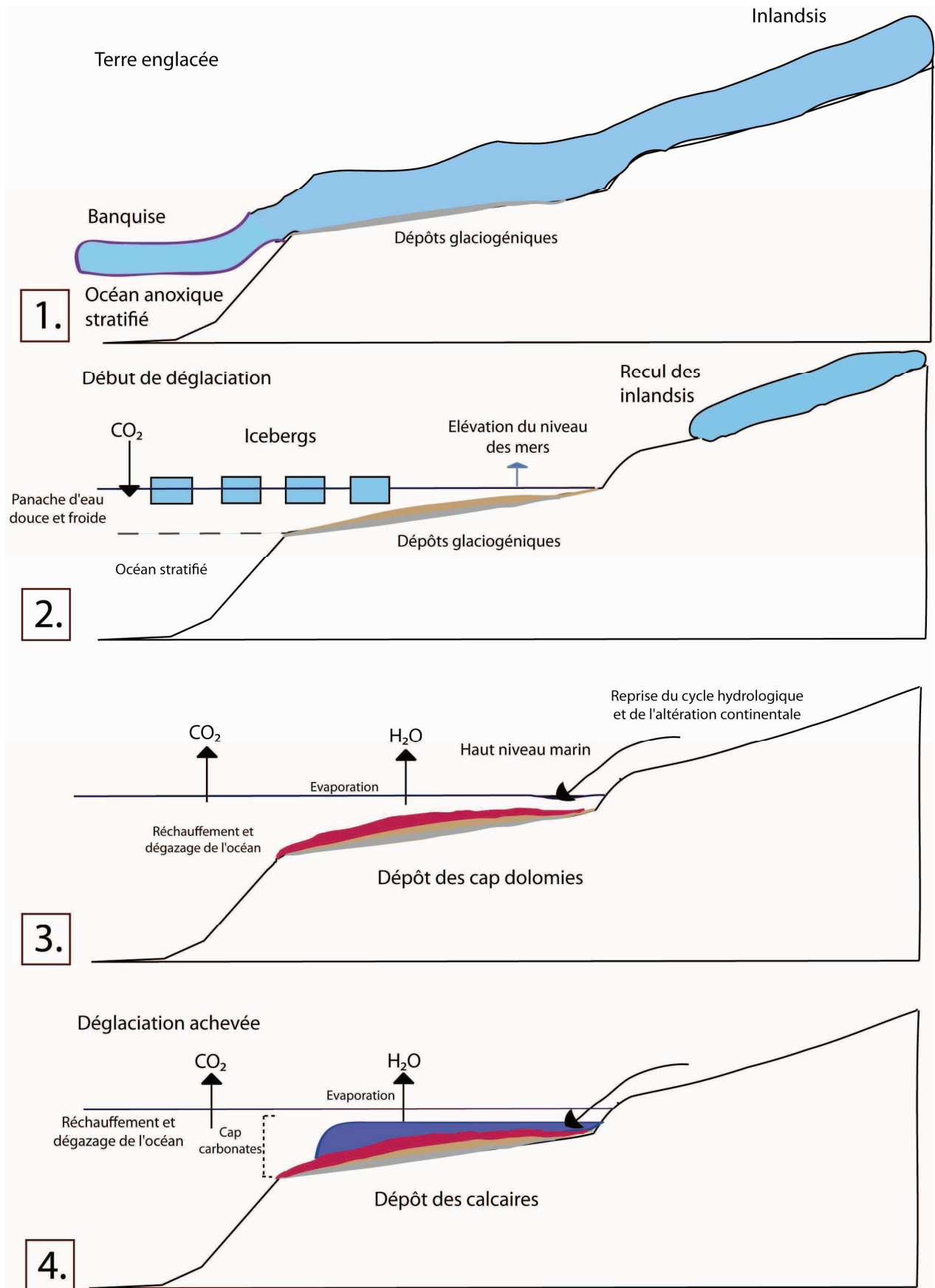
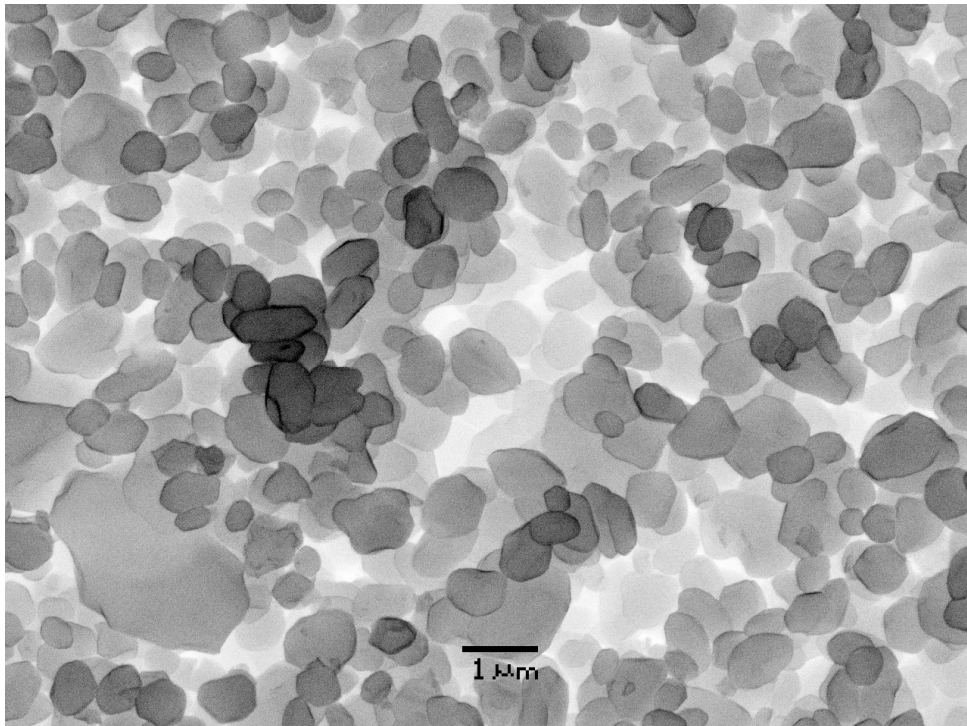


Figure V- 6 : Scénarios de précipitation des cap carbonates au sortir d'une glaciation globale.

Partie III : QUELQUES ASPECTS DU CYCLE DU FER ET DU SOUFRE AU PRECAMBRIEN



Cristaux d'hématite dans un échantillon de fers rubanés observés au MEB (Echantillon EN 625, Mine N4, Carajás, Brésil)

Chapitre VI : Matériel et méthodes

Ce chapitre a pour objet de rendre compte à la fois de la stratégie d'échantillonnage adoptée lors de l'étude des échantillons naturels (BIFs et Grès à pyrites), ainsi que des diverses techniques analytiques utilisées. On s'attachera plus particulièrement à décrire les aspects les plus innovants de ce travail, à savoir l'isotopie du fer.

I. Stratégie d'échantillonnage

De façon générale, la stratégie d'étude peut être décomposée comme suit :

Les différents échantillons (fers rubanés et grès contenant des pyrites) ont été approchés à l'échelle de la roche totale et à celle du grain. La réalisation de lames minces a permis l'observation au MEB et des analyses ponctuelles à la microsonde.

Dans le cas des fers rubanés, on a procédé à un micro-échantillonnage au sein des différents bancs (un banc « siliceux »= rouge et deux bancs « ferreux »= gris) de chaque échantillon (respectivement 610, 625 et 640) grâce à une foreuse à pointe en carbure de tungstène.

En ce qui concerne les grès, les pyrites qui étaient indubitablement diagénétiques (stratification déformée à leur contact) ont été forées afin de procéder aux analyses isotopiques après attaque acide (cf. infra). L'étude des poudres obtenues sur ces différents échantillons est détaillée dans les paragraphes suivants.

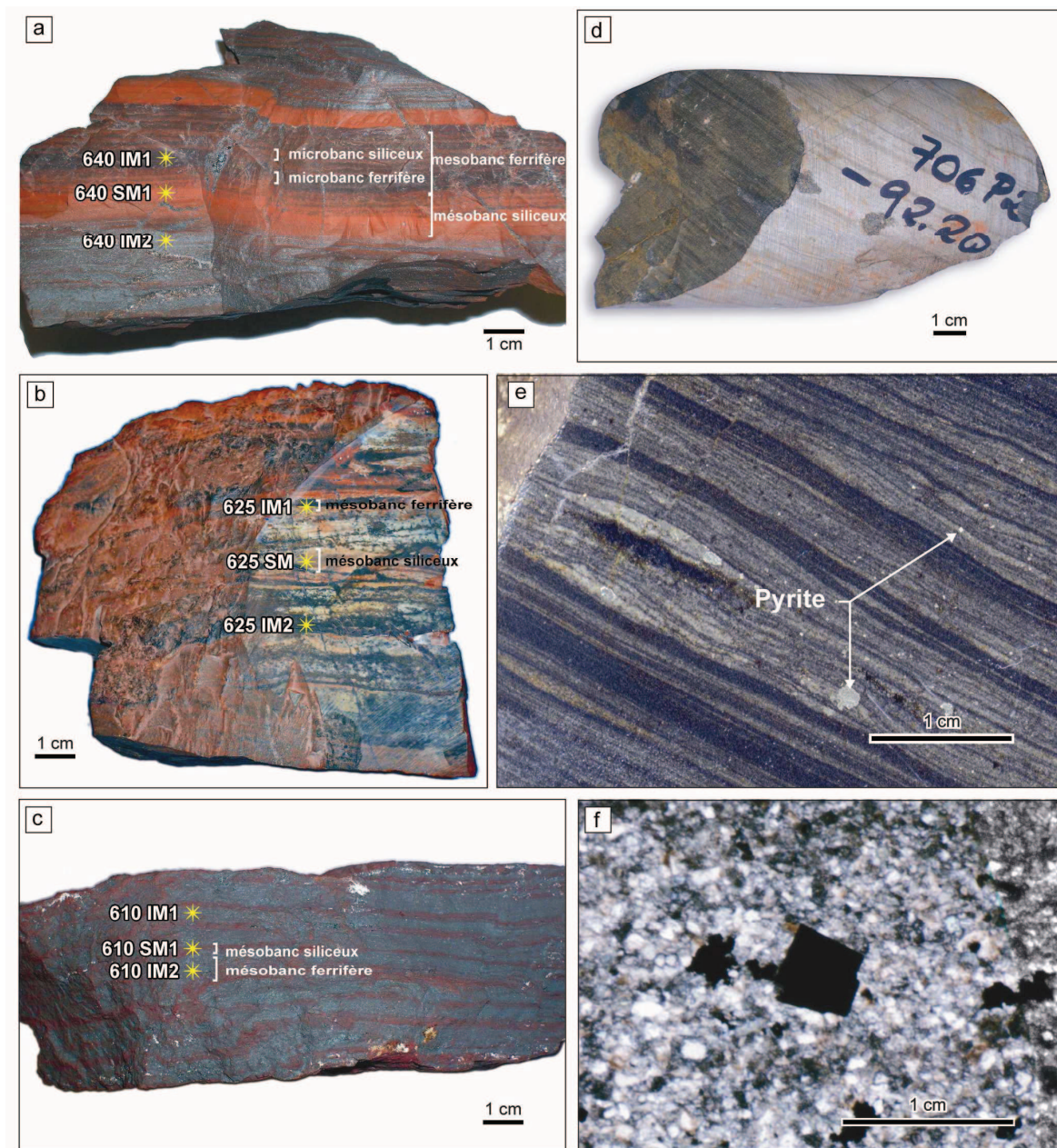


Figure VI- 1: Echantillons de BIF provenant de la mine N4 (les numéros indiqués sur les échantillons font référence à l'altitude) : (a) 640, (b) 625, (c) 610 montrant les points de micro-forage (SM signifie mésobanc siliceux et IM mésobanc ferrifère). (d) Fragment de carotte (706 P2 à la profondeur -92 m) de la formation d'Agua Claras. (e) Section polie d'un autre échantillon de carotte d'Agua Claras (les plans de stratification sont perpendiculaires à la section). (f) microphotographies de pyrites diagénétiques (noires) dans leur matrice phylliteuse.

II. Etude minéralogique

II.1 Les fers rubanés (BIFs)

Les poudres obtenues par forage ont été analysées aux rayons X au LMTG (se reporter au chapitre III pour la description du fonctionnement de l'appareil). Les spectres obtenus ont été traités par le logiciel de déconvolution *PowderCell* afin de calculer les pourcentages des différentes espèces minérales.

II.2 Les grès contenant les pyrites

L'observation de lames minces au microscope polarisant a permis de repérer les espèces minérales constitutives du grès. Associé aux pourcentages en éléments majeurs (cf. infra), les roches ont ainsi pu être replacées dans la classification de Herron (1988). Le critère choisi pour classer les grès et roches apparentés est leur plus ou moins grande maturité. Pour ce faire, Herron a proposé de considérer trois axes compositionnels à savoir $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$, $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ et $\log(\text{CaO})$ –non représenté sur la figure IV-2-. En effet, le rapport Fe_2O_3 [total]/ K_2O permet de situer de façon plus satisfaisante les arkoses et mesure également la stabilité des minéraux, car les minéraux ferromagnésiens tendent à être les moins stables des phases au cours de l'altération.

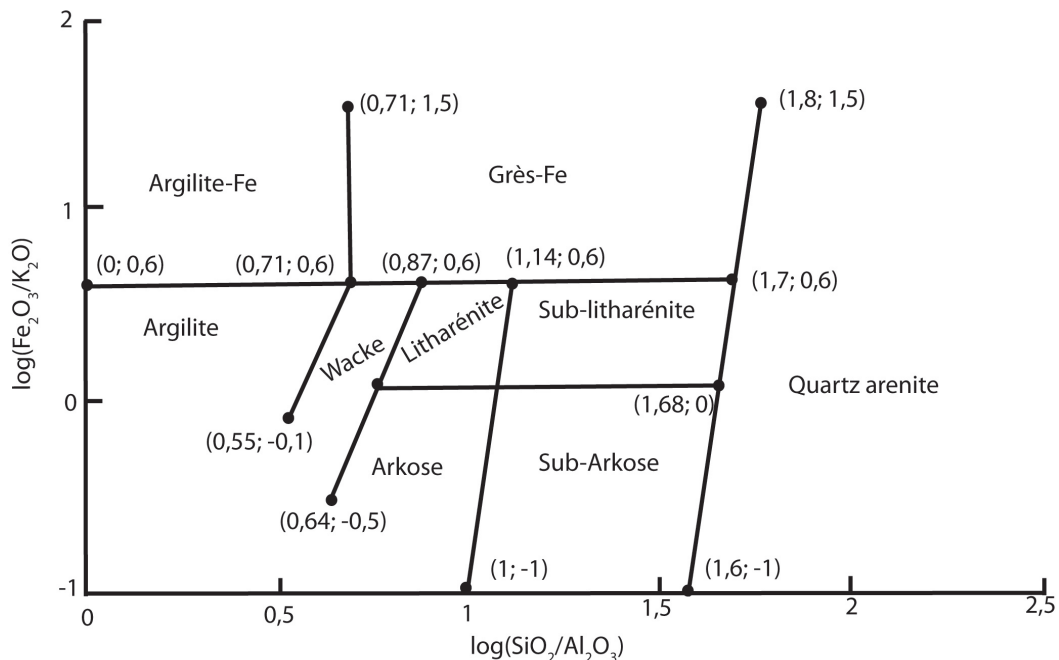


Figure VI- 2 : Classification des grès terrigènes et des argilites utilisant $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ en fonction de $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ (d'après Herron, 1988). Les nombres notés entre parenthèses sont les limites des domaines définis par $[\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3); \log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})]$.

III. Etude géochimique

III.1 Dosage des éléments majeurs

Le dosage des éléments majeurs des fers rubanés et des grès contenant des pyrites a été effectué par la société Antellis (Toulouse) soit par fusion alcaline (grès), soit par attaque acide (BIFs). Dans le cas des fers rubanés, les valeurs des concentrations de silicium et de fer des différents bancs ont été obtenues après fusion alcaline des poudres, puis analysés à l'ICP-OES de l'ENSAT (Toulouse).

III.2 Dosage des éléments traces

Les solutions issues des fusions alcalines ont été analysées par ICP-MS au LMTG (Toulouse) en prenant soin de mesurer simultanément un géostandard adapté. Ce dernier (« IF-G geostandard », CRPG-SARM Nancy) est un échantillon de fer rubané originaire d'Isua (Groenland) et daté de 3.8 Ga. La présence de tétraborate de lithium comme fondant induisant une erreur dans les valeurs des concentrations du lanthane qui ont donc été corrigées à l'aide du géostandard. La qualité des mesures est évaluée par la corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs prescrites. Dans notre cas, pour toutes les Terres Rares à l'exception du lanthane, le coefficient de corrélation vaut 0,998.

Les teneurs des Terres Rares ont été normalisées aux PAAS (ou *Post Archean average Australian Sedimentary Rocks*, Mc Lennan, 1985). Ces roches sédimentaires prises comme référence sont des « shales », c'est-à-dire des roches alumino-silicatées et à grain fin représentant le produit moyen de l'érosion continentale. Pratiquement, on divise les valeurs de l'échantillon par celles de la référence :

Tableau VI- 1: Coefficients de normalisation des Terres Rares en ppm dans les PAAS (Mc Lennan, 1985) et teneurs dans le géostandard IF-G.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PAAS	38,2	79,6	8,83	33,9	5,55	1,08	4,66	0,774	4,68	27	0,991	2,85	0,405	2,82	0,433
IF-G	2,8	4	0,4	1,8	0,4	0,39	0,74	0,11	0,8	9	0,2	0,63	0,09	0,6	0,09

Il est à noter que c'est le même géostandard qui a servi lors des analyses isotopiques du fer, la valeur du $\delta^{56}\text{Fe}$ ayant été mesuré par Dauphas (2004).

Les abondances anormales de certaines Terres Rares dans les BIFs, reflètent leurs différents coefficients de partage entre l'eau de mer et les minéraux -oxydes- sur lesquels elles ont été adsorbées. Ces pics d'abondance sont calculés en divisant la concentration normalisée de l'élément par celle des éléments voisins. L'expression générale s'écrivant donc :

$$[TR_N^n / TR_N^{n*}] = 2 TR_N^n / (TR_N^{n-1} + TR_N^{n+1})$$

où TR_N^n est la concentration d'un lanthanide normalisée (N) au PAAS et n= 1, 2, 3, ... sont des TR dans l'ordre de la série des lanthanides (i.e. La=1). Le calcul des anomalies en Eu, Er et Pr obéit à cette formule.

Mais étant donné la complexité de la chimie marine, cette formule, empruntée à la géochimie des roches ignées, n'est pas applicable à toutes les Terres Rares (Bolhar et al., 2004). Il convient d'utiliser les expressions suivantes pour le calcul de certaines anomalies en Terres Rares (Bau et Dulski, 1996).

- **Anomalie en La** : le lanthane n'ayant qu'un voisin (Ce) il est difficile de calculer son enrichissement. L'utilisation du cérium est problématique car, dans les échantillons archéens, sa concentration est très faible (voir chapitre I) . C'est pourquoi l'anomalie en La peut être calculée par : $La_N / (3Pr_N - 2Nd_N)$;

- **Anomalie en Ce** : le lanthane présente des concentrations très élevées par rapport aux autres terres rares légères dans l'eau de mer. Cela complique le calcul de l'anomalie en cérium à partir des éléments voisins à savoir La et Pr. En conséquence, on calcule l'anomalie en cérium comme : $Ce_N / (2Pr_N - 1Nd_N)$;

- **Anomalie en Y** : les abondances relatives en Y peuvent être évaluées à l'aide du rapport Y/Ho. En effet, ces deux éléments ont des comportements géochimiques très proches, par conséquent leur rapport est considéré comme constant dans les roches terrestres et les chondrites, en l'occurrence proche de 26.

Tableau VI- 2 : Moyennes et écart-types des anomalies en terres rares mesurées dans des échantillons de BIFs d'Isua, au Groenland (d'après Bohlar et al., 2004)

	Moyenne	Ecart-type
La/La*	2,32	1,13
Ce/Ce*	0,84	0,06
Pr/Pr*	0,93	0,05
Eu/Eu*	2,17	0,6
Er/Er*	1,06	0,02
Y/Ho	40,21	5,23

III.3 Mesure des rapports isotopiques

III.3.1 Mesure des rapports isotopiques du fer

La composition isotopique du fer a été mesurée par l'ICP-MS multi collecteur (*Multi Collector- Inductive Coupled Plasma - Mass Spectroscopy*) haute résolution (Thermo Electron Neptune) du LMTG. Le Neptune associe une chambre d'ionisation à plasma (ICP) à un spectromètre de masse multi collecteurs. A la différence d'un ICP-MS classique, le champ magnétique est constant et chaque masse est comptée sur un collecteur indépendant ce qui permet une meilleure discrimination des masses proches et donc l'analyse des rapports isotopiques. Dans les paragraphes qui suivent on ne développera que les points relatifs à la mesure des rapports isotopiques du fer.

- Chimie de purification anionique du fer

Après broyage, les échantillons ont été dissous dans un mélange d'HF-HNO₃-HCl, puis le fer a été purifié par chromatographie d'échange anionique en milieu HCl (Strelow, 1980, Poitrasson et al. ; 2005). La résine est du type Bio Rad AG1 X4, 200-400 Mesh, chargée dans des colonnes en téflon thermorétractables d'un diamètre interne de 4 mm. Après lavage des résines et préconditionnement avec l'éluant HCl 6N, les échantillons sont chargés dans 0,5 mL d'acide HCl à 6M. La matrice est éluée dans 3 mL du même acide. Le fer est quantitativement élué dans 2 mL d'HCl 0,05 M.

- Interférences possibles et résolution

Après avoir produit les ions, il faut les séparer d'après leur masse, qui doit être simultanément déterminée. C'est le rôle de l'analyseur.

Les trois qualités d'un analyseur sont la limite en masse, la transmission et la résolution.

La limite en masse détermine la valeur limite du rapport m/Z mesurable. Elle est exprimée en Thomson (Th), ou en u.m.a. (unité de masse atomique) pour un ion mono chargé ($z=1$).

La transmission est le rapport entre le nombre d'ions arrivant au détecteur et celui produit par la source.

Le pouvoir de résolution est la capacité à fournir des signaux qu'on peut distinguer pour deux ions de masses voisines. En effet, les interférences isobariques polyatomiques (dues à des ions de même masse que l'élément à analyser) peuvent être gênantes. Cet appareil de haute résolution est capable d'éliminer les principales interférences sur les isotopes du fer ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ sur le ^{56}Fe ; ^{54}Cr , $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}$ ou $^{14}\text{N}^{40}\text{Ar}$ sur le ^{54}Fe) par ajustement de la largeur des fentes des collecteurs (Weyer et Schwieters, 2003) de telle sorte que les faisceaux d'ions polyatomiques ne viennent pas frapper les cages de Faraday des masses analysées. La résolution d'un spectromètre de masse peut être exprimée en termes de signal produit par deux pics adjacents. On admet que deux pics sont résolus quand l'intensité de la vallée entre ces pics égale 50% de l'intensité du pic le plus faible (on parlera de résolution à 50%). Si Δm est la plus petite différence de masse pour deux pics résolus de masse m et $m + \delta m$, on définit la résolution (R) par $R = m/\Delta m$.

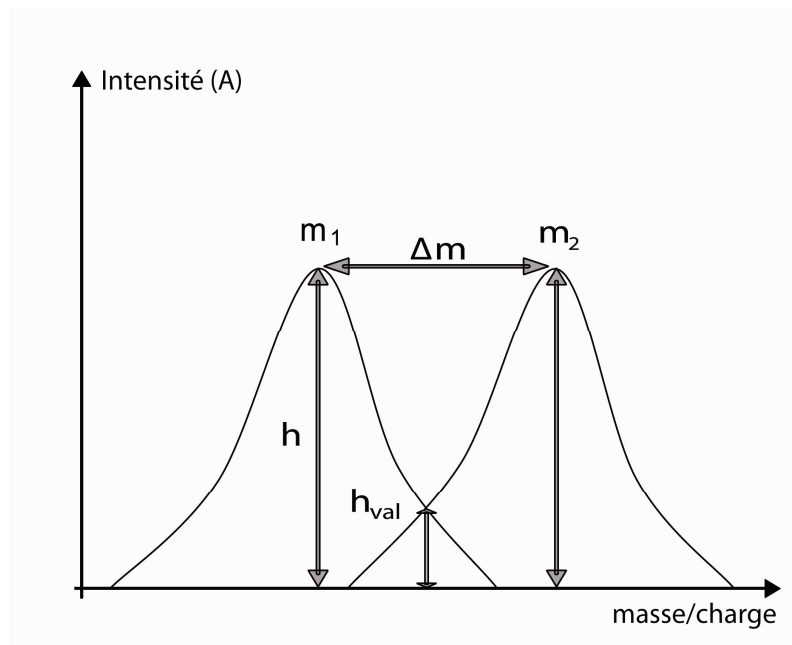


Figure VI- 3: La résolution de deux pics supposés de même intensité où h_{val} est la hauteur de la vallée entre deux pics et h la hauteur maximale des pics (d'après Montaser, 1998)

Une autre définition de la résolution pour un pic isolé consiste à prendre pour Δm la largeur du pic à x% de son maximum. Souvent on prend x=50 et on parle de FWHM (*Full Width Height at Half*).

Dans le cas du fer, Weyer et Schwieters (2003) ont défini la résolution comme :

$$R(5\%; 95\%) = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{m(5\%) - m(95\%)}$$

où $m(5\%)$ et $m(95\%)$ sont respectivement la masse à 5% et 95% de la valeur maximale du pic. Classiquement, ces valeurs sont déterminées graphiquement. Dans le cas de nos mesures, la largeur du plateau valait 200 ppm et la résolution avoisinait les 10 000.

Comme mentionné précédemment, il est possible d'ajuster la largeur des fentes sources et des collecteurs de façon à contrôler la forme des pics. En particulier, si la largeur du faisceau est inférieure à celle de la fente du collecteur, il est possible d'obtenir des pics « plats ». Ce qui signifie que pour une large gamme de masses, l'intensité du faisceau d'ions est indépendante de la position du faisceau dans le collecteur, la résolution est alors « moyenne ». La figure suivante illustre le test préalable à toute mesure d'échantillon dans le cas des isotopes du fer. Le signal électrique est la résultante des faisceaux des isotopes du fer –partie gauche- et des différentes interférences isobariques –partie droite-.

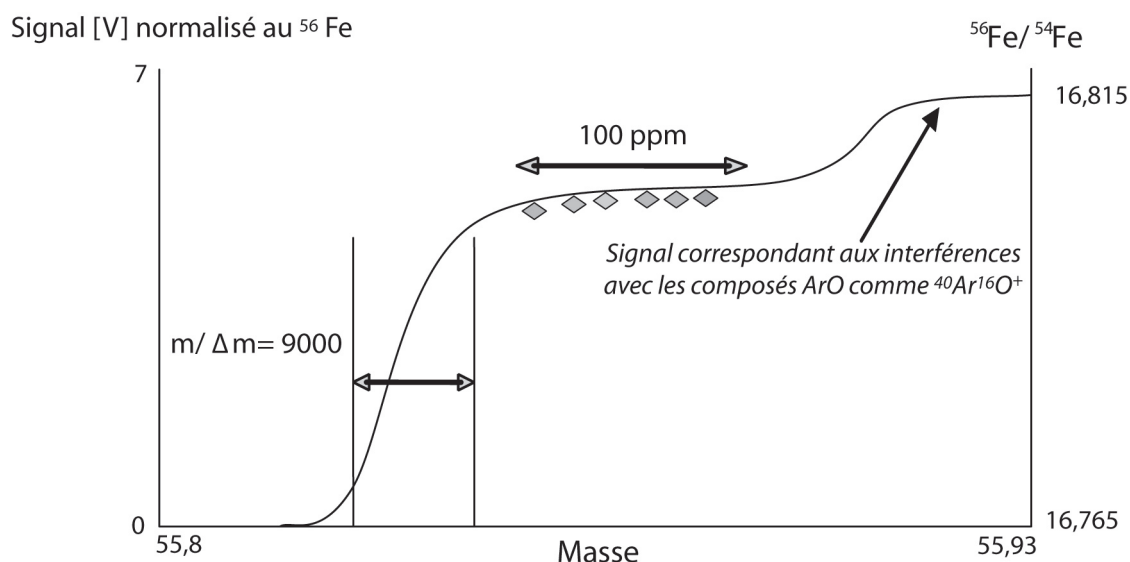


Figure VI- 4: Balayage –idéalisé- des masses avec le mode de résolution « moyenne » du Neptune montrant les isotopes du fer et leurs interférences moléculaires –seul le ^{56}Fe est représenté. Comme les isotopes du fer ont des masses inférieures, ils frappent les détecteurs en premier et forment le plateau de gauche. La partie droite du graphique représente les interférences polyatomiques. Encore plus à droite, et non visibles ici, se trouveraient les

molécules ArO seules. Le pouvoir de résolution est indiqué par $m/\Delta m$ et obtenu graphiquement. Les valeurs de $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ mesurées à différentes positions du plateau sont également incluses (losanges). La partie notée « largeur du plateau » est la zone utilisée pour les mesures des rapports isotopiques. (d'après Weyer et Schwieters., 2003)

- Biais de masse et correction

La spectrométrie à source plasma est caractérisée par un grand biais instrumental, lié à une transmission et une extraction préférentielle des ions les plus lourds.

Pour les éléments de forte masse Nd, Hf, Pb et U, le biais lié à la masse est d'environ 0,5 à 1,5%/u.m.a. – environ un ordre de grandeur de plus que le fractionnement de masse observé durant les mesures par TIMS -.

Pour les éléments légers, comme le B, le biais de masse est supérieur d'environ 15%. Avec les spectromètres du type MC- ICPMS le fractionnement de masse ne dépend pas du temps (régime stationnaire). Les isotopes les plus lourds, étant les moins déviés de l'axe optique, sont transmis avec une plus grande efficacité. Si l'on suppose que le rapport isotopique réel est égal à r (isotope 2/isotope 1) pour deux isotopes de masses respectives M_2 et M_1 , on notera R le rapport mesuré au spectromètre de masse.

Le principe de la correction du biais de masse instrumental est le suivant : la mesure isotopique est corrigée des effets du fractionnement de masse instrumental en normalisant les rapports mesurés à un rapport invariant d'isotopes d'un autre élément. Cette procédure, appelée « normalisation externe », nécessite l'emploi d'une correction à l'aide d'une loi linéaire, de puissance ou exponentielle rendant compte du fractionnement isotopique de chaque élément. Ces trois « lois » ont été obtenues empiriquement, pour la correction des données TIMS lors du fractionnement induit par l'évaporation.

L'absence d'une loi causale capable de décrire précisément les effets de discrimination de masse en spectrométrie de masse à plasma nous contraint à utiliser les mêmes formules en ICP-MS (Maréchal et al. 1999).

Dans le cas de la loi exponentielle retenue dans notre cas :

On suppose que le fractionnement logarithmique noté $\beta = \ln(r/R)$, s'exprime comme une fonction du rapport logarithmique des masses $\Delta(\ln M) = \ln(M_2/M_1)$. Le développement au premier ordre de la fonction β donne :

$$\beta[\Delta(\ln M)] = \beta(0) + \Delta(\ln M)f + o[(\Delta(\ln M))^2]$$

où f est le coefficient indépendant de la masse. Le premier terme est égal à 0 et donc :

$$r \approx R \cdot \exp[f \cdot \Delta(\ln M)] = R \cdot (M_2/M_1)^f = R \cdot (1 + \Delta M/M_1)^f$$

Si l'on introduit un second rapport isotopique noté avec un prime, alors la loi exponentielle implique :

$$\ln (r/R) / (\ln r'/R') = \Delta(\ln M) / \Delta(\ln M')$$

ce qui met en évidence que le fractionnement de masse est représenté par une droite, de pente « m » dans un graphe ($\ln r'$, $\ln r$).

L'expression complètement développée donne :

$$\ln R = \left(\frac{f \cdot \ln(M2 / M1)}{f' \cdot \ln(M2' / M1')} \right) \times [\ln R' - \ln r'] + \ln r \quad [1]$$

ce qui est bien une expression affine du type $y = mx + p$ avec la pente m valant :

$$\left(\frac{f \cdot \ln(M2 / M1)}{f' \cdot \ln(M2' / M1')} \right)$$

Dans le cas du fer (élément mesuré) et du nickel (élément correcteur), on utilise le standard IRMM-14 pour les corrections, l'équation [1] écrite pour l'échantillon (noté « é ») donne :

$$\ln R_{Fe}^é = m \times [\ln R_{Ni}^é - \ln r_{Ni}^é] + \ln r_{Fe}^é \quad [2]$$

et pour le géostandard IRMM-14 (noté « i »):

$$\ln R_{Fe}^i = m \times [\ln R_{Ni}^i - \ln r_{Ni}^i] + \ln r_{Fe}^i \quad [3]$$

Or le géostandard et l'échantillon ont été dopés avec la même solution de nickel, par conséquent :

$$\ln R_{Ni}^i = \ln R_{Ni}^é$$

En remplaçant [3] dans [2], on obtient l'expression finale du rapport isotopique corrigé du biais de masse pour le rapport $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ de l'échantillon (Poitrasson et al. 2005) :

$$\ln R_{Fe}^é = \ln R_{Fe}^i + \ln r_{Fe}^é - m \times \ln r_{Ni}^é - (\ln r_{Fe}^{IRMM} - m \times \ln r_{Ni}^i) \quad [5]$$

- Expression des résultats

Les rapports isotopiques du fer obtenus sont exprimés en utilisant la notation habituelle delta (en pour mille) relative à IRMM-14, le matériau de référence pour le fer. Ainsi pour le rapport $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ on a :

$$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = \left(\left(\frac{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{échantillon}}}{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}} \right) - 1 \right) \times 1000$$

que l'on peut également exprimer en utilisant l'expression [5] :

$$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = 1000 \times \left(\frac{\exp(\ln R_{\text{Fe}}^i + \ln r_{\text{Fe}}^e - m \times \ln r_{\text{Ni}}^e - (\ln r_{\text{Fe}}^{\text{IRMM}} - m \times \ln r_{\text{Ni}}^i))}{\left(\frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{IRMM-14}}} - 1 \right)$$

Comme indiqué par Poitrasson et Freyrier. (2005), la référence IRMM-14 a été préférée à la moyenne des roches ignées lunaires et terrestres proposée par exemple par Beard et al. (2003). En effet, les roches terrestres et lunaires ont des signatures isotopiques différentes (Poitrasson et al. 2004). En outre, les roches ignées terrestres présentent parfois une importante variabilité (Poitrasson et al, 2006).

- Modalités concrètes des mesures au MC-ICP-MS

Les échantillons de fer purifié ont été analysés dans 0,05 mL d'HCl. Le fer et le standard interne, Ni, étaient à une concentration de 3 ppm. Cela a généré un signal de 45V environ, pour le ^{56}Fe , et d'environ 15V pour le ^{60}Ni sur les cages de Faraday réglées à $10^{11} \Omega$ sur le mode de résolution de masse moyenne. Une session typique d'analyse dure en moyenne 20 heures, ce qui inclut 4 heures de montée en température et de réglages et débute par 6 à 9 analyses d'un standard maison (hématite) afin de juger des performances analytiques de l'instrument. Après cette mise en route, la séquence analytique normale est menée en utilisant un préleveur automatique Cetac ASX-100. L'hématite standard est repassée tous les 5 ou 6 échantillons et IRMM-14, le standard européen pour les isotopes du fer, est mesuré entre chaque échantillon dans les mêmes conditions analytiques. Entre chaque échantillon ou standard, le système est rincé avec de l'HCl 0,05 M durant une minute. Le temps requis afin d'obtenir un signal stable avant le début d'une analyse est d'une minute. Les blancs ont été mesurés 10 fois durant 8 s et les

échantillons au cours de 25 mesures en mode statique de 8 s chacun. Chaque mesure est séparée d'un temps de latence de 3 s afin que les amplificateurs se rechargent. L'intensité moyenne des blancs passés avant et après les échantillons était soustraite du signal des échantillons et des blancs. Chaque échantillon est analysé au minimum 3 fois.

Enfin, un autre moyen de vérification est la mesure du $\delta^{56}\text{Fe}$ du géostandard IF-G dont la valeur proposé par Dauphas et al (2004) est $\delta^{56}\text{Fe} = 0,576 \pm 0,037 \text{ ‰}$.

On se reportera à l'annexe 4 pour le détail des dosages des isotopes du fer, notamment pour les incertitudes analytiques ainsi que pour les corrections avec l'élément Nickel utilisant l'équation [5].

III.3.2 Mesure des rapports isotopiques du soufre

Les mesures des rapports isotopiques du soufre ont été effectuées à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPG) par Christophe Thomazo selon le protocole décrit ci-après.

Le soufre contenu a été extrait des pyrites par action d'une solution acide d'hexahydrate de chlorure chromeux (Canfield et al., 1986). L'hydrogène sulfureux libéré a d'abord été précipité en tant que sulfure de zinc puis converti en sulfure d'argent. Des mesures multi-isotopiques (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S et ^{36}S) ont été menées avec un spectromètre de masse Thermofinnigan MAT 253. Les échantillons de sulfure d'argent ont ensuite été convertis en hexafluorure de soufre (SF_6) via une réaction de fluorisation dans des tubes en nickel (Taylor, 2004). Le SF_6 purifié est introduit dans le spectromètre de masse via un système à double vanne et les masses 127, 128, 129 et 131 (représentant respectivement le ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S et ^{36}S) mesurées simultanément. A l'échelle du V-CDT, les matériaux standard IAEA-S1 et IAEA-S2 présentent respectivement des valeurs $\delta^{34}\text{S}$ de $-0,3 \text{ ‰}$ et $22,4 \text{ ‰}$. Toutes les analyses des standards ont été reproduites avec un écart-type de $\pm 0,3 \text{ ‰}$.

Par la suite, les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$ ont été calculées à partir des $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{36}\text{S}$ (voir par exemple Hulston et Thode, 1965 ; Farquhar et al., 2000) selon les expressions suivantes :

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \times ((1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515} - 1)$$

et

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 \times ((1 + \delta^{36}\text{S}/1000)^{1.90} - 1)$$

Les données sont reportées par rapport au V-CDT. Les incertitudes associées avec les mesures sont estimées sur la base des analyses reproduites du standard S1, ce qui conduit à des erreurs respectives de $\pm 0,06 \text{ ‰}$, $\pm 0,01 \text{ ‰}$ et $\pm 0,11 \text{ ‰}$ pour $\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{36}\text{S}$.

Chapitre VII: Résultats et interprétations

I. Résumé en français de l'article soumis à Chemical Geology

I.1 Introduction

L'évolution détaillée de la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère terrestre est encore relativement mal connue, surtout en ce qui concerne les Eres précédant le Phanérozoïque. Cependant, quelques points de repères existent, comme l'existence de deux « bouffées » d'oxygène situées pour la première aux alentours de 2,5 Ga -dite Grand Evènement d'Oxydation ou GEO- et aux alentours de 0,6 Ga pour la seconde (Kasting, 1993, 2001; Canfield, 2005; et Holland, 2006). Les minéraux contenant du fer, à cause de leur sensibilité aux conditions redox, sont des paléo-indicateurs privilégiés lorsqu'on s'intéresse à la reconstitution de l'état redox des anciennes enveloppes fluides, atmosphère et hydrosphère. A cet égard, les gisements de fers rubanés (hématite essentiellement) et les pyrites (FeS_2), ont fait l'objet de nombreux travaux antérieurs. Les récentes avancées dans le domaine de l'isotopie du fer notamment, permettent d'envisager relier les valeurs des rapports isotopiques avec l'état redox du sédiment à l'intérieur duquel ils sont mesurés. Pour notre part, nous avons choisi d'étudier des minéraux fers rubanés et grès à pyrite, appartenant à deux ensembles stratigraphiques situées au Brésil dans l'état de Pará : le groupe de Grão Pará et la formation d'Agua Claras. Le fait qu'ils encadrent temporellement le GEO en fait des sites d'enregistrement sédimentaire potentiels de cet évènement géologique d'ampleur planétaire.

I.2 Cadre géologique

La province minérale de Carajás, dans l'état de Para au Brésil, est connue pour ses concentrations minérales exceptionnelles. Située au sud du craton de l'Amazone, elle renferme de nombreux terrains antécambriens d'intérêt économique majeur et dont certains sont relativement peu modifiées par les diverses orogènes, ce qui leur confère une valeur paléo-environnementale supplémentaire. On distinguera d'une part le groupe de Grão Pará, formé de fers rubanés fini-archéens (âge de dépôt compris entre 2780 et 2708 Ga pour Trendall et al, 1998). La mine N4 dont sont tirés nos échantillons se rattache à ce très vaste ensemble de dépôts ferrifères. D'autre part, la formation d'Agua Claras (datée de 2,06 Ga par Mougeot et al., 1996) qui renferme des sédiments clastiques dont des grès pyriteux.

I.3 Stratégie d'échantillonnage et méthodes analytiques

Etant donné le caractère très différent des échantillons de fers rubanés et de grès à pyrites, la stratégie d'échantillonnage a été adaptée à chaque cas.

Pour ce qui est des fers rubanés, la roche totale a été observée en section polie au MEB puis des prélèvements réalisés à l'aide d'une micro-foreuse au sein des bancs siliceux et ferriques, ont été soumis à une batterie d'analyses. Une partie de chaque échantillon de poudre ainsi obtenu, correspondant à un banc était réservée à la caractérisation des espèces minérales par diffraction aux rayons X puis les proportions de ces dernières étaient calculées à l'aide du logiciel *PowderCell*. Une autre partie de la poudre a été chimiquement digérée puis analysée afin de mesurer les concentrations en éléments traces (Terres Rares) par ICP-MS ainsi que les rapports 57/54 et 56/54 des isotopes du fer grâce au spectromètre de masse multi-collecteur du LMTG (Toulouse).

Pour ce qui est des grès à pyrite, outre les observations classiques au microscope pétrographique, qui a permis de confirmer le caractère diagénétique (c'est-à-dire non hérité des pyrites), ces dernières ont été analysées à la microsonde. Les plus grandes ont été forées et les rapports ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S et ^{36}S et ^{57}Fe , ^{56}Fe et ^{54}Fe mesurés respectivement à l'IPG (à Paris par C. Thomazo) et au LMTG.

1. Principaux résultats

Sur la base d'arguments observationnels (préservation des lamines), des spectres de Terres Rares (qui attestent de l'origine hydrothermale des fluides à l'origine des Fers Rubanés), ou des rapports $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ identiques dans tous les échantillons, il est possible d'être relativement confiant quand à l'origine primaire des échantillons de Fers Rubanés, donc sans modifications dues au métamorphisme. En outre, l'absence de minéraux détritiques comme les argiles, ou les rapports Y/Ho, typiquement marins, plaident en faveur d'un dépôt en milieu distal, peut-être profond, des Fers Rubanés. En tous les cas, les apports de matériaux continentaux ne sont pas perceptibles dans les échantillons.

Les rapports isotopiques du fer mesurés dans les échantillons (valeur moyenne de $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM}} = 2,05 \text{ ‰} \pm 0,11$), sont élevés. Afin de les expliquer, nous proposons une modélisation en deux étapes du processus d'oxydation du fer océanique. La composition de l'eau de mer archéenne n'étant pas connue avec précision nous proposons de la contraindre en utilisant d'une part des références bibliographiques relatives aux concentrations de fer supposées (Walker et Brimblecombe, 1985; Bjerum et Canfield, 2002) et d'autre part, des calculs thermodynamiques. Ainsi, le pH est fixé par équilibre avec une atmosphère à 10% de CO_2 ; plus important encore le potentiel redox de la solution est déterminé par la quantité d'oxygène dissous dans l'eau. La résolution de ces différents cas n'est pas univoque mais permet d'encadrer de façon raisonnable le chimisme de l'océan archéen. Tous les calculs thermocinétiques ont été menés avec le logiciel PHREEQC (Appelo et Parkhurst, 1999). Dans le détail, le fer issu des événements océaniques est

convoyé via un upwelling vers les eaux océaniques superficielles, où il sera oxydé en partie. Puis, le fer oxydé (Fe (III)) précipite sous forme d'hématite. L'oxydation partielle est modélisée par une loi cinétique définie par Stumm et Morgan (1970) et les rapports isotopiques du fer sont calculés par une équation de distillation type Rayleigh. Enfin, les coefficients de fractionnement isotopiques, mal connus, entre les espèces chimiques et minéraux en présence, à savoir respectivement Fe^{2+}aq et Fe^{3+}aq d'une part et Fe^{3+}aq et hématite d'autre part, sont dérivés des coefficients β issus des travaux théoriques de Schauble et al. (2001) et Blanchard et al. (2009). Ce scénario rend compte des fortes valeurs de $^{57}\delta\text{Fe}$ pour une quantité de fer précipitée égale à environ 44% du stock initial. Avec les hypothèses retenues, le temps de résidence du fer dans la partie superficielle c'est-à-dire sub-oxygène de l'océan est de quelques années au maximum à comparer à la valeur de 10^6 ans pour l'océan profond proposée par Johnson et Beard (2003).

En ce qui concerne les grès à pyrites, les études isotopiques du fer et du soufre conduisent aux valeurs suivantes $\delta^{57}\text{Fe}=1,03 \pm 0,11$, $\Delta^{33}\text{S}$ compris entre 0,008 et 0,017, $\Delta^{36}\text{S}$ compris entre -0,079 et 0,220 et $\delta^{34}\text{S}= 11,97 \pm 0,11$.

Les valeurs des isotopes du soufre permettent indirectement de confirmer un âge de 2,06 Ga pour la formation Aguas Claras, renfermant les grès, obtenus par Mougeot (1996) à partir de datation U-Pb sur des zircons détritiques. En effet, les rapports isotopiques du soufre sédimentaire datés d'avant 2,4 Ga présentent des $\Delta^{33}\text{S}$ différents de 0 et un rapport $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -0,9$ à $-1,5$, caractéristiques absentes des enregistrements isotopiques plus récents. Le fait que les valeurs mesurées dans les pyrites des grès d'Aguas Claras se rattachent au deuxième cas de figure est donc un argument fort en faveur de l'âge Protérozoïque de cette formation.

En outre, les fortes valeurs des $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM}}$ des pyrites (valeur moyenne $1,03 \pm 0,06\%$), replacées dans une perspective géologique de variation des rapports isotopiques du fer dans les sédiments selon le chimisme de l'océan (Rouxel, 2005), semblent indiquer un couplage des cycles du fer et du soufre. Comme d'autres auteurs (par ex. Canfield, 1998) nous avançons l'idée qu'avant 1,75 Ga, les océans étaient quasiment dépourvus de sulfates, à cause de l'atmosphère très pauvrement oxydante. Par conséquent, les métabolismes bactériens de type sulfato-réducteurs (BSR) devaient être extrêmement peu répandus. En ce qui concerne la formation des pyrites, les sulfures, issus de la BSR formaient l'espèce chimique en quantité limitante puisque le fer (Fe(II)) était très abondant dans les eaux océaniques sub-oxygènes). A l'inverse, depuis 1,75 Ga, l'oxydation de l'atmosphère a conduit au développement de métabolismes qui exploitent les sulfates pour les réduire en sulfures, c'est, par conséquent, le fer aqueux –issu désormais uniquement du fer réactif– qui est désormais limitant lors de la formation des pyrites.

II. Iron and Sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archaean-Proterozoic transition.

Sébastien Fabre¹, Anne Nédélec¹, Franck Poitrasson¹, Harald Strauss², Christophe Thomazo^{2,3}, Afonso Nogueira⁴

1 *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, UMR 5563, Université de Toulouse-CNRS-IRD, 14-16, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

2 *Institut für Geologie und Paläontologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstrasse 24, 48149 Münster, Germany.*

3 *Université Denis Diderot, Institut de Physique du Globe de Paris, 75251 Paris Cedex 05, France*

4 *Universidade federal do Pará, Belem, Brazil.*

Abstract:

Mineralogical analyses and major and trace element geochemistry combined with iron and sulphur isotopes were applied to banded iron formations (BIFs) and pyrite-bearing sandstones from the Carajás mineral province, Brazil. The BIFs belong to the 2.7 Ga old Grão Pará Group and show a rather simple mineralogy (hematite and quartz or cryptocrystalline silica). Their REE+Y patterns suggest deposition under marine sub-oxic conditions. Fe isotopes show highly positive values ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} = 2.06 \pm 0.49 \text{ ‰}$ in average) which can be explained by the partial oxidation of $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ in the surface ocean subsequent to the upwelling of deep anoxic seawater. The resulting iron oxy-hydroxides likely formed in the shallow photic zone as a seasonal process and acquired highly positive $\delta^{57}\text{Fe}$ values consistent with a Rayleigh distillation model. The pyrite-bearing sandstones belong to the Aguas Claras Formation of (Palaeoproterozoic) younger age and were cored at the base of the giant Azul manganese deposit. Diagenetic pyrite is characterised by positive $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$ ($1.03 \pm 0.4 \text{ ‰}$ in average) and $\delta^{34}\text{S}$ ($11.97 \pm 0.12 \text{ ‰}$) average values, that are different from values of modern marine biogenic pyrite. Results likely indicate that dissolved sulphate was the limiting factor controlling biogenic pyrite formation at that time. Near-zero $\Delta^{33}\text{S}$ values ($0.013 \pm 0.003 \text{ ‰}$) indicate minimal mass-independent sulphur isotope fractionation (MIF-S), consistent with the 2.1 Ga age previously obtained from the Aguas Claras pyrites. This result suggests deposition at a time when the oxygen partial pressure in the atmosphere was already high enough (10^{-5} to 10^{-2} PAL) to hinder MIF-S by photochemical reactions. Incidentally, this also confirms that the giant Mn deposit of Carajás is in the same age

range (2.1 ± 0.2 Ga) than other Mn ores in Gabon and South Africa, pointing to the importance of Mn precipitation in Paleoproterozoic times.

Keywords: BIF, pyrite, Carajás, iron and sulphur isotopes, Mn ore, Archaean, Palaeoproterozoic.

1. Introduction

It is now broadly accepted that there were two major increases in the atmospheric oxygen abundance; the first rise occurred during the so called Great Oxidation Event (GOE) between 2.4 and 2.2 Ga and the second rise between 0.8 and 0.5 Ga (e.g., Kasting, 1993, 2001; Canfield, 2005; Holland, 2006). Evidence supporting the existence of the GOE includes the termination of large mass independent fractionation of sulphur isotopes in sedimentary sulphides and sulphates, a change in the composition of palaeosols, Rye and Holland (1998) particularly and others works (Farquhar et al., 2000; Kirk et al., 2001, Bekker et al. 2004) show that 2.44 Ga old palaeosols display a loss of iron-, and the disappearance of detrital redox sensitive minerals: e.g. uraninite (Ono, 2000) and pyrite (Frimmel, 2005). In fact, the starting point of the GOE is still under debate because small amounts of oceanic O₂ were probably present in the environment more than 50 millions of years before the disappearance of MIF-S as shown by Anbar et al. (2007). Moreover, the Archaean ocean displays a redox variability imposed by oxidative weathering of the continents which also puzzles the Earth's oxygenation record (Reinhard et al., 2009).

BIFs and pyrites are likely to be among the best proxies to reconstruct the pO₂ evolution. Banded iron formations are chemical sediments, comprised of alternating layers of silica and iron-oxy-hydroxides. Iron-formation –including granular and banded types- temporal extension are mainly found between 3.2 and 1.8 Ga. The peak of BIF formation was circa 2.5 Ga ago (Holland, 2005). Traditionally, BIFs are viewed to have formed due to Fe²⁺_{aq} oxidation derived from three possible mechanisms: (1) oxygenic microbial photosynthesis in the upper layer of a stratified oceanic water column with a deep anoxic layer (Cloud, 1968; Mel'Nik et al, 1982; Beukes and Klein, 1992; McDonald et al. 2005; Beukes and Gutzmer, 2003); (2) anaerobic photosynthetic Fe(II)- bacterial oxidation (Widdel et al., 1993) or (3) UV photo-oxidation (Braterman et al., 1983, 1987). Whatever the case, BIFs contain the fingerprints of the rise of oxygen in the hydrosphere.

Indeed, the level of O₂ is affected by both geological and biological process. On one hand, O₂ is produced by net photosynthesis, after the burial of some organic matter and pyrite in sediments. On the other hand, O₂ is consumed by the oxidation of old buried sedimentary organic matter and FeS₂ after uplift and exposure to weathering on the continents (Berner, 1987;

Berner and Canfield, 1989, Habicht and Canfield, 1996, Berner, 2001). Consequently, sedimentary pyrite influences the atmospheric oxygen level. The key process in pyrite formation is the bacterial reduction of seawater sulphate (BSR) and subsequent precipitation of iron sulphide consuming reactive Fe of continental origin (for a review, see Strauss, 1999, and Canfield, 2001).

Here, we present geochemical, Fe and S isotope data from banded iron formation and pyrite-bearing sandstones from the Carajás mining province, Pará, Brazil. Together with their depositional conditions and age, these new data highlight the evolution of iron and sulphur cycling in near-surface environments in relation with the progressive oxidation of the ocean and the atmosphere at the Archaean-Palaeoproterozoic transition.

2. Geological setting

The Carajás mineral province, Pará state (Brazil) is the second largest in the world in respect to iron, gold, manganese and copper deposits (Grainger et al., 2008). It is situated in the southeastern part of the Amazon Craton (fig. 1). The study area is composed of an Archaean crystalline basement, comprising ca 3.0 Ga old granites and gneisses of the Xingú, Pium and Plaqué complexes, and a volcano-sedimentary succession, named the Itacaiúnas Supergroup in the Carajás Basin, whose depositional conditions and history are still being discussed. The lithological units and their stratigraphic relationships are presented in Figure 1 after Pinheiro and Holdsworth (1997).

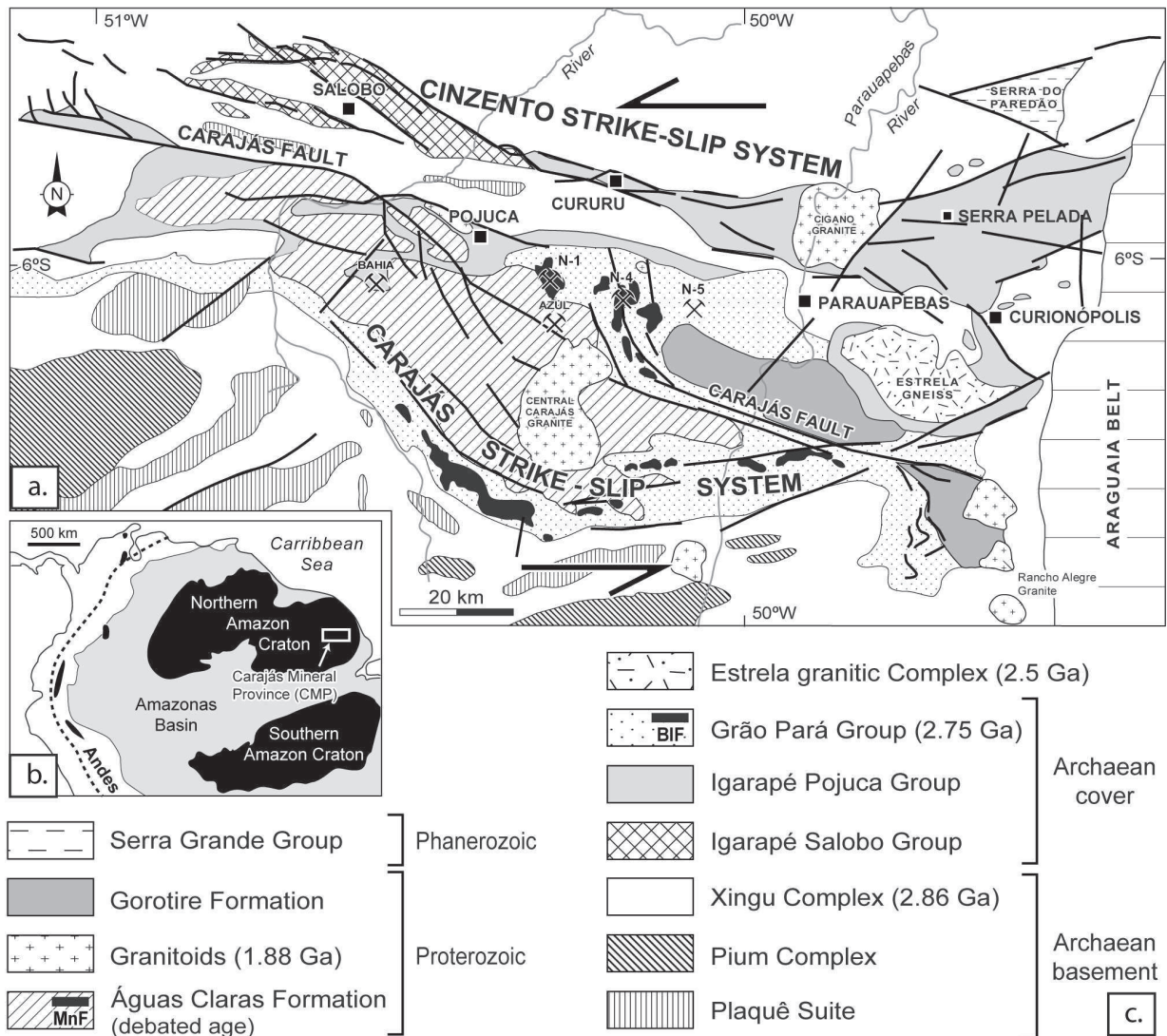


Figure VII- 1: Detailed geological map (a), geological overview (b), and stratigraphy (c) of the Carajás mining province.

The BIFs studied here form part of the late Archaean Grão Pará Group, that was dated at ca. 2.75 Ga through U-Pb zircon dating of associated and crosscutting mafic rocks (Trendall et al., 1998). The rocks underwent no more than low grade greenschist facies metamorphism and only some low temperature brittle deformation.

The Aguas Claras Formation overlies the Grão Pará Group. These rocks are younger than the BIFs and probably overlie them unconformably although this contact has never been observed (Tolbert et al., 1971). They represent a supracrustal sequence constituted by clastic sediments (pelites, arenites, conglomerates and locally breccias) with a sericitic matrix reflecting anchimetamorphic conditions. Nogueira et al. (1994) proposed a westward prograding sedimentary succession of pelites, quartzites and conglomerates, corresponding to either an

epicontinental shelf or a deltaic fluvial domain. Deformation and metamorphism are faint or absent. Age constraints for the Aguas Claras Formation are somewhat controversial. A DOCEGEO (Rio Doce Geologia e Mineração S.A.) report (1988) suggested that the Aguas Claras Formation was much younger than the Grão Pará Group. Moreover, the Aguas Claras Formation contains giant manganese deposits (e.g. Azul mine, Fig. 1b), regarded worldwide as typical Palaeoproterozoic ores. Mougeot et al. (1996) performed Pb-Pb dating on disseminated sulphides from Aguas Claras sandstones, yielding an age of 2.06 Ga. Later, Trendall et al. (1998) acquired SHRIMP U/Pb dates for detrital zircons from these rocks. A zircon age of 2681 ± 5 Ma was assumed to represent syndepositional volcanism, because of the nearly unweathered zircon appearance. Consequently, the retained age for the Aguas Claras formation is supposed to be Archaean in the recent review of Grainger et al. (2008). Nevertheless, we prefer the 2.1 Ga age of Mougeot et al. (1996), as it was obtained from syndiagenetic minerals and because we interpret the lack of weathering in detrital zircons as the results of the short time lag between protolith exhumation due to the Transamazonian orogeny (2.2-2.0 Ga) and sediment deposition.

The Itacaiunas belt experienced oblique compressive deformation due to roughly E-W sinistral strike-slip shear zones at the end of Palaeoproterozoic times (Araujo et al., 1988; Araujo and Maia, 1991; Araujo et al., 1992). Araujo and Maia (1991) recognized two symmetric structural systems (Fig. 1): the Cinzento (northward) system and the Carajás (southward) system. A-type granites dated at 1.88 Ga sealed this deformation and are responsible for the development of some hydrothermal Au-Cu mineralization (Grainger et al., 2002).

3. Material and methods

3.1 Sampling and mineral identification

The BIF samples were collected in the N4 iron mine (Fig. 1) at three heights: 610, 625 and 640 m. The pyrite-bearing sandstones of the Aguas Claras Formation are pieces from drill cores that were drilled at the floor of the Azul manganese mine. Samples correspond to the followings depths: -90.6, -92.2 and -92.25 m with respect to the floor of the mine.

Petrographic observations and mineral identification were performed using thin and polished sections examined under the optical microscope and SEM (including EDS spectra). In addition, the ratio of silica vs iron bands for the BIFs was determined by image analysis (Table 1).

Table VII- 1: Percentage of silica- and hematite-rich mesobands in the studied BIF samples.

Samples	Silica rich band (%)	Hematite rich band (%)
EN 610	52.5	47.5
EN 625	71.4	28.6
EN 640	31.8	68.2

Some fragments of the whole rocks were digested by a mixture of HF-HNO₃ on a hot plate and in addition milligram-size samples of the BIFs were taken using a tungsten–carbide bit (1 mm diameter) from fresh rock surface in the (≈ cm thick) mesoband formerly cleaned with distilled water. Powdered BIF samples were subjected to X-ray diffraction analyses and mineral quantification was achieved by using the *PowderCell* software (Table 2).

Table VII- 2 : Mineral abundances (in %) in BIF samples (SM refers to silica mesoband; IM refers to iron mesoband).

Microsamples	Quartz	Hematite	Magnetite	Goethite	Total
610 SM		100			100
610 IM1		100			100
610 IM2		100			100
625 SM	73.7	23.4		2.9	100
625 IM1	69.5	15.3		15.2	100
625 IM2	39.0	56.3		4.7	100
640 SM	98.6	1.41			100
640 IM1	76.3	23.7			100
640 IM2	55.4	40.7	3.8		99.9

3.2 Major and trace element geochemistry

Whole rock compositions (BIFs) were first analyzed by Antellis society (Toulouse) after digestion in HF-HNO₃. This procedure does not yield the silica content, which was therefore calculated by difference (Table 3). In addition, composition of the microsamples from different microbands of the three samples (610, 625 and 640) are also provided. Silica and total iron concentrations in the BIFs were measured via ICP-OES (at ENSAT, Toulouse) after alkaline fusion of the powdered samples with lithium tetraborate. The analytical precision (<5%) was monitored with the geostandard IF-G. Trace elements analyses were performed with ICP-MS in

the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), Toulouse. Again, analytical precision (also <5%) and accuracy of REE+Y abundances were monitored using the IF-G geostandard. Correlation between recommended and measured values provided an r^2 of 0.998, except for Lanthanum, that was corrected accordingly. Gd data are not reported due to the significant effect of polyatomic interferences on the measurements. Major and trace element contents are presented in Table 3.

Table VII- 3 : Major and trace elements contents of BIF whole rocks and microsamples; Isua BIFs (IF-G standard) for comparison. WR: whole rock, SM: silica mesoband, IM: iron mesoband.

	610				625				640				Isua BIFs (IF-G)
	WR	SM	IM1	IM2	WR	SM	IM1	IM2	WR	SM	IM1	IM2	WR
SiO ₂ (%)	30	0.6	0.47	0.41	70	52	71	33	81	60	46	33	41
TiO ₂	0.003	0.003	0.006	0.004	0.003	0.007	0.003	0.004	0.002	0.004	0.008	0.007	0.01
Al ₂ O ₃	0.09				0.05				0.09				0.15
Fe ₂ O ₃	69.9	94.7	89.6	94.2	30.1	47.2	19.0	62.6	19.1	16.2	50.6	64.9	53.98*
MnO	0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	0.08	0.03	0.07	0.003	0.08	0.06	0.03	0.04
MgO									0.006				2
CaO	<DL	1.5	2.5	1.8	<DL	0.7	1.1	1.8	0.07	1.4	1.5	1.4	2
Na ₂ O	<DL				<DL				0.02				0.03
K ₂ O	<DL				<DL				<DL				0.01
P ₂ O ₅	<DL				<DL				<DL				0.06
SUM	100	96.9	92.6	96.4	100	100	91.2	97.8	100	76.2	96.3	98.3	100
Ba (ppm)	12	25	0.10	10	5	10	30	10	3	10	6	11	2
Sr	1.6	6	0.06	2	1	2	2	2	2	2	3	2	3
Th	0.1	1	0.03	0	0.1	0.4	0.3	0.2	0.03	0.4	0.2	1	0.1
Zr	1.02	1	0.02	1	1	2	1	1	0.07	1	1	7	1
Ti	19.6	39	1	15	19	43	27	19	11	26	22	51	8
Y	2.7	7	0.02	3	2	2	3	2	0.7	2	2	2	9
Cu	6.6	24	0.2	13	75	80	12	58	16	101	40	74	10
V	37.6	75	2	41	1	30	42	9	0.4	24	70	35	2
Cr	7.4	160	0.4	109	5	4850	41	4	8	2395	10020	4455	4
Mn	232	294	0.1	168	364	594	209	221	20	571	629	480	3
Co	0.7	2	0.03	1	3	11	1	353	0.6	9	21	12	29
Ni	5.6	114	0.4	34	7	1967	44	10	4	2545	8565	3196	23
La (ppm)	1.9	3	6	3	0.7	2	0.5	3	0.9	4	3	3	2.8
Ce	4.2	5	11	5	1	1	2	2	1	2	3	2	4
Pr	0.5	0.5	1	0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3	0.4
Nd	1.8	2	6	2	0.5	0.5	1	0.6	0.6	0.9	1	1	1.8
Sm	0.4	0.6	1	0.5	0.1	0.08	0.1	0.1	0.06	0.1	0.3	0.3	0.4
Eu	0.2	0.2	0.5	0.2	0.07	0.07	0.09	0.1	0.05	0.1	0.2	0.1	0.4
Tb	0.08	0.1	0.3	0.1	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.1
Dy	0.5	0.6	1	0.6	0.2	0.2	0.1	0.1	<DL	0.1	0.2	0.2	0.8
Ho	0.06	0.1	0.2	0.1	<DL	0.02	0.04	0.05	0.01	0.04	0.05	0.03	0.2
Er	0.22	0.3	0.7	0.3	0.1	0.08	0.07	0.1	0.06	0.05	0.1	0.10	0.6
Tm	<DL	0.01	0.0	0.01	<DL	0.00	0.00	0.00	<DL	0.00	0.01	0.01	0.1
Yb	0.1	0.2	0.5	0.3	0.07	0.10	0.2	0.08	<DL	0.06	0.1	0.1	9
Lu	<DL	0.04	0.06	0.04	<DL	0.01	0.02	0.01	<DL	0.02	0.01	0.01	0.09
Sum (13 REE)	10	13	28	12	3	5	4	6	3	7	8	7	7
Y/Ho	45	29	33	30		77	49	45	61.7	82	51	56	45
La/La*	0.81	1.83	1.19	1.44	1.60	7.81	3.83	-1.1	1.97	1.56	1.65	3.66	2.32
Eu/Eu*	1.35	1.31	0.74	0.44	2.54	0.86	0.71	2.5	7.16	2.06	2.27	2.94	2.17
Ce/Ce*	0.90	1.27	1.01	1.09	1.35	1.47	1.52	6.72	1.07	0.68	0.92	0.96	1.24
Pr/Pr*	1.06	0.9	1	0.96	0.86	0.83	0.8	0.65	0.97	1.21	1.04	1.02	0.93
Er/Er*		1.13	1.09	1.13		1.17	1.7	0.89		1.13	1.12	0.67	1.06

* anomalies calculated following Bohlar et al. (2004, 2005)

The whole rocks analysis of the sandstones were performed by the Antellis society after alkaline fusion and ICP-MS analysis. Moreover, we used the Electron Probe Micro Analysis CAMECA

SX50 of the LMTG, Toulouse on polished sections of sandstones in order to analyse the individual diagenetic pyrites. Results are compiled in Table 4 and 5.

Table VII- 4: Major (and trace) element compositions of studied Aguas Claras sandstones.

	706P2-90,6	706P2-92,2	706P2-92,25
SiO ₂	63.7	65.0	59.9
TiO ₂	0.3	0.3	1.2
Al ₂ O ₃	4.6	4.8	8.0
FeO _t	5.0	3.8	5.1
MnO	5.7	6.3	5.5
MgO	6.5	6.1	7.7
CaO	8.9	8.2	5.5
Na ₂ O	0.0	0.0	0.4
K ₂ O	5.1	5.4	6.5
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.1
SUM	100	100	100

Table VII- 5 : Chemical composition of the Aguas Claras pyrites (in weight %)

Label	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
AZUL90-c1-2	66.7632	0.0626	33.0033	0.1179	0.0001	<DL	<DL	0.053
AZUL90-1	65.9691	<DL	33.8518	0.0457	0.0261	<DL	<DL	0.1072
AZUL90-c2-1	65.8892	0.0182	34.0021	0.0054	<DL	<DL	0.0133	0.0719
AZUL90-c2-2	66.1045	0.0042	33.7082	0.0243	0.0256	<DL	<DL	0.1331
AZUL90-c3-1	65.9048	<DL	33.8109	0.0731	0.0299	0.0123	0.0113	0.1577
AZUL90-c4-1	66.0807	0.0104	33.8137	0.0013	0.0059	<DL	<DL	0.088
AZUL90-c4-3	66.2411	0.0228	33.659	0.0027	<DL	<DL	<DL	0.0744
AZUL90-c5-2	66.3064	0.0287	33.5793	0.0029	0.0037	<DL	<DL	0.079
AZUL90-c5-3	66.2066	0.0643	33.5767	0.0253	0.0173	0.0163	<DL	0.0934
AZUL90-3	66.0699	0.0174	33.7183	0.0916	<DL	<DL	<DL	0.1028
AZUL90-4	66.0748	0.0002	33.8064	0.0122	0.0101	<DL	<DL	0.0964

3.3 Isotope geochemistry

3.3.1. Fe isotopes

Five mg aliquots of sample powders from the BIFs and the sandstone pyrites were first digested in a 1.75 mL mixture of ultrapure HCL-HF-HNO₃ on a hot plate for 12 hours, after which the solution was evaporated dry. The remaining precipitate was taken up in 2.0 mL of 6N HCl, and the sample was dried down. The remaining salt was redissolved in 0.5 mL of 6N HCl,

at which point it was ready for purification. All samples were purified via anion exchange chromatography in a HCl medium using 0.5 mL of Bio Rad AG1 X4, 200-400 mesh resin loaded in Teflon columns. Samples were loaded and the matrix eluted in 4 mL of 6N HCl. Fe was eluted in 3 mL of 0.05N HCl. Isotopic compositions of Fe were measured using a Thermo Electron Neptune MC-ICP-MS, which is able to resolve Fe isotopes from the main interferences, such that Fe peaks appear as flat shoulders on the left side of interference peaks (Weyer and Schwieters, 2003). A Ni spike of the same mass as Fe was added to each purified sample prior to analysis. Samples were introduced to the instrument in a 0.05 HCl solution using tandem quartz glass spray chamber arrangement (cyclone + standard Scott double pass) together with a PFA nebulizer and standard Ar gas. Typical signals for ^{56}Fe were ca 45V, and a mass resolution ($M/\Delta M$) of 10 000 and plateau width of 200 ppm were commonly achieved. Instrumentally-induced mass fractionation was corrected using the mass bias measured for Ni masses 60 and 61, combined with the standard-sample-standard bracketing technique. A detailed report of the analytical techniques may be found in Poitrasson and Freydier (2005). Iron and the internal standard, Ni, were both set to a concentration of 3 ppm.

The hematite standard was run every 5 samples, and IRMM-14, the European standard reference material for Fe isotopes, was analyzed between each sample under the same analytical conditions. Each sample was analyzed three times from which standard deviation was calculated.

Fe isotope results are reported using the common delta notation (in ‰) relative to the IRMM-14 iron isotope reference material:

$$\delta^{57}\text{Fe} = ((^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}} / (^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}} - 1) \times 1000.$$

Here, both $\delta^{56}\text{Fe}$ and $\delta^{57}\text{Fe}$ will be reported and are linked by the following relation $\delta^{56}\text{Fe} = 2/3 \times \delta^{57}\text{Fe}$. The IF-G value obtained here, $\delta^{57}\text{Fe} = 0.93 \pm 0.18$ (corresponding to $\delta^{56}\text{Fe} = 0.64 \pm 0.13$), is close to that reported by Dauphas et al. (2004), namely $\delta^{56}\text{Fe} = 0.576 \pm 0.037$.

For the WR (610, 625 and 640), the 2σ reported in table 6 is the calculated variability between the samples and not the analytical uncertainty. Uncertainties associated with measurements can be estimated on the basis of repeat analyses of hematite standard yielding respectively a 2σ error of 0.01 ‰ for $\delta^{57}\text{Fe}$ and 0.02 ‰ $\delta^{56}\text{Fe}$.

Table VII- 6: Fe isotopic compositions of Carajás BIFs. SM: Silica mesoband, IM: iron meso band.

Samples	Height (m)	Fe (mol.kg ⁻¹)	Fe/Si	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2 σ	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	2 σ
610 SM		0.011	228.3	1.13	0.17	1.67	0.23
610 IM1	610	0.011	284.7	1.07	0.04	1.61	0.06
610 IM2		0.012	346.3	1.19	0.12	1.74	0.12
<i>610 mean value</i>		<i>0.011</i>	<i>286.4</i>	<i>1.32</i>		<i>1.67</i>	
625 SM		0.012	0.4	1.46	0.04	2.18	0.08
625 IM1	625	0.006	1.4	1.41	0.08	2.07	0.01
625 IM2		0.002	2.8	1.50	0.06	2.26	0.02
<i>625 mean value</i>		<i>0.007</i>	<i>1.5</i>	<i>1.45</i>		<i>2.17</i>	
640 SM		0.008	0.4	1.75	0.04	2.58	0.21
640 IM1	640	0.002	1.7	1.41	0.11	2.09	0.12
640 IM2		0.006	3.3	1.56	0.09	2.30	0.14
<i>640 mean value</i>		<i>0.005</i>	<i>1.8</i>	<i>1.57</i>		<i>2.32</i>	
IF-G standard (Isua BIF)		0.008	2.06	0.64	0.13	0.93	0.18

3.3.2. S isotopes

Sedimentary sulphide sulphur was extracted using an acidic chromous chloride solution (Canfield et al., 1986). Liberated hydrogen sulphide was initially precipitated as zinc sulphide in a zinc acetate solution and subsequently converted to silver sulphide. Multiple sulfur isotope measurements (³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S) were performed at the Institut de Physique du Globe (IPGP) in Paris, France, using a ThermoFinnigan MAT 253 mass spectrometer. Silver sulphides samples were converted to sulfur-hexafluoride (SF₆) via fluorination in nickel tubes (Taylor, 2004). Purified SF₆ was introduced into the mass spectrometer via a dual inlet system and masses 127, 128, 129, and 131 (representing ³²S, ³³S, ³⁴S, and ³⁶S, respectively) were recorded simultaneously (see Handbook of stable isotope analytical techniques, chapter 20, for a description of the analytical system). On the V-CDT scale, the standard materials IAEA-S1 and IAEA-S2 show $\delta^{34}\text{S}$ values of -0.3‰ and 22.4‰, respectively. All replicate analyses of

standards were accurate and reproducible within $\pm 0.3\%$. Subsequently, $\Delta^{33}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ values were calculated from $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{36}\text{S}$ values (e.g., Hulston and Thode, 1965; Farquhar et al., 2000) as:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 \times ((1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515} - 1)$$

and

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 \times ((1 + \delta^{36}\text{S}/1000)^{1.90} - 1) .$$

The data are reported relative to V-CDT. Uncertainties associated with the measurements are estimated on the basis of repeat analyses of S1 standard yielding 2σ error of ± 0.12 , ± 0.02 and $\pm 0.22\%$ for $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, and $\delta^{36}\text{S}$, respectively.

4. Petrography and mineralogy

4.1. BIFs

Macroscopically, all BIF samples (640, 625 and 610) display the meso- and microbanding usually described from these rocks (e.g. Pecoits et al., 2009). Sample 610 was collected in the most iron-rich level (so-called « jaspilite »), likely corresponding to an iron-rich macroband that is a few tens of metres thick and ca one kilometre in strike. Following the classification of Trendall and Morris (1983), mesobands are centimetre thick units, here either grey or reddish in colour, that respectively correspond either to an iron (hematite)-rich or a silica-rich composition (Fig. 2 a, b and c). The silica mesobands, when coloured by admixed iron oxide dust, are referred to as jasper. The jasper varies in colour from deep brownish red (sample 640) to purple (sample 610). The nature and intensity of the coloration seems to be controlled by the mineralogy of the disseminated iron oxide dust. The silica and iron bands are generally continuous showing little folding. The proportions of both types of mesobands (silica-rich or S-bands, and iron-rich or Fe-bands) were determined by image analysis (Table 1). In addition, each mesoband often displays further varve-like alternation of microbands, i.e. (sub) millimetre thick iron-rich and silica-rich laminae (Fig. 2). Sample 610 differs from the other samples, as it contains fewer or no silica mesobands. However, a microbanding with thicker Fe-microbands (2-3 mm thick) and thinner S-microbands (≤ 1 mm thick) is still recognizable in this sample.

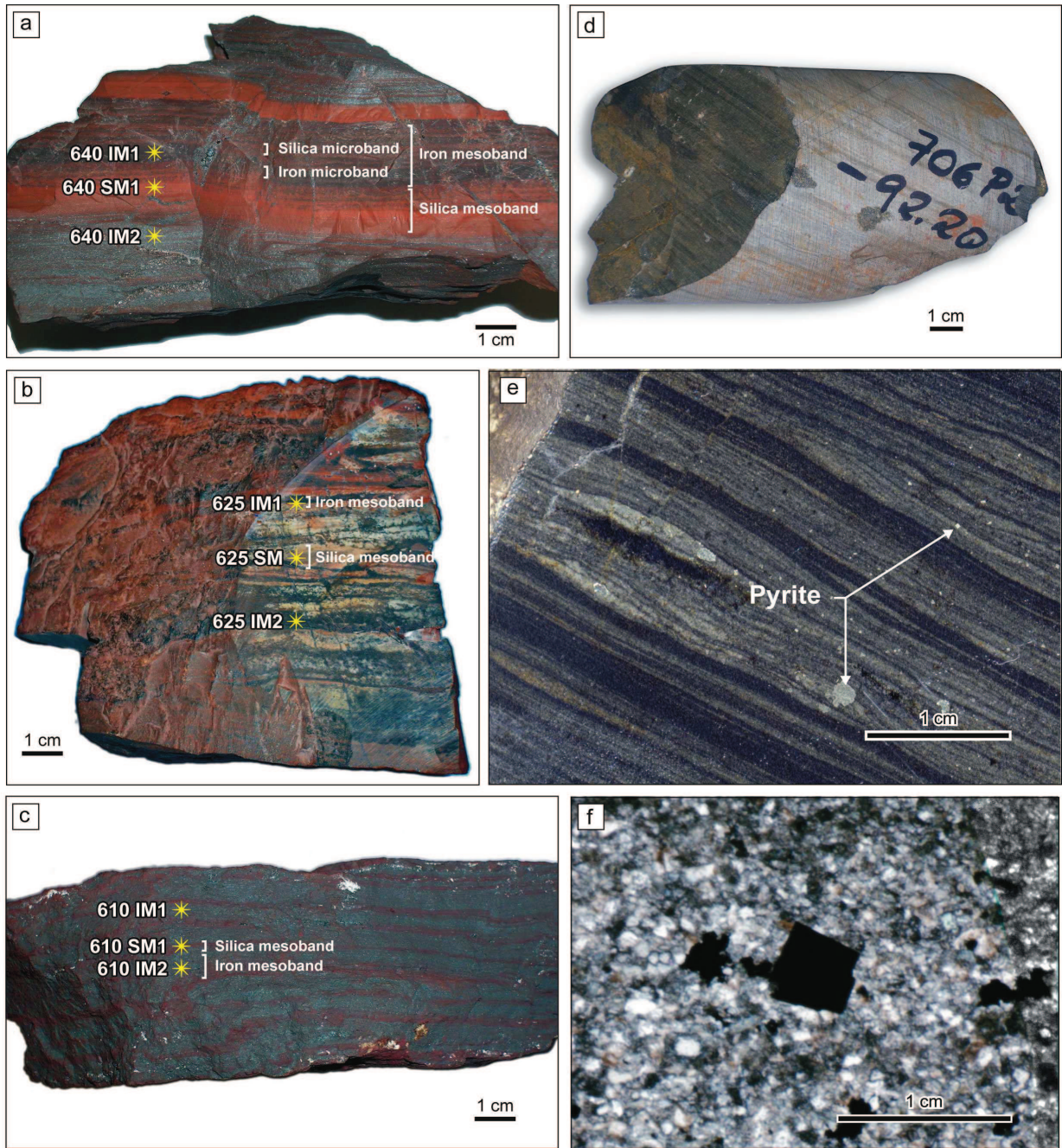


Figure VII- 2: BIF samples from N4 mine (sample numbers refer to present topographic height): (a) 640, (b) 625 and (c) 610 samples showing the microsampling points (SM for silica mesoband and IM for iron mesoband); (d) Core fragment (706 P2 from depth -92.2m) from the Aguas Claras Formation; (e) polished section of another Aguas Claras core sample (stratification planes perpendicular to the section); (f) photomicrograph of diagenetic pyrites (black) in their arenaceous-argillaceous matrix.

XRD analyses of BIF samples (Table 2) reveal that the major constituents are quartz and hematite with minor magnetite and goethite (probably secondary). No carbonate or argillaceous minerals have been detected. Quartz is below the X-ray detection limit (< 5 %) in sample 610,

that mainly contains cryptocrystalline silica. SEM observations show aggregates of euhedral platy hematite grains (Fig. 3a) of variable sizes (1-10 μm). Two oxide generations are sometimes recognized, platy hematite and secondary acicular magnetite grown on the hematite crystals (Fig. 3b).

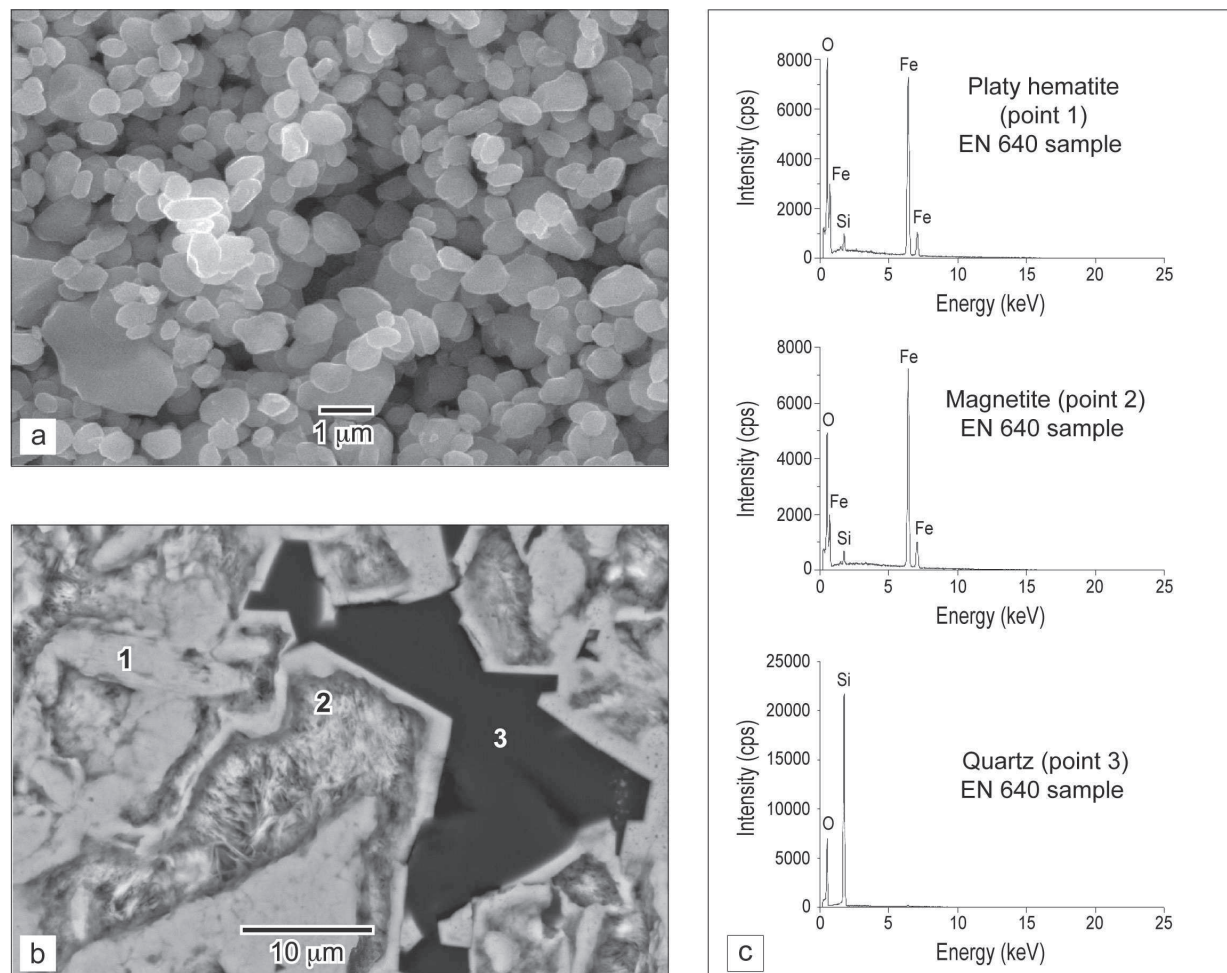


Figure VII- 3: (a) Euhedral platy hematite by direct observation on the 625 sample (magnification $\times 10000$; acc. V. 25 kV; Signal: SEI; WD: 11 mm. Spot size: 5); (b) Relationships between iron minerals and quartz in the EN 640 sample (magnification. $\times 2500$; Acc. V. 20 kV; Signal: BEC; WD: 11 mm. Spot size: 50 μm); (c) EDS spectra corresponding to the 3 points 1, 2, and 3 depicted on the microphotograph.

4.2. Pyrite-bearing sandstones

Argillaceous sandstones of the Aguas Claras Formation are medium grey to dark in colour and display a well-defined millimetre-thick stratification. The rocks were folded, but not metamorphosed. In thin section, the sandstone is composed of very fine-grained ($<1\text{mm}$) detrital quartz with subordinate sericite, biotite, chlorite, zircon and opaque minerals. Finely disseminated pyrite grains are ubiquitous; a few layers contain larger pyrite grains easily

identified with the naked eye (Fig. 3d and e). The pyrite-rich levels never crosscut the stratification planes, therefore pointing to an early diagenetic nature for the pyrite. Individual pyrite grains were selected, microdrilled and analyzed; these grains are mainly euhedral and up to 3 mm in diameter for the largest ones (Fig. 3f).

5. Major and trace element geochemistry

5.1. BIFs

Major and trace element contents of the analyzed BIF whole rocks and microsamples (Table 3) are given in Table 3. Fe is the only element enriched with respect to MORB (Fig. 4a, with normalization to MORB following Hoffman, 1988, and Hess and Poldervaart, 1968), whereas Ba, Th, Ce, Cu are close to the MORB values. The very low contents of all other elements, especially Ti, Sr, V and Zr, are consistent with the lack of a significant contribution from continental crust for these chemical sediments. As there is no other geochemical data available about Carajás BIF, we use the method of Pecoits (2009) to explore the source of the BIFs. In the Ni vs Cr diagram of Fig. 4 (b), correlation trends are established for ultramafic rocks, namely the Isua komatites, and overlying BIFs, and mafic rocks, such as the Fortescue basalts, and overlying Hamersley BIFs (see Pecoits et al., 2009). The Carajás samples plot on this latter mafic trend. At last, compared to present-day oceanic hydrothermal fluid composition (VonDamm, 1995, German and VonDamm., 2003), the trace metal contents of the Carajás BIFs, enriched relative to seawater, also seems to indicate a mafic-hosted hydrothermal sources.

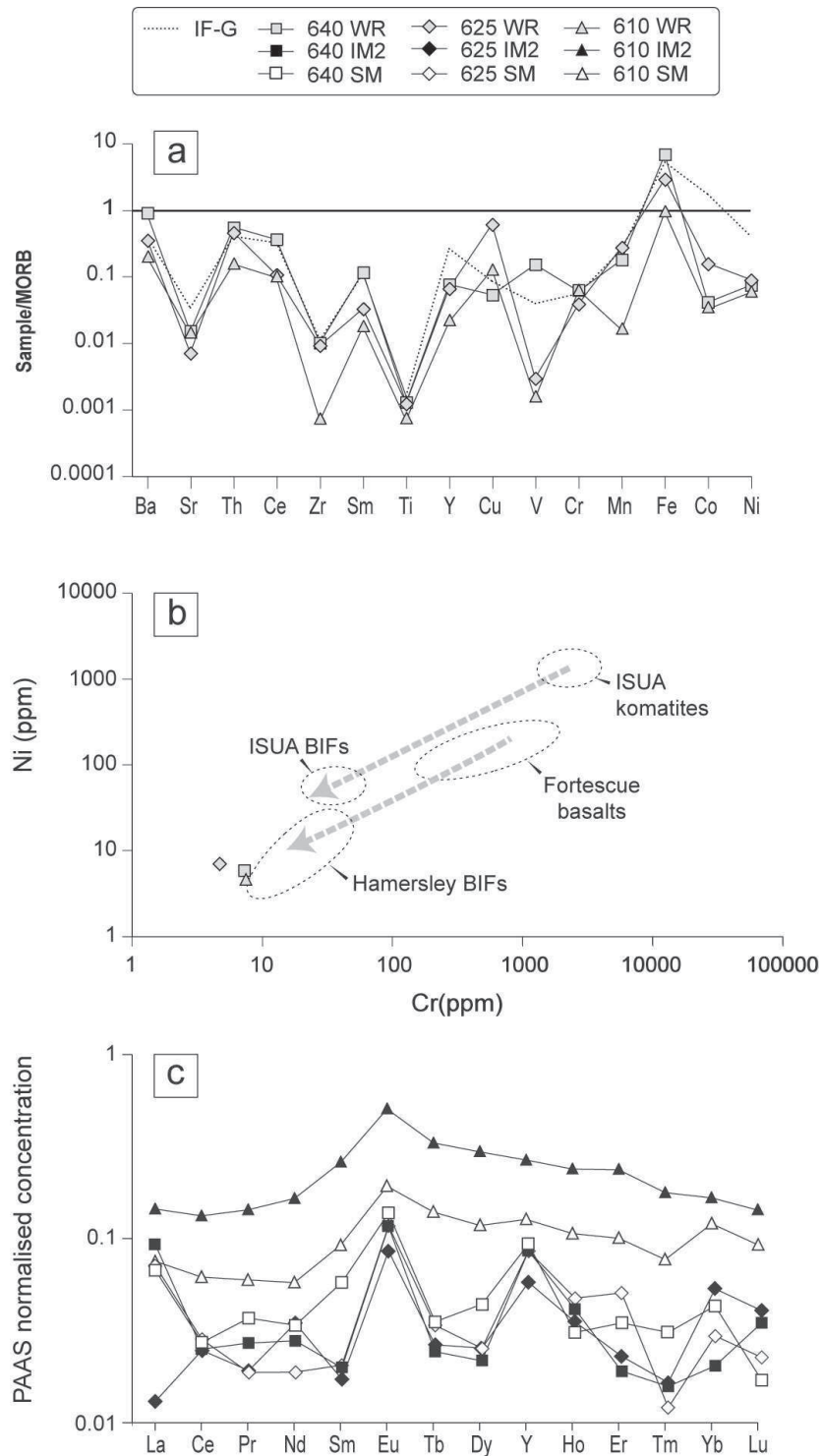


Figure VII- 4 : (a) Trace element concentrations of BIF whole rocks normalized to average MORB ; (b) Plot of Ni against Cr contents for Carajás BIF (data from Isua komatites and Isua BIF, and Fortescue basalts and Hamersley BIF and their respective correlation trends from Pecoits et al., 2009) values; (c) PAAS-normalised REE+Y distribution patterns from BIFs microsamples.

REE+Y distribution patterns normalized to Post-Archaean Australian Shales (PAAS) are presented in Fig. 4(c). They are consistent with the preliminary data of Klein and Ladeira (2002). Sample 610 is characterised by smoother REE+Y patterns and higher total REE concentrations ($\Sigma = 23\text{-}49$ ppm) when compared to the other samples ($\Sigma = 6\text{-}21$ ppm). Most samples display a strongly superchondritic Y/Ho (see Table 3 and Fig. 5), ranging from 30 to 82, with an average value of 50. This is considered typical for seawater precipitates (Kamber et al., 2004). The samples also display positive Eu anomalies, that are usually observed in Archaean BIFs and regarded as witnessing a hydrothermal influence (Bau and Dulski, 1996; Frei et al., 2008). Finally, a positive La anomaly is observed in most samples, whereas the large negative Ce anomaly, typical of modern oxidized seawater (Elderfield and Greaves, 1981; Alibo and Nozaki, 1998), is either smaller, or absent, or even replaced by a small positive anomaly, pointing to the much less oxidized state of their Archaean seawater source.

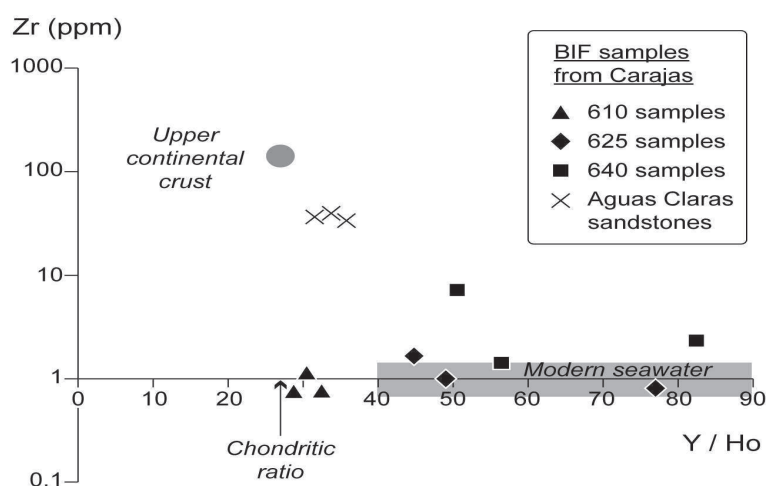


Fig. 5

Figure VII- 5: Zr vs Y/Ho diagram for Carajás BIF and Aguas Claras pyrite samples (respective data for modern seawater and continental crust are plotted for comparison).

5.2. Pyrite-bearing sandstones

Table 4 provides the major element contents of the pyrite-bearing sandstone samples from the Aguas Claras Formation. Actually, elementary abundances confirm the rather shaly nature of the so-called Aguas Claras “sandstones”. The rocks are quartz-arenites following the classification scheme of Herron (1988). Based on their Zr content and Y/Ho ratio, samples plot between the average continental crust and modern seawater (Fig. 5), which is consistent with both their terrigenous origin and their marine deposition.

Analyses of individual pyrite crystals (table 5) are characterized by rather high As contents (530-1577ppm) and variable Co contents (13-1179 ppm). Mn contents are lower than 643 ppm and Ni contents are lower than 299 ppm; Cu and Zn contents are even lower (< 163 ppm, <133ppm). Arsenic in pyrite from marine sediments is generally restricted to low contents (20-300 ppm), hence high As content in pyrites is sometimes regarded as indicative of a hydrothermal origin. However, arsenian authigenic pyrites (ca 3200 ppm as median value, with a range from 300 to 13000 ppm) have been described from pyrite- and organic matter-rich sediments (Lowers et al., 2007). Such high values are witness of a highly reducing and/or sulphidic sedimentary environment and do not challenge the syndiagenetic nature of the analyzed samples. This interpretation is supported by the preserved sedimentary features, that always point to the diagenetic nature of pyrites.

6. Isotope geochemistry

6.1. Fe isotopes

6.1.1. BIFs

Fe isotope results (Tab. 6) are remarkably constant, showing a mean value of $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} = 2.06 \pm 0.4 \text{ ‰}$. These are among the most positive values ever measured in BIFs (Rouxel et al., 2005; Johnson et al., 2003; Johnson et al., 2008a; Johnson et al., 2008b).

6.1.2. Pyrite-bearing sandstones

The Fe isotope values determined for the pyrite samples (Table 7) are also relatively high and positive. The mean $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM}}$ value is $1.03 \pm 0.4 \text{ ‰}$ (n=3; minimum : 0.88; maximum = 1.25).

Figure VII- 6 : Fe and S isotopic composition of the Aguas Claras pyrites

Samples (sandstones bearing pyrites)	$\delta^{56}\text{Fe}$	2 σ	$\delta^{57}\text{Fe}$	2 σ	$\Delta^{36}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	2 σ
92.2	0.64	0.21	1.26	0.08	0.02	0.01	12.03	0.12
92.2					-0.01	0.01	12.05	0.12
92.2					-0.08	0.01	11.99	0.12
92.3	0.66	0.08	0.94	0.08	-0.04	0.02	11.75	0.12
90.6	0.58	0.05	0.89	0.05	0.22	0.01	12.05	0.12
Mean values	0.63		1.03		0.021	0.013	11.973	

6.2 S isotopes

$\delta^{34}\text{S}$ values for sedimentary pyrite are positive and cluster in a tight range from 11.75 to 12.05‰ (Table 7), with an average value of $11.97 \pm 0.12\text{‰}$. $\Delta^{33}\text{S}$ values vary between 0.008 and 0.017 ‰, with $\Delta^{36}\text{S}$ values ranging from -0.079 to 0.220 ‰.

7. Discussion

7.1 Origin and preservation of BIF samples

The lack of detrital minerals (such as clay) as well as the trace element contents and distribution pattern argue for a marine precipitation of the BIFs, specifically in a distal position. The positive Eu anomaly can be interpreted as the fingerprint of an oceanic hydrothermal origin for the fluid that provided both the REEs and Fe (Bolhar et al., 2004; 2005). Finally, the lack of a large negative Ce anomaly points to the anoxic nature of the deep oceanic waters as the source of the precipitated iron (Kamber and Webb, 2001). Indeed, anoxic waters are required to keep any iron that was leached from the oceanic crust in solution.

A point to address is whether the elemental abundances determined here reflect near-primary signatures or whether post-depositional alteration has resulted in elemental depletion or enrichment. Two arguments should be considered in that respect. First, Bau and Dulski (1996) pointed out that the impact of the post-depositional processes (diagenesis, metamorphism and surface weathering) is negligible on the primary composition of BIFs. Following Bolhar et al. (2004), diagenetic reduction of Eu(III) to Eu(II) would have been accompanied by the mobility of Fe(II) which would have destroyed the well-defined alternation of Fe-rich and Si-rich microbands. Eu is consistently enriched relative to its neighbours in all samples, regardless of absolute concentration so that either Eu or Fe mobilisation can be ruled out. In addition, important diagenetic modifications and continental contamination would have also lowered the Y/Ho ratios, a modification that is not observed, as the ratios are still noticeably superchondritic and seawater like. Second, Dauphas et al. (2007) and Frost et al. (2007) examined the effect of upper amphibolite/lower granulite facies metamorphism on the Fe isotopic composition of BIFs and demonstrated that the mobility of Fe is negligible even under higher grade metamorphic conditions. Nevertheless, Valaas-Hyslop et al. (2008) demonstrated that $\delta^{56}\text{Fe}$ values in high grade Biwabicks rocks were 0.3 ‰ lower than those in their protolith. They concluded that metamorphism decrease the $\delta^{56}\text{Fe}$ values in rocks that also contain Fe-silicates, thus positive $\delta^{56}\text{Fe}$ values cannot be explained by metamorphic reactions. Hence, as the Carajás BIFs have experienced only lower greenschist facies conditions, we can be reasonably confident that the Fe

isotopic compositions measured here are likely to be primary in nature, i.e. they have been acquired during the oxidation of dissolved Fe originating from the oceanic crust. Other recent works plea in favor of this scenario : for instance, Steinhofel et al. (2009) consider that the micrometer scale differences in the Fe and Si isotopes in BIF are largely of primary origin, so that post-depositional redistribution across layering and recycling to the ocean could be considered as a minor phenomena.

Trace elements compositions of the BIFs argue for their seawater origin. Following the traditional view, Fe originates from hydrothermal vents in the deep anoxic ocean and precipitates in the form of oxy-hydroxide (FeOOH) in the oxic upper layer of the ocean, likely as a consequence of seasonal upwelling. An alternative hypothesis proposed by Steinhofel et al. (2009) attributes the laminae to the upwelling dynamics of hydrothermal-rich water. According to these authors, periods of intensive hydrothermal activity leading to massive precipitation of ferric hydroxides are followed by periods of low hydrothermal activity. Whatsoever, while the Archaean ocean is considered to have been anoxic in its deeper part, oxygenic photosynthesis in the photic zone was the likely cause of local oxygenation of the surface waters (Braterman, 1987) (Fig. 6).

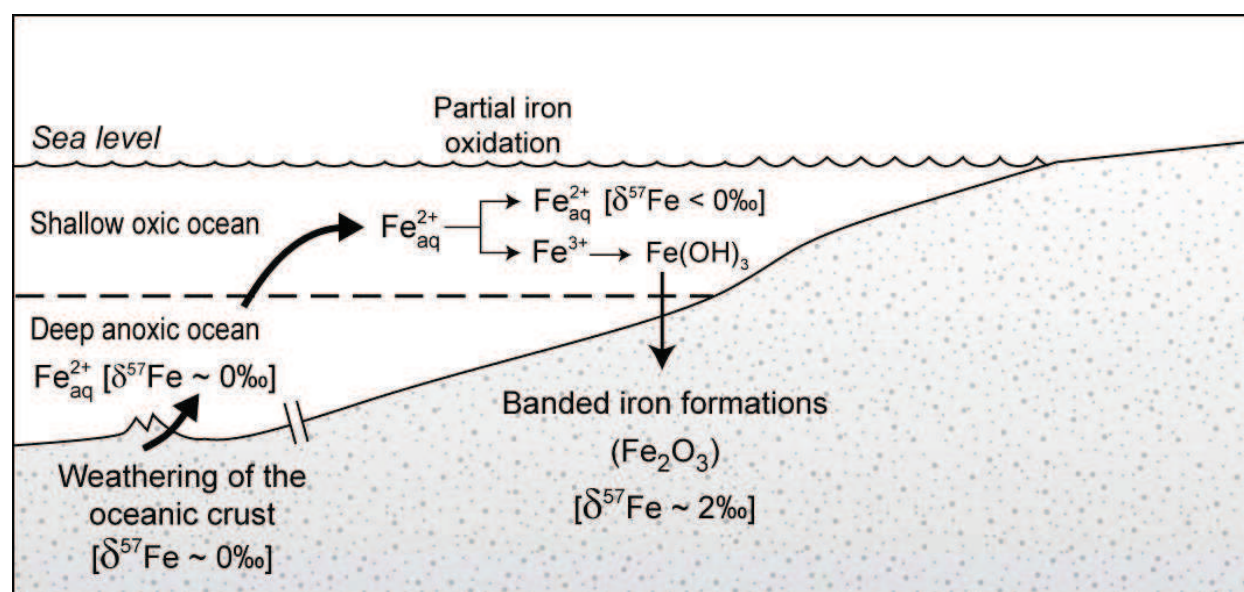


Figure VII- 7: Schematic view of Fe isotope exchange reactions between the different oceanic reservoirs and BIF deposits.

Here, REE+Y adsorbed onto the surface of the oxy-hydroxide particles (Bau, 1999) are responsible for a seawater-like distribution pattern of the REE+Y for these chemical sediments. Subsequently, the oxy-hydroxide precipitates transformed directly into hematite. The expected Fe isotope fractionation will yield positive values for the hematite (Johnson et al., 2005), as observed

in this study. After deposition, only a minor amount, if any, of the hematite has been reduced to magnetite, for instance by dissimilatory iron reduction (DIR), a process that would have lowered the Fe isotope values (Johnson et al., 2005 ; Severmann et al., 2006). However, it is likely that this mechanism will have a little impact on our bulk BIF $\delta^{57}\text{Fe}$ composition because their magnetite content is low (table 2).

7.2 Oxydation state of the atmosphere during Aguas Claras sandstone formation

The age of the Aguas Claras sandstones is a matter of debate (see section 2). The 2.06 Ga age proposed by Mougeot et al. (1996), that we retain in this study, sets an older limit for the depositional age of the giant Mn deposit found at the top of the Aguas Claras Formation. Consistently, this Mn deposit can be regarded as being late Paleoproterozoic in age, similar to the other giant Mn deposits in the world (Roy, 1997; Gauthier-Lafaye and Weber, 2003).

Indirect evidence with respect to the age of deposition is gained from multiple sulphur isotopes data in sedimentary sulphides (pyrite) (cf. Farquhar et al., 2000). It has been shown that sediments older than ca. 2.4 Ga display non-zero $\Delta^{33}\text{S}$ values in most cases (see Ohmoto et al. 2006 for controversial observations) and show $\Delta^{33}\text{S}/\Delta^{36}\text{S}$ arrays from ~ -0.9 to ~ -1.5 (Farquhar et al. 2007, Thomazo et al, 2009a, Ono et al, 2003). Sediments that were formed thereafter always lack this distinct isotopic signature (Farquhar et al., 2000; 2007; Guo et al., 2009) and show $\Delta^{33}\text{S}/\Delta^{36}\text{S}$ array of ~ -7 . Respective multiple sulphur isotope signatures are viewed to result from photochemical dissociation of volcanogenic SO_2 in an oxygen-poor atmosphere (Farquhar et al., 2000). Pavlov and Kasting (2002) calculated that this reaction can only occur if atmospheric oxygen levels were $< 10^{-5}$ the present atmospheric level (PAL). Based on early accounts by Farquhar et al. (2000) and the threshold value provided by Pavlov and Kasting (2002), it can be concluded that, at atmospheric oxygen abundance higher than 10^{-5} PAL, mass-independent sulphur isotope fractionation during atmospheric reactions involving SO_2 would have been inhibited. Moreover, any transfer to the surface environments would have inevitably resulted in a loss of these distinct signatures due to oxidation.

The low $\Delta^{33}\text{S}$ values obtained for sedimentary pyrite from the Aguas Claras sandstone and a $\Delta^{33}\text{S}/\Delta^{36}\text{S}$ array of ~ -1 collectively argue that Aguas Claras pyrites experienced solely mass-dependent sulphur isotope fractionation. The lack of distinctly mass-independent sulphur isotope fractionation is viewed as supporting a depositional age that is younger than 2.4 Ga (figure 7).

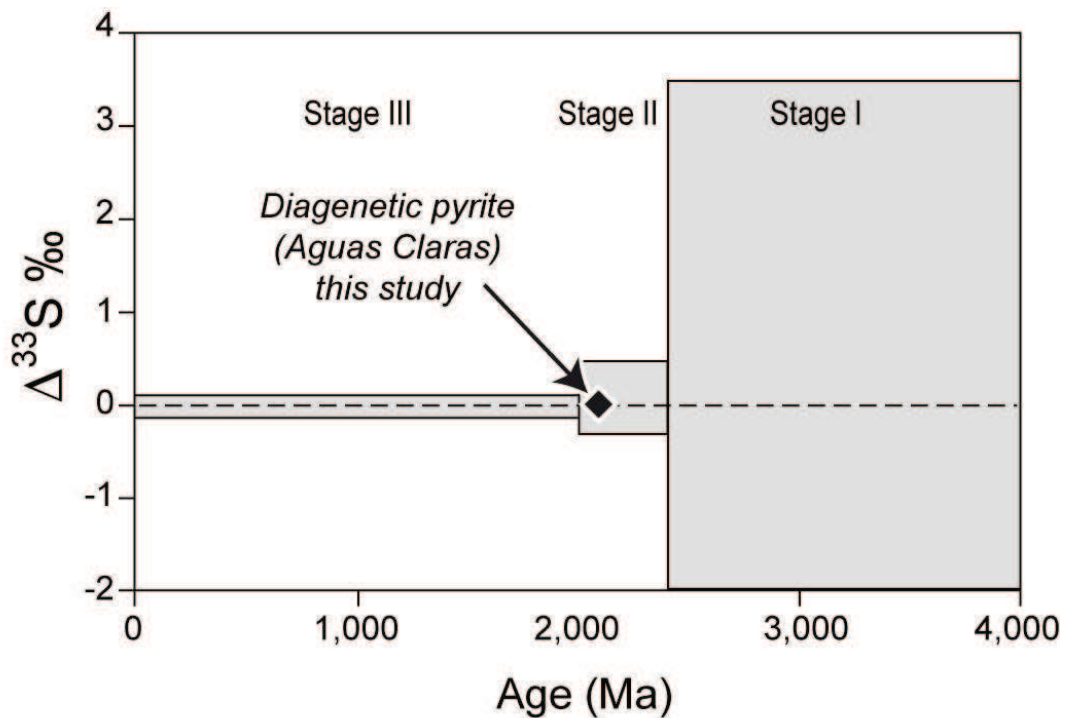


Figure VII- 8: Temporal evolution in $\Delta^{33}\text{S}$ for sulphide and sulphate minerals (after Farquhar and Wing, 2003); black diamond: Aguas Claras pyrite.

7.3. Iron cycling in the Archaean ocean

The modern ocean does not contain appreciable amounts of dissolved iron because of the globally oxidized state of the oceans. The dissolved riverine flux of Fe has a variable $\delta^{57}\text{Fe}$ values (positive and negative) as reported by Fantle and De Paolo (2004), Bergquist and Boyle (2006) and Escoubé et al. (2009). $\delta^{57}\text{Fe}$ values of particulate Fe are close to 0‰ (0‰ for bulk clastic sediments, -0,5‰ for hydrothermal vent fluids, and -1 to 0‰ for Fe-Mn crusts; Johnson et al., 2008b). In the present-day soils, that can be regarded as contributors to ocean iron budget, Poitrasson et al. (2008) shown that iron isotope signature is close to the mean crustal value with a maximum range of 0.2 ‰. However, this Fe isotope reference frame cannot uniformly be expanded into the Archaean ocean, because of the distinct changes in the redox state of the ocean-atmosphere system which have occurred since this period (Rye and Holland, 1998).

As previously explained, the redox variations are the most presumable phenomenon able to induce isotopic variations. In fact, the isotopic data highlight the existence of an oxidative process in the Archaean surface ocean, and the positive $\delta^{57}\text{Fe}$ values require that oxidation did not run to completion, implying that the oxidant supply was limited.

We explore this idea by using a two-stage model in an ideal Archaean ocean equilibrated with atmospheric gases. We suppose that (1) Fe(II) is oxidized in Fe(III) and then (2) Fe(III) precipitates as hematite. The first step is assumed to respond to a Rayleigh distillation model – because of the limiting presence of oxygen in the Archaean ocean- and the second step to a fractional equilibrium. There is no real consensus about iron fractional coefficient, so we use recent available values for aqueous iron complex (Schauble et al., 2001) and minerals (Blanchard et al., 2009) in order to calculate an iron fractional coefficient (α) between the different species or minerals (see table 8 for details). Thermal variation of α are very small for the tested temperature interval between 0 and 20°C (see table 8) and consequently, we consider only a mean α value .

The Archaean seawater composition is not known, so we use the classical composition of present seawater (Nordstrom 1979) modified with several assumptions: (1) pH is adjusted to a $p(\text{CO}_2) = 0.1$ bars (Kasting, 1993) and the ocean is equilibrated with calcite sediments which leads to a $\text{pH} = 6.35$, (2) the iron concentrations are comprised between 0.1 and 1 mmol/kgw as suggested by Walker and Brimblecombe (1985) and Bjerrum and Canfield (2002) for the oceans prior to 1.8 Ga, (3) and the redox potential (pe) depends only of the atmospheric $p(\text{O}_2)$. All the calculations are performed using PHREEQC (Appelo and Parkhurst, 1999) and the LLNL database included in the software.

In details, we write a kinetic oxidation of dissolved ferrous iron with oxygen. The rate of oxidation of Fe^{2+} by O_2 is given by Singer and Stumm (1970):

$$\frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = -(2.91e^{-9} + 1.33e^{12} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot p\text{O}_2) \cdot m_{\text{Fe}^{2+}} \quad (\text{Eq. 1})$$

where t is time in seconds, a_{OH^-} is the activity of the hydroxyl ion, $m_{\text{Fe}^{2+}}$ is the total molality of ferrous iron in solution and $p\text{O}_2$ is the oxygen partial pressure (atm). In the redox conditions defined above, the speciation calculation points that the major species are Fe(II)aq and Fe(III)aq compared to all the various complexes (FeCl₂...) by near one order of magnitude. So, the only iron species considered thereafter are the aqueous iron species Fe(II) and Fe(III). A Rayleigh distillation equation is used to calculate the $\delta^{57}\text{Fe}$ of the Fe(III) :

$$\delta^{57}\text{Fe(III)} = [\delta^{57}\text{Fe}_o + 1000] \cdot \alpha \cdot f^{(\alpha-1)} - 1000 \quad (\text{Eq. 2})$$

where $\delta^{57}\text{Fe}_o$ is the initial Fe isotope composition (hydrothermal seawater), f is the fraction of the Fe(II) oxidized and α the calculated Fe^{2+} - Fe^{3+} fractionation factor. Without any other indication, we take $\delta^{57}\text{Fe}_o = 0$, because in the Archaean deep anoxic ocean, no Fe isotopic fractionation is expected. We assume that all the Fe(III), that is produced in the superficial ocean, is converted to hematite as the very high calculated saturation indices ($\text{SI} \approx 16$) seems to indicate. The fractionation factor between hematite and Fe(III) is applied to the ferric fraction precipitated

in order to obtain the final $\delta^{57}\text{Fe}$ value. It appears that 44% of the initial dissolved iron in the superficial ocean must precipitate in order to generate the circa 2 ‰ $\delta^{57}\text{Fe}$ observed in the samples.

Pavlov and Kasting (2002) propose that $p\text{O}_2$ levels between 2.45 and 2.0 Ga were 10 000 times lower than present atmospheric level (10^{-4} PAL). On the opposite, other authors (Beukes et al., 2002 and Mojzsis et al. 2003), according to field evidences, show that $p\text{O}_2$ at the GOE should have been as high as 10^{-2} PAL. So we choose to consider both values for this parameter.

We test two limit cases: (1) various iron concentrations, respectively 5.58 ppm (0.1 mmol/kgw) and 55.8 ppm (1 mmol/kgw) –see above for references-, and (2) various $p(\text{O}_2)$, respectively 10^{-2} and 10^{-4} PAL. According to the chosen formalism, the observed isotopic values (≈ 2 ‰) are obtained for oxidation of nearly 40% of the initial mass of dissolved iron. The kinetic equation of Singer and Stumm (1970) used in the model permit to calculate the residence time of iron in the superficial ocean, in contact with the atmosphere. The calculated residence time in the superficial ocean is very short, i.e. in-between a few months and 10 years (depending of iron concentrations and $p\text{O}_2$), compared to the values proposed by Johnson et al. (2003) for the deep anoxic ocean (10^6 years). Therefore, it seems to indicate that the iron cycling was organised in two decoupled stages (1) a short superficial cycle and a (2) long deeper one, sometimes connected by seasonal upwellings. However, as the source of superficial iron is likely always the deep ocean, no important variations can be expected upsection in the Carajás BIFs for this reason. Upwellings, although seasonal (i.e. repeated) phenomena, are probably unable to generate distinct isotopic signatures with time, because the advected dissolved iron always originates from the same nearly constant reservoir. The highly positive Fe isotopic signatures recorded for the Carajás BIF requires the existence of a complementary isotopically light Fe isotope reservoir, such as the surface seawater that contains the dissolved Fe(II). Negative $\delta^{56}\text{Fe}$ values (in the range -2.1 to -0.5 ‰) measured in Archaean stromatolites provides the requested evidence for the existence of such a reservoir (von Blanckenburg et al., 2008).

Previous studies (Johnson et al. 2003; Rouxel et al. 2005) showed that $\delta^{56}\text{Fe}$ for Fe-oxide minerals range from -1 to +1 ‰, but have an average value of +0.04 ‰ (n=73). In a $\delta^{56}\text{Fe}$ vs time diagram (Fig. 8a), the Fe isotope values measured for the Carajás BIFs plot among the most positive ones ever measured for that type of rocks (Whitehouse et al. 2007; Thomazo et al. 2009b; Dauphas et al. 2004).

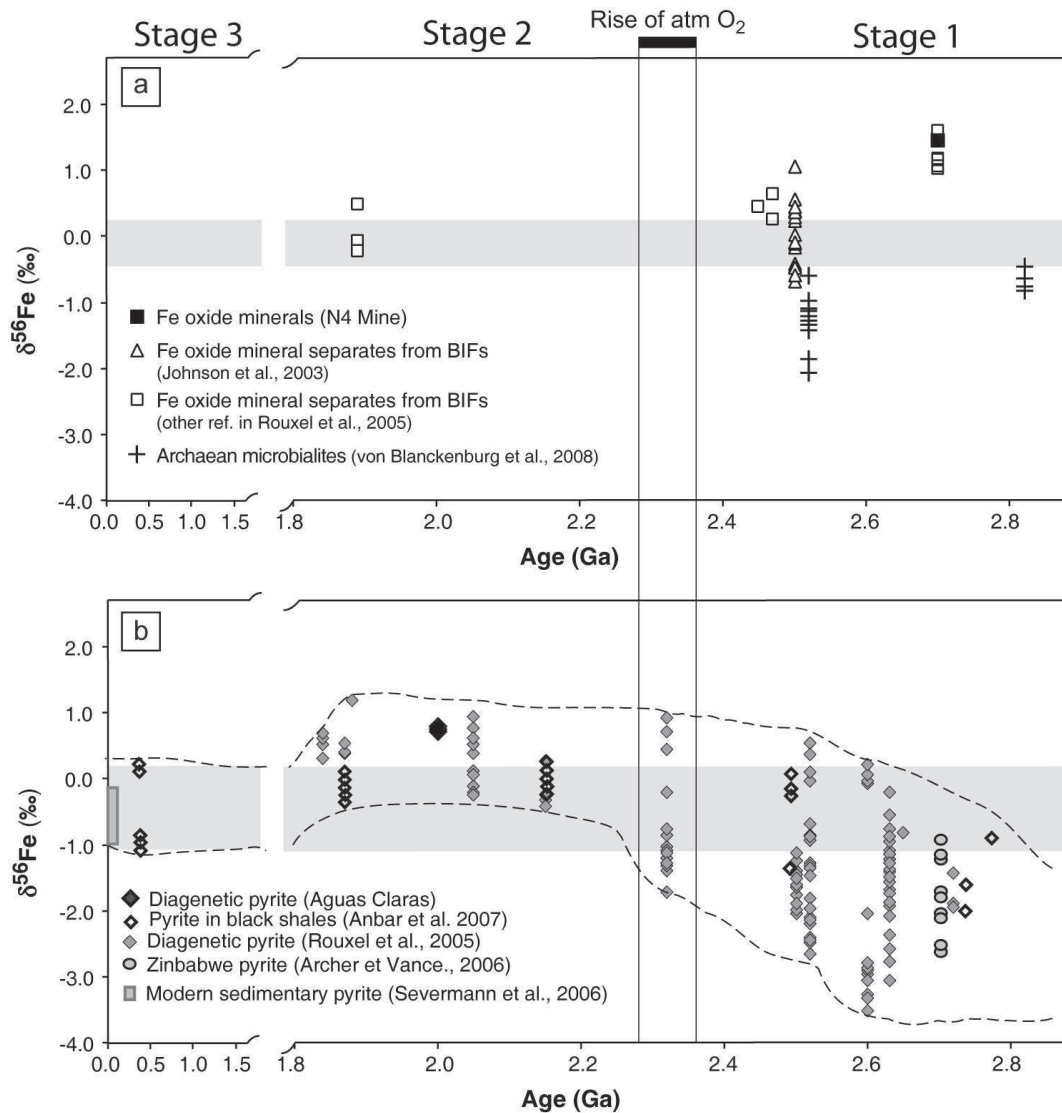


Figure VII- 9: Temporal evolution of $\delta^{56}\text{Fe}$ values (after Rouxel et al., 2005): (a) BIFs (oxides); black square: mean value for Carajás BIFs; (b) Sulphides; black diamond: mean value for Aguas Claras pyrite. The gray area corresponds to $\delta^{56}\text{Fe}$ values of Fe derived from igneous rocks (at 0.1 ‰) and modern marine sedimentary pyrite (down to -1.0 ‰). The mean mafic Earth is $\delta^{56}\text{Fe} = 0.068 \pm 0.021$ (Poitrasson et al. 2005).

7.4. Iron and Sulphur cycling in the Paleoproterozoic ocean

Diagenetic pyrite formation is the result of the following events: reactive Fe^{2+} combines with aqueous sulphides in the sediment pore water (Fig. 9) to form an aqueous FeS species, which subsequently turns to FeS (mackinawite), the precursor of pyrite (Rickard and Luther 1997; Benning et al. 2000). The positive Fe isotope ratios measured in the diagenetic pyrites of the Aguas Claras formation ($\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} = 1.03 \pm 0.40\text{‰}$; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}} = 0.63 \pm 0.08$) are puzzling when compared to modern values that are systematically lower. Severmann et al. (2006) and Butler et al. (2005) clearly showed that modern pyrite is far from isotopic equilibrium with Fe^{2+}aq

relative to the theoretically predicted fractionation factor. It displays a variety of Fe isotopic signatures, including negative ones. Besides, from a theoretical point of view, Polyakov et al. (2007) suggested that equilibrium precipitation of pyrite could fractionate the heavy Fe isotope compared to the light one.

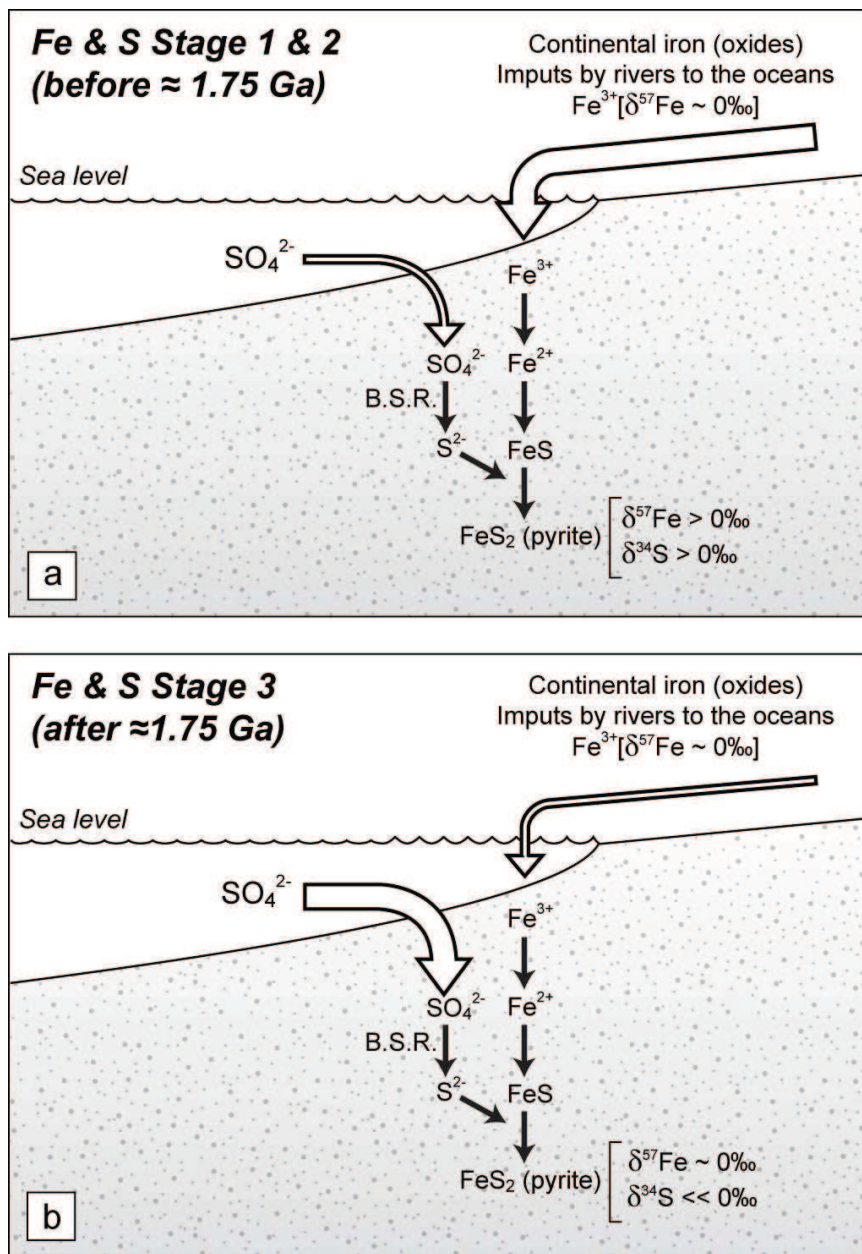


Figure VII- 10: Schematic model for iron and sulphur cycling in the ocean during late Archaean to Palaeoproterozoic times (a) compared to present day situation (b); arrow sizes are proportional to the fluxes.

The Aguas Claras pyrite Fe isotopic composition displays the expected positive values which appear to be characteristic for the time immediately after rise of atmospheric oxygen (see

Fig. 8b after Rouxel et al., 2005). In order to test this model, we use the values of Schauble et al. (2001) and Blanchard et al. (2009) to calculate the fractionation factor between Fe(II) and pyrite. Values are reported in table 8 for the T interval of 0°-20°C, and we note no major differences in the calculated fractionation factor in this interval. Considering a Rayleigh distillation model, only a very little fraction (10^{-4}) of the initial reactive iron mass must have been consumed to reach the $\delta^{57}\text{Fe}$ (ca 1 ‰) value observed in the natural samples of Aguas Claras. The modern pyrite formation frequently utilizes all the available reactive Fe in the sediment. Consequently, no isotope fractionation would be expressed and the pyrite isotopic signature would reflect the isotopic signature of dissolved Fe in the pore water.

In addition, modern day seawater contains appreciable amounts of dissolved sulphate (28mM) which is likely not exhausted in the sediment. Hence, strongly negative $\delta^{34}\text{S}$ values are frequently observed for biogenic pyrite resulting from the metabolism of sulphate reducing bacteria (SRB) in modern marine sediments (e.g., Strauss, 1997). During Paleoproterozoic times, an opposite situation is proposed (Fig. 9). Seawater sulphate is likely a limiting factor even after the initiation of oxidative continental weathering concomitant to the Great Oxidation Event at around 2.4 Gyr ago (see Guo et al., 2009 for respective multiple isotope evidence). Hence, near-complete reduction of sulphate can be expected in the sediment and would result in a $\delta^{34}\text{S}$ signature for the diagenetic pyrites that is nearly identical to the signature of seawater sulphate. Sulphur isotope values of ca. 12 ‰ have been measured here for sedimentary pyrites from the Aguas Claras Formation. This value is close to a range in $\delta^{34}\text{S}$ values of 12-14‰ (Schröder et al., 2008) or 12-17‰ (Guo et al., 2009) that was suggested as representative for Palaeoproterozoic seawater sulphate around 2.1 Ga ago, supporting the hypothesis of complete sulphate oxidation in the sediment.

Conclusions:

Iron and sulphur isotopes from BIFs and pyrite-bearing sandstones from the Carajás mineral province provide a valuable tool to explore the redox changes of Earth's ocean and atmosphere between 2.7 to 2.1 Ga ago. The 2.7 Ga old Carajás BIFs display a marine hydrothermal signature witnessing anoxic deep water fluxes to the locally oxic shallow photic zone. Partial (ca 40 %) oxidation of aqueous Fe(II) into Fe(III) and the following transformation of iron hydroxide into iron oxide (hematite) is responsible for the highly positive Fe isotope values measured in these rocks.

The terrigenous sandstones from the Aguas Claras Formation contain early diagenetic pyrite. The lack of a distinct MIF-S signature and a post-GOE $\Delta^{33}\text{S}/\Delta^{36}\text{S}$ array provide some independent support for a previously proposed depositional age of 2.1 Ga. This is also considered as indirect evidence for the Palaeoproterozoic age of the overlying giant Carajás Mn deposits

Aguas Claras pyrites are characterised by positive $\delta^{57}\text{Fe}_{\text{IRMM-14}}$ ($1.03 \pm 0.40 \text{ ‰}$) and positive $\delta^{34}\text{S}$ ($11.97 \pm 0.12 \text{ ‰}$). These sulphur isotope values differ from the strongly negative ones frequently observed for modern marine sediments, where pyrite is formed via bacterial sulphate reduction. We consider the positive $\delta^{34}\text{S}$ values of sedimentary pyrite in the Aguas Claras Formation as a consequence of BSR without any S isotope fractionation, because of the limited amount of sulphate in these marine sediment deposited in the immediate aftermath of the Great Oxidation Event. In contrast, only a small part of the reactive Fe reservoir was used, leading to the expected positive Fe isotope ratios that are distinctly different from the modern pyrites, where the size of the reactive Fe pool (and not the sulphate supply) is often the likely limiting factor for the growth of sedimentary pyrite. More isotope studies involving Fe and S from oxides and sulphides at the Archaean-Palaeoproterozoic transition would provide other evidences of the coupled modification of the ocean and atmosphere chemistry through time.

Acknowledgments

Field work and iron isotope analyses were supported by the french ECLIPSE-INSU-CNRS program (Proj. N° 43, P.I. : A. Nédélec) and the brazilian–french CAPES-COFECUB program (Proj. N° 442/04/06) of R. Trindade and A. Nédélec. The heads and staff of CVRD N4 and Azul mines are warmly thanked for having given access to the quarries and core samples. Fruitful discussions and technical assistance by T. Aigouy, C. Boucayrand, C. Cavaré-Hester, A. Fugmann, E. Henry, F. Hubert, J.F. Mena, J. M. Montel, F. and P. de Parseval is also acknowledged. A constructive review of a former version by O. Rouxel greatly improved the present manuscript.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

[1] L'étude des BIF archéens (2,7 Ga) de la région de Carajás, provenant de la plus grande province minière du monde confère aux résultats obtenus une valeur représentative pour ce qui est du cycle océanique du fer durant cette ère. Nos observations indiquent que les BIF sont des sédiments chimiques marins formés presque exclusivement de silice et d'oxydes de fer. Leurs spectres de Terres Rares étendus attestent d'une affinité hydrothermale et l'absence d'argiles détritiques continentales plaide pour un dépôt distal, ce qui nous conduit à privilégier une origine (presque) exclusivement marine du fer qu'ils renferment. Les valeurs élevées des rapports isotopiques du fer, à savoir $\delta^{57}\text{Fe} = 2,06 \pm 0,49 \text{ ‰}$ en moyenne, mesurées dans le seul minéral ferrifère de ces BIF: l'hématite, indiquent un fractionnement isotopique important. Ce dernier peut être expliqué par une oxydation incomplète du fer ferreux dissous remonté de l'océan profond par les courants d'*upwelling*. Des valeurs limites pour les concentrations en fer dissous (entre 0,1 et 1 mmol.kg⁻¹) et les pressions partielles en oxygène (10^{-4} et 10^{-2} PAL) tirées de la littérature, permettent de calculer selon une équation de Rayleigh que la précipitation de 44 % du fer dissous est suffisante pour rendre compte des rapports isotopiques mesurés. Notons, malgré tout, qu'il subsiste des incertitudes quant aux valeurs des coefficients de fractionnement isotopiques entre l'hématite et les espèces en solution. Le modèle chimique de précipitation du fer océanique inclut des lois cinétiques qui permettent de proposer un encadrement des temps de résidence très court (quelques années), comparé aux valeurs proposées par divers auteurs pour un océan profond complètement anoxique (1 Ma pour Johnson et Beard, 2006).

Les grès protérozoïques (2,06 Ga) de la formation d'Agua Claras sont des sédiments détritiques renfermant des pyrites diagénétiques dont les rapports isotopiques du fer sont élevés et positifs ($\delta^{57}\text{Fe} = 1,02 \pm 0,11 \text{ ‰}$). Ceux du soufre $\Delta^{33}\text{S}$, voisins de zéro (entre 0,008 et 0,017 ‰) et $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S} \approx -0,9$ à $-1,5$, attestent d'une absence de fractionnements indépendants de la masse (MIF) et donc d'un âge plus jeune que 2,4 Ga, c'est-à-dire d'une atmosphère déjà en partie oxydante. Ces valeurs trouvent une signification géologique si on les replace dans le cadre global d'évolution des cycles du fer et du soufre océaniques. En effet, à l'Archéen, de nombreux auteurs pensent que l'atmosphère était insuffisamment oxydante pour générer et convoyer jusqu'à la mer des sulfates issus de l'altération des minéraux continentaux. Or, la formation de la pyrite résulte de la réaction entre le fer « réactif » des minéraux détritiques et le sulfure d'hydrogène résultant de la sulfato-réduction bactérienne. Le fait que le sulfate soit en quantité limitée permet un

fractionnement isotopique du fer car tout le fer n'est pas utilisé. Notre modèle rend compte des valeurs mesurées dans les pyrites. Actuellement l'océan est, au contraire, très riche en sulfates et pauvre en fer du fait de son état d'oxydation général, à l'exception notable des zones à minimum d'oxygène. La sulfato-réduction bactérienne induit alors un fractionnement isotopique du soufre, mais pas du fer car c'est le fer réactif qui devient limitant pour la formation de la pyrite.

Ces travaux illustrent comment les cycles couplés du fer et du soufre peuvent être enregistrés dans les sédiments et décryptés à la lumière des variations de leur état redox.

Ces travaux appellent une poursuite de l'échantillonnage dans les BIF de la mine N4 de façon à rechercher les variations temporelles éventuelles sur toute l'épaisseur de la série, ce qui permettrait de bâtir un bilan isotopique du fer sur tout l'intervalle de dépôt des BIF.

[2] L'altération expérimentale de poudres de roches ayant des rapports eau-roches différents (respectivement 1, 5 et 70) sous une pression partielle de CO₂ élevée (0,1 bars) avait pour objet de reproduire les conditions d'altération régnant à la fin de l'Archéen ou au sortir des épisodes de Terre Boule de Neige néoprotérozoïques. L'analyse des lixiviats a montré que dans tous les cas, il n'existait pas de différence significative entre les altérations menées en présence d'oxygène ou en son absence. D'autre part, le processus de dissolution s'opère en deux étapes distinctes d'importance très inégale :

- L'échange initial cation-proton à la surface des minéraux fraîchement broyés est très important et s'opère en quelques jours. Il se traduit par un tampon de l'alcalinité et du pH (presque neutre).

- Il est suivi par une étape de dissolution plus modeste, qui ne contribue que très peu à l'augmentation de l'alcalinité des solutions.

Dès lors, il est clair que le rafraîchissement des surfaces par action mécanique des glaciers et formation de la « farine glaciaire » est à prendre en compte dans tous les modèles de consommation du CO₂ par altération des minéraux continentaux. Le modèle thermocinétique numérique bâti à l'aide du logiciel PHREEQC (Appelo et Parkhurst, 1999) et calibré sur les expérimentations, est construit dans le cadre d'une dissolution en système fermé, ce qui le rend a priori peu transposable au cadre naturel. Cependant, le fait que les solutions soient dans tous les cas loin de l'équilibre, permet malgré tout de considérer que l'on est relativement proche des conditions où l'hydrodynamisme est présent.

A l'échelle des temps géologiques, les calculs numériques permettent de tirer deux grandes conclusions. Primo, l'altération chimique des minéraux continentaux peut, à elle-seule, diminuer la pression partielle de CO₂ de 270 PAL à 1 PAL en 200 000 à 500 000 ans selon la

lithologie et le rapport eau-roche. Comme le confirment les données actuelles, le basalte est la roche la plus altérable et il existe une gradation dans l'altérabilité des granitoïdes, constituants de la croûte continentale, entre les termes riches en plagioclases (Tonalite) et plus pauvres (Granodiorite). Secundo, la comparaison des vitesses de consommation globale du dioxyde de carbone en supposant $T=40^{\circ}\text{C}$ et $p\text{CO}_2 = 0,1$ bars et une croissance de la surface continentale qui croît jusqu'aux valeurs actuelles n'atteint jamais les valeurs mesurées actuellement. Cela met clairement en évidence l'influence des végétaux terrestres dans la consommation du CO_2 par l'altération continentale.

A terme, un modèle global de consommation du CO_2 au cours des temps précambriens, intégrant l'augmentation de surface, les changements lithologiques (passage des TTG à la croûte actuelle) et un modèle climatique simple pourrait être proposé.

[3] Les expériences de modélisation, tant numérique qu'analogique, de la précipitation de carbonates à partir d'un océan placé à l'équilibre avec une $p\text{CO}_2$ de 0,1 bars à $T = 40^{\circ}\text{C}$, montrent que divers scénarios sont à même de rendre compte de l'existence des *cap carbonates* néoprotérozoïques post-glaciaires. Ainsi, la sursaturation océanique par rapport aux carbonates obtenue par dégazage et/ou par augmentation de température et évaporation, peut précipiter des carbonates calciques (calcite, aragonite) et, en plus faible quantité magnésiens (dolomite) en quelques jours au laboratoire. Il est possible de proposer un modèle de dépôt des Cap carbonates. Lors de la déglaciation, la fonte des calottes glaciaires induit une montée des eaux, en même temps que se constitue une couche océanique superficielle formée d'eau douce et froide. Ce réservoir superficiel se rééquilibre très vite avec l'atmosphère riche en CO_2 . Le réchauffement des eaux océaniques et localement l'évaporation dans des bassins topographiquement isolés qui suit, conduit, dans un premier temps, à une sursaturation par rapport à la dolomite. Ces conditions thermodynamiquement favorables peuvent nécessiter l'intervention d'une activité bactérienne qui, en consommant les ions SO_4^{2-} , induisent la formation de dolomite. En effet, dans les *Cap dolostones*, correspondant à la base des Cap carbonates, les traces d'activité biologiques (tubes, tapis microbiens...) sont nombreuses. Dans un deuxième temps, le dégazage de l'océan lié à la baisse de la $p\text{CO}_2$ sous l'effet de l'altération continentale peut conduire à la sursaturation pour les carbonates calciques et au dépôt de calcaires, dans ce cas non-bio-induits.

Notons que l'altération de sédiments carbonatés préglaciaires peut contribuer efficacement à la sursaturation initiale de l'eau de mer par rapport aux carbonates, et favoriser la précipitation des Cap dolomies.

Cette succession dans le temps de deux étapes, la première nécessitant l'action des êtres vivants, ce qui n'est pas le cas de la seconde, illustre la contribution de la biologie au cycle du C dès les temps précambriens.

ANNEXES

Annexe 1 (Chapitre III): Valeurs des paramètres expérimentaux choisis pour les simulations numériques.

Noter que les termes "sable" et "loess" se réfèrent à deux tailles de grains et pas à une composition minéralogique.

a. Conditions expérimentales.

	BASALTE		GRANODIORITE		TONALITE	
Diamètre des grains (mm)	80-125	125-500	80-125	125-500	80-125	125-500
Surface (m ² /g) (BET)	1.7	1.19	0.495	0.2	0.493	0.169
W/R: Masse d'eau/masse de roche	3.3	70	3.3	70	3.3	70

b. Simulations géologiques.

	BASALTE		GRANODIORITE		TONALITE	
<i>Pour 1 m²</i>	Loess	Sable	Loess	Sable	Loess	Sable
Densité du sol	3	3	2.7	2.7	2.7	2.7
Diamètre des grains (mm)	50	2000	50	2000	50	2000
Epaisseur du sol (m)	1	0.1	1	0.1	1	0.1
Surface spécifique (m ² .kg _{soil} ⁻¹)	0.04	0.001	0.04	0.001	0.04	0.001
Porosité (%)	20	20	20	20	20	20
S/V: Surface réactive/ Masse d'eau (m ² .kg ⁻¹)	600	15	540	13.5	540	13.5
Jours pluvieux par semaine	3	1	3	1	3	1

c. Constantes de vitesse (Berger et al. 2002) utilisées dans les différentes simulations pour chaque type de roche.

	Conditions expérimentales	Simulations	
		Loess	Sable

	k_o (T= 40°C)			
	en mole	S/V en m ² .kg ⁻¹		
Basalte	Si.m ² .s ⁻¹			
Albite	3.3E-12	13	138	3
Anorthite	5.0E-12	12	132	3
Orthose	3.3E-12	4	42	1
Diopside	1.0E-11	11	114	3
Hédenbergite	1.0E-11	10	108	3
Ilménite	6.1E-10	3	36	1
Magnétite	1.7E-08	0.1	1	0.02

		Experimental	Simulations	
		conditions	Loess	Sable
k_o (T= 40°C)				
	in mole	S/V in m ² .kg ⁻¹		
Granodiorite	Si.m ² .s ⁻¹			
Quartz	1.0E-11	0.7	135	3
Albite	3.3E-12	0.7	135	3
Anorthite	5.0E-12	0.5	103	3
Orthose	3.3E-12	0.4	70	2
Phlogopite	3.3E-12	0.1	22	0.5
Annite	1.3E-12	0.2	43	1

		Experimental	Simulations	
		conditions	Loess	Sable
k_o (T= 40°C)				
	in mole	S/V in m ² .kg ⁻¹		
Tonalite	Si.m ² .s ⁻¹			
Quartz	1.0E-11	0.6	135	3
Albite	3.3E-12	0.7	150	4
Anorthite	5.0E-12	0.3	58	1
Orthose	3.3E-12	0.0	6	0.2
Phlogopite	3.3E-12	0.2	46	1
Annite	3.3E-12	0.2	35	0.9
Amphibole	1.3E-12	0.1	27	0.7
Diopside	1.0E-11	0.2	49	1
Hédenbergite	1.0E-11	0.1	32	0.8

Annexe 2 (Chapitre III): (a) Résultats expérimentaux relatifs au premier jeu d'expériences.

Toutes les concentrations sont exprimées en mmol/L; seules les espèces chimiques majeures sont reportées.

		Indices de saturation																	
Temps= 12 mois		Echantillon	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Si	Alk	Calcite	Dolomite-dés	Nalcite	Silicite	Rhodochroite	Mormonillo-ite-Ca	Mormonillo-ite-Mg	Kaolinite	Quartz	Calcédoine	Gibbsite
Atmosphère anoxique	Basalte de plateau	<i>fin</i>	4.8	61.1	6.8	11.3	1.0	32.8	0.6	1.3	-3.9	-3.6	NC	3.5	3.7	5	0.7	0.5	1.4
		<i>gnsier</i>	3.1	3.7	3.6	7.2	1.2	24.3	0.4	0.9	-4.2	-3.7	-2.7	5.8	6	5.3	0.8	0.6	1.4
	Granodiorite	<i>fin</i>	1.4	37.0	1.4	0.5	1.0	23.6	-0.5	-1.6	-4.6	-4.1	NC	4.5	4.6	5	0.8	0.5	1.4
		<i>gnsier</i>	0.4	19.0	0.5	0.1	1.1	18.2	-1.1	-2.8	-5.4	-3.8	NC	3.9	4	4.9	0.5	0.3	1.6
	Tonalite	<i>fin</i>	2.3	18.0	1.9	0.8	1.1	14.2	0.1	-0.5	-4.7	-3.7	-3.8	5	5.1	4.8	0.8	0.5	1.2
		<i>gnsier</i>	3.2	8.7	1.1	0.7	2.2	11.6	0.1	-0.6	-5.1	-3.7	-3.7	6.6	6.6	5.8	1.1	0.8	1.4
Atmosphère oxygène	Basalte de plateau	<i>fin</i>	4.0	12.0	11.1	10.2	1.0	42.3	1.2	2.6	-3.6	-2.4	-1.5	5.5	5.7	4.3	0.8	0.5	1
		<i>gnsier</i>	5.2	9.1	8.6	18.6	1.0	54.4	1.1	2.6	-3.6	-2.8	-1.8	5.5	5.7	4.5	0.8	0.5	1.1
	Granodiorite	<i>fin</i>	10.3	109.0	9.3	1.2	0.7	31.7	2.1	3.1	-2.9	-2.7	-1.5	4.2	4.2	3.7	0.6	0.4	0.8
		<i>gnsier</i>	2.9	8.0	3.1	1.2	1.1	14.4	0.8	1.1	-4.5	-2.5	-2.2	5.3	5.4	4.3	0.8	0.5	1
	Tonalite	<i>fin</i>	1.2	47.9	4.3	0.7	0.8	8.4	0.2	0	-4.6	-2.3	-1.7	4.6	4.7	3.8	0.7	0.4	0.8
		<i>gnsier</i>	1.1	4.1	1.0	0.5	1.0	4.2	-0.1	-0.8	-5.5	-2.7	-1.5	5	5	4.3	0.8	0.5	1
Temps= 6 mois		Echantillon	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Si	Alk	Calcite	Dolomite-dés	Nalcite	Silicite	Rhodochroite	Mormonillo-ite-Ca	Mormonillo-ite-Mg	Kaolinite	Quartz	Calcédoine	Gibbsite
Atmosphère anoxique	Basalte de plateau	<i>fin</i>	3.5	0.3	2.5	3.3	0.9	15.8	0.3	0.3	-4.6	-3.7	-2.9	5.2	5.3	5	0.7	0.5	1.4
		<i>gnsier</i>	3.0	0.3	1.8	3.0	0.7	12.6	-0.1	-0.4	-4.8	-2.9	-2.8	5	5.1	5.3	0.6	0.3	1.7
	Granodiorite	<i>fin</i>	3.4	1.4	1.9	0.5	0.8	10.7	-0.1	-1.2	-4.8	-3.1	-2.8	4.5	4.5	5	0.6	0.4	1.4
		<i>gnsier</i>	1.0	0.6	0.7	0.2	0.8	4.3	-0.9	-2.6	-5.6	-3.8	-3	4.3	4.4	4.9	0.6	0.4	1.4
	Tonalite	<i>fin</i>	3.4	1.6	1.8	0.8	0.7	10.0	-0.1	-1.1	-4.9	-3.7	-1.9	4.4	4.5	4.9	0.6	0.3	1.4
		<i>gnsier</i>	3.6	1.2	1.0	0.4	0.5	9.4	0.2	-0.7	-5.2	-3.7	-1.4	3.7	3.7	4.1	0.5	0.2	1.2
Atmosphère oxygène	Basalte de plateau	<i>fin</i>	2.7	0.5	1.1	6.7	0.7	19.0	0.2	0.6	-5.8	-2.7	-2.7	4.8	5	3.5	0.6	0.3	0.8
		<i>gnsier</i>	3.1	0.6	1.9	6.9	0.8	21.9	1.3	2.8	-4.6	-2.5	-1.5	4.7	4.9	3.2	0.7	0.4	0.5
	Granodiorite	<i>fin</i>	3.1	10.3	2.1	0.7	0.6	13.7	-0.1	-1	-4.7	-3.7	-2.9	4.3	4.3	4.8	0.6	0.3	1.5
		<i>gnsier</i>	2.7	6.9	1.2	0.5	0.6	10.9	0.9	1	-5	-2.7	-1.8	4.1	4.1	3.2	0.6	0.3	0.6
	Tonalite	<i>fin</i>	3.3	1.8	1.2	0.7	0.5	10.1	1.3	1.8	-5.1	-1.3	-1	3.9	3.9	2.9	0.5	0.2	0.6
		<i>gnsier</i>	1.2	0.6	0.3	0.2	0.5	3.4	0.2	-0.7	-5.2	-3.7	-1.4	3.7	3.7	4.1	0.5	0.2	1.2
Temps= 3 mois		Echantillon	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Si	Alk	Calcite	Dolomite-dés	Nalcite	Silicite	Rhodochroite	Mormonillo-ite-Ca	Mormonillo-ite-Mg	Kaolinite	Quartz	Calcédoine	Gibbsite
Atmosphère anoxique	Basalte de plateau	<i>fin</i>	0.8	0.3	1.2	0.6	0.6	1.8	-1.5	-3.4	-5.8	-4.4	NC	1	1.1	1.2	0.5	0.3	-0.3
		<i>gnsier</i>	0.7	0.2	0.9	0.6	0.7	3.4	-1	-2.2	-5.6	-4	NC	4.4	4.5	4.8	0.6	0.3	1.4
	Granodiorite	<i>fin</i>	1.0	1.0	1.2	0.2	0.2	3.4	-1.6	-4.2	-5.5	-4.8	NC	-6.9	-6.9	-6.3	0.1	-0.1	-3.7
		<i>gnsier</i>	0.5	1.1	0.9	0.1	0.4	2.4	-1.4	-3.8	-5.7	-4.2	NC	-1.5	-1.5	-1	0.3	0.1	-1.2
	Tonalite	<i>fin</i>	0.7	0.7	1.8	0.1	0.2	2.6	-1.6	-4.2	-5.4	-4.4	NC	-6.4	-6.4	-5.7	0	-0.2	-3.3
		<i>gnsier</i>	0.8	0.7	0.5	0.1	0.3	1.9	-1.4	-3.8	-6	-4.2	NC	-3.2	-3.2	-2.6	0.2	-0.1	-1.9
Atmosphère oxygène	Basalte de plateau	<i>fin</i>	2.4	0.4	1.5	2.3	0.7	10.9	-0.6	-1.5	-4.9	-4.3	-3.2	2.5	2.6	3	0.6	0.3	0.5
		<i>gnsier</i>	2.7	0.3	1.6	2.7	0.7	12.4	0.5	0.9	-3.2	-4.2	-2	4.1	4.2	5	0.6	0.4	1.5
	Granodiorite	<i>fin</i>	1.1	1.0	0.7	0.3	0.5	4.3	-1	-2.7	-5.6	-3.3	-3.2	3.6	3.7	4.7	0.4	0.2	1.5
		<i>gnsier</i>	1.6	0.9	0.7	0.3	0.6	5.2	-1	-2.9	-5.5	-3.9	-3.4	3.4	3.4	4.5	0.5	0.3	1.3
	Tonalite	<i>fin</i>	0.8	0.4	0.6	0.3	0.4	2.9	-1.6	-3.9	-5.9	-3.7	-3.7	3.2	3.2	4.7	0.4	0.1	1.6
		<i>gnsier</i>	2.4	0.4	0.3	0.5	0.5	6.2	-0.8	-2.5	-5.8	-4.1	-2.4	3.5	3.5	4.7	0.5	0.2	1.5
Témoin Temps= 12 mois		Echantillon	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Si	Alk	Calcite	Dolomite-dés	Nalcite	Silicite	Rhodochroite	Mormonillo-ite-Ca	Mormonillo-ite-Mg	Kaolinite	Quartz	Calcédoine	Gibbsite
Atmosphère actuelle	Basalte de plateau	<i>fin</i>	0.7	0.3	1.5	0.7	0.4	1.9	-0.2	-0.6	-5.7	-3	NC	3.1	3.3	2.5	0.4	0.1	0.5
		<i>gnsier</i>	0.7	0.2	0.4	0.8	0.7	1.6	-0.7	-1.6	-6.3	-3.5	NC	4.2	4.4	3.9	0.6	0.3	1
	Granodiorite	<i>fin</i>	0.2	0.9	0.7	0.0	0.4	0.5	-1.2	-3.4	-6.9	-3.3	NC	2.5	2.5	2.1	0.3	0.1	0.3
		<i>gnsier</i>	0.2	0.8	0.7	0.0	0.4	1.4	-0.6	-2.2	-6.1	-3	NC	2.5	2.6	2.3	0.4	0.1	0.4
	Tonalite	<i>fin</i>	0.8	0.3	0.1	0.0	0.4	0.1	-1.1	-4.6	-7.9	-4.2	NC	2.2	2	2.1	0.3	0.1	0.3
		<i>gnsier</i>	0.9	0.4	0.6	0.0	0.4	1.9	0.1	-1.2	-6.1	-2.7	NC	3	2.9	2.6	0.4	0.1	0.5

(b) Résultats expérimentaux relatifs au second jeu d'expériences.

Toutes les concentrations sont exprimées en mmol/L; seules les espèces chimiques majeures sont reportées.

Indices de saturation

	Temps	Echantillon	Indices de saturation															
			Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Si	Alk	Calcite	Dolomite	Na2CO3	Silicite	Phosphore	Magnésite	Magnésite	Karinite	Quartz	Calcédoine
Atmosphère anoxique	15 days	Basalte de plateau	0.10	0.50	0.06	0.20	0.33	0.71	-2.7	-5.3	-7.6	-3.6	-3.8	2.9	3.1	4.8	0.3	0.0
		Granodiorite	0.02	0.10	0.01	0.01	0.05	0.12	-4.8	-10.2	-9.1	-4.7	-5.8	-2.0	-1.9	2.5	-0.6	-0.8
		Tonalite	0.06	0.13	0.01	0.02	0.02	0.17	-4.0	-8.8	-9.0	-4.9	-4.7	-2.9	-2.8	2.1	-0.9	-1.2
	30 days	Basalte de plateau	0.12	0.43	0.06	0.20	0.36	0.72	-3.0	-6.0	-7.6	-4.7	-4.3	2.9	3.1	4.7	0.3	0.0
		Granodiorite	0.02	0.12	0.01	0.01	0.07	0.12	-4.7	-10.0	-9.1	-4.9	-5.4	-2.7	-2.6	1.1	-0.4	-0.7
		Tonalite	0.07	0.13	0.01	0.02	0.03	0.26	-3.6	-8.0	-8.8	-5.0	-4.2	-1.6	-1.6	2.7	-0.7	-1.0
	45 days	Basalte de plateau	0.12	0.20	0.07	0.20	0.34	0.82	-2.7	-5.4	-7.3	-4.2	-3.9	3.0	3.2	4.7	0.3	0.0
		Granodiorite	0.02	0.13	0.01	0.01	0.08	0.13	-4.5	-9.6	-8.9	-5.1	-5.5	-0.7	-0.7	3.1	-0.4	-0.6
		Tonalite	0.07	0.15	0.01	0.02	0.04	0.25	-3.6	-8.0	-8.8	-5.0	-4.3	-1.2	-1.2	2.9	-0.6	-0.9
	60 days	Basalte de plateau	0.13	0.21	0.07	0.20	0.43	0.84	-2.6	-5.2	-7.2	-4.1	-3.9	3.3	3.5	4.8	0.3	0.0
		Granodiorite	0.02	0.13	0.01	0.01	0.08	0.13	-4.5	-9.5	-8.7	-4.8	-6.6	-0.3	-0.2	3.6	-0.3	-0.6
		Tonalite	0.08	0.17	0.01	0.02	0.05	0.31	-3.5	-7.8	-8.7	-4.6	-4.1	-0.9	-0.9	3.1	-0.5	-0.8
	90 days	Basalte de plateau	0.14	0.29	0.10	0.22	0.44	0.88	-2.4	-4.7	-7.1	-3.7	-3.5	3.6	3.8	4.9	0.3	0.0
		Granodiorite	0.02	0.13	0.02	0.01	0.09	0.13	-4.3	-9.2	-8.7	-4.7	-5.4	0.0	0.1	3.6	-0.3	-0.6
		Tonalite	0.08	0.17	0.01	0.02	0.08	0.26	-3.3	-7.3	-8.6	-4.4	-3.8	0.1	0.2	3.5	-0.4	-0.6
	150 days	Basalte de plateau	0.12	0.41	0.11	0.18	0.39	0.86	-2.3	-4.7	-7.1	-3.6	-3.5	3.4	3.5	4.7	0.3	0.0
		Granodiorite	0.03	0.20	0.02	0.01	0.12	0.13	-3.8	-8.1	-8.6	-4.4	-5.0	0.8	0.8	3.7	-0.2	-0.4
		Tonalite	0.13	0.20	0.02	0.03	0.10	0.35	-2.7	-6.3	-8.2	-4.0	-3.5	0.7	0.7	3.5	-0.3	-0.5
Atmosphère acide	150 days	Basalte de plateau	0.04	0.06	0.01	0.04	0.00	0.13	-2.8	-5.7	-8.8	-3.9	-5.9	-5.8	-1.0	-1.8	-2.1	
		Granodiorite	0.02	0.17	0.02	0.01	0.00	0.03	-3.7	-8.1	NC	-4.4	NC	-8.5	-8.5	-2.2	-2.4	-2.7
		Tonalite	0.05	0.18	0.02	0.01	0.00	0.04	-2.9	-6.7	-8.6	-4.2	-4.0	-9.0	-9.0	-2.3	-2.6	-2.8

Annexe 3 (Chapitre V) : résultats expérimentaux correspondant à des eaux de mer synthétiques équilibrées avec 0,1 bars de CO₂

Echantillon	pH	Alcalinité (mol/kg)	T°C	Ca (mol/kg)	Mg(mol/kg)	IS calcite	IS aragonite	IS dolomite- désordonnée	IS magnésite
H2O mer 1 pal avec sulfates	7.95	0.007463731	20	0.0087	0.0385	0.84	0.7	1.94	1.01
H2O mer 1 pal sans sulfates	7.9	0.006401692	20	0.0087	0.0385	0.73	0.59	1.75	0.9
H2O mer 270 pal avec sulfates	6.69	3.02E-03	20	0.0087	0.0385	-0.77	-0.91	-1.29	-0.6
H2O mer 270 pal sans sulfates	6.84	3.08E-03	20	0.0087	0.0385	-0.61	-0.75	-0.97	-0.44
Dégazage nucleus+ so4 1	7.04	0.003023042	40	0.0076	0.0336	-0.16	-0.31	-0.11	0.18
Dégazage nucleus+ so4 2	7.25		40	0.0068	0.0356				
Dégazage nucleus+ so4 3	7.68	0.002315231	40	0.0058	0.0336	0.22	0.08	1.01	0.68
Dégazage nucleus+ so4 4	7.87	0.001753887	40	0.0061	0.0375	0.29	0.15	1.19	0.79
Dégazage nucleus+ so4 5	7.87		40	0.0061	0.0387				
Dégazage nucleus+ so4 6	7.89	0.001494184	40	0.0054	0.0364	0.19	0.05	1.02	0.72
Dégazage nucleus+ so4 7	7.9	0.001539525	40	0.0057	0.0381	0.23	0.08	1.09	0.76
Dégazage nucleus+ so4 8	7.93		40	0.0060	0.0400				
Dégazage nucleus+ so4 9	7.96		40	0.0057	0.0381				
Dégazage nucleus+ SS so4 1	7.25	0.003076421	40	0.0081	0.0382	0.07	-0.07	0.62	0.44
Dégazage nucleus+ SS so4 2	7.6		40	0.0072	0.0380				
Dégazage nucleus+ SS so4 3	7.72	0.00257272	40	0.0065	0.0379	0.34	0.19	1.25	0.81
Dégazage nucleus+ SS so4 4	7.74	0.002381796	40	0.0058	0.0388	0.29	0.14	1.2	0.8
Dégazage nucleus+ SS so4 5	7.83		40	0.0058	0.0385				
Dégazage nucleus+ SS so4 6	7.93	0.00124885	40	0.0057	0.0382	0.25	0.11	1.13	0.11
Dégazage nucleus+ SS so4 7	7.98	0.001226356	40	0.0000					
Dégazage nucleus+ SS so4 8	8.02		40	0.0055	0.0402				
Dégazage nucleus+ SS so4 9	8.05		40	0.0056	0.0359				
Dégazage SS nucleus+ so4 1	7.25	0.003023042	40	0.0074	0.0329	0.023	-0.11	0.5	0.37
Dégazage SS nucleus+ so4 2	7.7		40	0.0065	0.0341				
Dégazage SS nucleus+ so4 3	7.59	0.002315231	40	0.0058	0.0333	0.13	-0.0066	0.83	0.59
Dégazage SS nucleus+ so4 4	7.81	0.0019451	40	0.0057	0.0355	0.25	0.1	1.1	0.74
Dégazage SS nucleus+ so4 5	7.81		40	0.0058	0.0368				
Dégazage SS nucleus+ so4 6	7.83	0.001539525	40	0.0058	0.0391	0.17	0.02	0.98	0.7
Dégazage SS nucleus+ so4 7	7.85	0.001494184	40	0.0054	0.0362	0.13	-0.01	0.9	0.66
Dégazage SS nucleus+ so4 8	7.85		40	0.0057	0.0387				
Dégazage SS nucleus+ so4 9	7.86		40	0.0055	0.0380				
Dégazage SS nucleus+ SS so4 1	7.23	0.003076421	40	0.0076	0.0370	0.015	-0.12	0.52	0.4
Dégazage SS nucleus+ SS so4 2	7.62		40	0.0070	0.0373				
Dégazage SS nucleus+ SS so4 3	7.54	0.00257272	40	0.0068	0.0358	0.19	0.04	0.9	0.61
Dégazage SS nucleus+ SS so4 4	7.84	0.002381796	40	0.0062	0.0378	0.39	0.25	1.38	0.88
Dégazage SS nucleus+ SS so4 5	7.75		40	0.0057	0.0375				
Dégazage SS nucleus+ SS so4 6	7.71	0.001337351	40	0.0058	0.0387	0.16	0.01	0.95	0.69
Dégazage SS nucleus+ SS so4 7	7.75	0.001291071	40	0.0056	0.0382	0.01	-0.12	0.67	0.55
Dégazage SS nucleus+ SS so4 8	7.8		40	0.0058	0.0378				
Dégazage SS nucleus+ SS so4 9	7.85		40	0.0058	0.0370				

Evaporation nucleus+ so4 1	8.12	0.002623042	40	0.0047	0.0393	0.58	0.43	1.89	1.2
Evaporation nucleus+ so4 2	8.04		40	0.0049	0.0402				
Evaporation nucleus+ so4 3	8.05	0.002315231	40	0.0050	0.0411	0.49	0.34	1.7	1.11
Evaporation nucleus+ so4 4	7.93	0.002153887	40	0.0052	0.0421	0.35	0.21	1.43	0.97
Evaporation nucleus+ so4 5	7.88		40	0.0052	0.0431				
Evaporation nucleus+ so4 6	7.79	0.001939525	40	0.0055	0.0454	0.2	0.06	1.14	0.83
Evaporation nucleus+ so4 7	7.86	0.001094184	40	0.0055	0.0442	0	-0.14	0.7	0.6
Evaporation nucleus+ so4 8	7.67		40	0.0057	0.0467				
Evaporation nucleus+ so4 9	7.65		40	0.0060	0.0480				
Evaporation nucleus+ SS so4 1	7.89	0.00270605	40	0.0049	0.0394	0.41	0.26	1.53	1.01
Evaporation nucleus+ SS so4 2	7.87		40	0.0051	0.0403				
Evaporation nucleus+ SS so4 3	7.82	0.002943091	40	0.0050	0.0410	0.38	0.24	1.5	1
Evaporation nucleus+ SS so4 4	7.79	0.002381796	40	0.0051	0.0422	0.27	0.13	1.28	0.9
Evaporation nucleus+ SS so4 5	7.74		40	0.0054	0.0432				
Evaporation nucleus+ SS so4 6	7.67	0.001596726	40	0.0054	0.0454	0.01	-0.13	0.75	0.64
Evaporation nucleus+ SS so4 7	7.71	0.00124885	40	0.0052	0.0441	-0.07	-0.21	0.59	0.56
Evaporation nucleus+ SS so4 8	7.65		40	0.0058	0.0468				
Evaporation nucleus+ SS so4 9	7.5		40	0.0061	0.0480				
Evaporation SS nucleus+ so4 1	7.89	0.002623042	40	0.0046	0.0395	0.36	0.22	1.47	1
Evaporation SS nucleus+ so4 2	7.81		40	0.0051	0.0403				
Evaporation SS nucleus+ so4 3	7.72	0.002315231	40	0.0051	0.0412	0.19	0.05	1.11	0.81
Evaporation SS nucleus+ so4 4	7.66	0.0019451	40	0.0052	0.0422	0.07	-0.069	0.86	0.69
Evaporation SS nucleus+ so4 5	7.67		40	0.0054	0.0431				
Evaporation SS nucleus+ so4 6	7.74	0.001939525	40	0.0058	0.0455	0.19	0.04	1.08	0.78
Evaporation SS nucleus+ so4 7	7.65	0.001094184	40	0.0056	0.0441	-0.17	-0.31	0.35	0.42
Evaporation SS nucleus+ so4 8	7.65		40	0.0057	0.0468				
Evaporation SS nucleus+ so4 9	7.63		40	0.0057	0.0481				
		0.006031321		0.0089	0.0000				
Evaporation SS nucleus+ SS so4 1	8	0.00270605	40	0.0045	0.0394	0.47	0.32	1.69	1.12
Evaporation SS nucleus+ SS so4 2	7.99		40	0.0051	0.0402				
Evaporation SS nucleus+ SS so4 3	7.85	0.002943091	40	0.0051	0.0408	0.42	0.28	1.56	1.03
Evaporation SS nucleus+ SS so4 4	7.81	0.002381796	40	0.0049	0.0418	0.27	0.13	1.29	0.91
Evaporation SS nucleus+ SS so4 5	7.82		40	0.0054	0.0432				
Evaporation SS nucleus+ SS so4 6	7.87	0.001661441	40	0.0053	0.0456	0.19	0.04	1.12	0.83
Evaporation SS nucleus+ SS so4 7	7.94	0.000966981	40	0.0055	0.0441	0.02	-0.02	0.75	0.63
Evaporation SS nucleus+ SS so4 8	7.86		40	0.0058	0.0466				
Evaporation SS nucleus+ SS so4 9	7.86		40	0.0057	0.0481				
Température nucleus+ so4 1	7.01	0.003023042	40	0.0062	0.0388	-0.28	-0.43	0.022	0.2
température nucleus+ so4 3	7.06	0.003023042	40	0.0060	0.0404	-0.25	-0.39	0.12	0.27
température nucleus+ so4 4	7.11	0.003023042	40	0.0058	0.0403	-1.21	-1.35	-0.78	0.33
température nucleus +so4 6	6.99	0.002923042	40	0.0057	0.0423	-0.36	-0.5	-0.04	0.21
température nucleus + so4 7	7.17	0.002823042	40	0.0056	0.0423	-0.2	-0.35	0.27	0.37
Température nucleus+ SS so4 1	7.02	0.003446791	40	0.0064	0.0396	-0.2	-0.35	0.18	0.28
température nucleus+ SS so4 3	7.01	0.003546791	40	0.0063	0.0411	-0.21	-0.35	0.19	0.3
température nucleus+ SS so4 4	7.05	0.003446791	40	0.0060	0.0405	-0.2	-0.35	0.22	0.32
temperature nucleus +SS so4 6	7.17	0.003446791	40	0.0058	0.0417	-0.1	-0.24	0.45	0.45
température nucleus + SS so4 7	7.16	0.003446791	40	0.0060	0.0427	-0.09	-0.24	0.46	0.45
Température SS nucleus+ so4 1	7.01	0.003023042	40	0.0066	0.0393	-0.25	-0.4	0.06	0.21
température SS nucleus+ so4 3	7.07	0.003123042	40	0.0065	0.0404	-0.19	-0.33	0.2	0.29
température SS nucleus+ so4 4	7.12	0.003023042	40	0.0063	0.0413	-0.17	-0.31	0.27	0.34
temperature SS nucleus +so4 6	7	0.002923042	40	0.0063	0.0425	-0.3	-0.45	0.01	0.22
température SS nucleus + so4 7	7.18	0.002923042	40	0.0061	0.0436	-0.14	-0.29	0.36	0.41
Température SS nucleus+ SS so4 1	7.01	0.002409754	40	0.0068	0.0391	-0.34	-0.49	-0.12	0.11
température SS nucleus+ SS so4 3	7.02	0.002309754	40	0.0066	0.0406	-0.35	-0.49	-0.14	0.1
température SS nucleus+ SS so4 4	7.15	0.002209754	40	0.0064	0.0411	-0.27	-0.41	0.07	0.24
temperature SS nucleus +SS so4 6	7.27	0.002209754	40	0.0066	0.0423	-0.14	-0.28	0.32	0.35
température SS nucleus + SS so4 7	7.26	0.002209754	40	0.0066	0.0427	-0.15	-0.29	0.31	0.36

Time	Sample	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$	$^{57}/^{54}\text{Ni}$	Recalculés en supposant fNi=fFe					
		ratio	ratio	ratio	ratio	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$				
		error	error	error	error	Ni corrigé	Ni corrigé				
g92.25											
12:06	92.25-1	0.392858	3.76E-03	16.5727	3.12E-03	0.0444949	2.23E-03	0.364044	6.12E-03	0.364044	15.745695
12:16	IRMM14-11	0.392414	3.89E-03	16.5595	6.61E-03	0.0444924	3.17E-03	0.363701	7.13E-03	0.363701	15.735151
12:27	92.25-2	0.392711	2.49E-03	16.5686	1.81E-03	0.0444897	1.77E-03	0.364055	5.34E-03	0.364048	15.745875
12:38	IRMM14-12	0.392311	2.78E-03	16.5569	4.57E-03	0.0444896	2.43E-03	0.363679	6.61E-03	0.363679	15.734774
12:49	92.25-3	0.392622	2.29E-03	16.5658	1.49E-03	0.0444856	1.79E-03	0.364060	5.45E-03	0.364074	15.746392
12:59	IRMM14-13	0.392214	1.88E-03	16.5542	2.73E-03	0.0444846	1.68E-03	0.363720	5.23E-03	0.363722	15.736069
		0.392395		16.559089		0.044491	av. IRMM	0.363712		0.363712	15.735576
g92.2											
01:10	92.2-1	0.392587	3.29E-03	16.5650	5.24E-03	0.0444860	3.02E-03	0.364046	8.19E-03	0.364032	15.745306
01:21	IRMM14-14	0.392213	4.59E-03	16.5537	6.56E-03	0.0444848	3.73E-03	0.363694	5.61E-03	0.363716	15.735518
01:32	92.2-2	0.392529	2.82E-03	16.5640	4.36E-03	0.0444844	2.66E-03	0.364026	6.08E-03	0.364020	15.745620
01:43	IRMM14-15	0.392215	4.01E-03	16.5542	6.08E-03	0.0444862	3.01E-03	0.363696	8.44E-03	0.363680	15.734810
01:53	92.2-3	0.392627	1.13E-03	16.5662	1.59E-03	0.0444877	1.78E-03	0.364015	4.82E-03	0.364023	15.745116
02:04	IRMM14-16	0.392254	1.85E-03	16.5559	1.74E-03	0.0444885	1.87E-03	0.363658	5.31E-03	0.363655	15.734686
		0.392224		16.554491		0.044486	av. IRMM	0.363692		0.363693	15.735271
b625fl											
02:15	b625fl-1	0.393045	3.91E-03	16.5782	5.97E-03	0.0444882	3.42E-03	0.364398	8.69E-03	0.364397	15.756200
02:26	IRMM14-17	0.392308	2.61E-03	16.5570	3.40E-03	0.0444898	2.18E-03	0.363675	5.15E-03	0.363670	15.734719
02:36	b625fl-2	0.393071	4.35E-03	16.5791	6.88E-03	0.0444883	3.18E-03	0.364419	7.03E-03	0.364418	15.756899
02:47	IRMM14-18	0.392265	2.55E-03	16.5560	3.72E-03	0.0444876	2.20E-03	0.363683	6.13E-03	0.363689	15.735487
02:58	b625fl-3	0.393108	3.88E-03	16.5808	5.75E-03	0.0444923	3.46E-03	0.364357	7.82E-03	0.364344	15.755349
03:09	IRMM14-19	0.392381	1.95E-03	16.5594	2.97E-03	0.0444924	1.72E-03	0.363665	5.06E-03	0.363669	15.734985
		0.392302		16.557070		0.044490	av. IRMM	0.363670		0.363671	15.734969

Time	Sample	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$		$^{57}/^{54}\text{Ni}$		Recalculés en supposant fNi=fFe	
		ratio	error	ratio	error	ratio	error	ratio	error	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé
	Hematite										
03:19	HEM-4	0.392706	1.75E-03	16.5687	2.30E-03	0.0444962	1.92E-03	0.363859	5.56E-03	0.363869	15.740861
03:30	IRMM14-20	0.392405	1.95E-03	16.5600	2.46E-03	0.0444912	1.96E-03	0.363728	5.52E-03	0.363723	15.736508
03:41	HEM-5	0.392739	1.42E-03	16.5699	1.65E-03	0.0444962	1.97E-03	0.363917	5.95E-03	0.363900	15.742077
03:52	IRMM14-21	0.392452	1.04E-03	16.5613	1.60E-03	0.0444950	1.40E-03	0.363665	4.41E-03	0.363665	15.734821
04:03	HEM-6	0.392788	2.03E-03	16.5704	1.94E-03	0.0444968	2.15E-03	0.363928	6.31E-03	0.363928	15.741975
04:13	IRMM14-22	0.392485	2.00E-03	16.5624	2.15E-03	0.0444940	1.48E-03	0.363717	4.26E-03	0.363722	15.736598
		0.392431		16.560787		0.044493	av. IRMM	0.363694		0.363695	15.735728
	ifgf2										
04:24	ifgf2-1	0.392425	2.26E-03	16.5608	2.89E-03	0.0444915	1.77E-03	0.363732	4.65E-03	0.363734	15.737037
04:35	IRMM14-23	0.392306	2.69E-03	16.5577	5.08E-03	0.0444888	2.36E-03	0.363702	6.16E-03	0.363695	15.736212
04:46	ifgf2-2	0.392324	2.19E-03	16.5578	3.69E-03	0.0444898	2.39E-03	0.363692	6.62E-03	0.363684	15.735466
04:57	IRMM14-24	0.392324	1.42E-03	16.5576	1.11E-03	0.0444900	1.32E-03	0.363676	4.11E-03	0.363679	15.735106
05:07	ifgf2-3	0.392280	2.51E-03	16.5564	3.14E-03	0.0444881	2.42E-03	0.363675	5.91E-03	0.363689	15.735498
05:18	IRMM14-25	0.392261	2.76E-03	16.5559	3.23E-03	0.0444876	2.74E-03	0.363708	7.52E-03	0.363686	15.735354
		0.392344		16.558391		0.044490	av. IRMM	0.363701		0.363696	15.735817
	g90.6										
05:29	g90.6-1	0.392605	2.15E-03	16.5654	2.96E-03	0.0444874	2.38E-03	0.364010	6.23E-03	0.364011	15.744667
05:40	IRMM14-26	0.392292	2.90E-03	16.5573	3.84E-03	0.0444884	2.66E-03	0.363687	7.23E-03	0.363693	15.736078
05:50	g90.6-2	0.392593	2.73E-03	16.5653	3.95E-03	0.0444863	1.97E-03	0.364014	4.70E-03	0.364014	15.745375
06:01	IRMM14-27	0.392240	1.60E-03	16.5556	1.95E-03	0.0444868	1.37E-03	0.363687	4.40E-03	0.363687	15.735708
06:12	g90.6-3	0.392639	2.08E-03	16.5666	3.25E-03	0.0444886	1.96E-03	0.364027	5.34E-03	0.364011	15.744845
06:23	IRMM14-28	0.392349	7.89E-03	16.5582	5.66E-03	0.0444897	3.06E-03	0.363712	6.49E-03	0.363712	15.735914
		0.392286		16.556727		0.044488	av. IRMM	0.363698		0.363694	15.735763

Time	Sample	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$		$^{57}/^{54}\text{Ni}$		Recalculés en supposant fNi=fFe	
		ratio	error	ratio	error	ratio	error	ratio	error	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé
	640r										
06:34	640r-1	0.394115	1.45E-03	16.6071	2.11E-03	0.0445149	1.97E-03	0.364686	5.25E-03	0.364673	15.762794
06:44	IRMM14-29	0.393273	2.24E-03	16.5840	2.42E-03	0.0445214	1.75E-03	0.363719	4.97E-03	0.363723	15.735917
06:55	640r-2	0.393722	3.50E-03	16.5975	2.99E-03	0.0445035	2.12E-03	0.364608	6.90E-03	0.364614	15.762599
07:06	IRMM14-30	0.392080	1.62E-03	16.5508	1.44E-03	0.0444812	1.50E-03	0.363688	5.01E-03	0.363688	15.735493
07:17	640r-3	0.392978	3.77E-03	16.5769	4.52E-03	0.0444776	2.01E-03	0.364624	3.31E-03	0.364619	15.763156
07:28	IRMM14-31	0.391977	1.51E-03	16.5476	1.86E-03	0.0444783	1.78E-03	0.363683	5.69E-03	0.363672	15.734786
		0.392420		16.560146		0.044493	av. IRMM	0.363700		0.363699	15.735527
	b625f2										
07:38	b625f2-1	0.392159	0.002178	16.5531035	0.002925	0.0444769	0.001812	0.36387783	0.00485	0.363879	15.74109
07:49	IRMM14-32	0.391978	0.001663	16.5480179	0.001979	0.0444775	0.001884	0.36369959	0.00565	0.363694	15.73578
08:00	b625f2-2	0.392082	0.002262	16.5512185	0.002842	0.0444756	0.001626	0.36384994	0.004931	0.36384	15.74028
08:11	IRMM14-33	0.391875	0.003219	16.5446529	0.004821	0.0444746	0.002439	0.36367623	0.00632	0.363676	15.73483
08:21	b625f2-3	0.392019	0.002591	16.5493171	0.002977	0.0444727	0.001691	0.36385934	0.004595	0.363861	15.74076
08:32	IRMM14-34	0.391801	0.001514	16.5428919	0.001741	0.0444704	0.001704	0.36370196	0.004907	0.363719	15.73638
		0.391908		16.545795		0.0444752	av. IRMM	0.36369016		0.36369	15.73544
	ifgf1										
08:43	ifgf1-1	0.392501	2.47E-03	16.5632	3.25E-03	0.0444700	2.17E-03	0.364380	6.50E-03	0.364380	15.756057
08:54	IRMM14-35	0.391846	1.74E-03	16.5441	2.11E-03	0.0444726	1.62E-03	0.363703	4.96E-03	0.363701	15.735817
09:05	ifgf1-2	0.392906	2.30E-03	16.5745	2.68E-03	0.0444829	1.83E-03	0.364407	4.14E-03	0.364411	15.756806
09:16	IRMM14-36	0.392204	1.08E-03	16.5540	1.39E-03	0.0444852	1.46E-03	0.363705	4.72E-03	0.363697	15.735434
09:27	ifgf1-3	0.392915	2.04E-03	16.5749	2.74E-03	0.0444839	1.78E-03	0.364390	5.70E-03	0.364392	15.756360
09:37	IRMM14-37	0.392169	1.43E-03	16.5530	1.05E-03	0.0444831	1.48E-03	0.363733	5.41E-03	0.363721	15.736124
		0.392005		16.548496		0.044478	av. IRMM	0.363711		0.363709	15.735939

Time	Sample	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$		$^{57}/^{54}\text{Ni}$		Recalculés en supposant fNi=fFe		
		ratio	error	ratio	error	ratio	error	ratio	error	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé	
Hematite												
09:48	HEM-7	0.392512	1.33E-03	16.5626	1.56E-03	0.0444866	1.40E-03	0.363943	4.06E-03	0.363946	15.742514	
09:59	IRMM14-38	0.392216	1.94E-03	16.5544	1.99E-03	0.0444862	1.68E-03	0.363694	5.16E-03	0.363681	15.735044	
10:10	HEM-8	0.392548	1.76E-03	16.5637	1.38E-03	0.0444894	1.50E-03	0.363916	4.58E-03	0.363904	15.741439	
10:20	IRMM14-39	0.392272	1.42E-03	16.5553	1.39E-03	0.0444866	1.74E-03	0.363729	4.94E-03	0.363722	15.735639	
10:31	HEM-9	0.392581	1.49E-03	16.5648	1.49E-03	0.0444885	1.46E-03	0.363950	4.42E-03	0.363959	15.743175	
10:42	IRMM14-40	0.392321	2.03E-03	16.5576	1.88E-03	0.0444889	1.25E-03	0.363714	4.40E-03	0.363708	15.735997	
		0.392245		16.555073		0.044486	av. IRMM	0.363717		0.363708	15.735701	
625r												
10:53	625r-1	0.393177	2.15E-03	16.5815	2.84E-03	0.0444892	1.82E-03	0.364499	5.18E-03	0.364493	15.758495	
11:04	IRMM14-41	0.392378	2.81E-03	16.5592	3.56E-03	0.0444902	2.16E-03	0.363727	5.55E-03	0.363727	15.736562	
11:14	625r-2	0.393219	2.13E-03	16.5827	3.18E-03	0.0444899	1.77E-03	0.364517	4.97E-03	0.364514	15.759113	
11:25	IRMM14-42	0.392408	1.13E-03	16.5600	1.91E-03	0.0444913	1.25E-03	0.363711	3.99E-03	0.363723	15.736434	
11:36	625r-3	0.393296	1.85E-03	16.5855	2.59E-03	0.0444937	1.62E-03	0.364474	5.17E-03	0.364482	15.758749	
11:47	IRMM14-43	0.392440	1.55E-03	16.5607	2.44E-03	0.0444948	1.79E-03	0.363665	5.05E-03	0.363660	15.734383	
		0.392387		16.559372		0.044491	av. IRMM	0.363704		0.363704	15.735844	
625I												
11:58	625I-1	0.393199	2.93E-03	16.5822	3.56E-03	0.0444918	2.65E-03	0.364438	6.69E-03	0.364444	15.757123	
12:08	IRMM14-44	0.392422	1.77E-03	16.5602	1.63E-03	0.0444928	1.70E-03	0.363700	5.35E-03	0.363696	15.735464	
12:19	625I-2	0.393198	2.68E-03	16.5833	3.49E-03	0.0444917	1.50E-03	0.364445	4.51E-03	0.364445	15.758294	
12:30	IRMM14-45	0.392393	1.95E-03	16.5597	3.06E-03	0.0444922	2.09E-03	0.363692	5.09E-03	0.363687	15.735478	
12:41	625I-3	0.393162	1.31E-03	16.5812	1.34E-03	0.0444903	1.27E-03	0.364444	3.88E-03	0.364448	15.757336	
12:52	IRMM14-46	0.392426	2.47E-03	16.5601	2.74E-03	0.0444917	2.17E-03	0.363709	5.29E-03	0.363730	15.736212	
		0.392420		16.560178		0.044493	av. IRMM	0.363691		0.363693	15.735384	

Time	Sample	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$	$^{57}/^{54}\text{Ni}$	Recalculés en supposant $\text{fNi}=\text{fFe}$			
		ratio	error	ratio	error	ratio	error	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$
								<i>Ni corrigé</i>	<i>Ni corrigé</i>
	625G								
13r02	625G-1	0.393274	3.82E-03	16.5847	6.37E-03	0.0444908	2.10E-03	0.364541	15.760327
13:13	IRMM14-47	0.392407	2.67E-03	16.5611	3.58E-03	0.0444924	1.61E-03	0.363682	15.736619
13:24	625G-2	0.393233	3.36E-03	16.5833	4.33E-03	0.0444891	1.84E-03	0.364555	15.760268
13:35	IRMM14-48	0.392409	2.37E-03	16.5600	3.21E-03	0.0444921	1.86E-03	0.363706	15.735761
13:46	625G-3	0.393234	3.57E-03	16.5827	5.93E-03	0.0444895	2.34E-03	0.364552	15.759456
13:56	IRMM14-49	0.392383	2.15E-03	16.5591	1.64E-03	0.0444895	1.86E-03	0.363749	15.737012
		0.392406		16.560060		0.044491	av. IRMM	0.363719	15.736401
	640G								
14:07	640G-1	0.393313	3.30E-03	16.5861	5.78E-03	0.0444921	2.43E-03	0.364544	15.760587
14:18	IRMM14-50	0.392285	2.79E-03	16.5568	4.08E-03	0.0444873	2.50E-03	0.363739	15.736487
14:29	640G-2	0.393194	2.25E-03	16.5827	2.45E-03	0.0444860	1.19E-03	0.364596	15.762158
14:39	IRMM14-51	0.392372	3.24E-03	16.5590	4.73E-03	0.0444900	2.89E-03	0.363720	15.736501
14:50	640G-3	0.393268	1.69E-03	16.5847	1.73E-03	0.0444897	1.65E-03	0.364564	15.761173
15:01	IRMM14-52	0.392402	1.34E-03	16.5601	1.50E-03	0.0444910	1.71E-03	0.363719	15.736812
		0.392361		16.558776		0.044489	av. IRMM	0.363729	15.736703
	640I								
15:12	640I-1	0.393236	2.57E-03	16.5838	3.79E-03	0.0444917	2.44E-03	0.364481	15.758748
15:22	IRMM14-53	0.392409	1.63E-03	16.5602	1.86E-03	0.0444912	1.32E-03	0.363732	15.736744
15:33	640I-2	0.393192	2.23E-03	16.5827	3.18E-03	0.0444893	2.19E-03	0.364505	15.759546
15:44	IRMM14-54	0.392412	1.39E-03	16.5602	1.46E-03	0.0444921	1.66E-03	0.363719	15.736028
15:55	640I-3	0.393228	2.90E-03	16.5832	3.54E-03	0.0444922	1.93E-03	0.364468	15.757796
16:05	IRMM14-55	0.392433	1.40E-03	16.5607	1.33E-03	0.0444921	1.66E-03	0.363726	15.736416
		0.392414		16.560310		0.044492	av. IRMM	0.363721	15.736500

Time	Sample	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$^{60}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$		$^{57}/^{54}\text{Ni}$		Recalculés en supposant fNi=fFe	
		ratio	error	ratio	error	ratio	error	ratio	error	$^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ Ni corrigé
	hematite										
16:16	HEM-10	0.392751	0.001361	16.5699115	0.001062	0.0444954	0.001401	0.363933	4.85E-03	0.363931	15.742661
16:27	IRMM14-56	0.392475	0.0027	16.5617541	0.003699	0.0444925	0.001903	3.64E-01	4.69E-03	0.363755	15.737201
16:38	HEM-11	0.392771	0.002264	16.5695692	0.003229	0.0444961	0.002025	0.363931	5.17E-03	0.363933	15.741812
16:49	IRMM14-57	0.392509	0.001954	16.5628854	0.002268	0.0444949	0.001942	0.363709	5.54E-03	0.363722	15.736410
16:59	HEM-12	0.392846	0.002284	16.5722302	0.003956	0.0444969	0.001933	0.363965	4.70E-03	0.363979	15.743688
17:10	IRMM14-58	0.39256	0.001451	16.5642356	0.001247	0.0444981	0.00155	0.363674	4.77E-03	0.363682	15.735156
		0.392494		16.562384		0.0444944	av. IRMM	0.363716		0.363721	15.736296
	610R										
17:21	610R-1	0.393221	0.001967	16.5833153	0.002248	0.0444956	0.002188	0.364362	5.99E-03	0.364361	15.755221
17:32	IRMM14-59	0.392574	0.002354	16.5647835	0.002842	0.044497	0.002183	0.363711	5.50E-03	0.363725	15.736563
17:43	610R-2	0.393228	0.001117	16.5834382	0.002054	0.0444986	0.001248	0.364290	3.64E-03	0.364287	15.753001
17:53	IRMM14-60	0.392579	0.00098	16.5648979	0.001841	0.0444977	0.001476	0.363705	4.21E-03	0.363711	15.736104
18:04	610R-3	0.39323	0.001685	16.5832642	0.001474	4.45E-02	1.74E-03	0.364322	5.36E-03	0.364286	15.752738
18:15	IRMM14-61	0.3926	0.001822	16.5652908	0.001801	0.0444988	0.001358	0.363705	4.12E-03	0.363701	15.735629
		0.392578		16.564802		0.0444979	av. IRMM	0.363699		0.363705	15.735863
	610G										
18:26	610G-1	0.408065	0.308825	17.0557662	0.096711	0.0458654	1.801457	0.344757	6.09E+00	0.342473	15.161031
18:37	IRMM14-62	0.392301	0.005534	16.5559178	0.009199	0.044487	0.004411	0.363739	9.52E-03	0.363739	15.735894
18:47	610G-2	0.408035	0.303164	17.1507523	0.105995	0.0763568	6.400517	0.124960	2.49E+01	0.064825	4.981616
18:58	IRMM14-63	0.392402	0.002014	16.5598897	0.001765	0.0444904	0.001752	0.363738	5.23E-03	0.363742	15.737014
19:09	610G-3	0.402425	0.172279	16.9047223	0.071699	0.0536522	7.566687	0.468258	2.97E+01	0.202393	10.651669
19:20	IRMM14-64	0.391316	0.398041	16.5814771	0.250696	0.0427248	5.915797	1.288014	7.10E+01	0.414016	17.221887
		0.392155		16.5656438		0.0440503	av. IRMM	0.594799		0.376299	16.107606

57Fe (V)	Beam evolution (%)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$			
		en.	SD	dcp. Ni	SD	Ni + en.	SD	reg. dcp. Ni	en.	SD	reg. dcp. Ni
0.702											
0.719	2.4%	0.783	0.030	0.669	0.633	0.670	0.070	0.502	0.035	0.428	
0.705	-1.9%										
0.704	-0.1%	1.060	0.092	0.514	0.597	0.523	0.083	0.691	0.069	0.354	
0.699	-0.7%										
0.756	8.2%	0.804	0.025	0.717	0.753	0.719	0.092	0.515	0.033	0.459	
0.744	-1.6%										
	mean Hematite	0.883		0.633	0.661	0.637		0.569		0.413	
	2s	0.309		0.211	0.163	0.204		0.210		0.109	
0.726	-2.4%	1.323	0.026	1.412	1.361	1.410	0.060	0.897	0.039	0.965	
0.697	-4.0%										
7.06E-01	1.3%	1.522	0.040	1.389	1.442	1.390	0.075	1.014	0.052	0.935	
7.45E-01	5.5%										
7.05E-01	-5.4%	1.530	0.030	1.501	1.552	1.503	0.077	1.043	0.043	1.014	
7.43E-01	5.4%										
	mean 9d-vap (M18)	1.458		1.434	1.452	1.434		0.985		0.971	
	2s	0.234		0.119	0.191	0.120		0.155		0.080	
6.94E-01	-6.7%	1.346	0.036	1.134	1.170	1.138	0.070	0.965	0.051	0.827	
7.45E-01	7.4%										
6.64E-01	-10.8%	1.379	0.057	1.296	1.368	1.297	0.099	0.892	0.083	0.848	
7.27E-01	9.4%										
6.83E-01	-6.1%	1.416	0.103	1.336	1.300	1.337	0.146	0.959	0.152	0.908	
7.17E-01	5.0%										
	mean 9g-liq	1.380		1.255	1.279	1.257		0.939		0.861	

57Fe (V)	Beam evolution (%)	0.070		0.214		0.201		0.211		0.081		0.084	
		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ <i>en.</i>	SD	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ <i>dop. Ni</i>	SD	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ <i>Ni + en.</i>	SD	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ <i>reg. dop. Ni</i>	$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ <i>en.</i>	SD	$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ <i>reg. dop. Ni</i>	SD	$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ <i>reg. dop. Ni</i>
6.47E-01	-9.7%	0.841	0.057	0.913	0.881	0.090	0.917	0.606	0.069	0.649			
7.51E-01	16.1%												
6.77E-01	-9.8%	0.889	0.039	0.923	0.984	0.081	0.921	0.630	0.049	0.652			
7.32E-01	8.0%												
6.78E-01	-7.4%	0.916	0.032	0.995	1.027	0.077	0.988	0.623	0.034	0.678			
7.44E-01	9.8%												
	mean g92.25	0.882		0.944	0.964		0.942	0.620		0.660			
	2s	0.076		0.089	0.150		0.079	0.024		0.032			
7.29E-01	-2.0%	0.952	0.046	0.930	0.860	0.101	0.930	0.666	0.071	0.638			
7.13E-01	-2.2%												
7.60E-01	6.5%	0.802	0.046	0.899	0.886	0.089	0.897	0.608	0.070	0.655			
7.21E-01	-5.0%												
7.83E-01	8.6%	1.001	0.028	0.905	0.976	0.078	0.907	0.676	0.040	0.628			
7.51E-01	-4.2%												
	mean g92.2	0.918		0.912	0.907		0.912	0.650		0.640			
	2s	0.207		0.033	0.122		0.034	0.074		0.027			
7.31E-01	-2.6%	1.947	0.047	1.998	2.021	0.106	1.996	1.317	0.070	1.347			
7.34E-01	0.4%												
7.49E-01	2.1%	2.001	0.053	2.056	2.032	0.091	2.055	1.364	0.082	1.392			
6.77E-01	-9.7%												
7.20E-01	6.4%	2.000	0.047	1.853	1.830	0.098	1.856	1.393	0.070	1.300			
7.35E-01	2.1%												
	mean b625fl	1.982		1.969	1.961		1.969	1.358		1.346			
	2s	0.062		0.210	0.226		0.204	0.077		0.092			

57Fe (V)	Beam evolution (%)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	
		en.	SD	dop. Ni	SD	Ni + en.	SD	reg. dop. Ni	en.	SD	reg. dop. Ni
7.62E-01	3.7%	0.798	0.025	0.480	0.477	0.075	0.484	0.540	0.034	0.331	
7.55E-01	-0.9%										
7.66E-01	1.5%	0.792	0.020	0.566	0.568	0.077	0.570	0.558	0.025	0.408	
7.29E-01	-4.8%										
7.78E-01	6.7%	0.814	0.026	0.641	0.644	0.078	0.645	0.513	0.026	0.403	
7.52E-01	-3.4%										
	mean Hematite	0.801		0.563	0.563	0.067	0.566	0.537		0.381	
	2s	0.023		0.161	0.167		0.161	0.046		0.086	
7.64E-01	1.6%	0.076	0.031	0.105	0.070	0.067	0.107	0.045	0.045	0.080	
7.32E-01	-4.2%										
7.79E-01	6.4%	0.022	0.030	-0.031	-0.008	0.085	-0.032	0.008	0.050	-0.023	
7.68E-01	-1.5%										
7.82E-01	1.9%	-0.034	0.033	-0.019	0.016	0.082	-0.021	-0.017	0.040	-0.023	
7.63E-01	-2.3%										
	mean ifgf2	0.022		0.018	0.026		0.018	0.012		0.011	
	2s	0.110		0.151	0.080		0.154	0.062		0.119	
7.33E-01	-4.0%	0.836	0.033	0.872	0.886	0.091	0.871	0.536	0.043	0.565	
7.36E-01	0.4%										
7.38E-01	0.2%	0.833	0.036	0.879	0.891	0.071	0.915	0.538	0.050	0.608	
7.55E-01	2.4%										
7.37E-01	-2.4%	0.878	0.051	0.870	0.856	0.074	0.870	0.589	0.049	0.578	
7.10E-01	-3.6%										
	mean g90.6	0.849		0.873	0.878		0.885	0.554		0.583	
	2s	0.050		0.009	0.038		0.051	0.060		0.044	

57Fe (V)	Beam evolution (%)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	
		en.	SD	dop. Ni	Ni + en.	SD	reg. dop. Ni	en.	SD	reg. dop. Ni	SD
5.54E-01	-21.9%	3.319	0.049	2.678	2.627	0.075	2.704	2.173	0.042	1.768	
5.99E-01	8.1%										
6.91E-01	15.2%	2.661	0.042	2.516	2.498	0.087	2.529	1.819	0.037	1.737	
7.82E-01	13.2%										
8.03E-01	2.7%	2.421	0.044	2.529	2.580	0.056	2.511	1.674	0.052	1.732	
7.72E-01	-3.8%										
	mean 640r	2.800		2.574	2.568		2.581	1.889		1.746	
	2s	0.930		0.180	0.131		0.213	0.513		0.039	
7.36E-01	-4.7%	0.464	0.027	0.518	0.537	0.070	0.520	0.319	0.036	0.361	
7.70E-01	4.7%										
7.44E-01	-3.4%	0.396	0.032	0.413	0.427	0.073	0.413	0.295	0.043	0.308	
7.81E-01	4.9%										
7.54E-01	-3.4%	0.460	0.035	0.468	0.449	0.068	0.465	0.335	0.044	0.334	
7.95E-01	5.4%										
	mean b625f2	0.440		0.466	0.471		0.466	0.317		0.334	
	2s	0.076		0.105	0.117		0.107	0.040		0.054	
7.64E-01	-3.9%	1.729	0.031	1.844	1.842	0.083	1.834	1.192	0.040	1.266	
7.87E-01	3.0%										
7.99E-01	1.5%	2.247	0.028	1.930	1.958	0.060	1.936	1.540	0.033	1.334	
7.94E-01	-0.6%										
7.65E-01	-3.6%	1.857	0.025	1.877	1.878	0.075	1.884	1.294	0.032	1.307	
7.98E-01	4.3%										
	mean ifgfl	1.944		1.883	1.893		1.885	1.342		1.302	
	2s	0.539		0.087	0.119		0.101	0.357		0.069	

57Fe (V)	Beam evolution (%)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	
		en.	SD	dop. Ni	Ni + en.	SD	reg. dop. Ni	en.	SD	reg. dop. Ni	SD
8.32E-01	4.2%	0.815	0.020	0.654	0.673	0.062	0.654	0.536	0.022	0.434	
7.93E-01	-4.6%										
8.31E-01	4.8%	0.775	0.024	0.539	0.556	0.065	0.542	0.535	0.021	0.370	
7.88E-01	-5.1%										
8.20E-01	4.0%	0.726	0.022	0.689	0.669	0.062	0.692	0.506	0.021	0.479	
7.84E-01	-4.4%										
	mean Hematite	0.772		0.627	0.633		0.629	0.525		0.427	
	2s	0.089		0.157	0.133		0.155	0.034		0.109	
8.33E-01	6.2%	2.109	0.031	2.168	2.133	0.070	2.166	1.396	0.039	1.436	
7.47E-01	-10.3%										
8.30E-01	11.1%	2.105	0.029	2.225	2.168	0.068	2.223	1.395	0.042	1.476	
7.68E-01	-7.4%										
8.07E-01	5.0%	2.223	0.023	2.138	2.174	0.068	2.141	1.516	0.034	1.459	
7.66E-01	-5.1%										
	mean 625r	2.146		2.177	2.158		2.177	1.435		1.457	
	2s	0.134		0.088	0.045		0.084	0.139		0.041	
7.27E-01	-5.1%	1.957	0.035	2.065	2.108	0.086	2.064	1.310	0.043	1.380	
7.69E-01	5.8%										
7.18E-01	-6.6%	2.015	0.033	2.068	2.073	0.065	2.067	1.412	0.044	1.454	
7.40E-01	3.1%										
7.39E-01	-0.1%	1.916	0.023	2.075	2.032	0.060	2.072	1.287	0.027	1.391	
7.57E-01	2.3%										
	mean 625I	1.963		2.069	2.071		2.067	1.336		1.408	
	2s	0.100		0.010	0.075		0.008	0.132		0.080	

57Fe (V)	Beam evolution (%)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	
		en.	SD	dop. Ni	Ni + en.	SD	reg. dop. Ni	en.	SD	reg. dop. Ni	SD
6.48E-01	-14.4%	2.184	0.047	2.259	2.278	0.065	2.259	1.457	0.076	1.519	
7.55E-01	16.6%										
6.72E-01	-11.1%	2.104	0.043	2.274	2.331	0.058	2.272	1.377	0.055	1.513	
7.49E-01	11.6%										
6.69E-01	-10.7%	2.137	0.044	2.253	2.234	0.084	2.250	1.401	0.069	1.462	
7.80E-01	16.6%										
	mean 625G	2.142		2.262	2.281		2.260	1.412		1.498	
	2s	0.081		0.022	0.098		0.022	0.081		0.063	
5.76E-01	-26.1%	2.495	0.042	2.230	2.220	0.077	2.234	1.700	0.069	1.522	
7.45E-01	29.2%										
6.01E-01	-19.3%	2.206	0.035	2.377	2.401	0.071	2.373	1.500	0.044	1.612	
7.43E-01	23.7%										
6.01E-01	-19.2%	2.245	0.027	2.297	2.308	0.084	2.297	1.516	0.034	1.555	
7.69E-01	28.0%										
	mean 640I	2.315		2.301	2.309		2.301	1.572		1.563	
	2s	0.314		0.147	0.181		0.139	0.222		0.091	
7.75E-01	0.7%	2.115	0.031	2.089	2.073	0.086	2.089	1.425	0.045	1.414	
7.85E-01	1.3%										
7.76E-01	-1.2%	1.991	0.028	2.152	2.163	0.074	2.149	1.357	0.038	1.461	
7.78E-01	0.3%										
7.72E-01	-0.7%	2.052	0.034	2.030	2.046	0.062	2.030	1.375	0.041	1.354	
7.60E-01	-1.5%										
	mean 640I	2.053		2.090	2.094		2.089	1.385		1.410	
	2s	0.124		0.122	0.122		0.118	0.070		0.107	

57Fe (V)	Beam evolution (%)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$		$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	
		en.	SD	dop. Ni	Ni + en.	SD	reg. dop. Ni	en.	SD	reg. dop. Ni	en.
8.54E-01	12.3%	0.756	0.023	0.579	0.527	0.068	0.580	0.526	0.025	0.406	
7.48E-01	-12.4%										
8.39E-01	12.2%	0.712	0.031	0.582	0.534	0.071	0.584	0.438	0.044	0.353	
7.60E-01	-9.4%										
8.25E-01	8.5%	0.794	0.029	0.711	0.762	0.067	0.713	0.523	0.047	0.474	
7.73E-01	-6.3%										
	mean hematite	0.754		0.624	0.608		0.626	0.496		0.411	
	2s	0.082		0.150	0.268		0.152	0.100		0.121	
8.10E-01	4.9%	1.665	0.027	1.804	1.807	0.079	1.801	1.135	0.031	1.227	
7.55E-01	-6.8%										
8.08E-01	7.0%	1.660	0.019	1.602	1.565	0.056	1.603	1.123	0.030	1.090	
7.66E-01	-5.2%										
8.04E-01	4.9%	1.631	0.022	1.598	1.595	0.069	1.599	1.097	0.022	1.074	
7.73E-01	-3.9%										
	mean 610R	1.652		1.668	1.656		1.668	1.118		1.130	
	2s	0.037		0.235	0.264		0.231	0.039		0.168	
-1.18E-03	-100.2%	39.787	3.590	-89.892	-58.416	64.563	-86.041	29.900	1.115	-55.036	
3.33E+01	-2815967.6%										
-1.13E-03	-100.0%	39.973	3.525	-827.730	-821.782	95.810	-822.312	35.805	1.229	-678.150	
8.10E-01	-71909.9%										
-7.70E-02	-109.5%	26.963	3.020	-462.149	-479.547	#####	-455.411	20.158	1.648	-328.722	
4.41E-01	-673.0%										
	mean 640I	2.053		2.090	2.094		2.089	1.385		1.410	
	2s	0.124		0.122	0.122		0.118	0.070		0.107	

LISTE DES FIGURES

- Figure-zéro: le paléo-environnement précambrien. Variations de la teneur en O₂ et CO₂ de l'atmosphère, principales orogénèses et glaciations (d'après Kasting, 1993 ; Holland, 2002 et Canfield, 2005). 11
- Figure I- 1: Diagrammes potentiel redox (Eh)– pH pour les espèces en solution du fer (A B et C) et de l'uranium (D). Noter que l'uraninite (UO₂) d'une part et le Fe(II) d'autre part ne peuvent exister que si les conditions du milieu sont réductrices (valeurs de Eh ou pe proches de 0 ou négatives). 20
- Figure I- 2 : Evolution probable de l'oxygène atmosphérique au cours des temps géologiques sur la base de contraintes géologiques. La courbe en traits continue dérive des études de FIM, la courbe en pointillés est due à Canfield (2005). Le GEO est le Grand Evènement d'Oxydation de Holland (2002) 21
- Figure I- 3 : Pyrite et uraninite détritiques dans le conglomérat du Witwatersrand 22
- Figure I- 4 : (a) Représentation du $\delta^{33}\text{S}$ en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ montrant la droite de fractionnement terrestre (FDM) et les échantillons provenant de la ceinture de roches vertes d'Isua, d'âge supérieur à 3,7 Ga. Leurs points figuratifs se situant au dessus de la droite de fractionnement dépendant de la masse cela met en évidence l'existence de fractionnements indépendants de la masse (FIM). 24
- Figure I- 5: représentation des $\Delta^{33}\text{S}$ dans les minéraux sulfurés et sulfatés au cours du temps montrant les trois étapes de l'évolution des compositions isotopiques du soufre (d'après Farquhar et Wing, 2003 et autres sources citées dans le texte). 26
- Figure I- 6: Evolution de la luminosité solaire, L, exprimée en fraction de la luminosité actuelle L₀, de la température effective et de la température de surface pour une composition atmosphérique identique à la composition actuelle. La période d'accumulation d'O₂ a été rajoutée en rose (d'après Gargaud et al. 2005). 29
- Figure I- 7 : Modification de la pression partielle en CO₂ dans l'atmosphère terrestre au cours du temps. La zone comprise dans l'enveloppe est l'intervalle de concentrations nécessaires afin de compenser le faible flux lumineux solaire (d'après Kasting, 1993). 37
- Figure I- 8 : Spectres de Terres Rares étendus (TR+Y) pour les eaux modernes et les sédiments archéens normalisés aux PAAS (données prises dans Bolhar et al., 2004, 2005 ; normalisation dans Kamber et al.(2005). 40

Figure I- 9 : Distribution temporelle des formations ferriques (« IF »). On distingue les fers rubanés (« BIF »), les fers granulaires (« GIF »). L'échelle verticale est basée sur les estimations des tonnages de fer dans diverses formations (Mamba Iron Formation, Dales Gorge member, Joffre Member, Weeli Wooli), inspiré de Trendall et Morris, (1983). 44

Figure II- 1: Présentation de l'outil expérimental utilisé dans le cadre des expériences d'altération en atmosphère contrôlée. (a) Boîte à gant portable dans laquelle les mesures de Eh et pH étaient effectuées tous les mois. (b) Boîte à gant fixe dans laquelle était placé le matériel mis à dégazer (mélange d'argon 90% et d'hydrogène 10%) avant les mesures et prélèvements. (c) Etuve réglée à 40°C et réacteurs en verre remplis du mélange poudre de roches- solution d'eau déionisée- CO2 10%. Pour ce dispositif expérimental, la durée totale d'expérience est d'un an. 57

Figure II- 2: Représentation des constantes de vitesse de dissolution de quelques silicates tétraédriques dans un graphique d'Arrhenius à pH neutre ou lorsque l'hydrolyse de la silice est l'étape limitante (d'après Berger et al., 2002). 71

Figure III- 1: Evolution of the chemical composition of the solutions during the trap basalt (triangles), granodiorite(crosses) and tonalite (circles) weathering for $p\text{CO}_2 = 0.1$ bars, and $T = 40^\circ\text{C}$ compared with Orinoco River values (discontinuous lines) (after Gaillardet et al. 1999), chosen as a representative terrestrial river (125-500 μm , $W/R = 70$) 89

Figure III- 2: Relative mobility of some elements during the weathering of flood basalt (black line), granodiorite (white) and tonalite (grey) for 5 months of experiment. Duration 5 months, coarse grains, $W/R = 70$. 90

Figure III- 3: Line a: Flood basalt, line b: granodiorite, line c: tonalite. Extensive and intensive parameters chosen in order to calibrate the numerical model: pH, alkalinity and weight of the secondary phases. Squares stands for measured values and solid lines for calculated ones (see § 3.4 for modelling details). Coarse grains, $W/R = 70$. 92

Figure III- 4: To the left, SEM morphology of the secondary alteration phases at the surface of basalt (a), granodiorite (b) and tonalite (c) grains. To the right, corresponding XRD spectrums of the "purified" secondary minerals (duration 5 months, coarse grains, $W/R = 70$) 93

Figure III- 5: SEM (Back-scattered electrons) photos of unaltered (left column) and altered (right column) powder after five months experiment (125-500 μm , $W/R = 70$) (basalt: a, b; tonalite: c, d, e, f; Granodiorite: g, h). Pl: plagioclase, Py: pyroxene, Mx= cryptocrystalline matrix, FK= orthose. 95

Figure III- 6: (a) CO₂ consumption rates in the case of loess (grey line) and sand (black line). Batch dissolution resulting from initial fresh surface and further dissolution are displayed separately respectively with solid and dashed lines. The sum of the two effects is also displayed (solid curves). (b) Effect of drainage on the CO₂ consumption rate. Only the “kinetic dissolution”, using rate laws (see paragraph 4.2 for explanation) is displayed in this case here. 99

Figure III- 7: Comparison of the CO₂ consumption rate by rock weathering for the three chosen rocks, each as two different regolites. Basalt is displayed in light grey, tonalite in dark grey and granodiorite in black. 101

Figure III- 8: Comparison of CO₂ consumption by rock weathering (for T= 40°C, pCO₂ = 0.1 bars, “Archaean conditions ” normalized to “Present-day conditions” namely T=20°C, pCO₂= 0,037 bars “Present conditions”). 103

Figure III- 9: a. Growth of the continental crust throughout geologic time (after Taylor et Mc Lennan); b. CO₂ consumption rates normalized to Present-day values (Gaillardet, 1999) calculated for a granodioric crust composition and two grain-sizes, with constant T (= 40°C) and pCO₂ (300 PAL). 105

Figure IV- 1: Protocole expérimental de synthèse des carbonates. (a) Vue d'ensemble du réacteur rempli d'eau de mer (outre à gauche) et relié à une bouteille pressurisée (à droite) remplie d'un mélange de 10% CO₂ et 90% d'Ar ; (b) Etuve dans lequel les réacteurs sont placés à 40°C, dans ce cas le dégazage s'effectue à l'air libre ; (c) Vue macroscopique des carbonates formés à l'issue d'une semaine d'expérience, après centrifugation et séchage à droite sans nucleus d'argile, à gauche avec nucleus d'argile, noter la différence de teinte et l'équivalence des volumes formés qui traduit l'égalité des masses. 122

Figure IV- 2 : Evolution des indices de saturation de la calcite et de la dolomite lors du mélange de l'eau de mer néoprotérozoïque et de l'eau de rivière (issue de l'altération durant un an de roches basaltiques, granodioritique ou tonalitique). 127

Figure IV- 3 : Evolution des indices de saturation de la calcite et de la dolomite lors du chauffage d'un litre d'eau de mer, de 2 à 40°C à pCO₂ constante (0,1 bars). 128

Figure IV- 4: Evolution du nombre de moles de carbonates précipités lors de l'évaporation d'un litre d'eau de mer « néoprotérozoïque » à T=40°C. (a) Evaporation dans le cas où uniquement la calcite est autorisée à précipiter. (b) Evaporation combinée au dégazage, dans les cas où la calcite et la dolomite sont autorisées à précipiter et dans le cas où seule la calcite est autorisée à précipiter. 129

Figure IV- 5: (a) Nombre de moles de calcite formées à partir de l'eau de mer et pression partielle en CO₂ atteinte en fonction de la vitesse de dégazage. (b) Evolution des indices de saturation des carbonates (calcite, dolomie désordonnée) selon vitesses de dégazage sont testées, de la plus lente (10⁻⁷ mol.Pa⁻¹.s⁻¹) à la plus rapide (10⁻⁵ mol.Pa⁻¹.s⁻¹). Seule la précipitation de la calcite est autorisée selon la loi cinétique définie plus haut.. 131

Figure V- 1: Quelques spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les produits formés correspondant aux cas expérimentaux du dégazage et de l'évaporation. Les pics ayant permis la caractérisation des carbonates sont indexés. Comme indiqué sur les spectres, la halite est un artéfact post expérimental. 137

Figure V- 2 : Observations au MEB des carbonates synthétisées à partir d'eau de mer synthétique. (a) après dégazage, avec nucleus et avec sulfates ; (b) après dégazage, sans nucleus ni sulfates ; (c) dégazage avec nucleus, sans sulfates ; (d) dégazage sans nucleus, avec sulfates. 138

Figure V- 3 : Evolution du pH dans le cas du dégazage de l'eau de mer synthétique. La zone colorée correspond à l'intervalle de pH pour lequel la précipitation des carbonates est observée. 140

Figure V- 4: Evolution du pH dans le cas l'évaporation couplée au dégazage de l'eau de mer synthétique. La zone colorée correspond à l'intervalle de pH pour lequel la précipitation des carbonates est observée. 141

Figure V- 5 : Evolution du pH en fonction du temps lors du chauffage de l'eau de mer synthétique de 2°C à 40°C. Comme précédemment la zone colorée correspond à l'intervalle d'apparition des cristaux de carbonates. 142

Figure V- 6 : Scénarios de précipitation des cap carbonates au sortir d'une glaciation globale. 149

Figure VI- 1: Echantillons de BIF provenant de la mine N4 (les numéros indiqués sur les échantillons font référence à l'altitude) : (a) 640, (b) 625, (c) 610 montrant les points de microforage (SM signifie mésobanc siliceux et IM mésobanc ferrifère). (d) Fragment de carotte (706 P2 à la profondeur -92 m) de la formation d'Agua Claras. (e) Section polie d'un autre échantillon de carotte d'Agua Claras (les plans de stratification sont perpendiculaires à la section). (f) microphotographies de pyrites diagénétiques (noires) dans leur matrice phylliteuse. 156

Figure VI- 2 : Classification des grès terrigènes et des argilites utilisant $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ en fonction de $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ (d'après Herron, 1988). Les nombres notés entre parenthèses sont les limites des domaines définis par $[\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) ; \log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})]$. 157

Figure VI- 3: La résolution de deux pics supposés de même intensité où h_{val} est la hauteur de la vallée entre deux pics et h la hauteur maximale des pics (d'après Montaser, 1998) 161

Figure VI- 4: Balayage –idéalisé– des masses avec le mode de résolution « moyenne » du Neptune montrant les isotopes du fer et leurs interférences moléculaires –seul le ^{56}Fe est représenté. Comme les isotopes du fer ont des masses inférieures, ils frappent les détecteurs en premier et forment le plateau de gauche. La partie droite du graphique représente les interférences polyatomiques. Encore plus à droite, et non visibles ici, se trouveraient les molécules ArO seules. Le pouvoir de résolution est indiqué par $m/\Delta m$ et obtenu graphiquement. Les valeurs de $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ mesurées à différentes positions du plateau sont également incluses (losanges). La partie notée « largeur du plateau » est la zone utilisée pour les mesures des rapports isotopiques. (d'après Weyer et Schwieters., 2003) 162

Figure VII- 1: Detailed geological map (a), geological overview (b), and stratigraphy (c) of the Carajás mining province. 177

Figure VII- 2: BIF samples from N4 mine (sample numbers refer to present topographic height): (a) 640, (b) 625 and (c) 610 samples showing the microsampling points (SM for silica mesoband and IM for iron mesoband); (d) Core fragment (706 P2 from depth –92.2m) from the Aguas Claras Formation; (e) polished section of another Aguas Claras core sample (stratification planes perpendicular to the section); (f) photomicrograph of diagenetic pyrites (black) in their arenaceous-argillaceous matrix. 185

Figure VII- 3: (a) Euhedral platy hematite by direct observation on the 625 sample (magnification $\times 10000$; acc. V. 25 kV; Signal: SEI; WD: 11 mm. Spot size: 5); (b) Relationships between iron minerals and quartz in the EN 640 sample (magnification. $\times 2500$; Acc. V. 20 kV; Signal: BEC; WD: 11 mm. Spot size: 50 μm); (c) EDS spectra corresponding to the 3 points 1, 2, and 3 depicted on the microphotograph. 186

Figure VII- 4: (a) Trace element concentrations of BIF whole rocks normalized to average MORB ; (b) Plot of Ni against Cr contents for Carajás BIF (data from Isua komatites and Isua BIF, and Fortescue basalts and Hamersley BIF and their respective correlation trends from Pecoits et al., 2009) values; (c) PAAS-normalised REE+Y distribution patterns from BIFs microsamples. 188

Figure VII- 5: Zr vs Y/Ho diagram for Carajás BIF and Aguas Claras pyrite samples (respective data for modern seawater and continental crust are plotted for comparison). 189

Figure VII- 6 : Fe and S isotopic composition of the Aguas Claras pyrites 190

Figure VII- 7: Schematic view of Fe isotope exchange reactions between the different oceanic reservoirs and BIF deposits. 192

Figure VII- 8: Temporal evolution in $\Delta^{33}\text{S}$ for sulphide and sulphate minerals (after Farquhar and Wing, 2003); black diamond: Aguas Claras pyrite. 194

Figure VII- 9: Temporal evolution of $\delta^{56}\text{Fe}$ values (after Rouxel et al., 2005): (a) BIFs (oxides); black square: mean value for Carajás BIFs; (b) Sulphides; black diamond: mean value for Aguas Claras pyrite. The gray area corresponds to $\delta^{56}\text{Fe}$ values of Fe derived from igneous rocks (at 0.1 ‰) and modern marine sedimentary pyrite (down to -1.0 ‰). The mean mafic Earth is $\delta^{56}\text{Fe} = 0.068 \pm 0.021$ (Poitrasson et al. 2005). 197

Figure VII- 10: Schematic model for iron and sulphur cycling in the ocean during late Archaean to Palaeoproterozoic times (a) compared to present day situation (b); arrow sizes are proportional to the fluxes. 198

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I- 1-Compositions chimiques de Vénus, la Terre et Mars. D'après Hunten (2003) et Lecuyer et al. (1998).	18
Tableau I- 2: Résumé des modifications de l'état redox de l'hydrosphère entre l'Archéen et l'Actuel.	47
Tableau I- 3 : Estimations du pH, des rapports élémentaires et de la composition chimique de l'eau de mer archéenne comparée à l'eau de mer actuelle. Les données relatives à l'eau de mer actuelle sont de Holland (2003) et Bruland et Lohan (2003).	48
Tableau II- 1: Récapitulatif des expériences d'altération menées en atmosphère contrôlée	61
Tableau II- 2: valeurs des surfaces spécifiques déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote et d'argon (transformée linéaire BET).	63
Tableau II- 3 : Temps de rétention des espèces anioniques analysées par chromatographie ionique.	66
Tableau II- 4: Valeurs des constantes cinétiques des minéraux considérés. T= 40°C. Extrapolés à partir des données de Berger et al (2002), voir la figure précédente.	72
Table III- 1 : Pourcentage (surface) of various minerals in the three rocks calculated for the numerical modelling	86
Tableau IV- 1: Composition de l'eau de mer moyenne d'après Nordstrom et al (1979).....	113
Tableau IV- 2 : Quelques caractéristiques de l'eau de mer « néoproterozoïque » calculée (logiciel PHREEQC) répondant à la double contrainte d'un équilibre avec la calcite et 10% de CO ₂ et comparaison avec l'eau de mer actuelle à deux températures (2°C, soit le point de départ de nos simulations ; et 40°C, soit le point final). Les indices de saturation des minéraux carbonatés les plus courants ont également été indiqués.	114
Tableau IV- 3 : Résumé des hypothèses retenues pour les différentes modalités de formation des cap carbonates.....	115
Tableau IV- 4 : Compositions des eaux de mer synthétiques.....	119
Tableau IV- 5 : Récapitulatif des expériences de synthèse des carbonates à partir d'eau de mer synthétique.....	121
Tableau IV- 6 : Limites de détection et reproductibilité de l'eau de mer moyenne IAPSO.	124

Tableau V- 1: Résultats expérimentaux de précipitation des carbonates à partir d'eau de mer dans des conditions expérimentales variées ; sont indiquées la nature et la masse des carbonates formés. NB : Dans le cas de solution maintenue à 2°C –non figuré dans le tableau- il n'y a jamais eu de précipitation de carbonates.	139
Tableau V- 2 : Résumé de la nature et de la quantité de carbonates potentiellement formés par divers phénomènes envisagés dans les simulations numériques à partir d'un litre d'eau de mer néoprotérozoïque.	146
Tableau VI- 1: Coefficients de normalisation des Terres Rares en ppm dans les PAAS (Mc Lennan, 1985) et teneurs dans le géostandard IF-G.	158
Tableau VI- 2 : Moyennes et écart-types des anomalies en terres rares mesurées dans des échantillons de BIFs d'Isua, au Groenland (d'après Bohlar et al., 2004)	160
Table VII- 1: Percentage of silica- and hematite-rich mesobands in the studied BIF samples.	179
Table VII- 2 : Mineral abundances (in %) in BIF samples (SM refers to silica mesoband; IM refers to iron mesoband).	179
Table VII- 3 : Major and trace elements contents of BIF whole rocks and microsamples; Isua BIFs (IF-G standard) for comparison. WR: whole rock, SM: silica mesoband, IM: iron mesoband.	180
Table VII- 4: Major (and trace) element compositions of studied Aguas Claras sandstones.	181
Table VII- 5 : Chemical composition of the Aguas Claras pyrites (in weight %)	181
Table VII- 6: Fe isotopic compositions of Carajás BIFs. SM: Silica mesoband, IM: iron mesoband.	183

BIBLIOGRAPHIE

- Aagaard, P. and Helgeson, H.C., 1982. Thermodynamics and kinetics constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282: 237-285.
- Ader, M., Macouin, M., Trindade, R.I.F., Hadrien, M-H., Yang, Z., Sun, Z., Besse, J., 2009. A multilayered water column in the Ediacaran Yangtze platform? Insights from carbonate and organic matter paired $\delta^{13}\text{C}$. *Earth and Planetary Science Letters*, 288: 213-227.
- Allen, P.A. and Hoffman, P., 2005. Extreme winds and waves in the aftermath of a Neoproterozoic glaciation. *Nature*, 433: 123-127.
- Amrhein, C. and Suarez, D.L., 1988. The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2785-2793.
- Anbar, A.D., Duan, Y., Lyons, T.W., Arnold, G.L., Kendall, B., Creaser, R.A., Kaufman, A.J., Gordon, G.W., Scott, C., Garvin, J., Buick, R., 2007. A Whiff of Oxygen Before the Great Oxidation Event? *Science*, 317: 1903-1906.
- Appelo, C.A.J. and Parkhurst, D.L., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse calculations. In: W.-R.I.R. 99-4259 (Ed.). U.S. Department of the interior. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Araujo, O.J.B. and Maia, R.G.N., 1988. A mega estruturação arqueana da Folha Serra dos Carajás., VII Congresso Latino-Americano de Geologia, :324-333.
- Araujo, O.J.B. and Maia, R.G.N., 1991. Programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil. Programa grande Carajás. Serra dos Carajás folha SB. 22-Z-A. In: E.d.P. Texto. (Ed.). Brasília
- Araujo, O.J.B., Costa, J.B.S., Pinheiro, R.V.L., Maia, R.G.N., Macambira, M.J.B., Vale, A.G., Sequiera, J.B., Jorge Joao, X.S. 1992. Arcabouço estrutural do complexo de bacias transcorrente arqueanas da região da Serra dos Carajás, 37e Cong. Bras. Geol. , São Paulo, : 547-549.
- Arndt, N.T., Bruzack, G. and Reishmann, T. (Ed.), 2001. The oldest continental and oceanic plateaus: geochemistry of basalts and komatiites of the Pilbara Craton, Australia. *Mantle Plumes: Their Identification Through Time*. Geological Society of America.
- Arnold, G.L., Anbar, A.D., Barling, J. and Lyons, T.W., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans. *Science*, 304: 87-90.

- Autran, A., Fontelles, M. and Guitard, G., 1970. Relations entre les intrusions de granitoïdes, l'anatexie et le métamorphisme général: cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées orientales. *Bulletin de la Société Géologique de France, série 7(XII)*: 673-731.
- Baker, P.A. and Kastner, M., 1981. Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, 213: 214-216.
- Ballentine, C.J., Marty, B., Sherwood Lollar, B. and Cassidy, M., 2005. Neon isotopes constrain convection and volatile origin in the Earth's mantle. *Nature*, 433: 33-38.
- Bard, E., Rostek, F. and Ménot-Combes, G., 2006. Chronologie des variations climatiques rapides pendant la dernière période glaciaire. *Comptes Rendus Palevol*, 5(1-2): 13-19.
- Barley, M.E., Pickard, A.L. and Sylvester, P.J., 1997. Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formation 2,45 billion years ago. *Nature*, 385: 55-58.
- Barley, M.E., Bekker, A. and Krappetz, B., 2005. Late Archaean to early Proterozoic global tectonics, environmental change and the rise of the atmospheric oxygen. *Earth and Planetary Science Letters*, 238: 158-171.
- Bau, M. and Möller, P., 1991. Rare-Earth elements of Archaean iron-formations : physico-chemical controls on Europium mobilization and precipitation. *Terra Abstract*, 3: 195.
- Bau, M. and Dulski, P., 1996. Distribution of Y and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron Formations, Transvaal Super-group, South Africa. *Precambrian Research*, 55(1-2): 51-60.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxyde experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation and lanthanide tetrad effect. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 63: 67-77.
- Bauer, A., Berger, G. 1998. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 and 80°C *Applied. Geochemistry*. 13: 905-916.
- Bekker, A., Holland, H.D., Wang, P.L., Rumble, D., Stein, H.J., Hannah, J.L., Coetzee, L.L., Beukes, N.J., 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 427: 117-120.
- Benning, L.G., Winkin, R.T. and Barnes, H.L., 2000. Reaction pathway in the Fe-S system below 1000°C. *Chemical Geology*, 167: 25-51.
- Berger, G., Cadoré, E., Schott, J. and Dove, P.M., 1994. Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25° and 300°C. Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 58: 541-551.
- Berger, G., Beaufort, D. and Lacharpagne, J.-C., 2002. Experimental dissolution of sanidine under hydrothermal conditions: mechanism and rate. *American Journal of Science*, 302: 663-685.

- Berger, G., Claparols, C., Guy, C., Daux, V., 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: implications for long-term alteration. *Geochimica. Cosmochimica. Acta* 58, 4875-4886.
- Bergquist, B.A. and Boyle, E.A., 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 54-68.
- Berner, E.K. and Berner, R.A., 1987. *The Global water cycle: Geochemistry of the environment*. Prentice Hall, Englewoods Cliffs: 397p.
- Berner, R.A., 1970. Pleistocene sea levels possibly indicated by buried black sediments in the Black Sea. *Nature*, 227(5259): 700.
- Berner, R.A. and Holdren Jr, G.R., 1977. Mecanism of feldspar weathering: II. Observations of feldspars from soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1173-1186.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C. and Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxyde over the past 100 million years. *American Journal of Science*, 283: 641-683.
- Berner, R.A. and Canfield, D., 1989. A model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 289: 333-361.
- Berner, R.A., 1995. Chemical weathering and its effects on atmospheric CO₂ and climate. In *Chemical weathering of Silicate Mineral Reviews in mineralogy*, Vol. 31. White, A. F. and Brantley, S. H. (Ed.). Mineralogical Society of America. Washington D.C. : 565-583.
- Berner, R.A., 2001. Modeling atmospheric O₂ over Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 685-694.
- Bertrand-Sarfati, J., Flicoteau, R., Moussine-Pouchkine, A. and Ait kaci Ahmed, A., 1997. Lower Cambrian apatitic stromatolites and phospharenites related to the glacio-eustatic rebound (Sahara, Algeria). *Journal of Sedimentological Research*, 67: 957-974.
- Beukes, N.J. and Klein, C. (Ed.), 1992. *Models for iron-formation deposition. The Proterozoic Biosphere*. Cambridge University Press, Cambridge, 147-151.
- Beukes, N.J., Dorland, H., Gutzmer, J., Nedachi, M. and Ohmoto, H., 2002. Tropical laterites, life on land and the history of atmospheric oxygen in the Palaeoproterozoic. *Geology*, 30: 491-494.
- Beukes, N.J., Burger, A.M. and Gutzmer, J., 2003. The geology and genesis of high-grade hematite ore deposits. *Applied Earth Science*, 112: 18-25.
- Bjerrum, C.J. and Canfield, D.E., 2002. Ocean productivity before about 1,9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron hydroxydes. *Nature*, 417: 159-162.

- Bjerrum, C.J. and Canfield, D.E., 2004. New Insights into the burial history of organic carbon on the early Earth. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5: 1-9.
- Blanchard, M., Poitrasson, F., Méheut, M., Lazzeri, M., Mauri, F., Balan, E., 2009. Iron isotope fractionation between pyrite (FeS₂), hematite (Fe₂O₃) and siderite (FeCO₃): A first-principle density functional theory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 6565-6578.
- Blum, A.E. and Lasaga, A.C., 1988. Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature*, 331: 431-433.
- Blum, A.E. and Lasaga, A.C., 1991. The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2193-2201.
- Blum, A. E., Stillings, L. L., 1995. Feldspar dissolution kinetics. In *Chemical weathering of Silicate Mineral Reviews in mineralogy*, Vol. 31. White, A. F. and Brantley, S. H. (Ed.). Mineralogical Society of America. Washington D.C. 291-351.
- Bodiselsch, B., Koeberl, C., Master, S. and Reimold, W.U., 2005. Estimating duration and intensity of Neoproterozoic snowball glaciations from Ir anomalies. *Science*, 308: 239-242.
- Bohlar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M. and Whitehouse, M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace elements signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 43-60.
- Bohlar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Whitehouse, M.J. and Collerson, K.D., 2005a. Chemical characterization of Earth's most ancient clastic sediments from the Isua greenstone belt, southern west Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1555-1573.
- Bohlar, R., Van Kranendonk, M.J. and Kamber, B.S., 2005. A trace element study of siderite - jasper banded iron formation in the 3.45 Ga Warrawoona Group, Pilbara Craton - Formation from hydrothermal fluids and shallow seawater. *Precambrian Research*, 137(1-2): 93-114.
- Borchert, H., 1965. *Chemical Oceanography. Principles of oceanic salt deposition and metamorphism* Riley and Skirrow, (Ed.). Academic Press, 205-276.
- Boudard, 1976. Consistency between kinetics and thermodynamics. *Journal of Chemical Physics*, 80: 2869-2870.
- Bowden, P., Batchelor, R.A., Chappel, B.W., Didier, J. and Lameyre, J., 1984. Petrological, geochemical and source criteria for the classification of granitic rocks: A discussion. *Phys Earth Planetary Interior*, 35: 1-11.

- Bowins, R.J. and Cocket, J.H., 1994. Sulphur and carbon isotopes in Archaean banded iron formations: implications for sulphur sources. *Chemical Geology*, 111: 307-323.
- Brady, P.V., 1991. The effect of silicate weathering on global temperature and atmospheric CO₂. *Journal of Geophysical Research*, 96: 18101-18106.
- Brady, P.V., Krumhanst, J.L. and Papength, H.W., 1996. Surface complexation clues to dolomite growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 727-731.
- Brady, P.V., Dorn, R.I., Brazel, A.J., Clark, J., Moore, R.B., Glidewell, T., 1999. Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3293-3300.
- Brantley, S.H., Crane, S.R., Credar, D.A., Hellman, R. and Stallard, R., 1986. Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2349-2361.
- Brantley, S. H., Chen, Y., 1995. Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. In *Chemical weathering of Silicate Mineral Reviews in mineralogy*, Vol. 31. White, A. F. and Brantley, S. H. (Ed.). Mineralogical Society of America. Washington D.C. 119-168.
- Brantley, S. L., 2003. Reaction kinetics of primary rock-forming minerals under ambient conditions. *Treatise of Geochemistry 5*. Holland H. D. and Turekian K. K. (Ed.), 1-44.
- Braterman, P., Cairns-Smith, A.G. and Sloper, R., 1983. Photo-oxidation of hydrated Fe²⁺ - significance for banded iron formations. *Nature*, 303: 163-164.
- Braterman, P.S. and Cairnsmith, A.G., 1987. Photoprecipitation and the banded-iron formations: some quantitative aspects. *Origins Life Evolution Biosphere*, 17: 221-228.
- Brocks, J.J., Love, G.D., Summons, R.E., Knoll, A.H., Logan, G.A., Bowden, S.A., 2005. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. *Nature*, 437: 866-870.
- Bruland, K.W. and Lohan, M.C., 2003. Controls of trace metals in seawater. in: *Treatise of Geochemistry* Holland, H. D. and Turekian, K. K. (Ed.), 6: 23-47.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, J.T., 1938. Adsorptions of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society*, 60: 309-319.
- Budyko, 1969. The effect of solar radiation variations on the climate of the Earth. *Tellus*, 21: 611-619.
- Burch, T.E., Nagy, K.L. and Lasaga, A.C., 1993. Free energy dependence of dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology*, 105: 137-162.
- Butler, I.B., Archer, C., Vance, D., Oldroyd, A. and Rickard, D., 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 236: 430-442.

- Cailleaux, P., Dragone, D., Esclamadon, J., Girou, A., Humbert, L., Roques, H., Sellier, E. 1980. Cristallisation, déformation, dissolution des carbonates, Institut de géodynamique. Groupe d'étude des systèmes carbonatés. Université de Bordeaux III, Bordeaux.
- Calver, C.R. and Walker, M.R., 2000. The late Neoproterozoic Grassy Group of King Island, Tasmania: correlation and palaeogeographic significance. *Precambrian Research*, 100: 299-312.
- Canfield, D.E., 2005. The early history of atmospheric oxygen: homage to Robert Garrels. *Annual Review Earth Planetary Science*, 33: 1-36.
- Canfield, D.E., 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 396: 450-453.
- Canfield, D.E. (Ed.), 2001. Biogeochemistry of sulphur isotopes. *Stable isotope geochemistry*, 607-633.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. and 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.
- Catling, D.C., Zahnle, K. and McKay, C.P., 2001. Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxydation of early Earth. *Science*, 293: 839-844.
- Cavosie, A.J., Valley, J.W. and Wilde, S.A., 2005. Magmatic $\delta^{18}\text{O}$ in 4400-3900 Ma detrital zircons: a record of the alteration and recycling of crust in the early Archaean. *Earth and Planetary Science Letters*, 235: 663-681.
- Champetier de Ribes, G. and Aubague, M., 1956. Carte géologique de reconnaissance au 1/ 500 000: feuille Yaoundé-Est avec notice explicative. In: D.M.G. Caméroun (Ed.).
- Chauvel, J.J. and Dimroth, E., 1974. Facies Types and depositional environment of the Sokoman Iron Formation, Central Labrador trough: Quebec. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44: 299-327.
- Chou, L. and Wollast, R., 1984. Study of weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidified bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2205-2217.
- Chou, L. and Wollast, R., 1985. Steady state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, 285: 963-993.
- Clark, P.U., Marshall, S.J., Clarke, G.K.C., Hostetler, S.W., Licciardi, J.M., Teller, J.T., 2001. Freshwater forcing of abrupt climate change during the last deglaciation. *Science*, 293: 283-287.
- Cloud, P.E., 1968. Atmospheric and hydrospheric evolution on primitive Earth. *Science*, 160(3829): 729-736.

- Cloud, P.E., 1972. A working model of the primitive Earth. *American Journal of Science*, 272: 537-548.
- Condie, K.C., 2001. Continental growth during formation of Rodinia at 1,35-0,9 Ga. *Gondwana research*, 4: 5-16.
- Copin-Montaigut, G. (Ed.), 1996. *Chimie de l'eau de mer*. Institut océanographique, Paris, 319 p.
- Corkeron, M.L. and Georges, A.D., 2001. Glacial incursion on a Neoproterozoic carbonate platform in the Kimberley region, Australia. *Geological Society of America Bulletin*, 113: 1121-1132.
- Crowley, T.J., Hyde, W.T. and Peltier, W.R., 2001. CO₂ levels required for deglaciation of a "near-snowball" Earth. *Geophysical Research Letters*, 28: 283-286.
- Culver, S.J. and Hunt, D., 1991. Lithostratigraphy of the Precambrian-Cambrian boundary sequence in the southwestern Taoudeni Basin. *Journal of African Earth Sciences*, 13: 407-413.
- Dauphas, N., van Zuilen, M., Wahwa, M., Davis, A.M., Marty, B., Janney, P.E., 2004. Clues from Fe Isotope Variations on the Origin of Early Archean BIFs from Greenland. *Science*, 306: 2077-2080.
- Dauphas, N., Cates, N.L., Mojzsis, S.J. and Busigny, V., 2007. Identification of chemical sedimentary protoliths using iron isotopes in the >3750 Ma Nuvvuagittuq supracrustal belt, Canada. *Earth and Planetary Science Letters*, 254 (3-4): 358-376.
- De Groot, P.A., 2004. *Handbook of Stable Isotopes Analytical Techniques*. Elsevier.
- Delano, J.W., 2001. Redox history of the Earth's interior since ca 3900 Ma: implications for prebiotic molecules. *Origins Life Evolution Biosphere*, 31: 311-341.
- Derry, L.A. and Jacobsen, S.B., 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater: evidence from REEs in banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2965-2977.
- Des Marais, D.J., Strauss, H., Summons, R.E. and Hayes, J.M., 1992. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment *Nature*, 359: 605-609.
- Des Marais, D.J., 1994. The Archean atmosphere: its composition and fate. in. K.C. Condie (Ed.) *Archean Crustal Evolution. Developments in Precambrian Geology*, 11 Elsevier, Amsterdam: 505-519.
- Dessert, C., Dupré, B., François, L.M., Schott, J., Gaillardet, J., Chakrapani, G., Bajpaj, S. 2001. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 188: 459-474.

- Deynoux, M. (Ed.), 1980. Les formations glaciaires du Précambrien terminal et de la fin de l'Ordovicien en Afrique de l'Ouest. Travaux des laboratoires des sciences de la Terre, St Jérôme, Marseille, 554 p.
- Deynoux, M., 1982. Periglacial polygonal structures and sand wedges in the late Precambrian glacial formations of the Taoudeni Basin in Adrar of Mauritania (West Africa). *Palaeogeography, Paleoclimatology, Palaeocology*, 39: 55-70.
- Dimroth, E. and Chauvel, J.J., 1973. Petrography of the Sokoman Iron Formation in part of the central Labrador. *Geological Society of America Bulletin*, 84: 111-134.
- DOCEGEO (Rio Doce Geologia e Mineração S.A.), 1988. Província Mineral de Carajás. Litostratigrafia e principais depósitos minerais. 35 Congresso Brasileiro de Geologia, Congresso Brasileiro de Geologia.
- Donnadieu, Y., Fluteau, F., Ramstein, G., Ritz, C. and Besse, J., 2003. Is there a conflict between the Neoproterozoic glacial deposits and the snowball Earth interpretation: an improved understanding with numerical modelling *Earth and Planetary Science Letters*, 208: 101-112.
- Dunn, P.R., Thomson, B.P. and Rankama, K., 1971. Late Pre-Cambrian glaciation in Australia as stratigraphic boundary. *Nature*, 231: 498-502.
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérès, Y., Viers, J., François, L., Millot, R., Gaillardet, J., 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *C. R. Geosciences*, 335: 1141-1160.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J. and Greaves, M.J., 1981. Rare-earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 513-528.
- Erikson, P.G. and Cheney, E.S., 1992. Evidence for the transition to an oxygen-rich atmosphere during the evolution of red beds in the lower proterozoic sequences of Southern Africa. *Precambrian Research*, 54(2-4): 257-269.
- Eriksson, P.G., Catuneanu, O., Nelson, D.R., Mueller, W.U. and Altermann, W. (Ed.), 2004. Development in Precambrian Geology. *The Precambrian Earth - Tempos and Events*, 12. Elsevier, 738-921 pp.
- Escube, R., Rouxel, O., Sholkovitz, E. and Donard, O.F.X., 2009. Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 4045-4059.
- Evans, D.A.D., 2000. Stratigraphic, geochronological and paleomagnetic constraints upon the Neoproterozoic climatic paradox. *American Journal of Science*, 300: 347-433.

- Eyring, L., 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics*, 3: 107-115.
- Fairchild, I.G., 1993. Balmy shores and ice wastes: the paradox of carbonates associated with glacial deposits in Neoproterozoic times. *Sedimentology Review* 1: 1-16.
- Fantle, M.S. and DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 228: 547-562.
- Farquhar, J., Bao, H. and Thiemens, M., 2000. Atmospheric influence of earth's earliest sulphur cycle. *Science*, 213: 1-13.
- Farquhar, J., Wing, B.A., McKeegan, K.D., Harris, J.W., Cartigny, P., Tiemens, M., 2002. Mass-independent sulfur of inclusions in diamonds and sulfur recycling on early Earth. *Science*, 298: 2369-2372.
- Farquhar, J. and Wing, B.A., 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 213: 1-13.
- Farquhar, J., Wing, B.A., McKeegan, K.D., Harris, J.W., Cartigny, P., Tiemens, M., 2007. Isotopic evidence for Mesoarchean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature*, 449: 706-709.
- Fedo, C.M., Eriksson, K.A. and Krogstad, E., 1996. Geochemistry of shales from the Archaean (3.8 Ga) Buhwa greenstone belt, Zimbabwe: implications for provenance and source-area weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1751-1763.
- Font, E., Trindade, R.I.F. and Nédélec, A., 2005. Detrital remanent magnetization in haematite-bearing Neoproterozoic Puga cap dolostone, Amazon craton: a rock magnetic and SEM study. *Geophysical Journal International*, 163(2): 491-500.
- Font, E., Nédélec, A., Trindade, R.I.F., Macouin, M. and Charrière, A., 2006. Chemostratigraphy of the Neoproterozoic Mirassol d'Oeste cap dolostones (Mato Grosso, Brazil): an alternative model for Marinoan cap dolostone formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1-2): 89-103.
- Frei, R., Dahl, P.S., Duke, E.F., Frei, K.M., Hansen, T.R., Frandsson, M.M., Jensen, L.A., 2008. Trace element and isotopic characterization of Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9-1.9 Ga deposition bracketing the 2.4-2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Precambrian Research*, 162: 441-474.
- Frimmel, H.E., 2005. Archaean atmospheric evolution: evidence from the Witwatersrand gold fields, South Africa. *Earth Science Reviews*, 70: 1-46.

- Frost, C.D., Von Blanckenburg, F., Scoenberg, R., Frost, B.R. and Swapp, S.M., 2007. Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism on banded iron formation. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 153: 211-235.
- Fryer, B.J., 1983. Rare earth elements in iron formations. In: A. F. Trendall and R. C. Morris (Eds) *Iron-Formations: Facts and Problems*. Elsevier, Amsterdam 345-358.
- Furrer, G. and Stumm, W., 1986. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of d-Al₂O₃ and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1847-1860.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159: 3-30.
- Gargaud, M., Despois, D. and Parisot, J.P. (Ed.), 2005. *L'environnement de la Terre primitive*. Presses Universitaires de Bordeaux, Bordeaux, 653 pp.
- Gauthier, J.M., Oelkers, E.H. and Schott, J., 1995. Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(21): 4549-4560.
- Genda, H. and Abe, Y., 2005. Enhanced atmospheric loss on protoplanet at the giant impact phase in the presence of oceans *Nature*, 433: 842-844.
- German, C.R. and VonDamm, K.L. (Ed.), 2003. *Hydrothermal processes*. Treatise on Geochemistry Elsevier, 181-222.
- Gislason, S.R., Arnorsson, S. and Armannsson, H., 1996. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *American Journal of Science*, 296: 837-907.
- Gladchenko, T.P., Hinz, K., Eldhom, O., Meyer, H., Neben, S., Skojseid, J., 1997. South Atlantic volcanic margin. *Journal of Geol. Soc. (London)*, 154: 465-470.
- Gleizes, G., Nédélec, A. and Bouchez, J.L., 1993. Magnetic susceptibility of the Mont-Louis Andorra Ilmenite-Type Granite (Pyrenees): A New Tool for the Petrographic Characterization and Regional Mapping of Zoned Granite Plutons. *Journal of Geophysical Research*, 98(B3): 4317-4331.
- Glynn, P.D., Reardon, E.J. and Plummer, L.N., 1990. Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solutions aqueous solution systems *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(2): 267-282.
- Goddéris, Y., Donnadiou, Y., Nédélec, A., Dupré, B., Dessert, C., Grard, A., Ramstein, G., François, L., 2003. The Sturtian "snowball" glaciation: fire and ice Earth and Planetary Science Letters, 211: 1-12.

- Goode, A.D.T., Hall, W.D.M. and Bunting, J.A., 1983. The Nabberu basin of Western Australia in Trendall, A. F. and Morris, R. C. (Eds) *Iron formations: Facts and problems*. Amsterdam, Elsevier: 295-323.
- Goodwin, A.M., 1996. *Principles of Precambrian Geology*. Academic Press, London: 327 pp.
- Grainger, C.J., Groves, D.I. and Costa, C.H.C., 2002. The epigenetic sediment-hosted Serra Pelada Au-PGE deposits and its potential genetic association with Fe-oxide Cu-Au mineralisation within the Carajas Mineral Province, Amazon Craton, Brazil. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 127: 19-41.
- Grainger, C.J., Groves, D.I., Tallarico, F.H.B. and Fletcher, I.R., 2008. Metallogensis of the Carajás Mineral Province, Southern Amazon Craton, Brazil: Varying styles of Archaean through Paleoproterozoic to Neoproterozoic base- and precious-metal mineralisation. *Ore Geology Reviews*, 33: 451-489.
- Gross, G.A., 1980. A classification of iron formations based on depositional environments *Canadian Mineralogist*, 18: 215-222.
- Grotzinger, J.P. and Knoll, A.H., 1995. Anomalous carbonate precipitates: is the Precambrian the key to the Permian? *Palaios*, 10: 578-596.
- Guo, Q., Strauss, H., Kaufman, A.J., Schroder, S., Gutzmer, J., Wing, B.A., Baker, M.A., Bekker, A., Kim, S-T, Jin, Q., Farquhar, J., 2009. Reconstructing Earth's surface oxidation across the Archean-Proterozoic transition. *Geology*, 37: 399-402.
- Gutzmer, J. and Beukes, N.J., 1998. Earliest laterites and possible evidence for terrestrial vegetation in the early Proterozoic. *Geology*, 26: 263-266.
- Gutzmer, J., Schaefer, M.O. and Beukes, N.J., 2002. Red bed-hosted oncolitic manganese ore of the Paleoproterozoic Soutpansberg group, Bronkhorstfontein, South Africa. *Economic Geology*, 97: 1151-1166.
- Guy, C. and Schott, J., 1989. Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex acid. *Chemical Geology*, 78: 181-204.
- Habicht, K.S. and Canfield, D., 1996. Sulphur isotope fractionation in modern microbial mats and the evolution of the sulphur cycle. *Nature*, 382: 342-343.
- Habicht, K.S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P. and Canfield, D.E., 2002. Calibration of sulphate levels in the Archaean ocean. *Science*, 298: 2372-2374.
- Hardie, L.A., 1987. Perspective on dolomitization: a critical view of some current views. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57: 166-183.
- Hardie, L.A., 2003. Secular variations in Precambrian seawater chemistry and the timing of Precambrian of Precambrian aragonite seas and calcite seas. *Geology*, 31: 785-788.

- Harland, W.B. (Ed.), 1964. Evidence of late Precambrian glaciation and its significance: Problems in palaeoclimatology Interscience. John Wiley and Sons, London, 119-149.
- Harry, D.L. and Sawyer, D.S., 1992. Basaltic volcanism, mantle plumes, and the mechanism of rifting: the Parana flood basalt province of South America. *Geology*, 20: 207-210.
- Hayes, J.M. (Ed.), 1994. Early Life on Earth. Columbia University Press, New York, 220-236.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M. and Aagaard, P., 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reactions rates among minerals and the hydrolysis of feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2405-2432.
- Herron, M.M., 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58: 820-829.
- Hess, H.H. and Poldevaart, A. (Ed.), 1968. Basalts: the Poldevaart treatise on rocks of basaltic composition, 1. Interscience Publisher, New York.
- Hessler, A.M., Lowe, D.R., Jones, R.L. and Bird, D.K., 2004. A lower limit for atmospheric carbon dioxide levels 3.2 billions years ago. *Nature*, 428: 736-738.
- Higgins, J.A. and Schrag, D.P., 2003. Aftermath of a snowball Earth. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4: 1028-1048.
- Hoffman, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationships between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 297-314.
- Hoffman, K.H., Kaufman, A.J., Halverson, G. and Schrag, D.P., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, 281: 1342-1346.
- Hoffman, K.H. (Ed.), 2002. Carbonates bounding glacial deposits: evidence for snowball Earth episodes and greenhouse aftermaths in the Neoproterozoic Otavi Group of northern Namibia. International Association of Sedimentologists, Field Excursion Guidebook. Aukland Park, South Africa, 1-49.
- Hoffman, P.F., 1999. The break-up of Rodinia, birth of Gondwana, true polar wander and the Snowball Earth. *Journal of African Earth Sciences*, 28: 17-33.
- Hoffman, P.F., Halverson, G., Domack, E.W., Husson, J.M., Higgins, J.A., Schrag, D.P. 2007. Are basal Ediacaran (635 Ma) post-glacial "cap dolostones" diachronous? *Earth and Planetary Science Letters*, 258(1-2): 114-131.
- Hoffman, P.F., Schrag, D.P., 2002. The snowball earth hypothesis: Testing the limits of global change *Terra nova* 14: 129-155.
- Holland, H.D., 1973. The oceans: a possible source of iron in iron-formations. *Economic Geology*, 68: 1169-1172.
- Holland, H.D. (Ed.), 1978. *The Chemistry of Oceans and Atmosphere*. Wiley, New York.

- Holland, H.D., 1984. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and the Oceans*. Princeton University Press, Princeton.
- Holland, H.D. and Beukes, N.J., 1990. A paleoweathering profile from Griqualand West, South Africa: evidence for a dramatic rise in atmospheric oxygen between 2.2 and 1.9 by bp. *American Journal of Science*, 290-A: 1-34.
- Holland, H.D., 2002. Volcanic gases, black smokers and the Great Oxidation Event. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 66: 3811-3826.
- Holland, H.D., 2003. The geological history of seawater. In: Holland H.D. and Turekian, K. K. (Eds) *Treatise on Geochemistry* 6: 583-625.
- Holland, H.D., 2005. Sedimentary Mineral deposits and the Evolution of Earth's Near-surface Environment. *Economic Geology*, 100: 1489-1509.
- Holland, H.D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Phil. Trans. R. Soc. B* 361: 903-915.
- Holser, W.T. and Margaritz, M., 1987. Events near the Permian-Triassic boundary. *Modern Geology*, 11: 155-180.
- Honda, M., Phillips, D., Harris, J.W. and Yatsevitch, I., 2004. Unusual noble gas composition in polycrystalline diamonds: preliminary results for the Jwaneng kimberlite, Botswana. *Chemical Geology*, 203: 347-358.
- Hulston, J. and Thode, H., 1965. Variations in the 33S, 34S and 36S Contents of Meteorites and Their Relation to Chemical and Nuclear Effects. *Journal of Geophysical Research*, 70(14): 3475-3484.
- Hunten, D.M., 2003. Atmospheric evolution of the terrestrial planets. *Science*, 259: 915-920.
- Hurtgen, M.T., Arthur, M.A., Suits, N.S. and Kaufman, A.J., 2002. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implications for a snowball Earth? *Earth and Planetary Science Letters*, 203: 413-429.
- Huston, D. and Logan, G.A., 2004. Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 220 (41-55).
- James, H.L., 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, 49: 235-293.
- James, N.P., Narbonne, G.M. and Kyser, T.K., 2001. Late Neoproterozoic cap carbonates: Mackenzie Mountains, Northwestern Canada: precipitation and global glacial meltdown. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 38: 1229-1262.
- Jerram, D.A., Mountney, N.P., Holtforster, F. and Stollhofen, H., 1999. Internal stratigraphic relationships in the Etendeka Group in the Huab Basin, NW Namibia: understanding the onset of flood volcanism. *Journal of Geodynamica*, 28: 393-418.

- Jiang, G., Kennedy, M.J. and Christie-Blick, N., 2003. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates. *Nature*, 426: 822-826.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Beukes, N.J., Klein, C. and O'Leary, J.M., 2003. Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotopes studies of banded iron formations from the Kaapvaal craton. *Contribution to Mineral Petrology*, 144: 523-547.
- Johnson, C.M., Roden, E.E., Welch, S.A. and Beard, B.L., 2005. Experimental constraints on Fe isotope from fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 963-993.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Klein, C., Beukes, N.J. and Roden, E.E., 2008a. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 151-169.
- Johnson, C.M., Beard, B.L. and Roden, E.E., 2008b. The Iron Isotope Fingerprints of Redox and Biogeochemical Cycling in Modern and Ancient Earth. *Annual Review Earth Planetary Science*, 36: 457-493.
- Johnson, C.M., Roden, E.E., Welch, S.A. and Beard, B.L., 2005. Experimental constraints on Fe isotope from fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 963-993.
- Kalugin, A.S., 1969. Formation of the volcano-sedimentary banded iron-ores in the Devonian deposits of the Altai. In: *Problems of formation of the Precambrian iron-formations*. Izd Naukova Dumka, Kiev: 89-104.
- Kalugin, A.S., 1973. Geology and genesis of the Devonian banded iron-formation in Altai, western Siberia and eastern Kazakhstan, Kiev Symposium: *Genesis of Precambrian Iron and Manganese deposits*. UNESCO Paris, *Earth Science* 9, pp. 159-165.
- Kamber, B.S. and Webb, G.E., 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonates: implications for ocean chemistry and continental erosion history *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 2509-2525.
- Kamber, B.S., Bolhar, R. and Webb, G.E., 2004. Geochemistry of late stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research*, 132: 379-399.
- Karhu, J.A. and Holland, H.D., 1996. Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. *Geology*, 24: 867-870.

- Kasemann, S.A., Hawkesworth, C.J., Prave, A.R., Fallick, A.E. and Pearson, P.N., 2005. Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonates rocks from Namibia: evidence for extreme environmental change. *Earth and Planetary Science Letters*, 231: 73-86.
- Kasting, J.F., 1991. Box models for the evolution of atmospheric oxygen: an update. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 97: 125-131.
- Kasting, J.F., 1993. Earth's early atmosphere. *Science*, 259: 920-926.
- Kasting, J.F., 2001. Earth history - the rise of atmospheric oxygen. *Science*, 93: 920-926.
- Kasting, J.F. and Ackerman, T.P., 1986. Climatic consequences of very high CO₂ levels in the Earth's early atmosphere. *Science*, 234: 1383-1385.
- Kasting, J.F. and Siefert, J.L., 2002. Life and the evolution of Earth's atmosphere *Science*, 296: 100-106.
- Kennedy, M.J., 1996a. Stratigraphy, sedimentology and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial dolostones: deglaciation, $\delta^{13}\text{C}$ excursions and carbonate precipitation. *Journal of sedimentary Research*, 66: 1050-1064.
- Kennedy, M.J., 1996b. Stratigraphy, sedimentology, and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones: deglaciation, $\delta^{13}\text{C}$ excursions and carbonates precipitations *Journal of sedimentary Research*, 66: 1050-1064.
- Kennedy, M.J., Runnegar, B., Prave, A.R., Hoffman, K.H. and Arthur, M.A., 1998. Two of four neoproterozoic glaciations? *Geology*, 26: 1059-1063.
- Kennedy, M.J., Christie-Blick, N. and Sohl, L.E., 2001. Are Proterozoic cap carbonates and isotopes excursions a record of gas hydrate destabilization following Earth's coldest intervals? *Geology*, 29: 443-446.
- Kerrick, D.M., 2001. Present and past nonanthropogenic CO₂ degassing from the solid Earth. *Review of Geophysics*, 39: 565-585.
- Kirk, J., Ruiz, J., Titley, S. and Walshe, J., 2001. A detrital model for the origin of gold and sulfides in the Wiatersrand basin based on Re-Os isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13: 2149-2159.
- Kirschvink, J.L. (Ed.), 1992. Late Proterozoic low-latitude global-glaciation: the Snowball Earth. *The Proterozoic Biosphere*. Cambridge University Press, Cambridge
- Kitano, Y., 1962. Calcium carbonate crystal forms formed from sea-water by inorganic processes. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, 18: 35-39.

- Klein, C. and Beukes, N.J., 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 84 (7): 1733-1774.
- Klein, C. and Beukes, N.J., 1992. Time distribution, stratigraphy and sedimentologic setting and geochemistry of Precambrian iron formations. In: J. W. Schopf and C. Klein (Eds), *The Proterozoic Biosphere: A multidisciplinary Study*. Cambridge University Press, Cambridge: 139-146.
- Klein, C. and Ladeira, E.A., 2002. Petrography and geochemistry of the least altered banded iron-formation of the Archaean Carajás Formation, Northern Brazil. *Economic Geology*, 97: 643-651.
- Knauss, K.G. and Wollery, T.J., 1989. Muscovite dissolution kinetics as function of pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1493-1502.
- Knoll, A.H., Bambach, R.K., Canfield, D. and Grotzinger, J.P., 1996. Comparative Earth history and late Permian mass extinction. *Science*, 273: 452-457.
- Kramers, J.D., 2002. Global modelling of continent formation and destruction through geological time and implication for CO₂ drawdown in the Archaean Eon. Fowler, C. M. R., Ebinger, C. J., Hawkesworth, C. J. (eds) *The Early Earth: Physical, Chemical and Biological Development*. Geological Society of London Publishing House, Bath, Geol. Soc. Lond. Spl. Publ. , 199: 231-257.
- Kramers, J.D., 2003. Volatile element abundance patterns and an early liquid water ocean on Earth. *Precambrian Research*, 126: 379-394.
- Kump, L.R., 2005. Ironing out biosphere oxydation. *Science*, 307: 1058-1059.
- Kump, L.R., Kasting, J.F. and Barley, M.E., 2001. Rise of the atmospheric oxygen and the "upside-down" Archaean mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2.
- Laajoki, K., 1975. Rare earth elements in Precambrian iron formations in Varylankyla, South Puokanla area, Finland *Bulletin of the Geological Society of Finland* 47: 91-105.
- Lagache, M., 1965. Contribution à l'étude de l'altération des feldspaths dans l'eau, entre 100° et 200°C, sous diverses pressions de CO₂, et application à la synthèse de divers minéraux argileux. *Bulletin de la société Française de Minéralogie Cristallographie*, 88: 223-253.
- Lasaga, A.C., 1981. Transition State Theory in Kinetics of Geochemical Process. *Reviews in Mineralogy*, 8(169-195).
- Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rocks interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89: 4009-4025.

- Lasaga, A.C. and Gibbs, G.V. (Ed.), 1990. Ab-initio quantum-mechanical calculations of surface reactions: a new area? *Aquatic Chemical Kinetics*.
- Lasaga, A.C. and Ohmoto, H., 2002. The oxygen cycle: dynamics and stability. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 66: 361-381.
- Lassere, M. and Soba, D., 1976. Age libérien des granodiorites et des gneiss à pyroxènes du Caméroun méridional. *Bull. BRGM*, 2 (IV)(1): 17-32.
- Le Hir, G., Ramstein, G., Donnadiou, Y., PierreHumbert, R.T., 2009. The snowball earth aftermath: Exploring the limits of continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 277: 453-463.
- Lecuyer, C., Gillet, P. and Robert, F., 1998. The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle. *Chemical Geology*, 145: 249-261.
- LeHir, G., Ramstein, G., Donnadiou, Y. and PierreHumbert, R.T., 2007. Investigating plausible mechanisms to trigger a deglaciation from a hard snowball. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 339(3-4): 274-287.
- Lindsay, J.F. and Brasier, M.D., 2000. A carbon isotope reference curve for ca. 1700-1575 Ma, Mc Arthur and Mount Isa Basins, Northern Australia. *Precambrian Research*, 99: 271-308.
- Lippman, F. (Ed.), 1973. *Sedimentary carbonates minerals*. Springer-Verlag, Berlin, 228 pp.
- Liu, L.G., 2004. The inception of the oceans and CO₂ atmosphere in the early history of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 227: 179-184.
- Lord, C.J. and Church, T.M., 1983. The geochemistry of saly marshes -sedimentary ion diffusion, sulfate reduction and pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(8): 1381-1391.
- Lowe, D.R. and Tice, M.M., 2004. Geological evidence for Archaean atmospheric and climatic evolution: fluctuating levels of CO₂, CH₄ and O₂ with an overriding tectonic control. *Geology*, 32: 493-496.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., Munhoven, G. and Probst, J.L., 1998. Atmospheric CO₂ consumption by continental erosion: present-day controls and implications for the last glacial maximum. *Global and planetary change*, 16-17: 107-120.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P. and Probst, J.L., 1999. Enhanced chemical weathering of rocks during the last glacial maximum: a sink for atmospheric CO₂? *Chemical Geology*, 159: 147-167.
- Madé, B., 1991. *Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eaux-roches*, Louis Pasteur, Strasbourg, France, 308 pp.

- Maréchal, C. and Albarède, F., 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1499-1509.
- Martin, D.M., Xi, Z.X., A., N.A. and Powell, C.M., 1998. A pre-2,2 Ga age for giant hematite ore of the Hamersley province, Australia. *Economic Geology*, 93: 1084-1090.
- Martin, H., 1994. The archaean grey gneisses and the genesis of the continental crust. *Archaean Crustal Evolution, Development in Precambrian Geology*, 11: 205-259.
- Martin, H. and Moyen, J.F., 2002. Secular changes in tonalite-trondhjemite-granodiorite composition as markers of the progressive cooling Earth. *Geology*, 30: 319-322.
- Maurel, O., Respaut, J.-P., Monié, P., Arnaud, N. and Brunel, M., 2004. U-Pb emplacement and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ cooling ages of the eastern Mont-Louis granite massif (Eastern Pyrenees, France). *C. R. Geoscience*, 336: 1091-1098.
- McCammon, C.A., 2005. The paradox of mantle redox. *Science*, 308: 807-808.
- McDonald, I., Boyce, A.J., Butler, I.B., Herrington, R.J. and Polya, D.A. (Ed.), 2005. Mineral deposits and Earth Evolution. Geological Society of London, London, 280 pp.
- McManus, J.F., François, R., Gheirardi, J.M., Keigwin, L.D. and Brown-Leger, S., 2004. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate change. *Nature*, 428: 834-837.
- Mel'nik, Y.P., 1982. Banded Iron Formations: Physicochemical Conditions of Formation. Elsevier, Amsterdam, 310 pp.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287: 401-428.
- Mojzsis, S.J., Coath, C.D., Greenwood, J.P., Keegan, K.D.M. and Harrison, T.M., 2003. Mass-independent isotopes effects in Archaean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1635-1658.
- Montaser, A. (Ed.), 1998. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Wiley-VCH, New York, 964 pp.
- Morris, R.C., 1993. Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara craton, Western Australia. *Precambrian Research*, 60: 243-286.
- Morse, J.W., Wang, Q. and Tsio, M.Y., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on the mineralogy of CaCO_3 precipitated from seawater. *Geology*, 25: 85-87.
- Mougeot, R., Respaut, J-P, Briquet, L., Ledru, P., Milesi, J-P, Lerouge, C., Marcoux, E., Huhn, S.B., Macambira, M.J.B., 1996. Isotope geochemistry constraints for Cu, Au mineralizations and evolution of the Carajás province (Para, Brazil), 39e Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, Anais, SBG, pp. 321-324.

- Murakami, T., Utsunomya, S., Imazu, Y. and Prasad, N., 2001. Direct evidence of late Archaean to early Proterozoic anoxic atmosphere from a product of 2.5 Ga old weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 184: 523-528.
- Nagy, K. L., 1995. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In *Chemical weathering of Silicate Mineral Reviews in mineralogy*, Vol. 31. White, A. F. and Brantley, S. H. (ed). Mineralogical Society of America. Washington D.C. 173-225.
- Nédélec, A., Nsifa, E.N. and Martin, H., 1990. Major and trace geochemistry of the Archaean Ntem plutonic complex (south Cameroon): petrogenesis and crustal evolution. *Precambrian Research*, 47(1-2): 35-50.
- Nédélec, A., Ramstein, G. and Laskar, J., 2007. Gel et dégel de la Terre boule de neige néoprotozoïque: du terrain aux modèles climatiques. *C. R. Geosciences*, 339(3-4): 181-185.
- Nelson, D.R., Trendall, A.F., de Laeter, J.R., Grobler, N.J. and Fletcher, I.R., 1992. A comparative study of the geochemical and isotopic systematics of late Archaean flood basalts from the Pilbara and Kaapvaal Cratons. *Precambrian Research*, 54: 231-236.
- Nesbitt, W., Sun, S.-S. and Purvis, A.C., 1979. Komatiites: geochemistry and genesis. *Canadian Mineralogist*, 17: 165-186.
- Nesbitt, W. and Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major elements: chemistry of lutites. *Nature*, 299(21): 715-717.
- Nisbet, E.G., Arndt, N.T., Bickle, M.J., Cameron, W.E., Chauvel, J.J., Cheadle, M.J., Hegner, E., Kyser, T.K., Martin, A., Renner, R., Roedder, E., 1987. Uniquely fresh 2.7 Ga komatiites from the Belingwe greenstone belt, Zimbabwe. *Geology*, 15: 1147-1150.
- Nisbet, E.G., Cheadle, M.J., Arndt, N.T. and Bickle, M.J., 1993. Constraining the potential temperature of the Archaean mantle: a review of the evidence from komatiites. *Lithos*, 30: 291-307.
- Nogueira, A.C.R., Truckenbrodt, W., Costa, J.B.S. and Pinheiro, R.V.L., 1994. Análise faciológica e estrutural da formação Aguas Claras, Pre-cambriano da Serra dos Carajás, IV Symp. Geol. Amazônia, Belem, pp. 363.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini, C., Moura, C.A.V. and Fairchild, T.R., 2003. Soft-sediment deformation at the base of the Neoproterozoic Puga cap carbonate (southwestern Amazon craton, Brazil) conformation of rapid icehouse to greenhouse transition in snowball Earth. *Geology*, 31: 613-616.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Wolery, T.J., Ball, J.W., Jenne, E.A., Basset, R.L., Crerar, D.A., Florence, T.M., Fritz, B., Hoffman, M., Holdren Jr, G. R., Lafon, G.M.,

- Mattigod, S.V., McDuff, R.E., Morel, F., Reddy, M.M., Sposito, G., Thraikill, J., 1979. A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous species. *Chemical Modeling in aqueous systems, speciation, sorption, solubility and kinetics*. American Chemical Society, 857-892 pp.
- Norin, E., 1937. *Geology of the western Quruq Tagh, eastern Tien Shan*, Stockholm.
- Nzenti, J.P., Barbey, P., Macaudière, J. and Soba, D., 1988. Origin and evolution of the late Precambrian high-grade Yaoundé gneisses (Cameroun). *Precambrian Research*, 38: 91-109.
- Oelkers, E.H., Schott, J. and Devidal, J.L., 1994. The effect of Al, pH and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 58: 2011-2024.
- Oelkers, E.H. and Gislason, S.R., 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11. *Geochemica Cosmochimica Acta*, 65(21): 3671-3681.
- Ohmoto, H. (Ed.), 2004. *The Archaean atmosphere, hydrosphere and biosphere*. In: Eriksson, P. G., Aletrmann, W., Nelson, D. R., and Cataneanu, O. (Eds) *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. Elsevier, Amsterdam, 361-388 pp.
- Ojakangas, R.W., Morey, G.B. and Southwick, D.L., 2001. Paleoproterozoic basin development and sedimentation in the Lake superior region, North America. *Sedimentary Geology*, 141/142: 319-341.
- Oliva, P., Viers, J. and Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic crystalline environments. *Chemical Geology*, 202(3-4): 225-256.
- Ono, S., Eigenbrode, J.L., Pavlov, A. A., Kharecha, P., Rumble, D., Kasting, J.F., Freeman, K.H., 2003. New insights into Archaean sulphur cycle from mass-independent sulfur records from the Hamersley basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 213: 15-30.
- Ono, S., Fayek, M. and Ohmoto, H., 2000. Origin of Uraninite in the Elliot lake district, Canada and the atmospheric Oxygen Level of -2.3 Ga Earth. *Evolution of the Atmosphere, Ocean, Crust and Biosphere*: 67-74.
- Orris, G.J. and Chernoff, C.B., 2004. Table of world sedimentary phosphate deposits (with appendices for chapters 12, 13, 18 and 19) and review of world sedimentary phosphate deposits and occurrences In Hein, J. R. (Eds) *Life cycle of the Phosphoria Formation: From deposition to the post-mining environment*: Amsterdam, Elsevier 559-573.
- Parsons, I. (Ed.), 1994. *Feldspars in weathering*. Kluwer Netherlands, Dordrecht, 595-629 pp.

- Pavlov, A.A. and Kasting, J.F., 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archaean sediments: strong evidence for an anoxic Archaean atmosphere. *Astrobiology*, 2: 27-41.
- Pavlov, A.A., Kasting, J.F., Eigenbrode, J.L. and Freeman, K.H., 2001. Organic haze in Earth's early atmosphere: source of low ^{13}C late Archean kerogens? *Geology*, 29: 1003-1006.
- Pecoits, E., Gingras, M.K., Barley, M.E., Kappler, A., Porsth, N.R., Konhauser, K.O., 2009. Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: Paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. *Precambrian Research*, 172: 163-187.
- Pickard, A.L., 2003. Genetic stratigraphy and composition of the Dales Gorge Member, Brockman Iron Formation in Western Australia, and the correlation of the Paleoproterozoic Brockman and Kuruman iron formations using high-precision geochemistry and U-Pb-SHRIMP geochronology, Western Australia (unpublished).
- Pinheiro, R.V.L. and Holdsworth, R.E., 1997. Reactivation of Archaean strike-slip fault systems, Amazon region, Brazil. *Journal of the Geological Society*, 154: 99-103.
- Planavsky, N., Rouxel, O., Bekker, A., Shapiro, R., Fralick, P., Knudsen, A., 2009. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 286: 230-246.
- Plumb, K.A. (Ed.), 1981. Earth's Pre-Pleistocene Glacial Record. Late Proterozoic (Adelaidean) tillites of the Kimberley Victoria River region, Western Australia and Northern Territory. Cambridge University Press, Cambridge, 504-514 pp.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. and Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 . *American Journal of Science*, 278: 179-216.
- Poitrasson, F., 2006. On the isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology*, 235(1-2): 195-200.
- Poitrasson, F. and Freydier, R., 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 222: 132-147.
- Poitrasson, F., Viers, J., Martin, F. and Braun, J.J., 2008. Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: Implications for the global Fe geochemical cycle. *Chemical Geology*, 253: 54-63.
- Pokrovsky, O.S., 1998. Precipitation of calcium and magnesium carbonates from homogeneous supersaturated solutions *Journal of crystal growth*, 186: 233-239.

- Pokrovsky, O.S. and Savenko, V.S., 1994. Kinetics of Calcium Carbonate Precipitation in Seawater: Role of Phosphates and Hydrodynamics of Medium. *Oceanology*, 33(5): 599-601.
- Polvé, M., Maury, R., Bellon, H., Rangin, C., Priadi, B., Yuwono, S., Joron, J.L., Soeria Amata, R., 1997. Magmatic evolution of Sulawesi (Indonesia): constraints on the Cenozoic geodynamic history of the Sundaland active margin. *Tectonophysics*, 272: 69-92.
- Porcelli, D., Woolum, D. and Cassen, P., 2001. Deep Earth rare gases: initial inventories, capture from the solar nebula, and losses during moon formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 193: 237-251.
- Poucllet, A., Tchameni, R., Metzger, K., Vidal, M., Nsifa, E.N., Shang, C.K., Penaye, J., 2007. Archaean crustal accretion at the northern border of the Congo Craton (South Cameroon). The charnockite-TTG link. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 178(5): 311-342.
- Pouget, P., Lamouroux, C., Dahmani, A., Debat, P., Driouch, Y., Mercier, A., Soula, J.C., Vézat, R., 1989. Typologie et mode de mise en place des roches magmatiques dans les pyrénées hercyniennes *Geol. Rundsch.*, 78: 537-554.
- Raiswell, R. and Berner, R.A., 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285(8): 710-724.
- Rasmussen, B. and Buick, R., 1999. Redox state of the Archaean atmosphere: evidence from detrital heavy minerals in ca. 3,250-2750 Ma sandstones from the Pilbara craton. *Geology*, 27: 115-118.
- Rehtijarvi, P., 1983. REE patterns for apatites from Proterozoic phosphatic metasediments, Finland *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 55: 77-82.
- Reinhard, C., Raiswell, R., Scott, C., Anbar, A.D. and Lyons, T.W., 2009. A Late Archean Sulphidic Sea Stimulated by Early Oxidative Weathering of the Continents. *Science*, 326: 713-716.
- Renne, P.R., Deckart, K., Ernesto, M., Féraud, G. and Piccirillo, E.M., 1996. Age of the Ponta Grossa dike swarm (Brazil), and implications to Parana flood volcanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 144: 199-211.
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prévot, M., Perin, M., 1992. The age of the Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*, 258: 975-979.

- Rickard, D. and Luther, G.W., 1997. Kinetics of pyrite formation by the oxidation of iron (II) monosulphide in aqueous solutions between 25 and 125°C : the mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 135-147.
- Ridgwell, A.J., Kennedy, M.J. and Caldeira, K., 2003. Carbonate deposition, climate stability, and Neoproterozoic ice ages *Science*, 302: 859-862.
- Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L., 1980a. The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1683-1699.
- Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L., 1980b. The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1683-1699.
- Rollinson, H.R., 1997a. The Archaean, komatiite related Inyala chromitite, southern Zimbabwe. *Economic Geology*, 92: 98-107.
- Rollinson, H.R., 1997b. Eclogite xenolith in West African kimberlites are residues from Archaean granitoids. *Nature*, 389: 173-176.
- Rollinson, H.R., 2002. The metamorphic history of the Isua Greenstone belt, west Greenland. in *The Early Earth: Physical, Chemical and Biological Development*. Fowler, C. M. R., Ebinger, C. J., Hawkworth, C. J. (Ed.). Geological Society of London Publishing House, Bath, Special Pub. Geol. Soc. Lond., 199: 329-350.
- Rosenberg, P.E., Burt, D.M. and Holland, H.D., 1967. Calcite-dolomite magnesite stability relations in solutions: the effect of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31 (391-396): 391-396.
- Rosenberg, P.E. and Holland, H.D., 1964. Calcite-dolomite magnesite stability relations in solutions at elevated temperatures. *Science*, 145: 700-701.
- Rouxel, O., Bekker, A. and Edwards, K.J., 2005. Iron isotopes constraints on the Archaean and Paleoproterozoic oceanic redox state. *Science*, Rouxel; 2005):1088-1091.
- Roy, S., 1997. genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. *Geological Society Special Publication*, 119: 5-27.
- Rye, R. and Holland, H.D., 1998. Palaeosols and the evolution of atmospheric oxygen: a critical review. *American Journal of Science*, 298: 621-672.
- Rye, R. and Holland, H.D., 2000. Life associated with a 2.76 Ga ephemeral pond? Evidence from Mount Roe #2 paleosol. *Geology*, 28: 483-486.
- Rye, R., Kuo, P.H. and Holland, H.D., 1995. Atmospheric carbon dioxide concentrations 2.2 billions years ago. *Nature*, 378: 603-605.

- Sanchez-Roman, M., 2006. Calibration of Microbial and Geochemical Signals Related to Dolomite Formation by Moderately Halophilic Aerobic Bacteria: Significance and Implication of Dolomite in the Geological Record ETH, Zurich.
- Sanchez-Roman, M., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Rivadeneyra, M.A. and McKenzie, J.A., 2009. Microbial Dolomite Precipitation under Aerobic Conditions : Results from Brejo do Espinho Lagoon (Brazil) and Culture Experiments. IAS Special Publication, 41: 167-178.
- Schauble, E.A., Rossman, G.R. and Taylor, B.E., 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotopes fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15): 2487-2497.
- Schenato, F., 1997. Alteração pos-magmatica de um derrame basaltico (regiao de estancia velha), porção sudeste da Bacia do Parana, RS, Brasil: processos de resfriamento e vesiculação, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Université de Poitiers.
- Schidlowski, M., 1988. A 3.800-million-year isotopic record of life from the carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333: 313-318.
- Schidlowski, M., Eichmann, R. and Junge, C.E., 1976. Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 449-455.
- Schott, J., 1990. Modeling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxides: the surface speciation approach. *Aquatic Chemical Kinetics* (Ed. Stumm), 12: 337-365.
- Schott, J. and Berner, R.A., 1983. X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 2233-2240.
- Schott, J., Berner, R.A. and Sjöberg, E.L., 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering: I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 2123-2135.
- Schott, J. Oelkers, E. H. 1993. The rate of dissolution and crystallization of silicates at hydrothermal conditions. Proceedings of the 4th International Symposium on Hydrothermal Reactions. (Ed. Curney and Cathelineau). Nancy 4th ISHR 31 August-3 september 1993: 221-225.
- Schweda, P., 1989. Kinetics of alkali feldspar dissolution at low temperature. In: D.L. Miles (Ed.), the 6th Int Symp on Water-Rock Interaction. Balkema, A. A., Rotterdam, pp. 609-612.
- Scopel, R.M., 1997. Etude des coulées basaltiques à améthystes de la région de Ametista do Sul, RS -Brésil. Altération post-magmatique, Rio Grande do Sul (Brésil), Poitiers (France).

- Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L. and McManus, J.F., 2006. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2006-2027.
- Shang, C.K., Satir, M., Siebel, W., Nsifa, E.N., Taubald, H., Liégeois, J-P., Tchoua, F.M. 2004. TTG magmatism in the Congo craton: a view from major and trace element geochemistry, Rb-Sr and Sm-Nd systematics: case of the Sangmelima region, Ntem complex, southern Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 40(1-2): 61-79.
- Shegelski, R.J., 1980. Archaean Cratonization, emergence and red bed development, Lake Shebandowan area, Canada. *Precambrian Research*, 12: 331-347.
- Shields, G.A., 2005. Neoproterozoic Cap Carbonates: a critical appraisal of existing models and the plumeworld hypothesis. *Terra Nova*, 17(4): 299-310.
- Shields, G.A., Kimura, H., Yang, J. and Gammon, P., 2004. Sulphur isotopic evolution of Neoproterozoic-Cambrian seawater: new francolite-bound sulphate $\delta^{34}\text{S}$ data and a critical appraisal of the existing record. *Chemical Geology*, 204: 163-182.
- Siebert, C., Kramers, J.D., Meisel, T., Morel, P. and Nagler, T.F., 2005. Re-Os and Mo isotopes systematics in Archaean and early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1787-1801.
- Simonson, B., 1985. Sedimentary constraints on the origin of Precambrian iron-formations. *Geological Society of America Bulletin*, 96: 244-252.
- Simonson, B.M. and Hassler, S.W., 1996. Was the deposition of large Precambrian iron formations linked to major marine transgression? *Journal of Geology*, 104: 665-676.
- Singer, P.C. and Stumm, W., 1970. Acid mine drainage--the rate limiting step. *Science*, 167: 1121-1123.
- Sleep, N.H., Zahnle, K. and Neuhoff, P.F., 2001. Initiation of element surface conditions on the earliest Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 98: 3666-3672.
- Sohl, L.E., Christie-Blick, N. and Kent, D.V., 1999. Paleomagnetic polarity reversals in Marinoan (ca. 600 Ma) glacial deposits of Australia: implications for the duration of low-latitude glaciation in Neoproterozoic time. *Geological Society of America Bulletin*, 111: 1120-1139.
- Steinboefel, G., Horn, I. and von Blanckenburg, F., 2009. Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formations using femtosecond laser ablation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 5343-5360.

- Stephansson, A. and Gislason, S.R., 2001. Chemical weathering of basalts, southwest Iceland: effect of rocks crystallinity and secondary minerals on chemical fluxes to the ocean. *American Journal of Science*, 301: 513-556.
- Strauss, H., 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology*, 132: 97-118.
- Strauss, H., 1999. Geological evolution from isotope proxy signals- sulphur. *Chemical Geology*, 161: 89-101.
- Strelow, F.W.E., 1980. Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid. *Talanta*, 27(9): 727-732.
- Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R., 1972. Determination of reactive silicate. A Practical handbook of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada Bulletin, 61: 65-70.
- Stumm, W. and Furrer, G. (Ed.), 1987. The dissolution of oxides and silicates. Examples of surface-coordination-controlled kinetics. *Aquatic Surface Chemistry Wiley-Interscience*.
- Taylor, B.E., 2004. Biogenic and thermogenic sulfate reduction in the Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia (Canada): Evidence from micro-isotopic analysis of carbonates and sulphide in bedded ores. *Chemical Geology*, 204(3-4): 215-236.
- Taylor, D., Dalstra, H.J., Harding, A.E., Broadbent, G.C. and Barley, M.E., 2001. Genesis of high grade hematite ore bodies of the Hamersley province, Western Australia. *Economic Geology*, 96(837-873).
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (Ed.), 1985. The continental crust: its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell scientific publications, Oxford, 312 pp.
- Thomazo, C., Pinti, D., Busigny, V., Ader, M., Hashizume, K., Philippot, P., 2009a. Biological activity and the Earth's surface evolution: Insights from carbon, sulfur, nitrogen and iron stable isotopes in the rock record. *Comptes Rendus Palevolution*, 8: 665-678.
- Thomazo, C., Ader, M., Farquhar, J. and Philippot, P., 2009b. Methanotrophs regulated atmospheric sulfur isotope anomalies during the Late Archean (Tumbiana Formation, Western Australia). *Earth and Planetary Science Letters*, 279: 65-75.
- Tingle, T.N., 1998. Accretion and differentiation of carbon in the early Earth. *Chemical Geology*, 147: 3-10.
- Tolbert, G.E., Tremaine, J.W., Melcher, G.C. and Gomes, C.B., 1971. The Recently Discovered Serra dos Carajás Iron Deposits, Northern Brazil. *Economic Geology*, 66: 985-994.

- Torres, M.E., McManus, J.F. and Huh, C.A., 2002. Fluid seepage I. Fluid seepage along the San Clemente fault scarp: basin wide impact on barium cycling, *Earth Planetary Science Letters*(203): 181-194.
- Torres, M.E., Bohrmann, G., Dubé, T.E. and Poole, F.G., 2003. Formation of modern and Paleozoic barite at continental margin methane seeps. *Geology*, 31: 897-900.
- Trendall, A.F. (Ed.), 2002. The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *Precambrian sedimentary Environments: A Modern Approach to Depositional Systems*. IAS Special Publication, 44. Blackwell, Oxford, 33-66 pp.
- Trendall, A.F. and Blockley, J.G., 1970. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia, with special reference to the associated crocidolite. *Western Australia Geological Survey Bulletin*, 119: 365.
- Trendall, A.F. and Morris, R.C. (Ed.), 1983. Iron formation: facts and problems. *Developments in Precambrian geology* 6. Elsevier, Amsterdam, 558 pp.
- Trendall, A.F., Basei, M.A.S., Laeter, J.R. and Nelson, D.R., 1998. SHRIMP zircon U-Pb constraints on the age of the Carajas formation, Grao Para Group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, 11(3): 265-277.
- Trendall, A.F. (Ed.), 2002. The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *Precambrian Sedimentary Environments: A Modern Approach to Depositional Systems*. IAS Special Publication, 44. Blackwell, Oxford, 33-66 pp.
- Tribble, J.S., Arvidson, R.S., Lane III, M. and Mackenzie, F.T., 1995. Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic Silica: applications to petrologic problems. *Sedimentary Geology*, 95: 11-37.
- Trindade, R.I.F., E., F., D'Agrella-Filho, M.S., Nogueira, A.C.R. and Riccomini, C., 2003. Low-latitude and multiple geomagnetic reversals in the Neoproterozoic Puga cap carbonate, Amazon craton. *Terra Nova*, 15: 441-446.
- Urey, H.C., 1952. *The planets, Their origin and Development*. Yale University Press, New Haven, CT.
- Valaas Hyslop, E., Valley, J.W., Johnson, C.M. and Beard, B.L., 2008. The effects of metamorphism on O and Fe isotope compositions in the Biwabik Iron Formation, northern Minnesota. *Contribution to Mineral Petrology*, 155: 313-328.
- Valley, J.W., Peck, W.H., King, E.M. and Wilde, S.A., 2002. A cool early Earth. *Geology*, 30: 351-354.
- Van Hise, C.R. and Leith, C.K., 1911. *The geology of the Lake Superior Region*. U.S. Geological Survey Monograph 52: 641 pp.

- van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J.C.F. and McKenzie, J.A., 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiologia*, 485: 39-45.
- Vasconcelos, C. and McKenzie, J.A., 1997. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of sedimentary Research*, 67: 378-390.
- Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J.A., Visscher, P.T., Bittermann, A.G., van Lith, Y., 2006. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? *Sedimentary Geology*, 185: 175-183.
- Velbel, M.A., 1993. Temperature dependence of silicate weathering in nature: How strong a negative feedback on long term accumulation of atmospheric CO₂ and global greenhouse warming? *Geology*, 21: 1059-1062.
- Veldkamp, E. and Jongman, A.G., 1990. Weathering of alkaline basalt gravel in two older alluvial river terraces, Limagne, France. *Chemical Geology*, 84: 148-149.
- Von Blanckenburg, F., Mamberti, M., Scoenberg, R., Kamber, B.S. and Webb, G.E., 2008. The iron isotope composition of microbial carbonate. 249: 113-128.
- VonDamm, K.L. (Ed.), 1995. Controls on the Chemistry and Temporal Variability of Seafloor Hydrothermal fluids. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions American Geophysical Union*, 222-247 pp.
- Walker, J.G.C., Hays, P.B. and Kasting, J.F., 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research*, 86: 9776-9782.
- Walker, J.G.C., 1983. Possible limits on the composition of the Archaean ocean. *Nature*, 302: 518-520.
- Walker, J.G.C. and Brimblecombe, P., 1985. Iron and Sulfur in the Pre-Biologic Ocean. *Precambrian Research*, 28(3-4): 205-222.
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews* 52(1-3): 1-81.
- Weaver, B.L. and Tarney, J., 1984. Major and trace element composition of the continental lithosphere. *Physics and chemistry of the Earth*, 15: 29-68.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.

- Wei, H., Sun, J., Moli, A. and Zhao, L., 2004. Crystallization habit of calcium carbonate in presence of sodium dodecyl sulfate and/or polypyrrolidone. *Journal of Crystal Growth*, 260(3-4): 545-550.
- Wenk, H.R., Meisheng, H. and Frisia, S., 1993. Partially disordered dolomite: microstructural characteristics of Abu Dabhi carbonates. *American Mineralogist*, 78: 769-774.
- Weyer, S. and Schwieters, J.B., 2003. High precision Fe isotopes measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226: 355-368.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schultz, M., Fitzpatrick, J., 1999. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates on granitoid rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 63: 3277-3291.
- White, A.F. and Brantley, S.H. (Ed.), 1995. *Chemical weathering of Silicate Minerals. Reviews of mineralogy 31*. Mineralogical society of America, Washington D. C.
- Whitehouse, M.J., Kamber, B.S., Fedo, C.M. and Lepland, A., 2005. The importance of combined Pb and S isotope data from early Archaean rocks, southwest Greenland, for the interpretation of S-isotopes signatures. *Chemical Geology*, 222: 112-131.
- Whitehouse, M.J. and Fedo, C.M., 2007. Microscale heterogeneity of Fe isotopes in >3.71 Ga banded iron formation from the Isua Greenstone Belt. southwest Greenland. *Geology*, 35: 719-722.
- Widdel, F., 1993. *Trends in Microbial Ecology*. Spanish Society for Microbiology, Barcelona, 526 p.
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H. and Graham, C.M., 2001. Evidence for detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4,4 Gyr ago. *Nature*, 409: 175-178.
- Williams, G.E., 1979. Sedimentology, stable-isotope geochemistry and palaeoenvironment of dolostones capping late Precambrian glacial sequences in Australia. *Journal of the Geological Society of Australia* 26: 377-386.
- Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H. and Putnis, C.V., 2004. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10,6 and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 4843-4858.
- Wollast, R. and Chou, L., 1992. Surface reactions during the early stages of weathering of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31: 635-648.
- Young, G.M., 1976. Iron-formation and glaciogenic rocks of the Rapitan Group, Northwest Territories, Canada. *Precambrian Research*, 3: 137-158.

- Young, G.M., 1991. The geological record of glaciation: relevance to the climatic history of the Earth. *Geosciences Canada*, 18: 100-108.
- Young, G.M., 2002. Stratigraphic and tectonic setting of Proterozoic glaciogenic rocks and banded iron-formations: relevance to the snowball Earth debate. *Journal of African Earth Sciences*, 35: 451-466.
- Zahnle, K. and Sleep, N.H., 2002. Carbon dioxide cycling through the mantle and implications for the climate of the ancient earth. in : Fowler, C. M. R., Ebinger, C. J., Hawsworth, C. J. (Ed.) *The Early Earth: Physical, Chemical and Biological Development*. Geological Society of London Publishing House, Bath, Special Pub. Geol. Soc. Lond.(199): 231-257.
- Zhang, R., Follows, M.J., Grotzinger, J.P. and Marshall, S.J., 2001. Could the Late Permian deep ocean have been anoxic? *Paleoceanography*, 16: 317-329.
- Zhang, Y. and Zindler, A., 1993. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 117: 331-345.
- Zinder, B., Furrer, G. and Stumm, W., 1986. The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1861-1869.
- Zolensky, M.E., 2005. Extraterrestrial water. *Elements*, 1: 39-43.

Title: Continental weathering and marine sedimentation during Precambrian times: proxys of the chemical evolution of fluid reservoirs.

Abstract:

This work is a multidisciplinary approach of Precambrian weathering and marine sedimentation in order to look for the proxys of the compositional evolution of the Earth oceans and atmosphere.

One year long atmosphere experiments of rock weathering under Precambrian conditions, supporting a numerical model, constraint the required time interval for the pCO₂ decrease from 300 PAL (or *Precambrian Atmospheric Level*) to Present-day ones (1 PAL) in the Snowball Earth aftermath at a duration in between 200 000 and 500 000 yrs. The comparison between present-day CO₂ consumption data and modelled ones underline the relatively low values for Precambrian times likely due to the lack of terrestrial plants.

Then, modelling of abiotic neoproterozoic *cap carbonates* precipitation display that enriched CO₂ submitted to degassing and/or evaporation can explain their formation at the end of the global glaciation events.

Finally, Archaean BIFs (Carajás, Brazil) result from partial oxidation of dissolved oceanic iron, whereas Palaeoproterozoic pyrite bearing sandstones attest the low oceanic Precambrian sulphate levels.

Key-words: Precambrian, fluid reservoirs, isotopes, weathering, modelling, CO₂

AUTEUR: Sébastien FABRE

TITRE: Altération continentale et sédimentation marine au Précambrien: marqueurs de l'évolution chimique des enveloppes fluides terrestres

DIRECTEURS DE THESE: Gilles BERGER et Anne Nédélec

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE: Observatoire Midi-Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin 31400

TOULOUSE

Résumé en français :

Ce travail multidisciplinaire vise à exploiter les enregistrements de l'évolution des enveloppes fluides terrestres au Précambrien.

Des expériences annuelles d'altération de roches en conditions précambriennes, support d'un modèle numérique, encadrent le temps requis pour que la $p\text{CO}_2_{\text{atm}}$ diminue de 300 PAL (*Present Atmospheric Level*) à 1 PAL entre 200 000 et 600 000 ans suite aux glaciations globales néoprotérozoïques. La consommation précambrienne de $\text{CO}_{2\text{atm}}$, inférieure à l'Actuel, s'explique par l'absence de végétaux terrestres.

Ensuite, la modélisation de la précipitation abiotique des *cap carbonates* néoprotérozoïques montre que le dégazage et/ou l'évaporation d'un océan riche en CO_2 expliquent la formation de ces roches au sortir des glaciations globales.

Des BIFs archéens (Carajás, Brésil) attestent de l'oxydation incomplète du fer dissous océanique, alors que des grès à pyrites indiquent la pauvreté en sulfates océaniques.

Mots-clés : Précambrien, enveloppes fluides, isotopes, altération, modélisation, CO_2

Discipline administrative : Géologie/ Géochimie

Intitulé et adresse du laboratoire : LMTG UMR 5563 14, avenue Edouard Belin 31400

TOULOUSE