



HAL
open science

Etude de microbialites lacustres actuels du Mexique : traçage de l'activité biologique et des conditions environnementales de formation

Nina Zeyen

► **To cite this version:**

Nina Zeyen. Etude de microbialites lacustres actuels du Mexique : traçage de l'activité biologique et des conditions environnementales de formation. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066710 . tel-01659924

HAL Id: tel-01659924

<https://theses.hal.science/tel-01659924>

Submitted on 9 Dec 2017

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.



SORBONNE UNIVERSITÉS



European Research Council
Established by the European Commission



Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie
École doctorale Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement – ED 398

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie / Equipe Géobiologie

Spécialité : Géochimie

Présentée et soutenue le 7 décembre 2016 par

Nina Zeyen

**Etude de microbialites lacustres actuels du Mexique :
traçage de l'activité biologique et des conditions
environnementales de formation**

Sous la direction de Karim Benzerara

JURY

Emmanuelle Vennin (Professeur Université de Bourgogne)

Rapporteur

Magali Ader (Professeur IPGP)

Rapporteur

Giovanni Aloisi (Chargé de recherche CNRS)

Examineur

Purificación López-García (Directrice de recherche CNRS)

Examineur

Karim Benzerara (Directeur de recherche CNRS)

Directeur de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Remerciements

Les trois années de thèse que je viens de passer à l'IMPMC m'ont infiniment apporté et je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette aventure.

Je remercie en premier lieu Karim Benzerara qui m'a accueillie au sein de son équipe, transmis sa passion pour la géobiologie, accordé sa confiance et guidée tout au long de mon travail.

Je remercie Jinhua Li, qui a été très présent au démarrage de ce travail et a su me mettre sur la bonne voie.

Je remercie Guillaume Morin avec qui j'ai eu la chance d'apprendre l'Exafs et d'avoir eu des conversations passionnantes.

Merci à Elodie Duprat pour son investissement dans le traitement statistique de l'ensemble des données ainsi que pour ses discussions.

Je remercie le laboratoire de géochimie des eaux de l'IPG où j'ai eu la chance de pouvoir caractériser la chimie des solutions des lacs mexicains. Je remercie particulièrement Emmanuelle Raimbault et Laure Cordier pour leur professionnalisme.

Je remercie Damien Daval de m'avoir initiée au logiciel de géochimie des eaux Jchess pour la simulation de l'évaporation des lacs.

J'exprime mes remerciements à Gilbert Camoin (CEREGE) pour le temps que nous avons passé à sélectionner des stromatolites de la formation de Green River (en collaboration avec Jean-Marie Rouchy et Aurélien Virgone).

Je remercie Jean-Paul et Simona Saint-Martin de nous avoir confié des échantillons de stromatolites du Messinien du bassin méditerranéen.

Je tiens vivement à remercier Sylvain, Julien, Jennyfer, Franck et Nith pour leurs conseils et leur bonne humeur lors de journées et nuits passées en leur compagnie sur les lignes STXM de l'ALS et du SLS.

Je remercie Aurélien, Puri, David, Paola, Marie, Eleonore, Angela, Anabel et Rozaluz pour leur aide et leur dynamisme lors de la mission de terrain au Mexique en mai 2014.

Merci à Imène et Sébastien pour leurs conseils sur l'imagerie MEB et pour la découverte du FIB avec Imène.

Je remercie Nicolas et Jean-Michel pour leur patience et leurs conseils sur le MET.

Un grand merci à Fériel, Céline, et Mélanie avec qui le quotidien au laboratoire a été plus que très agréable. Je tiens à remercier Jessica, pour l'investissement, le soin, l'efficacité et la gentillesse dont elle a fait preuve chaque fois qu'elle m'a apportée son aide et particulièrement pour la préparation de la manip Exafs à l'ESRF.

Merci à Alberto de m'avoir appris à être autonome sur la microsonde électronique.

Un grand merci à Olivier, avec qui j'ai pu commencer à faire du Raman.

Merci à Ludo et Benoît pour leur support technique lors des acquisitions DRX et à Maxime et Keevin pour les manip FTIR.

Je remercie Jean-Louis pour les références de phyllosilicates mais aussi pour ses conseils avisés lors de manips.

Merci à l'ensemble des doctorants de l'IMPMC dont la remarquable solidarité nous a tous enrichis. Je remercie particulièrement Matthieu et Francesca avec qui j'ai eu la chance de partager les bureaux et de tisser des amitiés.

Enfin, merci à Robin qui a su me soutenir et me rassurer au cours de ces trois années de thèse.

Sommaire

Introduction	11
1. Les microbialites, des objets emblématiques en sciences de la Terre	13
1.1. Définitions	13
1.2. Diversité des stromatolites anciens et actuels	15
1.3. Les processus microbiens impliqués dans la formation des microbialites actuels	20
1.4. Décryptage de la biogénicité des stromatolites anciens et identification des microorganismes associés	26
2. Objectifs et stratégie de ma thèse	31
Chapitre I. Les conditions de formation de microbialites lacustres du Mexique.....	35
1. Intérêts de l'étude	37
2. Article 1 : Manuscrit.....	39
3. Les possibles origines de la diversité chimique des lacs étudiés.....	116
3.1. Les lacs forment une série évolutive avec une évaporation croissante	116
3.2. Les lacs ont subi une altération différentielle des roches volcaniques alentours	119
4. Perspectives	122
Chapitre II. Formation de silicates de magnésium authigènes dans des microbialites lacustres actuels et passés	125
1. Introduction	127
2. Article II : manuscrit publié en octobre 2015 dans l'open access "Frontiers in Earth Science"	129
2.1. Résumé de l'article.....	129
2.2. Manuscrit de l'article II	132
3. Signatures spectroscopiques de silicates de magnésium.....	175
4. Les conditions chimiques permettant la précipitation de silicates de magnésium	180
4.1. Intérêts de l'étude	180

4.2. Protocole de synthèse de silicates de magnésium abiotiques	182
4.3. Conditions expérimentales des synthèses et méthodes d'analyse des précipités	183
4.4. Résultats et Discussion	185
5. Etude de silicates de magnésium authigènes dans des microbialites lacustres anciens.....	191
5.1. Présentation de la formation de Green River	191
5.2. Caractérisation minéralogique globale par DRX et spectroscopie infrarouge	195
5.3. Etude des phases minérales par microscopie	196
5.4. Etude de la texture et de la cristallinité du silicate de magnésium.....	202
5.5. Discussion	202
6. Conclusions et Perspectives	208
6.1. Principales conclusions	208
6.2. Les conditions de formation des silicates de magnésium : vers une exploration plus large des conditions chimiques.....	209
6.3. Evolution des silicates de magnésium avec le temps	210

Chapitre III. Abondance, distribution et spéciation du fer dans des microbialites lacustres actuels et anciens..... 213

1. Introduction	215
2. Matériels et Méthodes.....	219
2.1. Description des systèmes étudiés	219
2.2. Méthodes d'analyse	220
2.2.1. Analyses chimiques globales des microbialites	220
2.2.2. Synthèses expérimentales de phases riches en fer.....	221
2.2.3. Analyses minéralogiques globales des microbialites	223
2.2.4. Analyses microscopiques et spectroscopiques des microbialites.....	224
3. Résultats	230
3.1. Concentrations en fer et compositions minéralogiques des microbialites	230
3.2. Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons x de la spéciation du fer	232
3.3. Analyses par microscopie optique, MEB et micro-fluorescence x de la distribution des phases riches en fer dans les microbialites	234
3.4. Analyses par FIB, MET et STXM des phases riches en fer à l'échelle nanométrique	241
4. Discussion	249
4.1. Richesse en fer des microbialites étudiés	249

4.2. Nature des phases minérales porteuses du fer dans les microbialites actuels	250
4.3. Possibles origines du fer dans les lacs	252
4.4. L'hydrotalcite	254
4.5. Rôle du vivant dans la formation des phases riches en fer.....	256
5. Conclusion.....	258
6. Etude d'un microbialite du Messinien de la formation d'Oued Amroun	258
6.1. La formation d'Oued Amroun.....	258
6.2. Principaux résultats	260
6.3. Implications sur l'évolution des phases riches en fer avec la diagenèse et le métamorphisme	266
7. Perspectives	268
7.1. Vers une meilleure compréhension des conditions de précipitation de l'hydrotalcite	268
7.2. Etude des sulfures de fer authigènes des microbialites	269
7.3. Des bactéries produisant des anneaux extracellulaires de silicates riches en fer et manganèse dans la colonne d'eau du lac mexicain La Preciosa	269
 Conclusions et Perspectives Générales	 273
 Bibliographie Générale.....	 279
 Annexes.....	 303

Introduction

Cette introduction a été initialement pour grande partie rédigée en anglais et sera publiée comme chapitre 2 (Importance of prokaryotes in the functioning and evolution of the present and past geosphere and biosphere) d'un livre intitulé "Prokaryotes and evolution" (éditeurs J.C. Bertrand, C. Brochier-Armanet, P. Normand et T. Sime-Ngando) qui sera publié par Springer.

1. Les microbialites, des objets emblématiques en sciences de la Terre

1.1. Définitions

Comme décrit par Hofmann en 1973, les stromatolites sont des roches auxquelles la communauté scientifique a prêté beaucoup d'attention depuis de nombreuses années. La première fois que des stromatolites ont été décrits remonte à 1825 (Steel, 1825). En 1883, Hall avait donné un nom d'espèce à certains d'entre eux (*Crytozoon proliferum*), montrant que leur origine biologique était déjà impliquée. Le mot stromatolite (Stromatolith) a été inventé par Kalkowsky en 1908.

Tous les auteurs ne sont pas d'accord sur une même définition des stromatolites (e.g., Grotzinger et Knoll, 1999). D'un côté, Semikhatov et al. (1979) ont proposé une définition texturale et descriptive des stromatolites : ce sont des structures sédimentaires lithifiées, laminées croissant à partir d'un point ou d'une surface d'initiation. On constate que cette définition du terme stromatolite inclut donc d'éventuelles roches abiotiques. A l'inverse, les microbialites ont une définition génétique, i.e. fondée sur la façon dont ils se sont formés. Burne et Moore (1987) définissent les microbialites comme des dépôts organo-sédimentaires, se formant grâce à l'activité de communautés microbiennes benthiques piégeant et liant des sédiments détritiques et/ou au sein desquelles la précipitation minérale authigène a lieu. A partir de leur fabrication interne, i.e. l'arrangement des grains dans ces roches, les microbialites sont ensuite classés en trois catégories : (1) les stromatolites, qui sont des microbialites ayant une macro-fabrique laminée. Cette fois-ci, en se basant sur cette définition, un stromatolite ne peut être que biotique ; (2) Les thrombolites, caractérisés par une macro-fabrique grumeleuse ; (3) les léiolites, sans macro-fabrique bien définie (Dupraz et al., 2009). Les laminations sont l'une des principales caractéristiques des stromatolites, mais les mécanismes précis gouvernant leur formation restent obscurs (Grotzinger et Knoll, 1999).




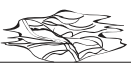











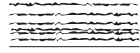

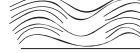















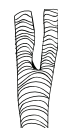


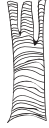
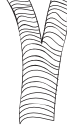







































MODE OF OCCURRENCE		Subspherical	Domed	Tabular	Intertonguing									
Bioherms (Lithoherms)														
Biostromes (Lithostromes)	Tabular 		Domed 											
LINKAGE			SPACING											
Linked	Partly-linked	Unlinked	Contiguous	Very close	Close	Isolated	Open							
														
NATURE OF MICROBIALITE CONSTITUENTS														
NON-COLUMNAR	STRATIFORM						Spheroidal Oncolitic							
	Flat-laminated 	Undulatory 	Pseudocolumnar 	Columnar-layered 	Cumulate 									
C O L U M N A R	Non-branching (Simple columnar)	Terete 	Cylindrical 	Turbinate 	Bulbous 	Nodular 	Hemispherical 	Conical 						
	Branching	BRANCHING STYLE												
		Multifurcate 	Bifurcate 	Lateral 	Dendroid 	Coalesced 	Anastomosed 							
		ANGLE OF DIVERGENCE			METHOD OF BRANCHING			WALLS: Absent Patchy Single-layered Thin-layered Multi-layered						
Parallel 	Moderately Divergent 	Markedly Divergent 	Alpha 	Beta 	Gamma 									
ATTITUDE					VARIABILITY			SHAPE		LAMINAR TYPE				
Erect 	Inclined 	Recumbent 	Decumbent 	Sinuous 	Uniform 	Constricted 	Ragged 	Crustose 	Stubby 	Slender 	Smooth 	Wavy 	Wrinkled 	
ORNAMENT					LAMINAR PROFILE				LATERAL CONTINUITY OF LAMINAE					
Smooth 	Bumpy 	Tuberous 	Lobate 	Projections 	Flat 	Convex Gently 	Convex Steeply 	Concave 	Consistent 	Regularly variable 	Irregularly variable 	Lenticular 	Discontinuous 	Heterogeneous 
Niche and Projections 	Ribs 	Cornices 	Peaks 	Bridge 	Parabolic 	Inflated 	Rectangular 	Rhombic 						

Figure 1. Caractéristiques morphologiques communément utilisées dans la littérature pour décrire les microbialites (modifié d'après Walter et al., 1992).

Les morphologies des stromatolites et des microbialites peuvent être diverses et variées incluant des dômes, des morphologies tabulaires, des pseudo-colonnes, des colonnes, des formes branchées, des cônes... comme illustré par Walter et al. (1992) (Fig. 1). La présence de ces différentes morphologies semble déterminée par les conditions environnementales externes comme la force des vagues, la profondeur et la distance à la côte (Jahnert et Collins, 2012).

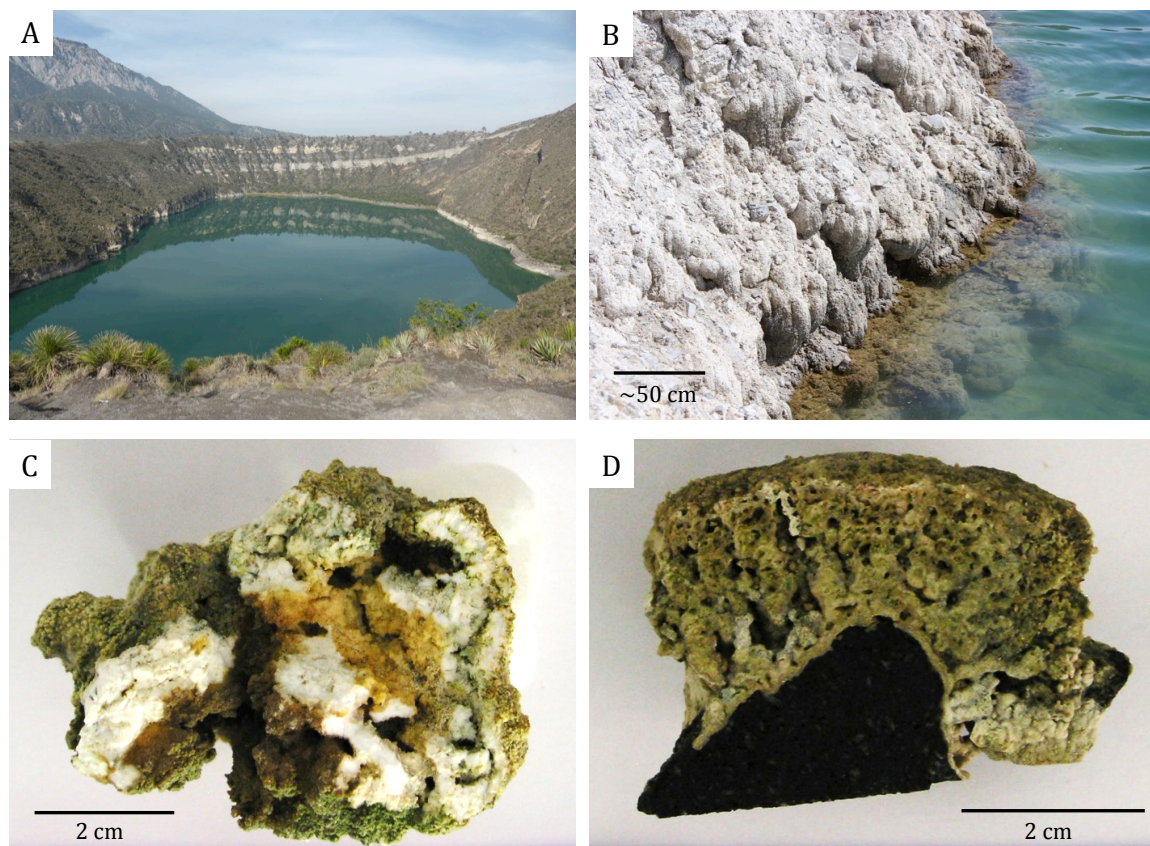


Figure 2.

Microbialites vivants actuels de lacs de cratère mexicains. (A) Vue d'ensemble du lac Atexcac. (B) Microbialites formant une paroi abrupte superposée aux parois du cratère Atexcac. (C) Microbialite du lac Alchichica montrant des couleurs blanches et orangées et un biofilm vert à sa surface. (D) Microbialite du lac Aljojuca, encroûtant une roche basaltique et caractérisé par une couleur verte et une importante porosité.

1.2. Diversité des stromatolites anciens et actuels

Il y a des microbialites actuels “vivants”, i.e. en cours de développement. Peu de microbialites sont observés dans des environnements côtiers marins, tandis que de nombreux microbialites ont été décrits dans des environnements d'eau douce, principalement des lacs (Fig. 2). Les microbialites marins actuels de Hamelin Pool situés dans la baie des requins (Shark Bay),

sur la côte ouest de l’Australie (Logan, 1961) et de l’île de Highborne Cay aux Bahamas (Reid et al., 2003 ; Khodadat et Foster, 2012), ont été abondamment étudiés. Il a souvent été supposé que les microbialites marins actuels étaient de meilleurs analogues des microbialites anciens. Cependant cette idée doit être remise en question. En effet, il a été montré que de nombreux microbialites anciens ont une origine lacustre comme décrit ci-dessous. De plus, au contraire des microbialites lacustres actuels qui se forment principalement par précipitation *in situ* comme de nombreux microbialites anciens, les microbialites marins actuels semblent se former beaucoup par “trapping and binding”, i.e. piégeage et agglomération des particules détritiques (Grotzinger, 1990).

Des microbialites actuels sont ont été observés dans plus de 50 lacs dans le monde (Tableau 1). Ces microbialites montrent de larges gammes de morphologies et micro-fabriques, allant des microbialites géants et colonnaires du lac Van situé en Turquie (Kempe et al., 1991 ; López-García et al., 2005 ; Benzerara et al., 2006) jusqu’aux stromatolites et thrombolites massifs du lac Tanganyka au Burundi (Harris et al., 2013).

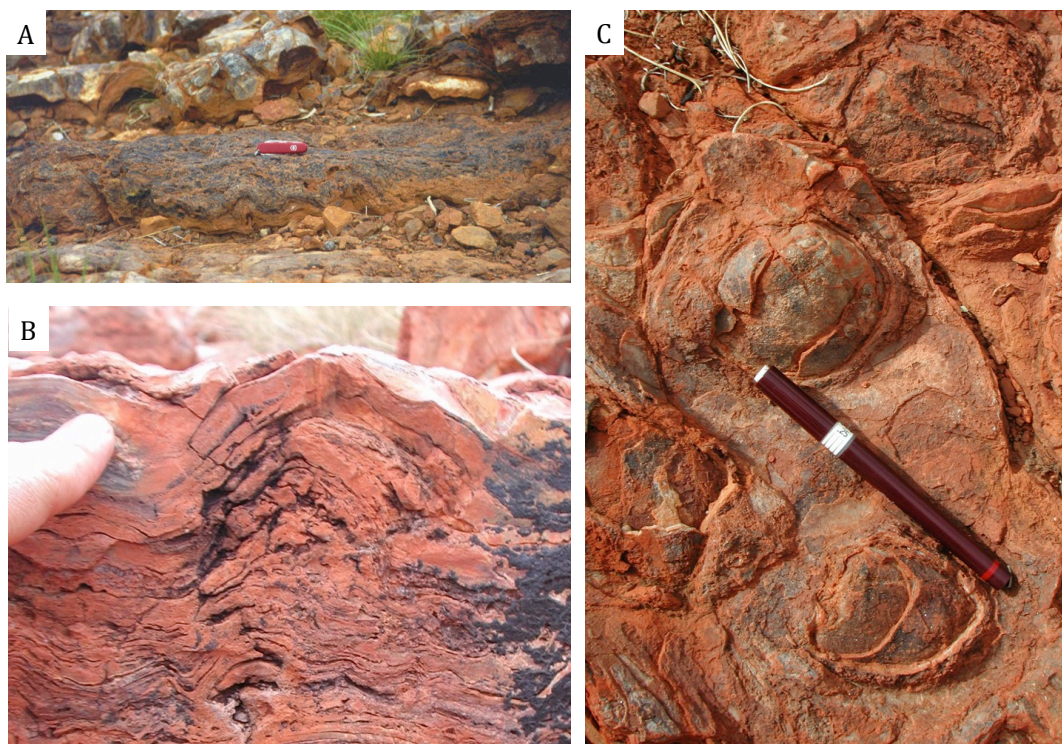


Figure 3.

Anciens stromatolites de la formation Dresser datant de 3481 ± 2 Ma (craton de Pilbara, Australie) (Crédits photo : Martin Van Kranendonk). (A) Plan de stratification caractérisé par des stromatolites formant de larges dômes. (B) Vue en coupe d’un affleurement de carbonates laminés et plissés et formant des stromatolites en cônes. (C) Vue en plan d’un affleurement de stromatolites en cônes.

De nombreuses roches anciennes marines et lacustres interprétées comme des microbialites ont été observées dans l'enregistrement géologique (Tableau 2). Quelques exemples d'anciens microbialites lacustres sont : les tufas de 16 Ma de la formation Barstow (Californie) (Cole et al., 2004), les stromatolites et thrombolites datés à 49-53 Ma de la formation Green River (Wyoming) (Seard et al., 2013), les stromatolites de la formation des Conglomérats de Copper Harbor datés à 1,09 Ga (Michigan) ou encore les stromatolites de 2,7 Ga de la formation de Tumbiana, située en Australie (Lepot et al., 2009 ; Stüeken et al., 2015). Les stromatolites marins anciens sont très abondants, particulièrement au Protérozoïque inférieur lorsqu'ils formaient des récifs carbonatés similaires en taille et distribution aux récifs de coraux actuels (Grotzinger et Knoll, 1999 ; Awramik, 1984). Une étude récente a découvert les stromatolites les plus anciens datés à 3,700 Ga et situés dans la ceinture supracrustale d'Isua (sud-ouest du Groenland) (Nutman et al., 2016). Jusqu'à cette découverte, les plus anciens stromatolites observés étaient datés à 3,481 Ga, dans la formation Dresser dans le craton de Pilbara en Australie (Fig. 3) (Van Kranendonk et al., 2008).

La répartition temporelle des stromatolites a été abondamment discutée dans la littérature, mais les lecteurs devraient faire attention à ce qui a exactement été quantifié. Par exemple, les variations temporelles de la diversité et de l'"abondance" des microbialites sont mentionnées (e.g. Awramik, 1971 ; Walter et Heys, 1985). Cependant, l'"abondance" ne correspond pas à la masse des carbonates microbiens à un moment donné, mais à la répartition spatiale des différents types de stromatolites. Le volume ou la masse de roches stromatolitiques sur les plateformes carbonatées à différents moments, qui serait une "vraie" mesure de l'abondance, n'a jamais été évaluée précisément comme discuté par Grotzinger (1989). Au cours des ères géologiques, les stromatolites ont augmenté en "abondance" de la fin de l'Archéen jusqu'à environ 2,30 Ga ; l'"abondance" est restée à ce niveau jusqu'à 1,45 Ga, puis a augmenté jusqu'à atteindre un pic à 1,35-1,10 Ga (Awramik et Sprinkle, 1999 ; Riding, 2006a). La diversité des stromatolites au Protérozoïque a ensuite diminué de 1,35-1,10 Ga jusqu'à 550 Ma (Fig. 4). Ce déclin est classiquement attribué à l'émergence des organismes métazoaires brouteurs (Grotzinger, 1990). Cette théorie pourrait expliquer le fait que les microbialites actuels se développent dans des environnements où la présence des prédateurs est restreinte, comme dans les systèmes lacustres alcalins ou les environnements marins. Cependant, l'existence d'un intervalle entre le déclin de l'"abondance" des stromatolites et les premières traces fossiles d'organismes métazoaires à 600

Ma a été notée (Knoll et Carroll, 1999 ; Riding, 2006a). C'est l'une des raisons pour laquelle Grotzinger (1990) a proposé une explication alternative pour le déclin des stromatolites qui serait lié à une forte baisse du niveau de saturation de l'eau de mer vis à vis des carbonates de calcium lors du Protérozoïque. D'une façon générale, plusieurs questions restent ouvertes telles que la façon d'identifier la biogénicité des microbialites ou encore la part des facteurs biologiques versus environnementaux conduisant à leur formation. Les réponses à ces questions nécessitent une meilleure compréhension des processus de formation des microbialites actuels.

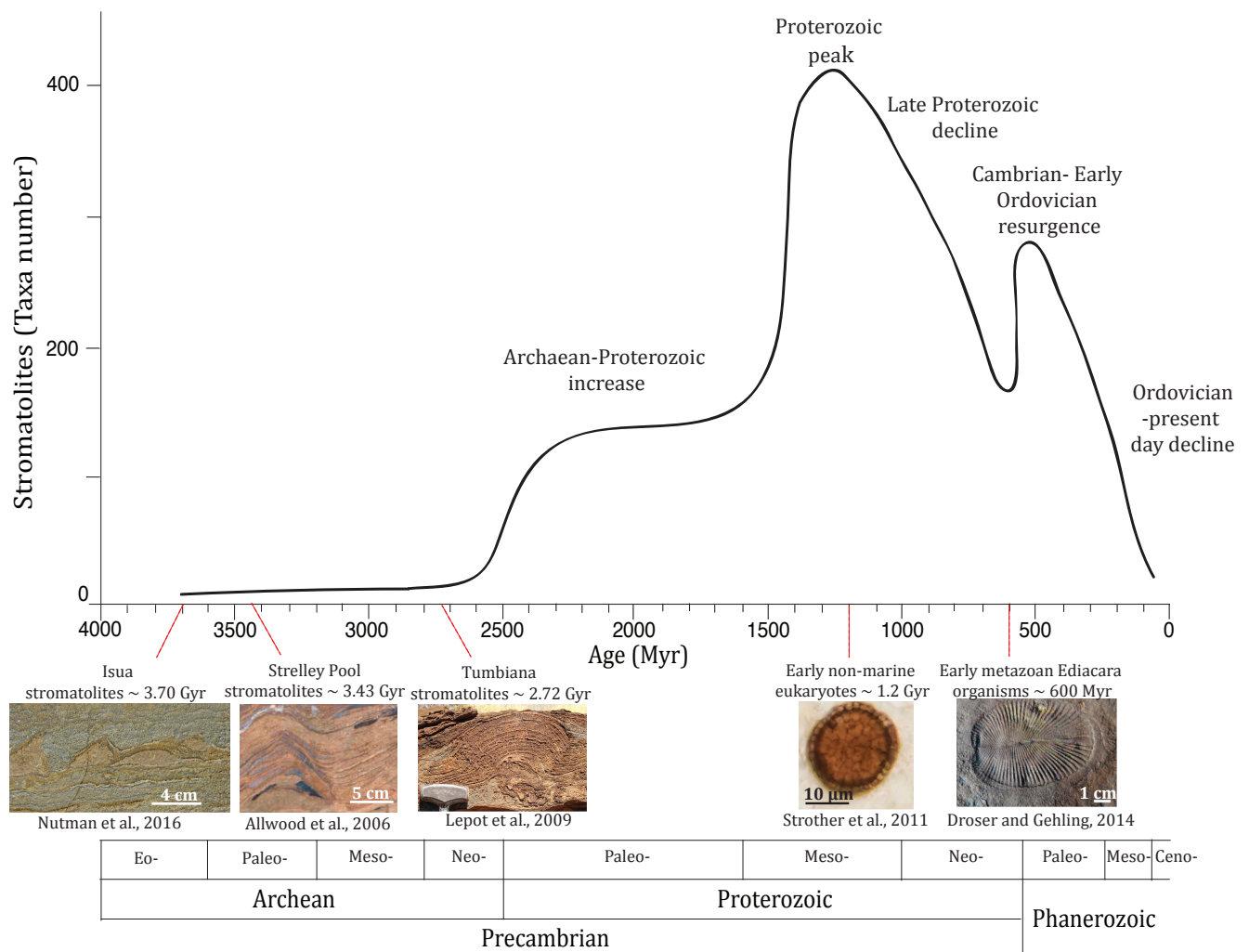


Figure 4. Diversité des stromatolites au cours des temps géologiques (modifié d'après Riding, 2006).

Système lacustre	Localité	Type de dépôt	Environnement	Minéralogie	Références
Bogoria	Kenya	Stromatolites	pH de 10,5, salinité sup. à 40 psu	Mg-calcite, Aragonite, silicates de magnésium	Casanova, 1986 ; Jones et Renaud, 1995 ; Harris et al., 2013
Magadi	Kenya	oncolites	pH de 9-10,5	Mg-calcite	Casanova, 1986
Turkana	Kenya	Stromatolites	pH de 8,4, salinité de 2,5 psu	Low Mg-calcite	Abell et al., 1982 ; Harris et al., 2013
Manyara	Kenya	Stromatolites	pH de 9-10, salinité de 4-25 psu	Calcite	Casanova 1986 ; Casanova et Hillaire-Marcel, 1992 ; Harris et al., 2013
Tanganyika	Burundi	Stromatolites Thrombolites	pH de 8,8-9,2, salinité de 0,5 psu, Mg/Ca de 9	Aragonite, High Mg-calcite	Cohen et Thouin, 1987 ; Casanova et Hillaire-Marcel, 1992 ; Cohen et al., 1997 ; Harris et al., 2013
Laguna Bacalar	Yucatan Peninsula, Mexique	Thrombolites Oncolites	pH de 7,6-7,9, Mg/Ca de 4	Calcite	Gischler et al., 2011 ; Centeno et al., 2012
Cuatro Ciénegas Pozas Azules II	Mexique	Thrombolites	pH de 7,4	Calcite	Garcia-Pichel et al., 2004 ; Elser et al., 2005 ; Desnues et al., 2008 ; Breitbart et al., 2009 ; Centeno et al., 2012
Cuatro Ciénegas Rio Mesquites	Mexique	Oncolites	pH de 7,6	Calcite	Breitbart et al., 2009
Big Pond	Eleuthera Island, Bahamas	Microbialites	pH de 7,5-8, salinité de 132-209 psu	High Mg-calcite	Dupraz et al., 2004 ; Glunk et al., 2011
Storr's	San Salvador Island, Bahamas	Stromatolites Thrombolites	pH de 8-9, salinité de 100 psu	Aragonite, High Mg-calcite	Dupraz et al., 2013
Laguna Pirata	Venezuela	Thrombolites	pH de 9, salinité de 90 psu	Gypse, aragonite, calcite, halite trace d'argiles	Petrash et al., 2012
Lagoa Vermelha	Brésil	Stromatolites	pH de 7,5-8, salinité de 50 psu	High Mg-calcite, Ca-dolomite	Spadafora et al., 2010 ; Van Lith et al., 2003
Lagoa Salgada	Brésil	Stromatolites Thrombolites	pH de 8,7-9,7, salinité de 30-55 psu	Mg-calcite, Aragonite	Birgel et al., 2015
Brejo do Espinho	Brésil	Microbialites	pH de 7,6, salinité de 20-100 psu, Mg/Ca de 5	High Mg-calcite, Ca-dolomite	Van Lith et al., 2002 ; Van Lith et al., 2003 ; Bahniuk et al., 2015
Lago Sarmiento	Chili	Thrombolites	pH de 8,5, salinité de 1-4 psu	Mg-calcite	Solari et al., 2010
Laguna La Brava	Chili	Microbialites	pH de 7,9, salinité de 71 psu	Aragonite	Farias et al., 2013 ; Farias et al., 2014
Laguna Negra	Argentine	Microbialites Oncolites	pH de 5,6 à 7,9, salinité de 18-300 psu	Calcite, aragonite	Gomez et al., 2014
Socompa	Argentine	Stromatolites	pH de 8,6, salinité de 48 psu	Aragonite	Farias et al., 2013
Manito	Canada	Microbialites	pH de 9,9, salinité de 24 psu, Mg/Ca de 60	Dolomite, aragonite, calcite, monohydrocalcite, Mg-calcite, hydromagnésite	Last et al., 2010 ; Last et al., 2012 ; Last et al., 2013
Pavilion Kelly	Canada	Microbialites Microbialites	pH de 8,3 pH de 8,0	Calcite Calcite	Laval et al., 2000 ; Lim et al., 2009 ; Russell et al., 2014 ; Theisen et al., 2015 Ferris et al., 1997
Clinton Creek	Canada	Microbialites	pH de 8,4, salinité de 3 psu, Mg/Ca de 4	Aragonite	Power et al., 2011 ; White et al., 2015
Pyramid	Nevada, USA	Microbialites	pH de 8-9, salinité de 5 psu, Mg/Ca de 12	Aragonite, Calcite	Arp et al., 1999a ; Arp et al., 1999b
Walker	Nevada, USA	Stromatolites	pH de 9,4	Calcite, Monohydrocalcite, smectite	Osborne et al., 1982 ; Domagalski et al., 1989 ; Petryshyn et al., 2011 ; Petryshyn et al., 2012
Big Soda	Nevada, USA	Microbialites	pH de 9,7, Mg/Ca de 30	Monohydrocalcite, quantités mineures d'aragonite et de Mg-Silicate	Rosen et al., 2004
MonoLake	Californie, USA	Microbialites	pH de 9,8, salinité de 84-95 psu	lkaite, calcite, silicate de magnésium	Domagalski et al., 1989 ; Council et Bennet, 1993 ; Bischoff et al., 1993 ; Souza-Egipsy et al., 2005
Searles	Californie, USA	Tufas	pH de 9,2-9,5	Aragonite, Calcite	Harris, 2013 ; Guo et Chafetz, 2012
Great Salt Lake	Utah, USA	Microbialites Ooides	pH de 8,2, salinité de 50-285 psu	Silicate de magnésium, Aragonite, Dolomite	Domagalski et al., 1989 ; Pedone et Folk, 1996 ; Reitner et al., 1997 ; Jones et al., 2009 ; Harris et al., 2013 ; Chidsey et al., 2015 ; Bouton et al., 2016 ; Pace et al., 2016
Green	Fayetteville, New-York, USA	Thrombolites	pH de 7,6-7,9, salinité de 50-250 psu	Low Mg calcite	Thompson et Ferris, 1990
Ruidera Pool	Espagne	Stromatolites Tufas	pH de 7,8, Mg/Ca de 0,5	Calcite	Souza-Egipsy et al., 2006 ; Foster et Green, 2011
Specchio di Venere	Ile de Pantelleria, Italie	Stromatolites	pH de 9	Aragonite, Hydromagnésite, Trydimite, Opale	Cangemi et al., 2010
Salda Gölü	Turquie	Stromatolites	pH de 8,8-9,7, Mg/Ca de 66	Hydromagnésite	Braithwaite et al., 1994 ; Russell et al., 1999

Van	Turquie	Microbialites	pH de 9,7-9,8, salinité de 2 psu	aragonite, Mg-calcite, silicates de magnésium	Kempe et al., 1991; Lopez-Garcia et al., 2005 ; Reimer, 2009
Nuoertu	Désert de Badain Jaran, Chine	Microbialites	pH de 10, Mg/Ca de 20,8	Aragonite	Arp et al., 1998 ; Arp et al., 1999a
Huhejaran	Désert de Badain Jaran, Chine	Microbialites	pH de 9,9, Mg/Ca de 2,6	Aragonite, Low Mg calcite	Arp et al., 1998
Satonda	Indonésie	Microbialites	pH de 8,6, salinité de 30-40 psu, Mg/Ca de 8	Aragonite, silicates de magnésium	Kempe et al., 1990 ; Arp et al., 1999a ; Arp et al., 2003 ; Benzerara et al., 2010
Clifton	Australie	Thrombolites	pH de 8,1, salinité de 1,5-3,5 psu, infiltration d'eau	Aragonite, silicates de magnésium	Moore, 1987 ; Wacey et al., 2010 ; Harris et al., 2013 ; Burne et al., 2014
Thetis	Australie	Stromatolites Thrombolites	pH de 8,3-8,6, salinité de 40-53 psu	Aragonite	Reitner et al., 1996
Walyungup	Australie	Thrombolites	pH de 9, Mg/Ca sup. à 90	Hydromagnésite, Aragonite	Coshell et al., 1998
Coorong	Australie	Stromatolites	pH de 6,6-9,1	Dolomite, Aragonite HighMg-calcite,	Wright et Wacey, 2005
Fellmongery	Australie	Microbialites	pH de 8,6-8,8, salinité de 19 psu, Mg/Ca de 6-34	monohydrocalcite, aragonite, LowMg-calcite	Taylor, 1975 ; Radke et al., 2002 ; Swainson, 2008
Niuafou'ou Island caldera	Tonga	Stromatolites	pH de 8, Mg/Ca de 30	Aragonite, silice	Kremer et al., 2012
21	Atol de Kiritimati, Pacifique central	Microbialites	pH de 8-8,4, salinité de 170 psu, Mg/Ca de 5-10	Aragonite, gypse	Schneider et al., 2013
Untersee	Antarctique	Stromatolites	pH de 10,4	Calcite	Andersen et al., 2011
Joyce	Antarctique	Stromatolites		Calcite	Mackey et al., 2015

Tableau 1.

Résumé des microbialites lacustres décrits dans la littérature (liste non exhaustive).

1.3. Les processus microbiens impliqués dans la formation des microbialites actuels

Quatre mécanismes principaux peuvent contribuer à la formation des microbialites actuels (Burne et Moore, 1987) (Fig. 5) : (1) Le piégeage et l'agglomération (trapping and binding) de sédiments détritiques, un processus aussi appelé agglutination, qui semble être un mécanisme important dans les environnements marins actuels (Riding, 1991 ; Corkeron et al., 2012). (2) La précipitation *in situ* de minéraux authigènes sous l'influence de microorganismes. Cela constitue un autre processus majeur, en particulier dans des microbialites lacustres actuels. Ce processus a été nommé organo-minéralisation par Dupraz et al. (2009) pour englober la précipitation passive sur la matière organique dans des solutions sursaturées (minéralisation biologiquement influencée) aussi bien que la précipitation résultant de l'augmentation de la saturation de la solution par l'activité métabolique de microorganismes (minéralisation biologiquement induite). (3) Précipitation *in situ* de minéraux authigènes sans aucune influence des microorganismes (ou de leurs polymères). Ce processus peut être difficile à distinguer du précédent. (4) Précipitation *in situ* de minéraux contrôlée par les microorganismes, e.g. les "squelettes" des microorganismes eucaryotes.

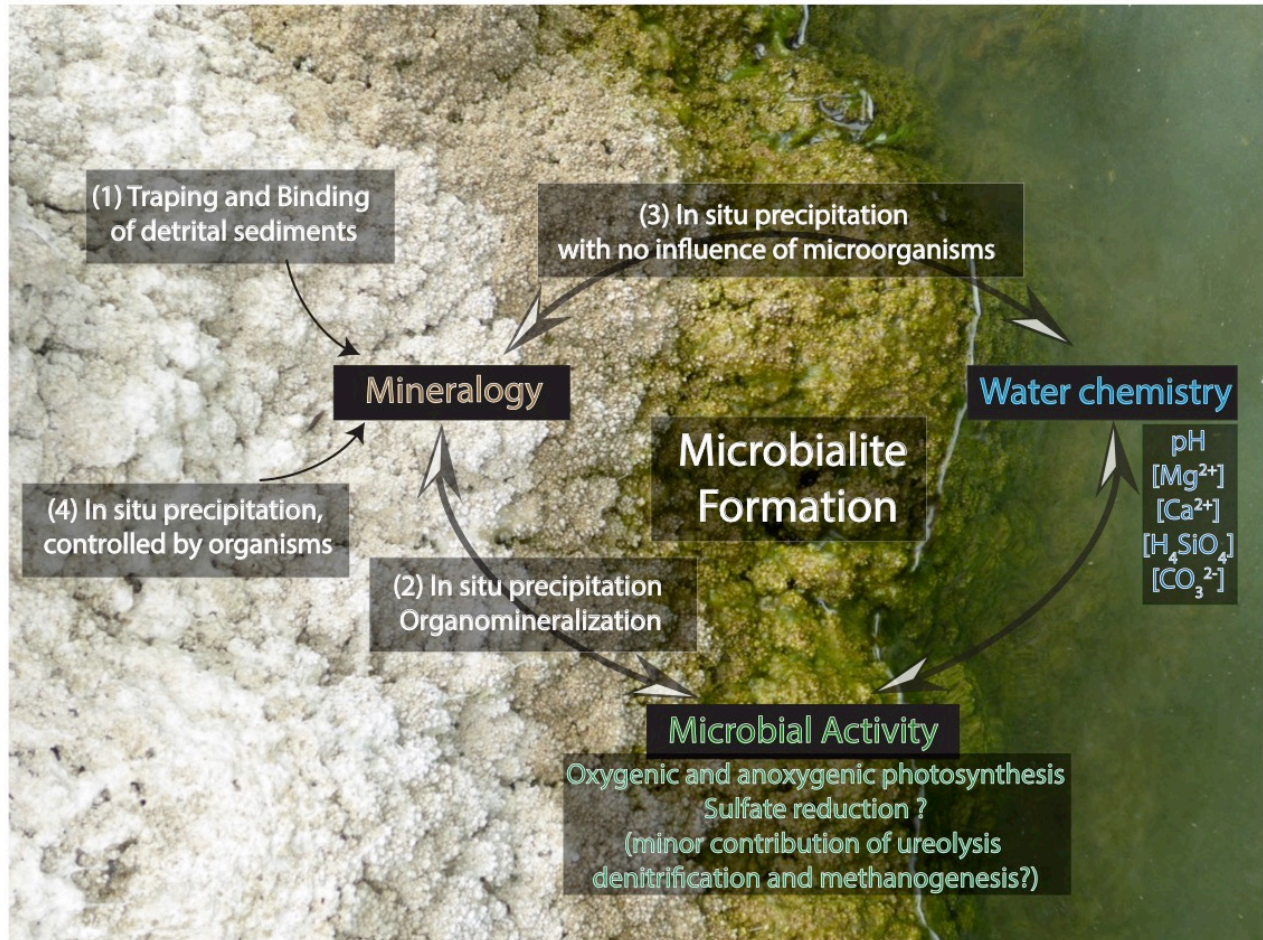


Figure 5.

Représentation schématique des processus principaux impliqués dans la formation des microbialites. Image d'un microbialite actuel du lac Atexcac, Mexique.

Les microbialites sont principalement composés de carbonates de calcium et/ou de magnésium. La capacité d'une solution à favoriser la précipitation de carbonates de calcium peut être évaluée par le calcul de son indice de saturation (IS) vis à vis d'une phase minérale donnée. IS est défini comme le logarithme du rapport du produit d'activité ionique (IAP) sur la constante de solubilité de la phase minérale correspondante (K_s).

$$IAP = (Ca^{2+}) \times (CO_3^{2-})$$

$$IS = \log (IAP/K_s)$$

(Ca^{2+}) et (CO_3^{2-}) désignent les activités des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} pour les carbonates de calcium. La solution est sursaturée vis à vis d'une phase minérale lorsque IS est positif. Dans ce cas la

thermodynamique prédit qu'il devrait y avoir précipitation de la phase minérale considérée. Cependant, même dans ce cas, la précipitation pourrait être très lente et parfois ne finalement pas avoir lieu. Plus la sursaturation est importante, plus la précipitation est rapide (De Yoreo et Vekilov, 2003). Certains microorganismes peuvent augmenter l'activité des ions carbonates CO_3^{2-} induisant l'augmentation de l'IS et la précipitation de carbonates. Dupraz et al. (2009) ont listé les métabolismes primaires comme la photosynthèse oxygénique et anoxygénique aussi bien que la sulfato-réduction, qui ont tendance à augmenter (CO_3^{2-}) (i.e. à favoriser la précipitation) et d'autres métabolismes tels que la respiration sur l'oxygène, les métabolismes oxydant les sulfures et les fermentations, qui au contraire ont tendance à diminuer (CO_3^{2-}) (i.e. à favoriser la dissolution) (Visscher et Stolz, 2005 ; Dupraz et al., 2009). Ainsi, la capacité d'un tapis microbien ou d'un biofilm à favoriser la formation d'un microbialite pourrait résulter de l'équilibre entre les activités liées à la précipitation et celles favorisant la dissolution. Ce paradigme apparaît clairement comme un concept heuristique permettant de mieux comprendre la formation des microbialites, particulièrement via l'utilisation d'outils récemment développés en biologie moléculaire et permettant l'étude des métagénomés et de la diversité fonctionnelle des biofilms.

Cependant, ce paradigme pourrait s'avérer limité dans le futur. Premièrement, la précipitation de carbonates de calcium par la sulfato-réduction dépend par exemple du type de substrat qui est utilisé par les microorganismes. En effet, Gallagher et al. (2012) ont montré que le pH extracellulaire augmente lorsque les bactéries utilisent de l'hydrogène et/ou du formate comme donneur d'électrons, tandis que le pH diminue lorsque les bactéries utilisent du lactate, de l'éthanol ou du glycolate. Deuxièmement, les métabolismes secondaires (et pas seulement les primaires) peuvent jouer un rôle clé dans l'augmentation du pH comme cela a été montré par Barbaresi et al. (2007) et Marvasi et al. (2010). Troisièmement, si l'on considère par exemple les cyanobactéries, il semble qu'elles n'ont pas toutes la même capacité à induire la précipitation de carbonates. Certaines d'entre elles semblent être plus actives que d'autres telles que les membres de l'ordre des *Pleurocapsales* (Couradeau et al., 2013 ; Gérard et al., 2013 ; Saghaï et al., 2015). Au contraire, la cyanobactérie *Gloeomargarita lithophora* formant des carbonates de calcium intracellulaires (Couradeau et al., 2013) pourrait empêcher la précipitation de carbonates extracellulaires (Cam et al., en préparation). Enfin, les microorganismes n'impactent pas la précipitation des minéraux seulement en changeant l'indice de saturation d'une solution.

Système	Localité	Type de dépôt	Age (Ma)	Paleo-environnement	Références
Isua	Sud-ouest du Groenland	Stromatolites	3700	Marin	Nutman et al., 2016
North pole	Formation de Dresser, Groupe Warrawoona, craton de Pilbara, ouest de l'Australie	Stromatolites	3481	Marin	Walter et al., 1980 ; Awramik et al., 1988 ; Van Kranendonk et al., 2008
Strelley Pool	Groupe Warrawoona, craton de Pilbara, ouest de l'Australie	Stromatolites	3430	Marin	Van Kranendonk et al., 2003 ; Allwood et al., 2006
Barberton	Groupe Onverwacht, ceinture de greenstone de Barberton, Afrique du Sud	Stromatolites	3400-3300	Marin	Byerly et al., 1986
Mushandike	Ceinture de greenstone de Masvingo, Sud du Zimbabwe	Stromatolites	2828	Bassin fermé isolé des apports de l'eau de mer	Kamber et al. 2004 ; Von Blanckenburg et al. 2008
Lac Meentheena	Formation de Tumbiana, Groupe Fortescue, ouest de l'Australie	Stromatolites	2720	Lac alcalin	Lepot et al., 2009 ; Awramik et Buchheim, 2009 ; Thomazo et al., 2011 ; Stüeken et al., 2015
Rocknest	Wopmay Orogen, Canada	Thrombolites - Stromatolites	1900	Marin	Kah and Grotzinger, 1992
Sulky	Groupes Hornby Bay et Dismal Lakes, partie arctique du Canada	Microbialites	1663	Marin	Bartley et al., 2014
Gaoyuzhuang	proche de la mine de fer Pangjapu, Chine du Nord	Stromatolites	1400	Marin	Golubic et Seong-Joo, 1999
Copper Harbor	Michigan, USA	Stromatolites	1090	Cône alluvial, fluvio-lacustre	Fedorchuk et al., 2016
Diabaig	Groupe Torridon, nord-ouest de l'Ecosse	Microbialites	994	Fluvio-lacustre	Callow et al., 2011 ; Battison and Brasier, 2012 ; Wacey et al., 2014
Gourma	Mali, Ouest de l'Afrique	Stromatolites - Oolites	650 - 560	Marin	Bertrand-Sarfati et Moussine-Pouchkine, 1983
Talchir	Bassin de Giridih , Jharkhand, Etat de l'Oriss, Inde	Stromatolites - Oolites	~ 300	Lacustre avec apport d'eau salée	Ghosh et al., 2001 ; Das and Tripathi 2009
T'oo'dichi	Formation de Morrison, USA	Microbialites - Oolites	230-203	Zones humides - Lacustre	Dunagan et Turner, 2004
Mercia Mudstone	Sude de la Grande Bretagne	Oolites	Trias supérieur	Lac Playa	Milroy et Wright, 2002
Úrkút	Montagnes de Bakony, Transdanubian, Hongrie	Microbialites	Toarcien	Marin	Polgári et al., 2016
Toca	Bassin Congo, Angola	Microbialites - Stromatolites - Oncolites	130-125	Lacustre	Harris, 2000 ; Thompson et al. 2015
Lagoa Feia	Bassin Campos, Brésil	Stromatolites - Microbialites - Oolites	125.8-120	Lacustre	Bertani et Carozzi, 1985 ; Davison et al., 2012 ; Thompson et al. 2015
Barra Velha	Santos Basin, Brésil	Microbialites - Stromatolites	125-112	Lacustre	Davison et al., 2012 ; Wright et Barnett, 2015
Rayoso	Bassin Neuquén, Argentine	Stromatolites	129-113	Lacustre	Zavala et al., 2006
El-Molino	Bassin Potosí, Bolivie	Stromatolites - Thrombolites	83-53	Lac Playa	Camoin et al., 1997
Eastern Ebro	Alcorisa, Espagne	Stromatolites	66-34	Fluvio-lacustre	Zamarreño et al., 1997
Gosiute	Formation de Green River, Utah-Wyoming, USA	Stromatolites - Thrombolites - Tufas - Oolites	53-49	Lac Playa	Carroll et Bohacs, 1999 ; Seard et al., 2013 ; Frantz et al. 2014
Bahariya	Désert de l'Ouest, Egypte	Microbialites - Stromatolites - Ooïdes	Milieu de l'Eocène	Marin	Salama et al., 2013
Campins	Espagne	Microbialites - Stromatolites	34-23	Lacustre	Anadón et Utrilla, 1993
Montaigu-le-Blin	Bassin des limagnes, Allier , France	Stromatolites	23-20	Lacustre	Wattinne et al., 2003
Manuherikia	Vinegar Hill, Nouvelle-Zélande	Stromatolites - Oncoids - Ooïdes	Miocene	Lacustre	Lindqvist, 1994
Barstow	Désert Mojave, Sud de la Californie, USA	Tufas	16	Lac alcalin avec apport d'eau souterraine ou hydrothermale	Cole et al., 2004
Ries	Cratère d'impact, Sud de l'Allemagne	Stromatolites - Microbialites - Thrombolites	15	Soda lake	Arp, 1995 ; Pache et al., 2001 ; Arp, 2006
Duero	Province de Segovia, région nord-ouest de la péninsule Ibérique, Espagne	Stromatolites	15 - 009	Lacustre	Sanz-montero et al., 2008
Plate-forme méditerranéenne pélagienne	Tunisie, Espagne, Italie, Maroc	Stromatolites - Thrombolites - Microbialites - Oolites	Messinien ~ 6	Marin - Lacustre	Moissette et al., 2010
Ridge route	Bassin Ridge, Californie, USA	Stromatolites	Pliocène	Lacustre	Link et al., 1978
Lisan	Mer Morte, Israël	Spéleo-thèmes	0,075-0,017	Lacustre	Sorin et al., 2010
Sarliève	Bassin des Limagnes, Allier, France	Microbialites	0,00846-0,00191	Lacustre	Bréhéret et al., 2008

Tableau 2.

Résumé des microbialites lacustres et marins anciens décrits dans la littérature (liste non exhaustive).

Les microorganismes peuvent également diminuer (ou augmenter) les barrières thermodynamiques de précipitation des phases minérales et ainsi accélérer (ou ralentir) les cinétiques de précipitation des phases minérales (Giuffrè et al., 2013). Dans ce cas, il s'agit plus de la chimie de surface des cellules et de leurs polymères extracellulaires dont il est question plutôt que des métabolismes primaires.

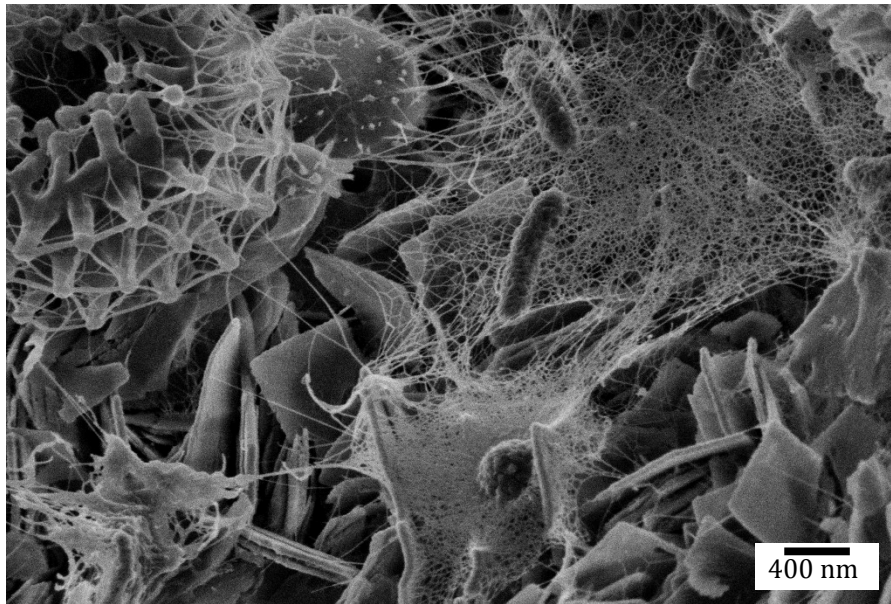


Figure 6.

Image prise en microscopie électronique à balayage d'un biofilm actuel associé à des microbialites du lac Alchichica. (Crédits photo : Sébastien Charron). Le biofilm est composé d'EPS formant une sorte de toile, de cellules probablement procaryotes sur les EPS et de cellules plus grandes dont l'une est caractérisée par une morphologie particulière qui pourrait être celle de microorganismes eucaryotes. Le biofilm est intimement associé avec les cristaux d'hydromagnésite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) ayant une morphologie de cristaux aplatis.

Quoi qu'il en soit, la détermination de la diversité microbienne de ces microbialites actuels est cruciale (Fig. 6) et a été une préoccupation constante depuis l'avancée des techniques moléculaires. Depuis des décennies, des gènes ARN ribosomiques ont été analysés pour décrire la diversité taxonomique des microbialites (e.g., López-García et al., 2005 ; Centeno et al., 2012). Cependant, les anciennes approches moléculaires fournissaient nettement moins de preuves directes des capacités métaboliques d'un biofilm, que peuvent aujourd'hui apporter les analyses métagénomiques. Récemment, par l'exploitation de données 16S/18S ARNr des métagénomes, Saghai et al. (2015) ont montré que des communautés microbiennes associées à des microbialites du lac de cratère Alchichica (Mexique) étaient composées d'une fraction mineure (mais non

négligeable) d'eucaryotes, dominée par des lignées photosynthétiques telles que les diatomées et les algues vertes. Ces microbialites sont également peuplés par des bactéries dont la plupart sont des bactéries hétérotrophes (Gamma- et Alpha-protéobactéries), alors que les archées sont négligeables (Fig. 7).

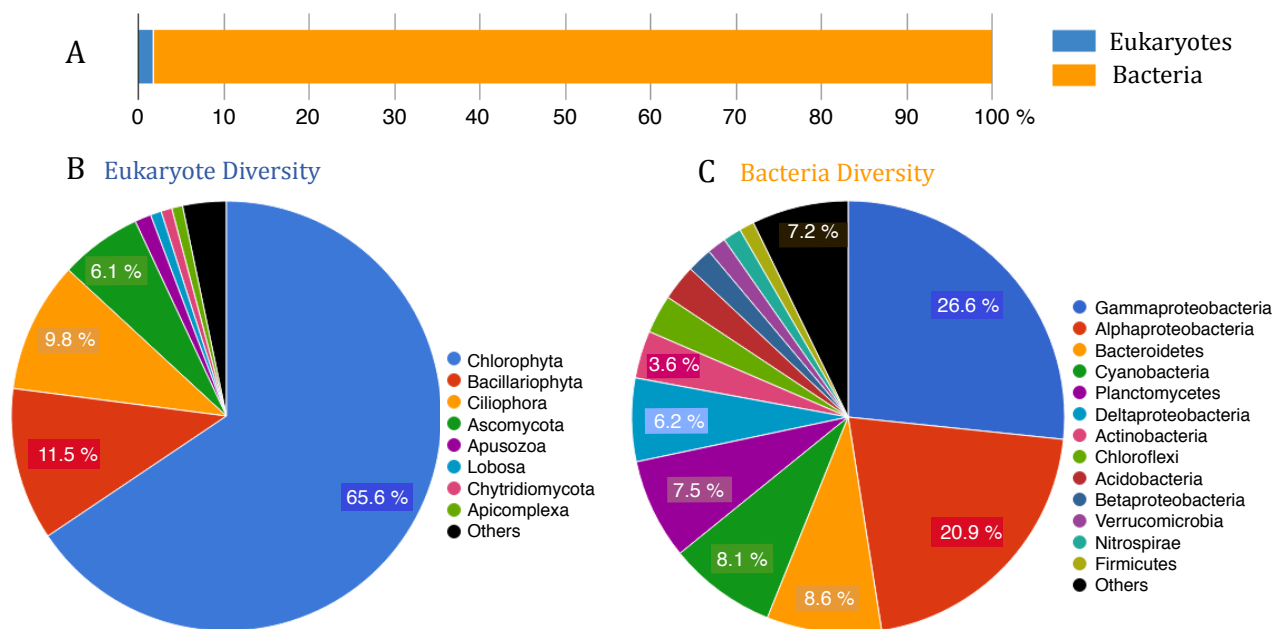


Figure 7.

Diversité microbienne associée à un échantillon de microbialite actuel du lac Alchichca, déterminée par des analyses métagénomiques de diversité (Saghaï et al., 2015). (A) Histogramme montrant l'abondance relative des eucaryotes et des bactéries. (B) Diagramme circulaire représentant les abondances relatives des clades phylogénétiques des eucaryotes montrant la domination de Chlorophyta et Bacillariophyta. (C) Diagramme circulaire représentant les abondances relatives des phylas ou des classes bactériennes (pour les Protéobactéries) montrant la dominance des Gamma-protéobactéries et des Alpha-protéobactéries.

La comparaison des métagénomomes des microbialites de plusieurs localisations géographiques est en cours. Il a été suggéré que malgré des variations géographiques et des paramètres chimiques tels que la salinité, des similitudes fonctionnelles significatives existent entre les communautés microbiennes de divers microbialites lacustres et que ces similitudes ne sont pas observées avec d'autres communautés des sols ou des océans (Casaburi et al., 2015 ; Saghaï et al., 2016). En revanche, il y a des différences significatives entre les compositions taxonomiques de ces biofilms lacustres suggérant que l'identité des communautés microbiennes importe probablement moins que ce que ces communautés peuvent induire.

1.4. Décryptage de la biogénicité des stromatolites anciens et identification des microorganismes associés

Les plus anciens stromatolites bien décrits dans la littérature sont ceux de la formation des groupes Warrawoona (craton de Pilbara, Australie) et du groupe Onverwacht (ceinture greenstone de Barberton, Afrique du Sud). Les cherts de la formation de Strelley Pool datés à 3,43 Ga et localisés dans le groupe Warrawoona ont été formés dans un environnement calme souvent limité aux côtes. Les stromatolites de cette formation sont caractérisés par une morphologie pseudo-colonnaire (Van Kranendonk et al., 2003 ; Allwood et al. 2006). Le groupe Warrawoona abrite également les stromatolites chertifiés de 3,48 Ga à North Pole (dans la formation Towers) avec des morphologies en dômes (Walter et al. 1980 ; Van Kranenkonk et al., 2008). Dans le groupe Onverwacht, en Afrique du Sud, les stromatolites pseudo-colonnaires ont 3,30 Ga (Byerly et al., 1986).

La biogénicité des anciens stromatolites a été très débattue. Le tableau 3 résume les méthodes d'analyse généralement utilisées pour discuter de la biogénicité des microbialites anciens et/ou identifier les fossiles et/ou caractériser les microorganismes vivants associés aux microbialites actuels. Buick et al. (1981) ont listé des critères pour trancher sur leur origine biogénique : les stromatolites doivent être observés dans des séquences sédimentaires ou méta-sédimentaires ; ils doivent avoir le même âge que les sédiments dans lesquels ils se sont développés ; ils doivent principalement avoir des morphologies convexes et montantes ; les lamines (ondulées ou ridées) doivent s'épaissir sur les crêtes. De plus, des microfossiles ou bien des traces fossiles doivent être présentes et des changements dans l'assemblage des microfossiles doivent être accompagnés par des changements morphologiques des stromatolites. Enfin, les fossiles doivent être organisés de façon à ce qu'ils indiquent des processus de piégeage et d'agglomération des particules ou bien la précipitation induite par des microorganismes vivants. Grotzinger et Knoll (1999) ont reporté que moins de 1% des stromatolites contiennent des fossiles de microorganismes. Cela est particulièrement vrai pour les plus anciens stromatolites. Lowe (1994) a ainsi soutenu que les stromatolites plus anciens que 3,2 Ga ont probablement été formés par des processus abiotiques. Cet auteur a proposé que des formations carbonatées laminées pourraient être formées par des processus abiotiques telles que des dépôts par des

courants, de la sédimentation cyclique et de la diagenèse. Lowe (1994) a également proposé une formation abiotique des stromatolites de la formation de Strelley Pool par de l'évaporation. Au contraire, Allwood et al. (2006) ont décrit plusieurs morphotypes associés aux stromatolites de cette même formation incluant des lamines en dôme et des lamines riches en fer et ont attribué la diversité et la complexité des morphotypes aux réponses des microorganismes à des variations paleo-environnementales. Pour les cherts de la formation North Pole, Lowe (1994) a suggéré que des caractéristiques spécifiques, telles que la présence de failles, pourraient indiquer que les stromatolites se forment de façon abiotique par la déformation de sédiments. Enfin, Byerly et al. (1986) et Lowe (1994) ont noté que les stromatolites de Barberton sont riches en tourmaline microcristalline apparaissant avec des lamines. A partir de l'observation de fines lamines lisses dépourvues d'irrégularités, Lowe (1994) a interprété ces stromatolites comme des précipités inorganiques probablement formés près de sources hydrothermales.

Méthode analytique	Appliquée sur des microbialites	Discussion de la biogénicité	Identification possible de l'affiliation des fossiles	Identification possible des microorganismes vivants	Références
Microscopie optique, MEB et MET	actuels et anciens	Oui	Oui	Oui	Léveillé et al., 2000 ; Zeyen et al., 2015
Microscopie X (STXM)	actuels et anciens	Oui	Oui	Oui	Benzerara et al., 2006 ; Lepot et al., 2009 ; Benzerara et al., 2010 ; Lundberg et McFarlane, 2011
Analyse des lipides (biomarqueurs)	actuels et anciens	Oui	Oui	Oui	Summons et al., 1999 ; Jahnke et al., 2001 ; Brocks et al., 2003 ; Brocks et al., 2005 ; Birgel et al., 2006
Analyses isotopiques	actuels et anciens	Oui	Oui	Oui	Schidlowski, 2001 ; Thomazo et al., 2011
Spectroscopie Raman	actuels et anciens	Non	Non	Non	Schopf et al., 2002 ; Lepot et al., 2009 ; Gérard et al., 2013
Analyse des terres rares	actuels et anciens	Oui	Non	Non	Van Kranendonk et al., 2003 ; Guido et al., 2011
Modèle mathématique de croissance	actuels et anciens	Oui	Non	Non	Verrecchia, 1996 ; Batchelor et al., 2004 ; Dupraz et al., 2006 ; Fedorchuk, 2016
Microscopie confocale à balayage laser (CLSM)	actuels	Non	Non	Oui	Gérard et al., 2013
Analyses des gènes ARNr	actuels	Non	Non	Oui	López-García et al., 2005 ; Centeno et al., 2012
Analyses métagénomiques	actuels	Non	Non	Oui	Saghai et al., 2015 ; White et al., 2015

Tableau 3.

Liste des techniques analytiques permettant de discuter de la biogénicité des microbialites anciens et/ou d'identifier l'affiliation biologique des fossiles et/ou encore de caractériser les microorganismes vivants associés avec les microbialites actuels.

Ce débat a ensuite été alimenté par le développement de plusieurs types de modèles mathématiques simulant la croissance des stromatolites. L'équation non-linéaire de Kardar-Parisi-Zhang (équation KPZ, Kardar et al., 1986) a été utilisée pour simuler la croissance des

stromatolites en suivant plusieurs étapes telles que la retombée des particules en suspensions, la diffusion des particules vers à la surface des stromatolites, le lissage de la surface, la précipitation de minéraux ou encore la croissance des tapis microbiens perpendiculairement à la surface. L'hétérogénéité de surface et les fluctuations locales peuvent être prises en compte en ajoutant du bruit. Avec ce modèle, qui peut être principalement contrôlé par des processus abiotiques, Grotzinger et Knoll (1999) ont réussi à faire "croître" numériquement des stromatolites ayant des morphologies tels que des dômes, ce qui suggère que les morphologies macroscopiques peuvent être une source d'erreurs pour déterminer la biogenité des stromatolites anciens (Fedorchuk et al., 2016).

Les mêmes modèles pourraient impliquer la participation des microorganismes dans la formation de différentes morphologies de stromatolites, dont les stromatolites coniformes tels que *Conophyton* (Batchelor et al., 2004). Un autre type de modèle connu sous le nom de "diffusion limited aggregation" (DLA) a également été utilisé (Verrecchia, 1996). Dans ce modèle, les particules arrivent par des chemins aléatoires jusqu'à la surface des stromatolites (contrôlés par le mouvement Brownien), où ces particules se lient de façon irréversible. Dans ce cas, la croissance est contrôlée par des effets à distance de la surface. Ce type de modèles simule une plus grande variété de morphologies trouvées dans les archives fossiles, en particulier dans le Précambrien où des stromatolites ayant des morphologies complexes telles que des structures coniformes, branchées ou colonnaires sont observés. En utilisant une combinaison de DLA et d'automates cellulaires, Dupraz et al. (2006) ont suggéré que la plupart des morphologies de stromatolites est expliquée par des interactions entre les conditions environnementales (e.g., la salinité, l'alcalinité, l'hydrodynamique...) et l'effet des tapis microbiens ou des biofilms (e.g. l'adhésivité, les contrôles chimiques de la précipitation de CaCO_3).

De nombreuses caractéristiques des stromatolites ont été interprétées comme résultant directement ou indirectement de l'activité biologique. Comme mentionné précédemment, la recherche de microfossiles dans le registre géologique a été un défi de longue haleine causant de multiples débats (Schopf et al, 1987 ; Brasier et al, 2002 ; Schopf et al, 2002 ; Brasier et al, 2005 ; Schopf et al, 2010). Il est important de préciser que la détection de la présence passée de microorganismes ne signifie pas qu'ils ont contribué à la formation des stromatolites. Cependant, une autre partie du problème vient de la difficulté intrinsèque à identifier les microfossiles, puisque des processus abiotiques peuvent produire des objets avec des morphologies similaires

(Garcia-Ruiz et al., 2002 ; Garcia-Ruiz et al., 2003). Alors que la morphologie seule n'est pas un critère fiable, des caractéristiques supplémentaires de ces biomorphes ont été proposées. Par exemple, des restes de molécules organiques conservées dans des minéraux ont été détectés dans les stromatolites de 2,72 Ga de la formation de Tumbiana (Australie) et semblent similaires à celles observées dans des microbialites actuels (Benzerara et al., 2006 ; Lepot et al., 2009). Cependant, le carbone réduit (désigné ici comme carbone organique) peut également être formé, parfois en masse, par des processus abiotiques (Galvez et al., 2013). La mesure des isotopes du carbone dans la matière organique et/ou dans les carbonates a également été utilisée pour déduire la présence passée des microorganismes, en ce basant sur la considération que les organismes autotrophes transforment le carbone inorganique en carbone organique avec un fractionnement isotopique plus ou moins spécifique favorisant l'isotope plus léger (Schidlowski, 2001 ; Thomazo et al., 2009). Cependant, le fractionnement $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ peut être secondairement effacé par un rééquilibrage isotopique lors d'événements métamorphiques (Dunn et Valley, 1992). Des biomarqueurs ont également été recherchés dans les stromatolites. Ces indicateurs consistent en des fossiles moléculaires, généralement des fossiles de lipides des anciennes parois cellulaires microbiennes ayant résisté au vieillissement (Summons et al., 1999 ; Jahnke et al., 2001 ; Brocks et al., 2003 ; Brocks et al., 2005 ; Birgel et al., 2006). Cependant, cette approche moléculaire a également montré plusieurs limites. Tout d'abord, l'affiliation phylogénétique de ces molécules repose sur notre connaissance (limitée) de la diversité des microorganismes actuels qui peuvent les former. Certains biomarqueurs ont, à un moment donné, été proclamés comme étant spécifiques de certains taxons avant d'être découverts dans d'autres groupes taxonomiques. Par exemple, Brocks et al. (2003) a proposé que les stéranes (produit d'altération des stérols) révèlent la présence d'eucaryotes dans le registre géologique. Cependant, les stéroïdes peuvent également être produits par certaines Delta-protéobactéries (Bode et al., 2003). Un problème supplémentaire est la possible contamination postérieure des roches anciennes par des microorganismes endolithiques ou non. Par exemple, des lipides extraits de shales du craton de Pilbara (Australie), tout d'abord interprétés comme preuve de la présence d'eucaryotes dans les stromatolites de 2,7 Ga (Brocks et al., 1999), ont ensuite été caractérisés comme étant plus jeunes que les roches les contenant, à savoir résultant d'une contamination postérieure. Enfin, plusieurs études ont porté sur des preuves indirectes telles que la composition des stromatolites en terres rares (REEs) (Van Kranendonk et al., 2003 ; Guido et al., 2011) avec l'idée que certains fractionnements résulteraient

de la sorption préférentielle des terres rares lourdes sur les parois des cellules microbiennes (Takahashi et al., 2003). Des développements supplémentaires seront cependant nécessaires avant de comprendre clairement l'ensemble des mécanismes influençant les signatures des concentrations en terres rares des stromatolites.

Au-delà de ce besoin de trouver des traces de vie dans les stromatolites anciens, de nombreux auteurs ont discuté le type de microorganismes qui ont pu peupler ces roches. Par exemple, Wacey et al. (2011) ont suggéré la présence de cellules métabolisant le soufre dans des stromatolites anciens de 3,4 Ga de la formation Strelley Pool, à partir de l'observation de possibles microfossiles spatialement proches de cristaux de pyrite et ayant une composition isotopique particulière en soufre. En mesurant la composition isotopique d'une des plus anciennes unités contenant potentiellement des microfossiles comme la formation Dresser datée à presque 3,5 Ga, Schopf (2011) a proposé que le processus de fixation du CO₂ via l'enzyme RuBisCO était déjà présent. Cependant, ces résultats ne reflètent pas nécessairement la présence de métabolismes photo-autotrophes faisant la photosynthèse oxygénique. En effet, il est maintenant de plus en plus suggéré que les stromatolites anciens pourraient avoir été formés par la photosynthèse anoxygénique. Dans les sédiments datés à 2,72 Ga de la formation de Tumbiana, Thomazo et al. (2011) ont observé des enrichissements en ¹⁵N inversement corrélés avec les très faibles valeurs de δ¹³C mesurées pour la matière organique associée. Ces auteurs ont attribué cette corrélation avec l'apparition de la nitrification associée à une élimination continue de ses dérivés (nitrites et nitrates) par dénitrification.

Les cyanobactéries ont reçu un fort intérêt. L'identification des cyanobactéries fossiles est facilitée par l'étude des cyanobactéries actuelles dans leurs habitats naturels (Golubic et Seong-Joo, 1999) permettant de mieux comprendre leur complexité morphologique. A partir de critères morphologiques et des modes de division cellulaire, les cyanobactéries sont organisées en cinq grands phénotypes : unicellulaires, "baeocytées" (les baeocytes sont de petites cellules sphériques reproductrices), filamenteuses, "hétérocystées" et ramifiées (Rippka et al., 1979). Par exemple, des fossiles de cyanobactéries filamenteuses affiliés aux Oscillatoriales ont été décrits dans des stromatolites silicifiés datés à 1,4 Ga de la formation de Gaoyuzhuang située dans le nord de la Chine (Golubic et Seong-Joo, 1999). Cependant, cette affiliation à un groupe taxonomique particulier sur la base de la morphologie a des limites. En effet, à partir de la comparaison génomique de 54 souches de cyanobactéries phylogénétiquement et phénotypiquement

différentes, Shih et al. (2013) ont montré l'absence de gènes spécifiques et uniques qui déterminent sans ambiguïté les cinq principaux phénotypes de cyanobactéries.

Les cyanobactéries actuelles importent activement du carbone inorganique principalement sous forme de HCO_3^- , grâce à ce que l'on appelle des mécanismes de concentration du carbone ou CCM (Miller et Colman, 1980). La conversion intracellulaire de HCO_3^- en CO_2 , suivie par la fixation du CO_2 par la RuBisCO (ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygénase) et l'incorporation associée de H^+ pour réguler le pH intracellulaire induit l'augmentation du pH extracellulaire, ce qui favorise la précipitation de CaCO_3 (Verrecchia et al., 1995 ; Badger et Price, 2003 ; Riding, 2006b). Dans certains cas, la précipitation se produit à la surface des cellules, provoquant l'encroûtement des cellules et leur fossilisation (Couradeau et al., 2013). Ces fossiles de cyanobactéries calcifiées sont nommés calcimicrobes (Riding, 2006b). La plus ancienne preuve indiscutable de calcimicrobes est le morphotype filamenteux *Girvanella* dont l'âge est compris entre 750 et 700 Ma (Knoll et al., 1993). Bien que les cyanobactéries étaient présentes au moins depuis l'oxydation de l'atmosphère (GOE), événement daté entre $\sim 2,45$ et $\sim 2,32$ Ga (Farquhar et al., 2011), les calcimicrobes sont rares au cours du Protérozoïque. Ce paradoxe est appelé l'énigme précambrienne. Une des hypothèses proposées pour expliquer cette énigme est que l'eau de mer était fortement sursaturée vis à vis des carbonates de calcium au Précambrien, en particulier lié à la forte teneur en CO_2 de l'atmosphère (Knoll et al., 1993 ; Arp et al., 2001). Cela a pu défavoriser la précipitation autour des cellules des cyanobactéries. Une autre hypothèse avancée porte sur la diminution du CO_2 de l'atmosphère à la fin du Précambrien qui pourrait avoir conduit à l'apparition du mécanisme de CCM chez les cyanobactéries et ainsi à celle des calcimicrobes. Le débat reste ouvert quant à savoir si les changements environnementaux ou biologiques sont responsables de l'énigme précambrienne.

2. Objectifs et stratégie de ma thèse

L'objectif central de mon travail de thèse a été de mieux comprendre les processus conduisant à la formation des microbialites actuels. Je me suis particulièrement penchée sur le rôle des conditions environnementales dans la formation des microbialites actuels afin de mieux interpréter le message que peuvent apporter les microbialites anciens sur leur environnement de formation. Pour cela, j'ai principalement travaillé sur des microbialites actuels provenant de dix lacs volcaniques mexicains que nous avons échantillonnés lors de ma première année de thèse en

mai 2014. J'ai également étudié des microbialites anciens, certains formés il y a environ 6 Ma dans la formation lacustre d'Oued Amroun (Tunisie) et d'autres de la formation lacustre de Green River datée à environ 50 Ma (USA).

La première partie de ma thèse porte sur l'étude de microbialites actuels de dix lacs volcaniques mexicains et plus particulièrement sur le couplage entre la caractérisation minéralogique des microbialites et la caractérisation géochimique des solutions des lacs dans le but de répondre à ces questions : *existe-t-il une variabilité minéralogique des microbialites formés dans une diversité de lacs ? Quelles sont les gammes de paramètres physico-chimiques dans lesquelles les microbialites peuvent se développer ? Quels sont les liens entre la minéralogie des microbialites et la chimie des lacs ? Quels sont les facteurs qui pourraient expliquer les variabilités minéralogiques des microbialites ? Comment expliquer l'origine de la diversité chimique des lacs ?*

A partir de la caractérisation minéralogique faite dans cette première partie, je me suis ensuite concentrée sur l'étude d'une phase minérale particulière, les silicates de magnésium que nous avons observés dans de nombreux échantillons de microbialites actuels de différents lacs mexicains. Ces silicates de magnésium ont systématiquement été observés en association avec des microfossiles et ont comme spécificité de préserver de façon exceptionnelle la morphologie des microorganismes.

Ainsi, la deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'étude des silicates de magnésium dans les microbialites de trois lacs de cratère (Atexcac, La Preciosa et Quechulac) dans le but de répondre à ces questions : *Quelle est la nature de cette phase minérale ? Quelles sont les conditions chimiques permettant la précipitation de silicates de magnésium ? Dans quelle mesure les silicates de magnésium peuvent favoriser la fossilisation ?*

J'ai ensuite étudié des microbialites lacustres anciens de la formation de Green River ayant pour objectifs de déterminer si ces silicates de magnésium pouvaient être retrouvés dans ces roches anciennes et s'ils ont des caractéristiques similaires à ceux des microbialites actuels et/ou comment le vieillissement les a modifiés.

Certains des silicates de magnésium observés dans les microbialites actuels contenaient parfois du fer dont l'origine nous a posé question dans des environnements alcalins et oxygénés. Nous nous sommes ensuite plus spécifiquement concentrés sur l'abondance du fer dans les microbialites et la nature des phases dans lesquelles le fer est contenu.

Ainsi, la troisième partie de cette thèse porte sur l'étude du fer dans des microbialites actuels de certains lacs. Cette étude a soulevé les questions suivantes : *Quelle est la spéciation du fer dans les microbialites ? Comment et où ces phases se forment ? Quelles informations nous apporte cet enrichissement en fer sur les conditions environnementales ayant prévalu au moment de la formation de cette phase ? Est-ce que le fer est associé à des microorganismes ?*

Parallèlement à cette étude, j'ai étudié des microbialites anciens de la formation d'Oued Amroun où un microbialite en particulier est caractérisé par la présence de phases riches en fer. L'objectif a été de caractériser les phases riches en fer présentes dans ce microbialite ancien et de réfléchir aux implications sur l'évolution des phases riches en fer avec la diagenèse.

Chapitre I. Les conditions de formation de microbialites lacustres du Mexique

1. Intérêts de l'étude

De nombreuses études se sont attachées à caractériser les microbialites lacustres actuels et il en résulte que ces roches sont constituées d'une importante diversité de phases minérales. En effet, les microbialites peuvent être composés de divers carbonates de calcium et/ou magnésium (calcite, monohydrocalcite, aragonite, dolomite, hydromagnésite) ou encore de silicates de magnésium, selon différentes combinaisons et proportions. Cette diversité de composition minéralogique est vraisemblablement liée aux conditions environnementales dans lesquelles les microbialites se sont formés et notamment aux compositions chimiques des solutions environnantes. Cependant, les relations entre les compositions chimiques des solutions et la minéralogie des microbialites restent à préciser. Il est un peu plus difficile de connaître la minéralogie initiale des microbialites anciens quand ils ont subi de la diagenèse ou du métamorphisme, mais un certain nombre de phases primaires ont été proposées (Bristow et al., 2012 ; Murphy et al., 2014 ; Chidsey et al., 2015). S'il est possible de transposer les relations établies entre les conditions environnementales et les caractéristiques de microbialites actuels aux microbialites anciens, alors on pourrait ainsi avoir un moyen de mieux reconstituer les paléo-environnements à partir de l'étude de microbialites anciens.

Il existe, dans la littérature, de nombreuses études consacrées aux microbialites lacustres actuels. Beaucoup de ces études sont portées sur la description des communautés microbiennes composant les biofilms de ces roches (Neilan et al., 2002 ; López-García et al., 2005 ; Desnues et al., 2008 ; Havemann et Foster, 2008 ; Breitbar et al., 2009 ; Myshrall et al., 2010 ; Couradeau et al., 2011 ; Centeno et al., 2012 ; Schneider et al., 2013 ; Farías et al., 2014 ; Russell et al., 2014 ; Saghaï et al., 2015 ; White et al., 2015). D'autres études s'attachent particulièrement à décrire la minéralogie et/ou la texture des phases minérales composant les microbialites (Braithwaite and Zedef, 1994 ; Cangemi et al., 2010 ; Spadafora et al., 2010 ; Burne et al., 2014 ; Theisen et al., 2015). Certaines études caractérisent la composition chimique des solutions dans lesquelles les microbialites se forment (Kempe et Kázmierczak, 1990 ; Reimer et al., 2009 ; Lim et al., 2009 ; Gomez et al., 2014). Quelques études couplent à la fois la minéralogie des microbialites avec la composition chimique du système lacustre abritant ces microbialites (Russell et al., 1999 ; Arp et al., 2003 ; Last et al., 2010 ; Power et al., 2011). Une revue très récente a établi une synthèse des données existant dans la littérature sur des microbialites actuels se développant dans 21 systèmes

lacustres dont la minéralogie et les environnements de formation ont été bien décrits (Chagas et al., 2016). Dans cette étude comparative, ces auteurs déterminent plusieurs corrélations entre les paramètres chimiques des lacs et la minéralogie et la géochimie des microbialites, mais ces corrélations restent à être confortées par l'étude d'autres systèmes lacustres actuels.

Dans cette première partie de ma thèse, nous étudions des microbialites se formant dans dix systèmes lacustres situés dans la ceinture volcanique trans-mexicaine (Ferrari et al., 2011). Il s'agit des lacs La Preciosa, Quechulac, Atexcac, Alchichica, Aljojuca, Tecuitlapa, La Alberca de Los Espinos, Alberca de Guadalupe, Pátzcuaro et Zirahuén. Nous étudions aussi des microbialites non vivants du lac de cratère Rincón de Parangueo. Le lac Zirahuén ne contient pas de microbialites. Certains lacs contiennent des microbialites présents en quantité importante particulièrement dans les lacs Alchichica et Atexcac, tandis que d'autres encore présentent des roches volcaniques finement à très largement encroûtées par des microbialites allant de l'ordre de la centaine de microns d'épaisseur pour des microbialites du lac Alberca de Guadalupe à quelques centimètres pour les microbialites du lac Aljojuca. Nous couplons systématiquement une caractérisation minéralogique des microbialites à une caractérisation géochimique des solutions des lacs dans le but de (i) caractériser et décrire la variabilité chimique et minéralogique des roches carbonatées formées par les microorganismes dans une diversité de lacs ; (ii) définir des gammes de paramètres physico-chimiques dans lesquelles les microbialites peuvent se développer ; (iii) établir des liens entre la minéralogie des microbialites et la chimie des lacs afin de mieux comprendre comment relier les caractéristiques de ces roches aux paramètres environnementaux. En effet, l'un des objectifs principaux de cette partie de ma thèse sera d'établir des corrélations entre les différents paramètres affectés à l'ensemble des systèmes étudiés, tels que le pH, la température, l'alcalinité, les concentrations des différents ions en solution, les indices de saturation pour plusieurs phases minérales, les phases minérales majeures des microbialites et leur chimie. (iv) Enfin, discuter l'origine de la diversité chimique de ces lacs en proposant deux principales hypothèses : la première proposant une histoire commune de l'ensemble des lacs ayant une même composition chimique initiale des eaux et ayant subi différents degrés d'évaporation ; et la deuxième hypothèse testant le fait que les compositions chimiques des lacs ont pu être influencées par des degrés différents d'altération des roches volcaniques constitutives de ces lacs.

Ce travail a conduit à l'écriture d'un manuscrit intitulé « Chemical and mineralogical study of modern lacustrine microbialites: what do we learn about the environment in which they form? », en cours de préparation mais inclus ici. La modélisation de l'évolution des lacs avec l'évaporation, ainsi que des paramètres pouvant tracer les sources d'altération chimique d'un lac seront ensuite discutés. Enfin, plusieurs perspectives issues de ce travail seront présentées à la fin de ce chapitre concernant notamment l'extension de cette étude à d'autres microbialites lacustres décrits dans la littérature afin de conforter et d'enrichir les règles définissant les conditions géochimiques des lacs permettant le développement de microbialites.

2. Article 1 : Manuscrit

Chemical and mineralogical study of modern lacustrine microbialites: what do we learn about the environment in which they form?

Nina Zeyen^a, Karim Benzerara^a, Elodie Duprat^a, Damien Daval^b, Olivier Beyssac^a, Purification Lopez-Garcia^c, David Moreira^c, Jérôme Gaillardet^d, Julien Bouchez^d, Rosaluz Tavera^e

^a IMPMC, Sorbonne Universités, UMR Centre National de la Recherche Scientifique 7590, UPMC, MNHN, IRD, 75252 Paris, France

^b Lab Hydrol & Geochim Strasbourg, Univ Strasbourg, EOST CNRS UMR 7517, 67084 Strasbourg, France

^c Unité d'Ecologie, Systématique et Evolution, Centre National de la Recherche Scientifique UMR 8079, Université Paris-Sud, Orsay, France

^d IPGP, Sorbonne Paris Cité, UMR 7154, Université Paris Diderot, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France

^e Departamento de Ecología y Recursos Naturales, Universidad Nacional Autónoma de México, DF México, México

ABSTRACT

Interpreting the environmental conditions of ancient microbialites rely on comparisons with modern analogues. Yet, we lack a detailed reference framework relating the chemical and

mineralogical composition of modern microbialites with the physical and chemical parameters prevailing in the environments where they formed. Here, we performed geochemical analyses of water solutions and mineralogical analyses of microbialites in ten Mexican lakes. We found a large diversity of microbialites in terms of mineralogical composition, with occurrence of diverse carbonate phases such as Mg-calcite, monohydrocalcite, aragonite, hydromagnesite, and dolomite as well as authigenic Mg-silicate phases. In parallel, the chemical compositions of the lakes differed particularly by their alkalinity, their sodium and ortho-silicic acid (H_4SiO_4) concentrations and their Mg/Ca ratio. From this study, we infer a minimum alkalinity value for the formation of lacustrine microbialites, as well as several other indications provided by the presence of mineral phases about the chemical composition of the lakes in which microbialites formed. Finally, we observe a general correlation between the alkalinity and the sodium content of these lakes. This correlation may relate to variations in the extent to which these lakes evaporated, suggesting a model explaining at what stage of the lake history microbialites formed and how their composition evolved with time.

Keywords: Microbialites; calcite; aragonite; hydromagnesite; dolomite; Mg-silicates.

INTRODUCTION

Microbialites are organo-sedimentary rocks formed by the mediation of microorganisms. These rocks are abundant in the geological record and are generally considered as being among the oldest traces of life (Allwood et al., 2006; Van Kranendonk et al., 2008; Nutman et al., 2016). Both marine and lacustrine microbialites have been found in the geological record (Kamber et al., 2004; Awramik and Buchheim, 2009). Yet, it has been sometimes difficult to determine the environmental conditions in which they formed. For instance, stromatolites from the 2.7 Ga old Tumbiana Formation have been interpreted either as shallow marine (Thorne and Trendall, 2001; Sakurai et al., 2005) or lacustrine deposits (Buick, 1992; Bolhar and Van Kranendonk, 2007; Awramik and Buchheim, 2009). It has been recently shown that the Tumbiana formation was deposited in an alkaline lake system (Stüeken et al., 2015).

Paleo-environmental reconstructions can be inferred by several criteria such as the microbialite morphology, texture, isotopic composition and trace elements. The macroscopic

morphology, size and spatial distribution of microbialites has often been used to infer some of the environmental conditions, such as the distance to the coast, the water lake level, the presence of groundwater seepage and the impact of tectonic activity (Cohen et al., 1997; Sarg et al., 2013; Bahniuk et al., 2015; Bouton et al., 2016). Their texture has been used to assess the potential involvement of microorganisms (Arp et al., 1998; Knoll et al., 2013; Theisen et al., 2015). Isotopic signatures preserved within ancient microbialites allow interpreting the microbial metabolisms existing in the past as well as deciphering the environmental conditions prevailing on the early Earth (Bontognali et al., 2012; Thomazo et al., 2011; Stüeken et al., 2015). Recently, a technique called ‘carbonate clumped isotope thermometry’ was used to determine paleotemperatures during the precipitation of mineral phases within microbialites (Bahniuk et al., 2015). The mineralogical composition of microbialites may serve as an additional useful criterion to reconstruct paleo-environments. However, the precise relationship existing between the mineralogy and the chemical composition of the solutions is not clear. Some studies provide some hints about this relationship. For example, Ries et al. (2008) evaluated systematically the primary mineralogy of microbial carbonate deposits to empirically constrain Precambrian seawater Mg/Ca. A recent review synthesized and compared available data of well-documented modern microbialites from 21 lakes located around the world in order to determine correlations between microbialites and their depositional environments (Chagas et al., 2016). These authors highlighted a correlation between aqueous Mg/Ca ratio and the carbonate composition, as well as between the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$ and the $([\text{Ca}^{2+}]/\text{alkalinity})$ ratio. Moreover, the overview of the available data found in the literature allowed these authors to observe a correlation between salinity and alkalinity in the lakes. The geochemical parameters allowing the development of microbialites remain to be determined and require a solid knowledge of modern analogues.

Unlike their marine counterparts, modern lacustrine microbialites form under a wide diversity of environments complicating the search for analogues of ancient lacustrine systems.

Lacustrine microbialites show a broad range of morphologies and microfabrics from the giant, columnar microbialites of Lake Van in Turkey (Kempe et al., 1991; López-García et al., 2005; Benzerara et al., 2006) to the stromatolites and massive thrombolites of Lake Tanganyika in Burundi (Harris et al., 2013). Modern lacustrine microbialites are mineralogically diverse. Main carbonate minerals can be: monohydrocalcite such as in microbialites from Big soda lake in Nevada, USA (Rosen et al., 2004); hydromagnesite such as in microbialites from Lake Salda

Gözü, Turkey (Braithwaite and Zedef, 1994); aragonite and calcite such as in microbialites from Lake Pyramid, USA (Arp et al., 1999) and Lake Searles, USA (Guo and Chafetz, 2012), or aragonite and dolomite in non-living and modern microbialites from the alkaline Manito Lake, Canada (Last et al., 2012). In addition to carbonates, some authigenic Mg-silicates have been detected in several lacustrine microbialites, such as in Mono Lake (California, USA) (Souza-Egipsy et al., 2005), the crater lake of Satonda, (Indonesia) (Arp et al., 2003; Benzerara et al., 2010), the alkaline and hyposaline Lake Clifton (Western Australia) (Burne et al., 2014), and finally the alkaline and saline Lake Van, Turkey (Kempe et al., 1991; López-García et al., 2005; Benzerara et al., 2006; Reimer et al., 2009).

Lakes populated by modern microbialites show a broad range of pH from 7.5 in the Cuatro Ciénegas basin (Mexico) to 10.5 in Lake Bogoria and Lake Magadi located in Kenya (Harris et al., 2013; Centeno et al., 2012). Most of these lakes are hypersaline, with salinity values up to 200 psu for the hypersaline Lake Big Pond (Eleuthera, Bahamas) (Glunk et al., 2011), while some lakes are characterized by moderate salinity including Lake Tanganyika with salinity as low as 0.5 psu (Harris et al., 2013). Microbialites are formed in lakes showing a large range of Mg/Ca ratios going from 0.5 for the Ruidera Pool (Spain) (Souza-Egipsy et al., 2006) to values up to 90 for the Lake Walyungup (Western Australia) (Coshell et al., 1998).

An increasing number of studies have focused on the coupling between the microbialite mineralogy and the lake water chemistry such as the one by Power et al. (2011) on aragonite microbialites from Clinton Creek (Canada). Moreover, Lim et al. (2009) have characterized the complete limnology of Lake Pavilion (Canada) in order to characterize an ideal environment supporting large-scale microbialite formation. Many of these studies have focused on lacustrine microbialites from one single locality/lake. Here we studied ten Mexican volcanic lakes located in the trans Mexican volcanic belt (TMVB) (Ferrari et al., 2012). First, we aim to define the chemical parameters controlling the formation and mineralogical composition of the microbialites forming in these lakes. Then, we propose some hypothesis explaining the chemical variations observed for the different lakes.

MATERIALS AND METHODS

1. Geological Setting

Investigated lakes belong to the TMVB (trans Mexican volcanic belt), a continental volcanic arc following an East-West orientation. It spans over almost 1000 km in length and 20 to 100 km in width, covering an area of about 160 000 km² (Ferrari et al., 2012) (Fig. 1A).

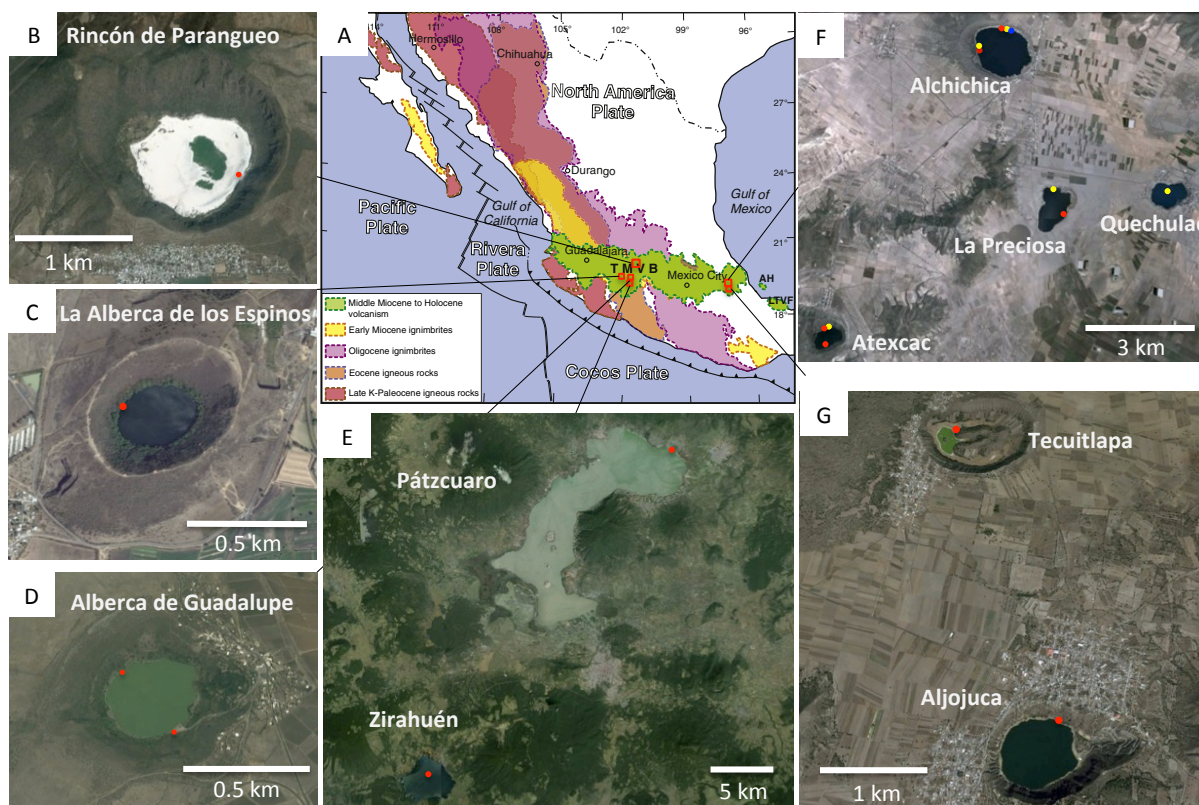


Figure 1.

Geographic location of the studied lakes. (A) Geological map representing the location of the trans Mexican volcanic belt (green area) from Ferrari et al. (2012) and the location of the studied lakes marked by red squares. (B-G) Google Earth images of the eleven studied lakes. Blue, yellow and red points correspond to sampling areas in January 2007, January 2012 and May 2014, respectively.

The TMVB results from the subduction of the Rivera and Cocos plates beneath the North America at the Middle American Trench during the Neogene period (Ferrari et al., 2012). Two kind of volcanic rocks are generally described in this zone: (1) calc-alkaline rocks compatible with a subduction environment and (2) alkaline or transitional rocks with compositions similar to oceanic island basalts (Gómez-Tuena et al., 2003). The TMVB hosts numerous monogenetic and shield volcanoes, lava domes and phreato-magmatic vents, sometimes leading to maar formation (Siebe et al., 2014). Six studied maar lakes are located on the eastern part of the TMVB in the Cuenca de Oriental basin (Puebla State): four of them, Lakes Alchichica, La Preciosa, Quechulac

and Atexcac are located in the Los Llanos de San Juan region (Fig. 1F) and the two others, Lakes Tecuitlapa and Aljojuca, in the Los Llanos de San Andrés (Fig. 1G). Five other studied lakes are located in the central part of the TMVB in the Michoacán-Guanajuato volcanic field (MGVF). Three of them are maars (Lakes Rincón de Parangueo, La Alberca los Espinos and Alberca de Guadalupe, Fig. 1B-C-D respectively) and the other two are lava-dammed basins (Lakes Zirahuén and Pátzcuaro, Fig.1E). Table 1 summarizes the main characteristics of each studied lake.

Lake	Location	Sampling Location (January 2012 / May 2014)	Elevation (m)	Type of lake	Lake basement
La Preciosa	Los Llanos de San Juan region, eastern TMVB	19° 22' 32.70"N; 97° 23' 12.14"W / 19° 22' 09.80"N; 97° 23' 00.26"W	2330	Triple phreatic explosion maar	limestone, basalts
Quechulac	Los Llanos de San Juan region, eastern TMVB	19° 22' 31.56"N; 97° 21' 18.29"W / Ø	2330	Phreatic explosion maar	limestone, basalts
Atexcac	Los Llanos de San Juan region, eastern TMVB	19° 20' 08.27"N; 97° 27' 10.24"W / 19° 20' 08.27"N; 97° 27' 10.24"W	2360	Phreato-magmatic explosion maar	limestones, andesites, basalts
Alchichica	Los Llanos de San Juan region, eastern TMVB	19° 25' 12.32"N; 97° 24' 11.79"W / 19° 25' 00.76"N; 97° 24' 41.64"W	2320	Phreatic explosion maar	limestone, basalts
Aljojuca	Los Llanos de San Andrés, eastern TMVB	Ø / 19° 05' 36.27"N; 97° 31' 50.91"W	2379	Phreatic explosion maar	limestone, basalts
Tecuitlapa	Los Llanos de San Andrés, eastern TMVB	Ø / 19° 07' 29.35"N; 97° 32' 35.30"W	2380	Phreato-magmatic explosion maar	limestone, basalts
Rincón de Parangueo	Valle de Santiago Region, MGVF, central TMVB	Ø / 20° 25' 48.52"N; 101° 14' 40.59"W	1690	Phreato-magmatic explosion maar	rhyolites, basalts
La Alberca de Los Espinos	Zacapu Basin, MGVF, central TMVB	Ø / 19° 54' 29.20"N; 101° 46' 02.90"W	1985	Phreato-magmatic explosion maar	andesite xenoliths
Alberca de Guadalupe	Zacapu Basin, MGVF, central TMVB	Ø / 19° 48' 21.11"N; 101° 27' 10.91"W	2066	Phreato-magmatic explosion maar	andesites, ignimbrite clasts
Pátzcuaro	El Estribo volcanic complex, MGVF, central TMVB	Ø / 19° 40' 08.30"N; 101° 33' 44.40"W	2044	Lava-dammed basin associated with fractures	andesites
Zirahuén	Highland Michoacán, MGVF, central TMVB	Ø / 19° 26' 18.21"N; 101° 44' 40.03"W	2082	Lava-dammed endorheic basin	basalts

Lake	Mixing type	Maximum depth (m)	Age	Microbialite Description	References
La Preciosa	warm monomictic	45	Pleistocene	Living and non-living microbialites	Armienta et al., 2008
Quechulac	warm monomictic	40	Pleistocene	Living and non-living microbialites	Armienta et al., 2008
Atexcac	warm monomictic	39	~ 0.33 Myr	Living and non-living microbialites	Carrasco-Núñez et al., 2007; Armienta et al., 2008
Alchichica	warm monomictic	63	Pleistocene	Living and non-living microbialites	Armienta et al., 2008
Aljojuca	warm monomictic	45	Pleistocene	Basalts encrusted by living and non-living microbialites	Armienta et al., 2008
Tecuitlapa	warm polymictic	4	Pleistocene	Basalts encrusted by living and non-living microbialites	Armienta et al., 2008
Rincón de Parangueo	-	0.5	~ 400 kyr	Non-living microbialites	Armienta et al., 2008; Kienel et al., 2009; Aranda-Gómez et al., 2013
La Alberca de Los Espinos	warm monomictic	30	~ 25 kyr	Living microbialites	Siebe et al., 2014
Alberca de Guadalupe	warm polymictic	9	~23 - 20 kyr	Andesites finely encrusted by living and non-living microbialites	Siebe et al., 2014
Pátzcuaro	warm polymictic	11	> ~30 kyr	Andesites encrusted by living and non-living microbialites	Israde-Alcántara et al., 2005; Pola et al., 2015
Zirahuén	warm monomictic	40	Late Pleistocene	No microbialites	Davies et al., 2004; Armienta et al., 2008

Table 1.

Location, elevation, type of lake, geology, mixing type, age and microbialite type of the studied lakes. (TMVB: trans-Mexican volcanic belt; MGVF: Michoacán-Guanajuato volcanic field).

These lakes were formed during the Pleistocene between 0.33 Myr ago for Lake Atexcac (Carrasco-Núñez et al., 2007) and 23-20 kyr ago for Lake Alberca de Guadalupe (Siebe et al., 2014). The lakes located in the Cuenca de Oriental Basin are underlain by a Mesozoic limestone basement and by Pleistocene volcanic sequences, mostly basaltic rocks (Armienta et al., 2008). In addition, Lake Atexcac sits on a large andesitic basement (Carrasco-Núñez et al., 2007). The local basement of the lakes located in the Michoacán-Guanajuato volcanic field (MGVF) comprises basalts (Lake Zirahuén), rhyolites (Rincón de Parangueo) and andesites (Lake La Alberca de Los Espinos, Alberca de Guadalupe and Pátzcuaro). Investigated lakes are located at an elevation comprised between 1690 m (Rincón de Parangueo) and 2380 m (Lake Tecuitlapa). They have depths varying from around 4 meters for Lake Alberca de Guadalupe to around 63 meters for Lake Alchichica. Lake Rincón de Parangueo is now restricted to a ~ 50 centimeters thin layer of water. This lake experienced a fast evaporation: Brown (1984) reported that the water depth was 50 meters in 1979, while Kienel et al. (2009) observed that the depth was less than 1 m in 2006. The deeper lakes are warm monomictic (i.e. mixing once per year between January and May with water temperature at the surface and at the bottom never falling below 4°C), while shallower lakes are warm polymictic (i.e. several mixing per year with water temperature at the surface and at the bottom never falling below 4°C) (Alcocer and Bernal-Brooks, 2010).

2. Sample collection

The main field campaign was conducted in May 2014, complementing previous campaigns in January 2012 and June 2007 (Każmierczak et al., 2011). In this study we named microbialite all microbial deposits varying from fine encrustations around basaltic pebbles to massive well-developed microbialites. Several previous studies described microbialites from Lake Alchichica (Każmierczak et al., 2011; Couradeau et al., 2011; Couradeau et al., 2013 ; Gérard et al., 2013; Saghaï et al., 2015). Additionally, we described microbialites from Lakes La Preciosa, Quechulac and Atexcac (Zeyen et al., 2015). To complete the previous analyses performed on these 4 lakes, we sampled microbialites from other areas around these lakes. Moreover, to extend the study, we sampled microbialites from 6 other lakes populated by microbialites which, to our knowledge, have not been reported before. The studied “living” microbialites, i.e., microbialites covered by a biofilm, were systematically sampled beneath the

water level. Additionally, “non-living” microbialites also called “fossil” microbialites in certain studies (i.e. Casanova and Hillaire-Marcel, 1992; Pacton et al., 2016; Bouton et al., 2016) were systematically sampled.

Surface water samples were collected from the shore of the lakes at <1 m away from the sampled microbialites. Rincón de Parangueo crater presents a small quantity of water in the center of the crater less than ~50 cm in depth. We did not collect the water of this crater because microbialites are not in water and thus the chemical composition of the remnant solution does not correspond to the one which allowed the formation of massive microbialites in the past. Water samples from the center (Atx-M) and the north shore (Atx-N) of Lake Atexcac as well as samples from the center (AL-M) and the west shore (AL-W) of Lake Alchichica were collected. In addition, water columns were sampled with a Niskin bottle in May 2014 in the center of Lake Atexcac at 3, 10, 20 and 30 m depths and in January 2012 and May 2014 in the center of Lake Alchichica at 3, 10, 25, 40 and 55 m depths. Temperature, pH and specific conductance (conductivity normalized at 25°C) of lake surface waters were measured *in situ*. Two hundred milliliters of solution were systematically collected from each lake. Solutions were filtered in the same day using 0.22 µm GFF filters and kept in sterile tubes. For major cations analyses, ~ 30 mL of filtered solutions were acidified. The remaining ~170 mL were used for measurements of alkalinity, anionic species and ortho-silicic acid (H₄SiO₄) concentrations without pre-acidification.

3. Chemical analyses of solutions

Total alkalinities were determined by titration (Gran, 1952) using hydrochloric acid. Commercial mineral water (Evian) was used as a control. The uncertainty on alkalinity measurements was better than 1 %. Alkalinity is defined by Dickson (1981) as “the number of moles of hydrogen ion equivalent to the excess of proton acceptors (bases formed from weak acids with a dissociation constant $K \leq 10^{-4.5}$, at 25°C and zero ionic strength) over proton donors (acids with $K > 10^{-4.5}$) in one kilogram of sample”. Alkalinity (Alk) was thus defined as:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NH}_3] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \\ - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}^+]$$

In studied environments, alkalinity can usually be simplified as:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

The validity of this simplification, based on the relative low contributions of N, P, B and Si species to alkalinity was checked systematically since these concentrations were also measured (Table S2). Concentrations in HCO_3^- and CO_3^{2-} were thus deduced from the pH, alkalinity and the pKa of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (10.32).

Ortho-silicic acid (H_4SiO_4) concentrations were determined by continuous flow colorimetric analyses. For these analyses, water samples from Lake La Preciosa, Quechulac, Tecuitlpa, Aljojuca, Pátcuaro, were diluted 10 times. Water samples from Lakes Atexcac, La Alberca de los Espinos and Alberca de Guadalupe were diluted 20, 50 and 100 times respectively. Nitrogen compounds, i.e. nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-) and ammonium (NH_4^+), and phosphates were measured on non-diluted water sample by continuous flow colorimetric analyses. Anionic species concentrations (fluorides F^- , chlorides Cl^- , bromines Br^- , and sulfates SO_4^{2-}) were measured by ion chromatography. Concentrations of major (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) and minor (Al^{3+} , B^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{2+}) cations were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The uncertainty on the measurements of ortho-silicic concentrations, anions and cations was better than 5 %. Salinities were calculated from conductivity and temperature data, after the method described by Aminot and K erouel (2004).

Finally, activities of anions, cations and orthosilicic acid as well as saturation indices of the surface water solutions of the lakes were calculated using the Visual MINTEQ software (Gustafsson, 2011). Table 2 summarizes precipitation equilibrium reactions and solubility constants of the mineral phases included in our calculations, e.g., Ca- and/or Mg-carbonates (aragonite, Mg-calcite, monohydrocalcite, vaterite, dolomite and hydromagnesite), silicates (sepiolite, amorphous sepiolite, kerolite, talc, stevensite, amorphous silica) and hydroxyapatite. The temperatures of the lakes at the sampling period (Table S1) were systematically taken into account in the calculation of the saturation indices. Calculations were performed using the Davies method (Davies and Morgan, 1989) without allowing the mineral phase precipitation. The saturation index is defined as the decadic logarithm of the ratio of the ion activity product (IAP) over the solubility constant (Ks):

$$\text{SI} = \log (\text{IAP}/\text{Ks})$$

A solution is supersaturated with respect to a mineral phase when SI is positive.

Mineral Phase	Reaction	Log Ks	Reference
Aragonite	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-8.34	Plummer and Busenberg, 1982
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-8.48	Plummer and Busenberg, 1982
Magnesian calcite	$\text{Mg}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0,9\text{Ca}^{2+} + 0,1\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-8.30	Testemale et al., 2009
Monohydrocalcite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-7.05	Kralj and Brecevic, 1995
Vaterite	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-7.91	Plummer and Busenberg, 1982
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-17.09	Ball and Nordstrom, 1991
Hydromagnesite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Mg}^{2+} + 4\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-8.77	Robie and Hemingway, 1973
Sepiolite	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mg}^{2+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 3,5\text{H}_2\text{O}$	15.76 (crys); 18.78 (am)	Stoessel, 1988; Wollast et al., 1968
Kerolite	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	25.79	Stoessel, 1988
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	23.02	Jones and Galan, 1988
Stevensite	$\text{Si}_4\text{Mg}_{2,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0,1} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2,9\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,1\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	25.45	Chahi et al., 1997
Amorphous silica	$\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-2.71	Ball and Nordstrom, 1991
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-57.42	Moreno et al., 1968

Table 2.

Precipitation equilibrium reactions of diverse mineral phases and solubility constants used for the calculations of saturation index in the Visual MINTEQ software.

4. Bulk chemical analyses of microbialites

Concentrations of major elements, total organic carbon, and total sulfur were measured by the *Service d'Analyse des Roches et Minéraux* (SARM, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy, France). About 2 grams of ground powders were used for these analyses. Major element analyses were performed using an ICP-AES ICap 6500 (Thermo Fischer) after alkali fusion of rock samples with LiBO_2 followed by dissolution in HNO_3 . The uncertainties of the major element measurements were between 1% and 25% depending on their concentrations. Organic carbon and total sulfur contents were determined using a carbon/sulfur analyzer Horiba EMIA320V2. The uncertainties of organic carbon measurements were better than 10% for the higher concentration value (2.55 At%) and better than 15 % for the lower values. The uncertainty of total sulfur measurements were better than 10 % for higher concentration values (> 0.37 At%), better than 15% for values between 0.07 to 0.18 At% and better than 20 % for lower values. Some kind of a normative abundance of the mineral phases was assessed based on the bulk chemical compositions of microbialites. For this this purpose, we considered the following stoichiometries for the main phases detected by XRD, FTIR and optical and scanning electron microscopy: CaCO_3 for aragonite, $\text{Mg}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{CO}_3$ for Mg-calcite, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for monohydrocalcite, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2$ for dehydrated hydromagnesite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ for dolomite, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ for dehydrated kerolite and $\text{FeMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ for dehydrated Fe-rich kerolite.

We assumed that all silicon is associated with kerolite since amorphous silica was not observed by microscopy. For Al-rich samples (i.e. microbialites from Lakes Aljojuca, Alberca de Guadalupe and Tecuitlapa), which were particularly rich in detrital mineral phases, the normative abundance of the mineral phase was not possible.

5. Bulk mineralogical analyses of microbialites

5.1. X-ray diffraction

The bulk mineralogical composition of microbialites was determined by x-ray diffraction (XRD). About 1 g of each microbialite was crushed in an agate mortar and the powder was deposited on an aluminum sample holder. XRD measurements were performed using a Panalytical X'Pert diffractometer equipped with a cobalt anode (Co-K α). Data were recorded at 40 kV and 40 mA in the continuous-scan mode between 5 and 90° (2 θ) with a step of 0.016° and a total counting time of around 4 h. Diffractograms were analyzed using the PANalytical X'Pert Highscore software for background subtraction, peak finding, and matching with XRD patterns of reference compounds from the International Crystal Structure Database (ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany; US Institute of Standards and Technology, USA).

5.2. Fourier transform infrared spectroscopy analyses

For Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analyses, 2.5 mg of microbialite powder and 300 mg of potassium bromide (KBr) were mixed and ground in an agate mortar. A KBr pellet was prepared for each microbialite sample using a vacuum press under 8 tons of pressure for 1 minute. Pellets were placed overnight in a drying oven (95°C) to remove the adsorbed water vapor and were pressed a second time. Transmission spectra were recorded between 400 and 4000 cm⁻¹, using a Nicolet 6700 FTIR spectrometer.

6. Microscopy and spectroscopy analyses of microbialites

6.1. Raman microspectroscopy and compositional mapping

Raman spectra were recorded on petrographic thin sections using a Renishaw InVia spectrometer equipped with a 785 nm Renishaw diode laser. The laser was focused on the sample by a DM2500 Leica microscope with a 50 \times objective (NA= 0.55) to obtain a planar resolution of $\sim 5 \mu\text{m}^2$. The laser power at the sample surface was set around 1 mW to avoid damages due to

laser-induced heating. The signal was filtered by edge filters and dispersed by a diffraction grating with 1200 grooves/mm and the signal was analyzed with a RENCAM CCD (charge-coupled device) detector. Before each session, the spectrometer was calibrated using a silicon standard. Spectra were collected using the software WIRE 4.1 provided by Renishaw. Dynamic line-scanning Raman mapping was performed on petrographic sections using the Streamline technology provided by Renishaw (see Bernard et al. (2008) for more details). Mosaics were compiled from 40 112 Raman spectra over a $1240 \times 1300 \mu\text{m}^2$ with a stepsize of $6 \mu\text{m}$ in the x-direction and $6.2 \mu\text{m}$ in the y-direction. The laser power at the sample surface was set around $0.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ when using the line-scanning mode.

6.2. Scanning electron microscopy analyses

Some microbialite samples were embedded in resin. In this case, microbialite fragments were fixed in a 2.5% formaldehyde solution (methanol free, ultra pure; Polysciences, Inc.) for 4 h at 6°C , then washed 3 times in a phosphate-buffered saline (PBS) solution and finally stored in (1/1) ethanol/PBS at 20°C . Samples were then dehydrated through a graded series of ethanol solutions each during 30 min (ethanol/water volume ratios at 15, 30, 50, 70, 90, and 99%), and during 12 h in a ethanol/water volume ratios of 99 %. Samples were progressively embedded in a hard grade LR-white resin (Polysciences, Inc.) consisting by 3 incubations at 6°C for 18 h in (1) a 1:2 mixture of LR-white:ethanol, then (2) a 2:1 mixture of LR-white:ethanol and (3) pure LR-white resin. After 1 h at room temperature, samples were embedded in pure LR-white resin for 1 h at 40°C and for 24 h at 60°C . Transverse cross sections were polished until $1/4 \mu\text{m}$ and cut using a Leica EM TXP, to obtain $\sim 2 \text{ mm}$ thick sections. Then, they were rinsed with an ultrasonic cleaning bath in 100% ethanol and dried overnight in a desiccator. Samples were mounted on 1.2 cm wide aluminum sample holders using double-sided copper tape before carbon coating.

Other microbialite samples were prepared as polished sections. Fragments of microbialites were sawed and polished down to a $1/4$ of micron with diamond. They were rinsed in ultrasonic cleaning bath with 100% ethanol. Finally, polished sections were dried overnight in a desiccator. Samples were mounted on 2.5 cm wide aluminum sample holders using double-sided copper tape and carbon or platinum coated prior to SEM observations.

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed using a Zeiss ultra 55 field emission gun SEM. Backscattered electron (BSE) images were acquired using an angle

selective backscattered (AsB) detector at an accelerating voltage of 15 kV, a working distance of ~7.5 mm and a 60 μm aperture at high current. The elemental composition of mineral phases was determined by energy dispersive X-ray spectrometry (EDXS) using an EDS QUANTAX detector. EDXS data were analyzed using the ESPRIT software package (Bruker).

7. Statistical analyses

Chemical analyses of lake solutions and microbialites were processed statistically using R (R Core Team, 2015). Eighteen variables were measured for the aqueous chemistry (i.e. temperature, pH, conductivity, alkalinity, Ca, Mg, Na, K, H_4SiO_4 , F, Cl, Br, NO_3 , PO_4 , SO_4 , CO_3 , HCO_3 , Mg/Ca) and 13 for microbialites (i.e. C_{org} , S_{tot} , Sr, Ba, Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P). Strength and direction of the pairwise monotonic relationships between variables were evaluated by the Spearman's correlation coefficient (values ranging from -1 to +1). The statistical significance of each correlation was assessed and indicated by a *p*-value. Graphical representations of distributions and pairwise relationships of the variables were drawn using the R package PerformanceAnalytics (Peterson and Carl, 2014). The exploration of the multidimensional datasets was performed by standardized principal component analyses (PCA), carried out using the R package FactoMineR (Lê et al., 2008). PCA identified the most-varying directions (or principal components) of the data, as normalized eigenvectors of the covariance matrix of the standardized variables. The projection of the multidimensional data onto the two first principal components allowed defining groups of lakes according to the similarity of their chemical profiles, and identify the chemical parameters discriminating them the most. In a complementary way, we used the R package ClustVarLV (Vigneau et al., 2015) to perform the hierarchical clustering of the variables around latent variables. Groups of linearly correlated variables were defined whatever the direction of their relationship, either positive or negative, and summarized by latent variables (1 per group) by linear combination. The optimal number of groups was determined according to intra-group homogeneity criteria. The R package ClustVarLV was also used to perform the hierarchical clustering of the samples based on their description by the latent variables. La Alberca samples (water and microbialite) were removed from these statistical analyses due to the high Al enrichments within microbialites explained by the high contribution of the volcanic basement.

RESULTS

1. Microbialite occurrence and description in modern Mexican lakes

Lake Zirahuén was deprived of microbialites, while Lake Rincón de Parangueo contained only non-living microbialites and showed an almost total evaporation of the lake (Fig. 2). This crater contained white microbialites with a particular bulbous morphology extending over 20 meters from the bottom of the lake (Fig. 2P-Q). The nine other lakes were populated by living microbialites.

Microbialites from Lake Rincón de Parangueo and Lake Pátzcuaro were stromatolitic, i.e. showing macroscopic laminations (Fig. 2Q-V). Microbialites from the other lakes showed a clotted thrombolitic macro-fabric (Fig. 2C-E-F-G-H-I-J-L-O-S-U).

Depending on the lakes, living microbialites were more or less developed, ranging from calcified crusts measuring several hundreds of micrometers in thickness around basaltic rocks (microbialites from Lakes Alberca de Guadalupe, Fig. 2T-U) or centimetric crusts around volcanic rocks (microbialites from Lakes Aljojuca Fig. 2K-L, Tecuitlapa Fig. 2M-N-O and Pátzcuaro Fig. 2V), to meter-sized mounds with various morphologies (microbialites from Lakes Quechulac Fig. 2D-E, La Preciosa Fig. 2A-B-C, Atexcac Fig. 2F-G, Alchichica Fig. 2H-I-J). On the north shore of Lake La Preciosa, living and non-living microbialites formed steep bioherms (Fig. 2A). A non-living microbialite from this bioherm (Preciosa05-2012) showed a macroporosity partially filled by a grey phase (Fig. 2C). On the contrary, living microbialites from the east shore were not well developed and did not show this grey phase (Pr2014-09) (Fig. 2B). Microbialites from Lake Atexcac formed a steep wall superimposed on the crater walls (Fig. 2F-G). A living (ATX-2C1-2012) and a non-living microbialite (ATX2014-07) were sampled on the northern wall of the lake. Additionally, a living microbialites was sampled on the south side of the lake (ATX2014-13) (Fig. 2G).

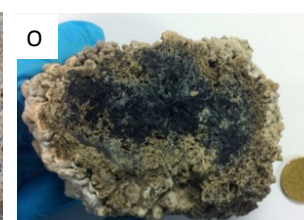
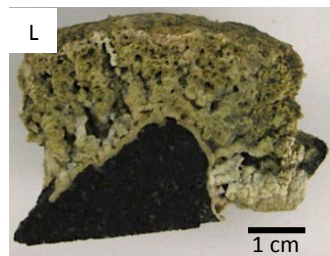
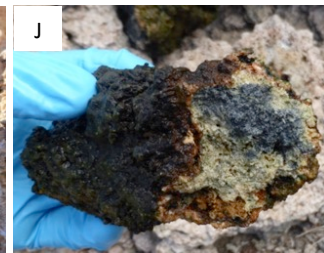
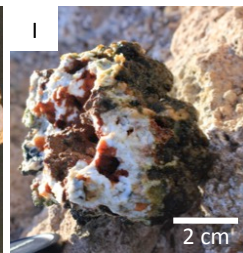
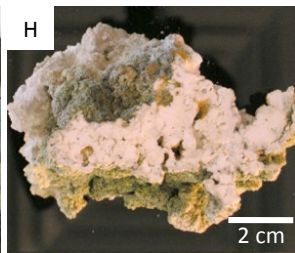
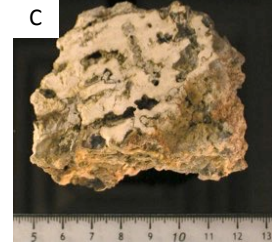
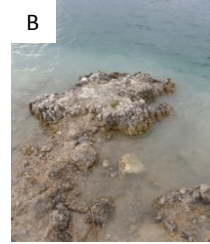




Figure 2.

Overviews of the whole studied lakes and part of microbialites hosted. Lakes La Preciosa (A,B,C), Quechulac (D,E), Atexcac (F,G), Alchichica (H,I,j), Aljojuca (K,L), Tecuitlapa (M,N,O), Rincón de Parangueo (P,Q), La Alberca de los Espinos (R,S), La Alberca de Guadalupe (T,U), Pátzcuaro (V), and Zirahuén.

Lake Alchichica harboured a high density of microbialites forming meter-scale bioherms around the lake. Living microbialites from the north side of the lake were collected at different depth (1, 5, 10 and 15 m depth) by scuba diving. These microbialites were white (Fig. 2H). Microbialites located on the west shore were different, at least macroscopically. (1) Some of the

sampled living microbialites were white and showed a macro-porosity outlined by a red color (AL2012-12, AL2014-12, Fig. 2I). (2) Some living microbialites were mostly grey (AL2014-13). (3) Other living columnar microbialites were green and black inside (AL2014-15, Fig. 2J) and brown at their surface. In the same area, non-living microbialites were only green inside (AL2012-15). (4) Finally, a living coniform microbialite located near the brownish microbialites was red and white inside (AL2014-26). Microbialites from Lake Quechulac were located on a small island in the center of the lake (Fig. 2D-E). Morphologies varied from amalgamated columnar microbialites with a pustular surface to partly linked columnar microbialites and partly interconnected domal microbialites. They were beige in color with a high macro-porosity (Quechulac-1A-2012). Microbialites from Lake Aljojuca appeared as centimetric crusts around basaltic rocks. We studied a green living sample (Aljo2014-02) forming a 2 cm crust with macro-porosity (Fig. 2L). Living microbialites of Lake Tecuitlapa developed around basaltic blocks and were randomly distributed around the lake (Fig. 2M). Crusts measured several centimeters in thickness and showed a white pustulating surface (Fig. 2N) and a green layer between the calcified crust and the volcanic rock (Tec2014-05, Fig. 2O). Living microbialites from Lake Pátzcuaro were collected on its northeastern shore. We studied a decimeter-sized living stromatolite encrusting a basaltic rock (Patz2014-02, Fig. 2V). Lake Alberca de Guadalupe hosted andesitic blocks randomly distributed around the lake and covered by ~ 100 µm thick living microbialitic crust (LaAlb2014-02, Fig. 2T-U). Lake La Alberca de Los Espinos harboured decimeter-sized living microbialites associated with sponges (Fig. 2R-S). Some black small columns and orange pustules compose the studied sample (AlbEsp2014-01) (Fig. 2R-S).

2. Geochemical diversity of the studied Mexican lakes

Geochemical analyses for water solutions of the lakes are summarized in supplementary (Table S1). Ionic balances were better than 10 % supporting the consistency of the ICP-AES, continuous flow colorimetry, ion chromatography and alkalinity measurements. All the lakes had an alkaline pH between 8.4 and 9.6. Water temperatures measured in May 2014 ranged between 19°C (Lake La Preciosa) and 29°C (Lake Pátzcuaro). Lakes showed different salinities: following Hammer (1986), Lake Zirahuén, Lake Alberca de Guadalupe and Lake Quechulac can be considered as freshwater lakes, with salinities of 0.1, 0.2 and 0.4 psu, respectively. Lakes Patzcuáro, La Alberca de Los Espinos, Aljojuca, La Preciosa, and Tecuitlapa are sub-saline with

salinities comprised between 0.5 and 2.8 psu. Lake Atexcac and Lake Alchichica are hyposaline with salinities of 7.4 and 8.3 psu, respectively. Consistently with salinity, sodium concentrations were diverse in these lacustrine systems from 0.35 mM in Lake Zirahuén to 102.88 mM in surface water of Lake Alchichica.

Overall, studied lakes showed a large range of alkalinities, here almost identical to $[\text{HCO}_3^-]$, from 1.23 mM for Lake Zirahuén to 49.40 mM for Lake Tecuitlapa. The Mg/Ca ratio of the lakes varied between 1 (Lake Zirahuén) and 90 (lake Alchichica). The concentration of ortho-silicic acid (H_4SiO_4) in May 2014 was significantly higher in Lake Alberca de Guadalupe (1.8 mM) and Lake Atexcac (1.1 mM) than in other lakes (Table S1).

Several earlier studies have monitored the chemical composition of surface water in some of these lakes at different periods during the year (Vilaclara et al., 1993; Armienta et al., 2008; Kaźmierczak et al., 2011). The comparison with present data suggests that the solution chemistry of these lakes remained relatively the same except notably for Ca concentrations. Indeed, some variations of the calcium concentration were observed in several lakes, such as Lake Alchichica, where the calcium concentration in the water column of the center of the lake differed by more than 2 between May 2014 (~0.19 mM) and January 2012 (~0.46 mM) (Table S1). Some spatial variations were also evidenced such as in Lake Alchichica, where the Ca concentration on the western shore was significantly higher (~0.90 mM in 2014). Similarly, the calcium concentration in Lake La Preciosa was 3 times higher in January 2012 (~0.61 mM) than in May 2014 (~0.25 mM).

Correlations between several geochemical parameters of Mexican lakes were inferred (Fig. S1). Arbitrary, we consider only correlations with Spearman's correlation coefficient (r_s) such as $|r_s| > 0.6$ and the p-value (p) such as $p < 0.001$ (marked in yellow on the figure S1). In particular, alkalinity, Mg/Ca, $[\text{Na}^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{K}^+]$ and $[\text{SO}_4^{2-}]$ were correlated. Alkali elements, potassium and sodium were positively correlated (significant Spearman's correlation coefficient, $r_s=0.91$). Alkalinity, $[\text{HCO}_3^-]$ and $[\text{CO}_3^{2-}]$ were positively correlated due to the mode of calculation for these lacustrine systems (i.e. $\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$). The Mg/Ca ratio of the solutions was positively correlated with alkalinity ($r_s=0.64$) and SO_4^{2-} ($r_s=0.76$). Moreover, a positive correlation between alkalinity and Na content ($r_s=0.77$) was observed and could be viewed as the result of electro-neutrality since Na^+ and HCO_3^- are the major cations and anions in these lakes. Acid ortho-silicic was negatively correlated with pH ($r_s=-0.70$). F⁻ was positively

correlated with PO_4^{2-} ($r_s=0.74$). High positive correlations were observed between Mg^{2+} , Cl^- and Br^- ($r_s>88.9$) and could be explained by salts dissolution. Finally, temperature was negatively correlated with conductivity ($r_s=-0.62$), K^+ ($r_s=-0.64$), SO_4^{2-} ($r_s=0.64$) and Na^+ ($r_s=-0.60$).

Considering the linear correlations between the geochemical parameters of these lakes, the number of variables explaining the physico-chemical variability of the lakes could be reduced to 6 groups of variables (Fig. 3A-B), each represented by a latent variable defined as a linear combination of the variables that belong to the given group, namely: G1 (Temperature, PO_4^{3-}), G2 (CO_3^{2-} , pH, H_4SiO_4), G3 (Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , Conductivity), G4 (Mg/Ca, Na^+ , HCO_3^- , Alk, K^+ , SO_4^{2-}), G5 (Ca^{2+}) and G6 (F^- , NO_3^-). The six group latent variables explained 84 % of the total physico-chemical variability of the lakes. Relative “geochemical” similarities between the lakes based on these latent variables allowed to define 5 main groups of lakes (Fig. 3C): (1) Lake Tecuitlapa, (2) Lakes La Preciosa, Quechulac, Zirahuén, La Alberca de Los Espinos, Aljojuca, Pátzcuaro, (3) Lake Atexcac, (4) Lake Alchichica sampled in May 2014 (center and west shore) and (5) Lake Alchichica sampled in January 2012 (center and west shore). A major part of the geochemical variability of the studied lakes was explained by the first two axes of the PCA (68% of the total variance), allowing to associate each group of lakes with specific geochemical parameters (Fig. 3D): lakes were discriminated along axis 1 (50% of the total variance) according mostly to conductivity, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Cl}^-]$ and $[\text{Br}^-]$ (group G3) on one hand, and alkalinity, $[\text{Na}^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and the Mg/Ca ratio (group G4) on the other hand; axis 2 scattered lakes mostly according to H_4SiO_4 , pH and CO_3^{2-} (group G2). Overall, lakes scattered as four main groups: water samples from Lake Alchichica clustered in the bottom right hand corner characterized by elevated alkalinities and $[\text{Na}^+]$ and low $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$. Surface water sampled in January 2012 on the west shore of Lake Alchichica showed lower alkalinity and sodium contents than water columns in the center of Lake Alchichica in January 2012 and May 2014 and surface water sampled on the west shore of the lake in May 2014. The clustering of lakes La Alberca de los Espinos, La Preciosa, Pátzcuaro, Aljojuca, Quechulac and Zirahuén in the (bottom) left of the ordination reflects the general similarities of these sites, characterized by lower conductivities, lower sodium concentrations as well as lower Mg/Ca ratios compared to the other lakes. Lake Tecuitlapa appears as the most isolated lake in the PCA representation mainly due to its high pH (9.63). Finally, all water samples from Lake Atexcac were on the central top part of the plot due to their high H_4SiO_4 concentration.

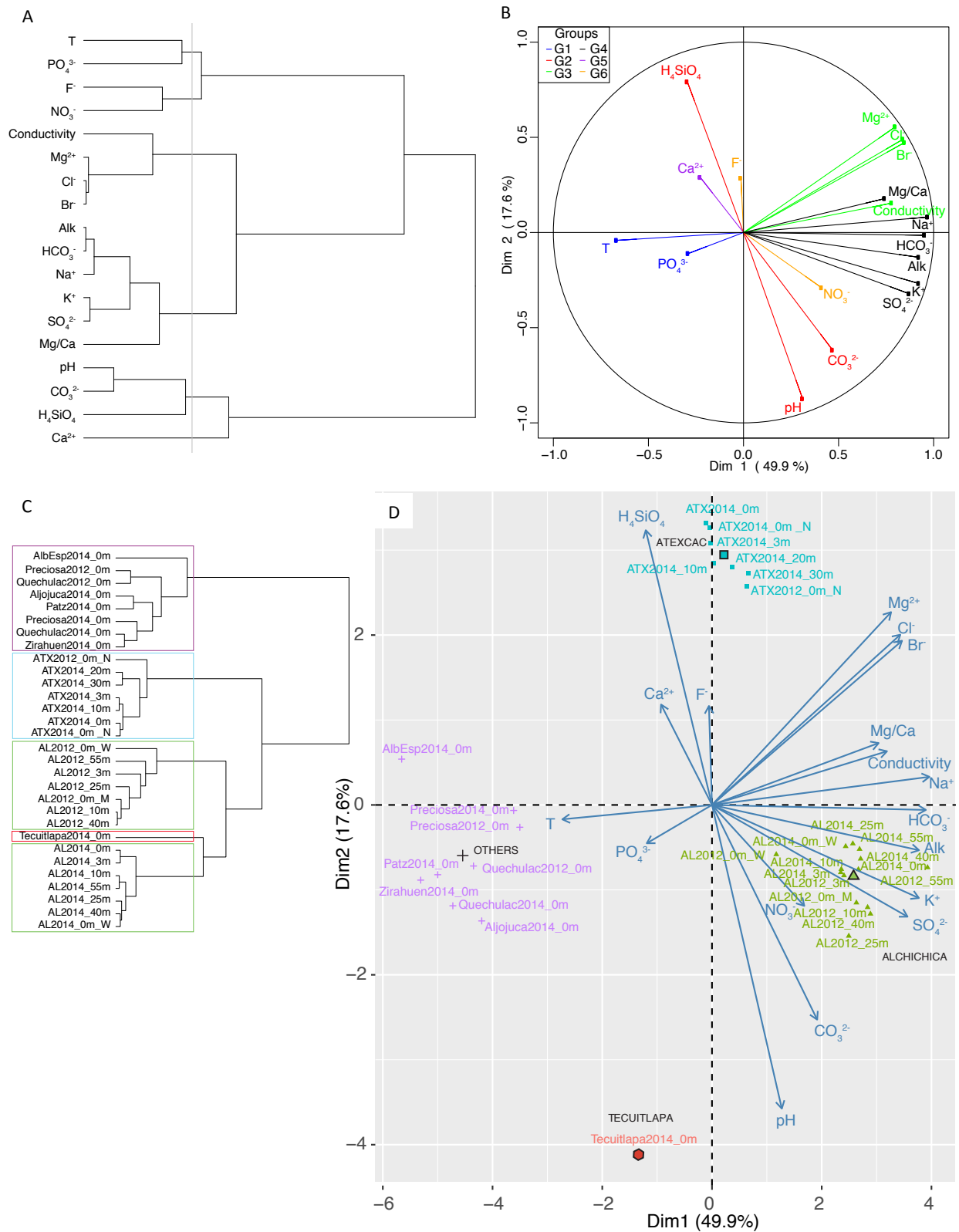


Figure 3. Statistical analyses of the structure of the aqueous dataset. (A) Dendrogram of the hierarchical clustering of variables. 6 groups of variables, each clustered around a latent variable, defined according to intra-group

homogeneity criteria: G1 (T, PO₄), G2 (CO₃, pH, H₄SiO₄), G3 (Mg, Cl, Br, Conductivity), G4 (Mg/Ca, Na, HCO₃, Alk, K, SO₄), G5 (Ca) and G6 (F, NO₃). **(B)** Variables factor map obtained by PCA, representing the weights of the variables for the first two principal components. The dataset variance explained by each axis (or principal component) is indicated between parentheses. The 6 groups of variables inferred by clustering around latent variables are highlighted. **(C)** Sample clustering based on the 6 latent variables revealing 5 main groups of lakes (1) Lake Tecutlapa, (2) Lakes La Preciosa, Quechulac, Zirahuén, La Alberca de Los Espinos, Aljojuca, Pátzcuaro, (3) Lake Atexcac, (4) Lake Alchichica sampled in May 2014 and (5) Lake Alchichica sampled in January 2012. **(D)** PCA biplot with samples plotted in two dimensions using their projections onto the first two principal components. Four main groups of samples (lakes) are highlighted.

Saturation indices of the surface waters with several mineral phases were calculated (Table 3). Lake Zirahuén is highly supersaturated with respect to hydroxyapatite (3.37) and near saturation for dolomite and calcite. All other lakes were supersaturated with respect to different Ca-carbonates (calcite, Mg-calcite, vaterite, and aragonite) as well as dolomite (CaMg(CO₃)₂). Lake Alchichica was also supersaturated with respect to hydromagnesite (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O). Although all lakes were undersaturated with respect to monohydrocalcite (CaCO₃·H₂O), Lake Aljojuca, Tecuitlapa, Lake Pátzcuaro and Lake La Alberca de Los Espinos showed saturation indices for monohydrocalcite near 0, between - 0.19 (Lake La Alberca de Los Espinos) and - 0.04 (Lake Tecuitlapa). Only Lake Zirahuén and the center of Lake Alchichica were undersaturated with respect to low-temperature Mg-silicates such as sepiolite, kerolite, talc, stevensite. The water sample collected on the western shore of Lake Alchichica was saturated with respect to sepiolite (SI=1.16), kerolite (2.47), talc (5.24) and stevensite (2.61). Other lakes had high saturation indices with these mineral phases, between 4.20 (Pátzcuaro) and 9.00 (Alberca de Gadalupe) with respect to kerolite. Saturation with Mg-silicates could also be visualized in a solubility diagram plotting $\log(a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{H}^+)^2)$ versus $\log(a(\text{H}_4\text{SiO}_4))$ of the solutions (Fig. 4). Most of the lakes were located above the solubility line of “amorphous sepiolite” as defined by Wollast et al. (1968), except Lakes Zirahuén, Alchichica (in the center of the lake and in the west side of the lake in January 2012) and Quechulac (in 2012). Moreover, the representative points of all lakes lied below the solubility line of amorphous silica. While pH, magnesium and ortho-silicic acid activities seems to be relatively constant thought time and seasons in Lakes Quechulac, Atexcac and La Preciosa, the H₄SiO₄ activity varied in the center and on the western shore of Lake Alchichica between January 2012 and May 2014 (Fig. 4).

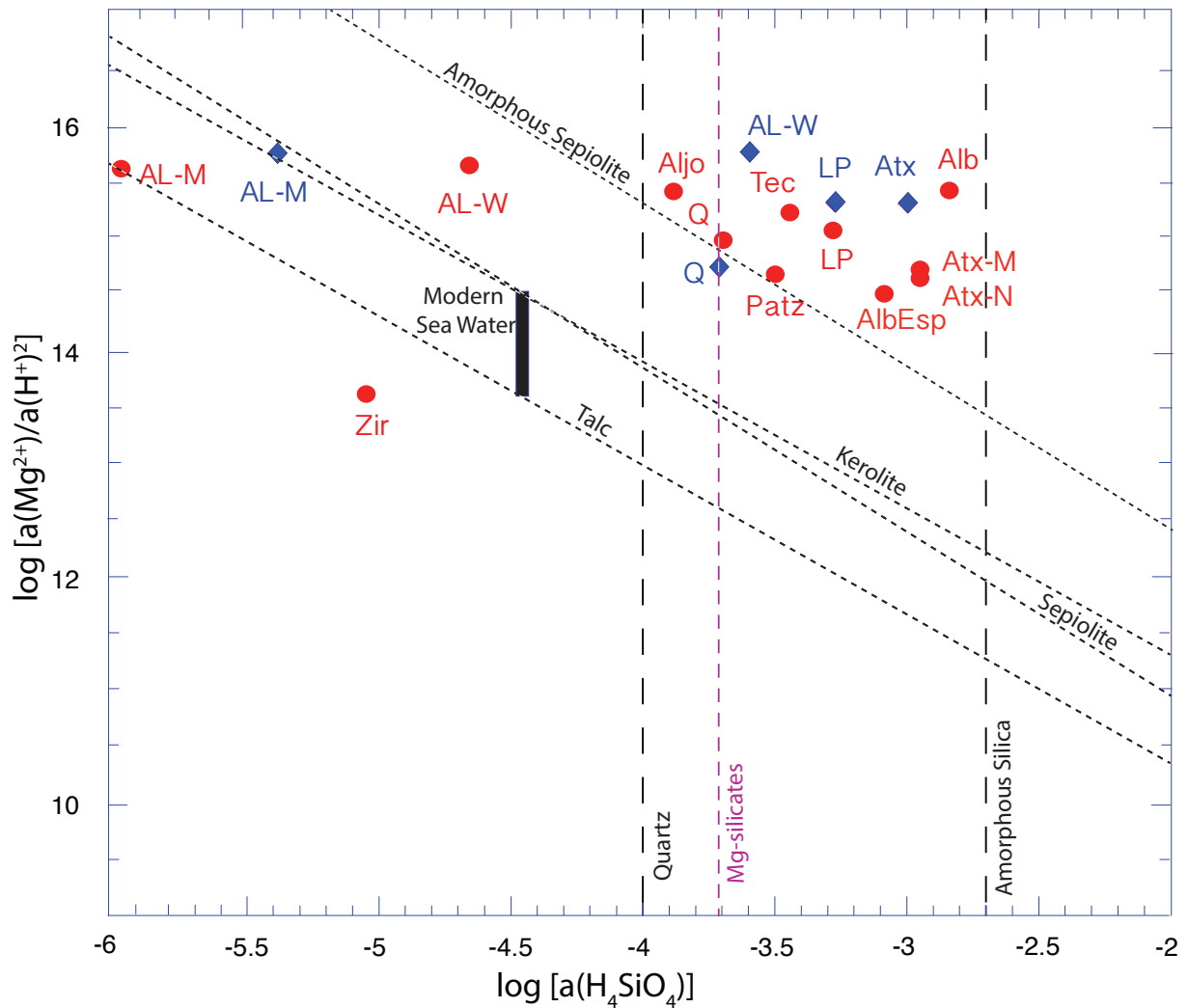


Figure 4.

Solubility diagram showing apparent solubilities of different Mg-silicate phases in each lake. Solubility lines of crystalline talc (Jones, 1986), kerolite and sepiolite (Stoessel, 1988), amorphous sepiolite from Wollast et al. (1968) are represented in dashed lines. Diamond blue points stand for water solutions sampled in Lakes Quechulac (Q), La Preciosa (LP), Atexcac (Atx) and Alchichica (AL-M and AL-W) on January 2012. Red points correspond to water solutions sampled in Lakes Alberca de Guadalupe (Alb), Pátzcuaro (Patz), Tecuitlapa (Tec), La Alberca de Los Espinos (AlbEsp), Aljojuca (Aljo), Zirahuén (Zir), Alchichica (AL-M and AL-W) Quechulac (Q), Atexcac (Atx-M and ATX-N) and La Preciosa (LP) on May 2014. The ‘Mg-silicates’ line corresponds to the real limit of Mg-silicates precipitation for the studied microbialites.

Mineral phases	Zirahuén	Alberca de Guadalupe	Quechulac	La Alberca de los Espinos	La Preciosa	Pátzcuaro	Aljojuca	Tecuitlapa	Atexcac M	Atexcac N	Alchichica W	Alchichica M
Aragonite CaCO ₃	- 0,07	1,04	0,64	1,09	0,64	1,14	1,22	1,19	0,76	0,72	0,86	0,79
Calcite CaCO ₃	0,08	1,18	0,79	1,23	0,79	1,28	1,37	1,33	0,91	0,87	1,01	0,94
Magnesian calcite Mg _{0,1} Ca _{0,9} CO ₃	- 0,09	1,07	0,73	1,11	0,79	1,13	1,30	1,23	0,92	0,88	1,06	0,99
Monohydrocalcite CaCO ₃ ·H ₂ O	- 1,34	- 0,23	- 0,63	- 0,19	- 0,61	- 0,17	- 0,04	- 0,09	- 0,50	- 0,54	- 0,39	- 0,46
Vaterite CaCO ₃	- 0,50	0,61	0,22	0,66	0,20	0,72	0,79	0,76	0,33	0,29	0,43	0,36
Dolomite CaMg(CO ₃) ₂	0,25	2,85	2,73	3,03	3,18	3,26	3,71	3,43	3,53	3,46	4,03	3,94
Hydromagnesite Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	- 11,56	- 3,85	- 3,11	- 4,13	- 1,40	- 2,87	- 1,19	- 2,16	- 0,80	- 0,96	1,67	1,61
Sepiolite Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6(H ₂ O)	- 3,88	6,21	2,91	3,81	4,09	3,30	3,09	4,24	4,37	4,30	1,16	- 2,80
Amorphous Sepiolite Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6(H ₂ O)	- 6,71	3,46	0,06	0,92	1,48	0,05	0,37	1,33	1,68	1,61	- 1,49	- 5,44
Kerolite Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	- 5,17	9,00	4,32	5,30	6,24	4,20	4,87	6,09	6,38	6,27	2,47	- 2,81
Talc Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	- 2,40	11,77	7,09	8,07	9,01	6,97	7,64	8,86	9,15	9,03	5,24	- 0,04
Stevensite Si ₄ Mg _{2,9} O ₁₀ (OH) ₂ Ca _{0,1}	- 4,83	9,30	4,56	5,60	6,42	4,49	5,12	6,37	6,56	6,44	2,61	- 2,67
Amorphous silica SiO ₂	- 2,30	- 0,11	- 0,96	- 0,36	- 0,52	- 0,82	- 1,13	- 0,71	- 0,20	- 0,20	- 1,89	- 3,20
Hydroxyapatite Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	3,37	6,89	3,02	7,98	1,66	4,59	5,55	4,21	0,55	- 0,01	0,57	0,74

Table 3.

Saturation indices of the surface water solutions of the studied lakes sampled in May 2014 for various Ca- and/or Mg-carbonates, silicates and hydroxyapatite. Saturation indices were calculated using the Visual MINTEQ software. Positive values indicate that solutions are supersaturated.

3. Mineralogical diversity of Mexican lacustrine microbialites

The bulk mineralogical composition of the microbialites was assessed by XRD and FTIR (Figs. 5, S2, S3, S4, S5). The distribution and texture of mineral phases were systematically characterized by optical and scanning electron microscopy. Microbialites showed various mineralogical compositions as shown in Tables 4 and S3.

Lake	Main mineral phases
La Preciosa	A – MgSi
Quechulac	A – MgSi
Atexcac	A – MgSi
Alchichia	A – H
Aljojuca	MC – MgC – A
Tecuitlapa	MgC – MC – A – MgSi
Rincón de Parangueo	H – A – MgSi
La Alberca de Los Espinos	MgC – MC – MgSi
Alberca de Guadalupe	MgC – MgSi
Pátzcuaro	MgC – A – MC – MgSi
Zirahuén	Ø

Table 4.

Main mineral phases of lacustrine microbialites enumerate by order of abundance, detected by XRD and FTIR and/or observed by optical and scanning electron microscopy. This resume concerns mainly living microbialites (except for Lakes Rincón de Parangueo deprived of living microbialites). Zirahuén is deprived of fossil and living microbialites Ø. (MgC: magnesian calcite; MC: Monohydrocalcite; A: aragonite; D: dolomite; H: hydromagnesite; MgSi: magnesium silicate).

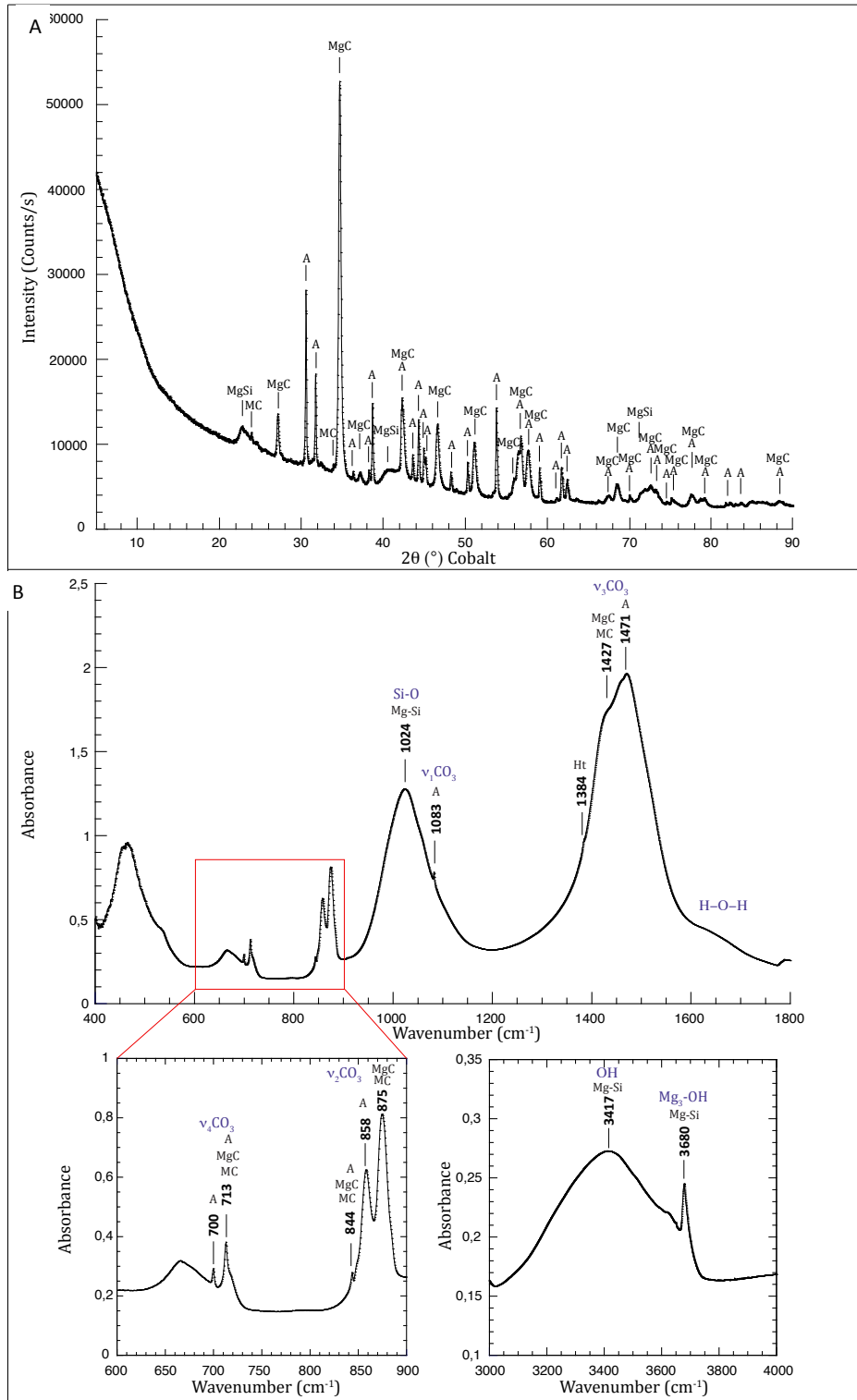


Figure 5.

Bulk mineralogy of a living microbialite from Lake Pátzcuaro (Patz2014-02). (A) XRD pattern showing the predominance of Mg-calcite (MgC), Aragonite (A) and monohydrocalcite (MC) and the presence of a poorly crystalline Mg-silicate phase (MgSi). (B) Fourier transform infrared spectrum of the same sample.

Carbonates within microbialites: identity, texture, textural relationships

Diverse carbonates were detected in the different microbialites: Mg-calcite, monohydrocalcite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aragonite, dolomite and hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Hydromagnesite was only massively observed in microbialites from Lake Alchichica and Lake Rincón de Parangueo and was characterized by a rosette-like texture (Fig. S4). Microbialites from Lakes Alchichica, Atexcac, La Preciosa and Quechulac were composed of aragonite (Figs. S3, S4), while microbialites from Lakes Aljojuca, Tecuitlapa, Pátzcuaro were mainly composed of calcite (Mg-calcite and monohydrocalcite) with minor amounts of aragonite (Figs. 5, S2). Finally, microbialites from Lake La Alberca de Los Espinos and Lake Alberca de Guadalupe contained calcite only (Mg-calcite and/or monohydrocalcite) (Fig. S2).

Microbialites from Lake Pátzcuaro (Patz2014-02) and Lake Rincón de Parangueo (Rincon2014-02) showed macroscopic laminations. These laminations were also observed by SEM and optical microscopy and are due to mineralogical variations. Laminations were alternatively composed of Mg-calcite, aragonite and Mg-silicates in microbialites from Lake Pátzcuaro (Fig. 6A-B), while alternation of hydromagnesite, aragonite and Mg-silicates were observed in microbialites from Lake Rincón de Parangueo. Aragonite was often distributed as large nodules measuring several hundreds of micrometers (Fig. 6C-D) particularly in microbialites with high amounts of Mg-silicates such as in Lake La Preciosa and Lake Atexcac, or microbialites with high amounts of hydromagnesite, such as in Lake Alchichica. Aragonite was sometimes distributed as numerous small micritic grains measuring around 5 micrometers and forming laminations in microbialites from Lake Rincón de Parangueo. Aragonite mostly showed a micritic texture but was also sometimes acicular as observed in microbialites from Lakes La Preciosa, Atexcac, Alchichica and Quechulac with needles measuring 100 micrometers in length in a non-living microbialite from Lake Alchichica (AL2012-15).

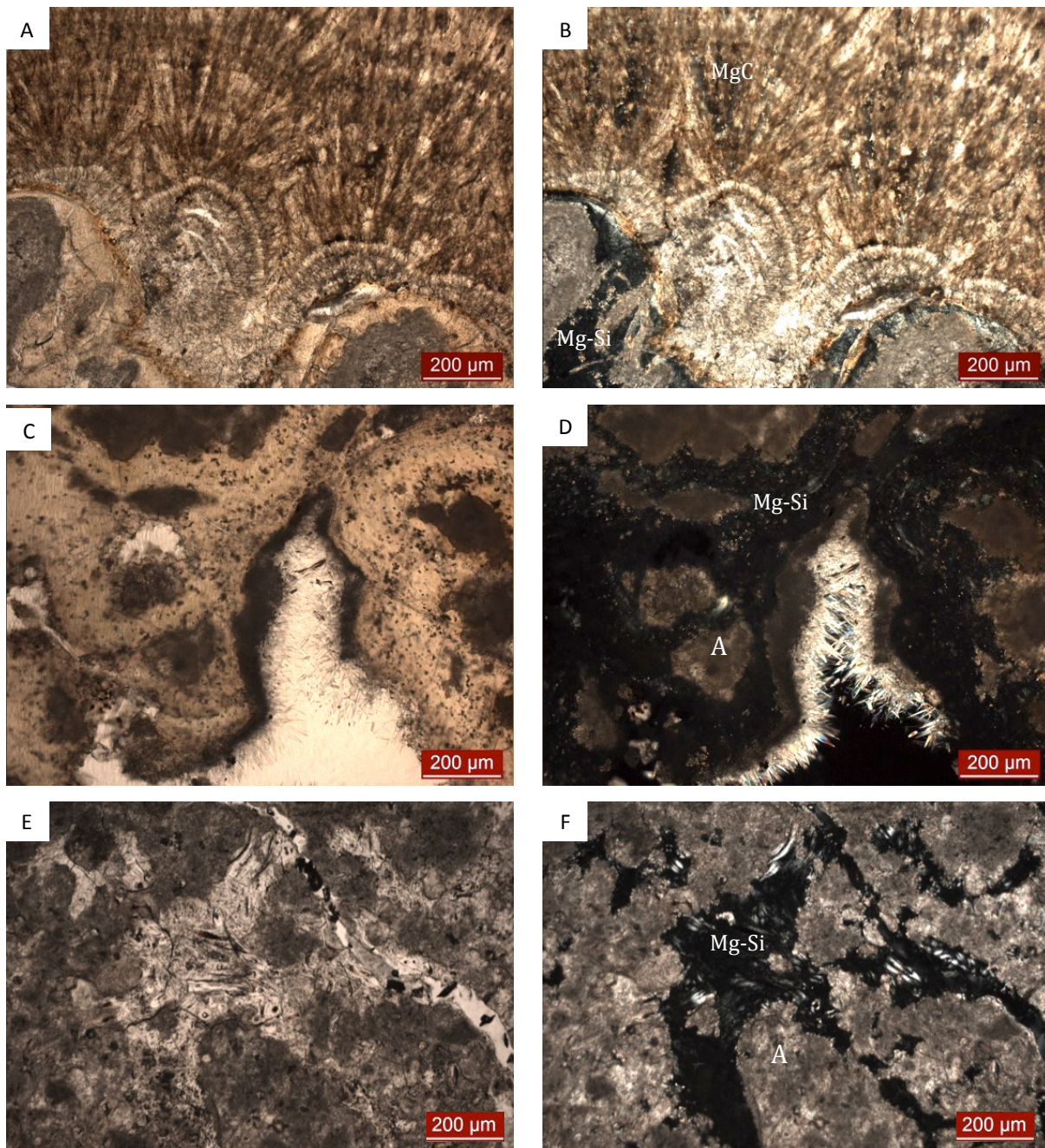


Figure 6.

Textures of mineral phases observed in Mexican microbialites by optical microscopy. (A) Plane polarized light photomicrograph of Pátzcuaro microbialite sample (Patz2014-01) showing laminated calcite. (B) Cross-polarized light photomicrograph of the same area showing the presence of a poorly crystalline phase probably kerolite (K) detected by XRD and FTIR spectroscopy. (C) Plane-polarized light photomicrograph of La Preciosa microbialite sample (LP2014-08) showing aragonite dark nodules (A) surrounding by a brighter Mg-silicate matrix (MgSi). (D) Cross-polarized light photomicrograph of the same area revealing the poorly crystalline feature of kerolite and the acicular texture of aragonite apparent on the edges. (E-F) Plane-polarized and cross-polarized light photomicrographs of Atexcac microbialite sample (ATX-2C1-2012) showing a matrix of Mg-silicate and the aragonite nodules.

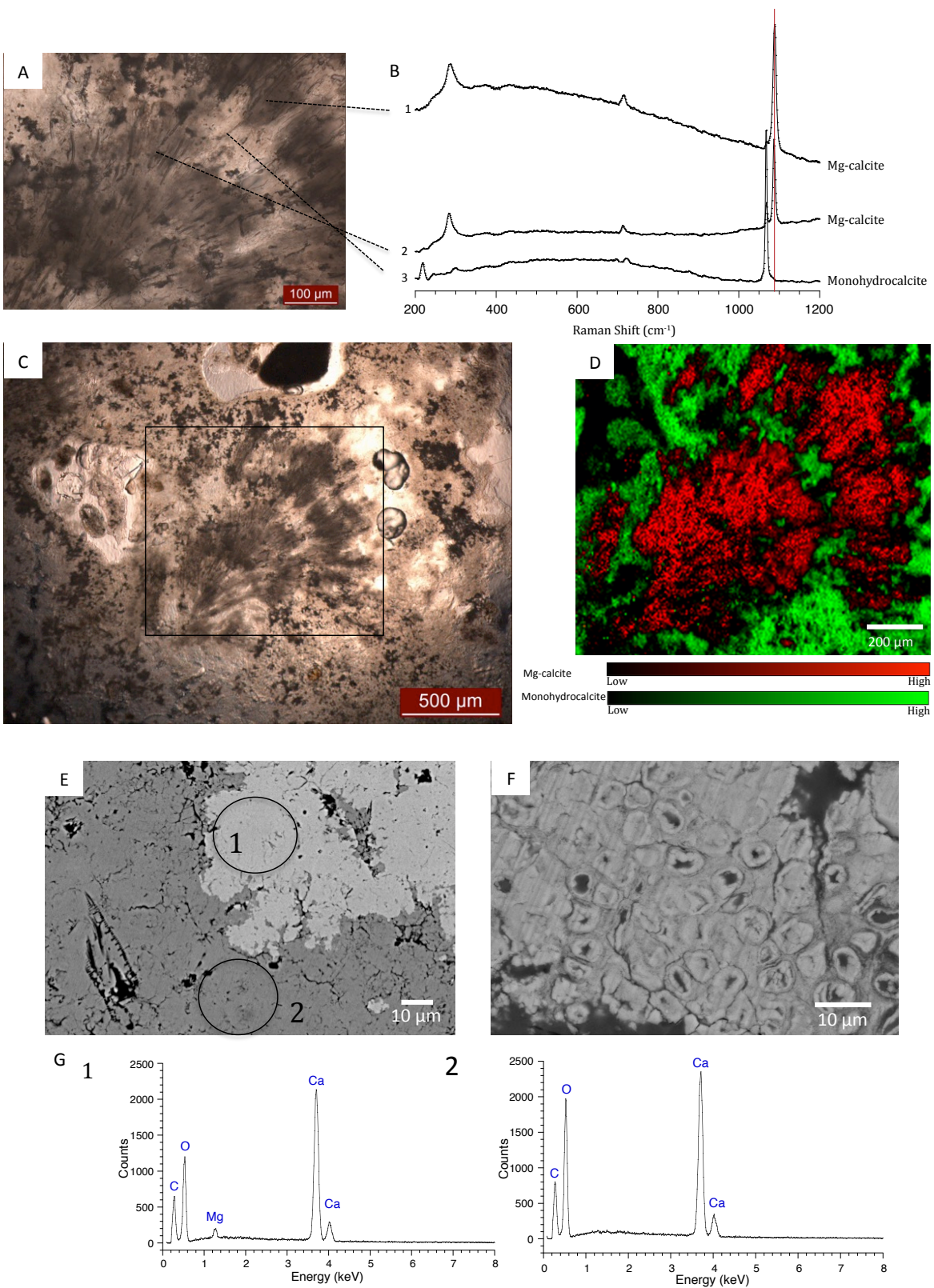


Figure 7.

Distribution and texture of Mg-calcite and monohydrocalcite in microbialite samples (Aljo214-02 and Tec2014-06) from Lake Aljojuca and Lake Tecuitlapa. **(A)** Plane polarized light photomicrograph showing interfaces between 2 phases of Aljojuca microbialite sample: a dark phase distributed as a large nodule surrounding by a bright matrix. **(B)** Raman spectra of (1) Mg-calcite showing a peak at 1090.1 cm^{-1} , (2) Mg-calcite showing a peak at 1087.3 cm^{-1} , (3) monohydrocalcite with a main peak at 1068.6 cm^{-1} corresponding to the bright matrix. In these spectra, the other peaks correspond to lattice vibrations mode in the carbonates. **(C)** Plane polarized light photomicrograph overview of the studied area showing the predominance of monohydrocalcite in this sample. **(D)** Dynamic line-scanning Raman mapping of the area marked by a rectangle on (C) showing the correlation index of each spectrum with the reference spectrum of monohydrocalcite (green) and Mg-calcite (red). Bright colors indicate a greater correlation between the sampled spot and the reference. Black pixels correspond to organic glue due to the sample preparation. **(E)** SEM image taken on the microbialite sample Tec2014-06, in backscattered electron mode showing a chemical contrast between monohydrocalcite, the darker phase associated with putative microfossils and the brighter Mg-calcite phase. **(F)** SEM image taken in backscattered electron mode showing putative microfossils associated with monohydrocalcite (bright phase) in Aljojuca microbialite sample. **(G)** EDXS spectra of (1) monohydrocalcite and (2) Mg-calcite outlined on (E).

The co-existence of Mg-calcite and monohydrocalcite as revealed by XRD in living microbialites of Lake Aljojuca (Aljo2014-02) (Fig. S2) was further investigated by SEM and Raman spectroscopy to assess their textural relationship (Fig. 7). Monohydrocalcite was identified by Raman spectroscopy based on a main band at 1068 cm^{-1} corresponding to ν_1 internal symmetric stretching of the C-O bonds in the carbonate group (Zhang et al., 2013). This stretching mode in Mg-calcite, which depends on the Mg content (Bischoff et al., 1985; Perrin et al., 2016), appeared at a different energy position between 1087.3 and 1090.1 cm^{-1} (Fig. 7A-B). Following Perrin et al. (2016), the Mg content of Mg-calcite in Aljojuca microbialite sample varied between ~ 5 mol% of MgCO_3 (ν_1 at 1087.3 cm^{-1}) and 19 mol% (1090.1 cm^{-1}). In this sample, Mg-calcite was distributed as nodules contained in a matrix composed of monohydrocalcite (Fig. 7A-C-D-E).

As observed by SEM in microbialites from Lake Tecuitlapa and Lake Aljojuca, monohydrocalcite sometimes contained dense clusters of encrusted cells measuring $\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ in width. (Fig. 7F). Sometimes, monohydrocalcite also contained diatom fossils (Fig. 7E). However, we did not observe putative microfossils associated with monohydrocalcite in microbialites from Lake Alberca de Los Espinos. In these microbialites, monohydrocalcite appeared as a smooth phase, characterized by a fine-grained size (inferior to $1\text{ }\mu\text{m}$). Moreover, although it could be detected by XRD based on a small peak at 23.9° (2θ) (Fig. 5), we could not find monohydrocalcite in microbialite from Lake Pátzcuaro by SEM.

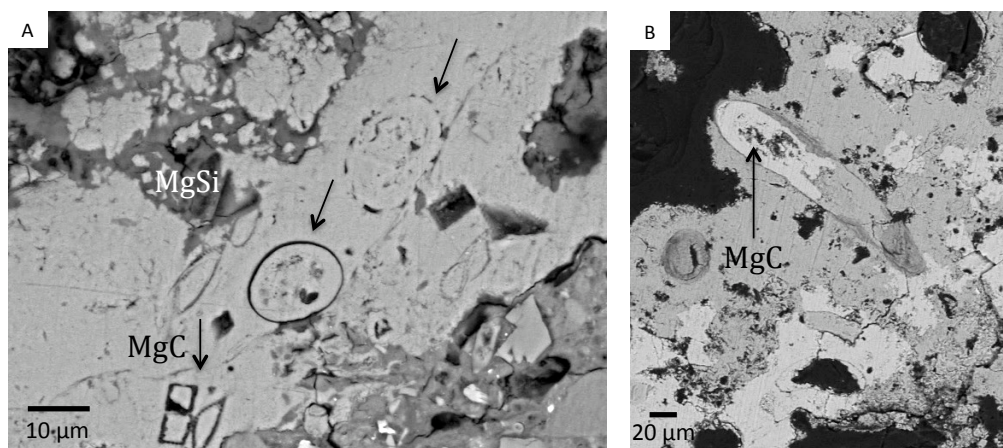


Figure 8. Distribution of Mg-calcite within microbialites. SEM images taken in backscattered electron mode of living microbialites from (A) Lake Alberca de Guadalupe (Alb2014-02) showing coccoïds and diatoms embedded in the Mg-calcite and (B) Aljojuca (Aljo2014-02) showing a putative microfossil partially replaced by Mg-calcite.

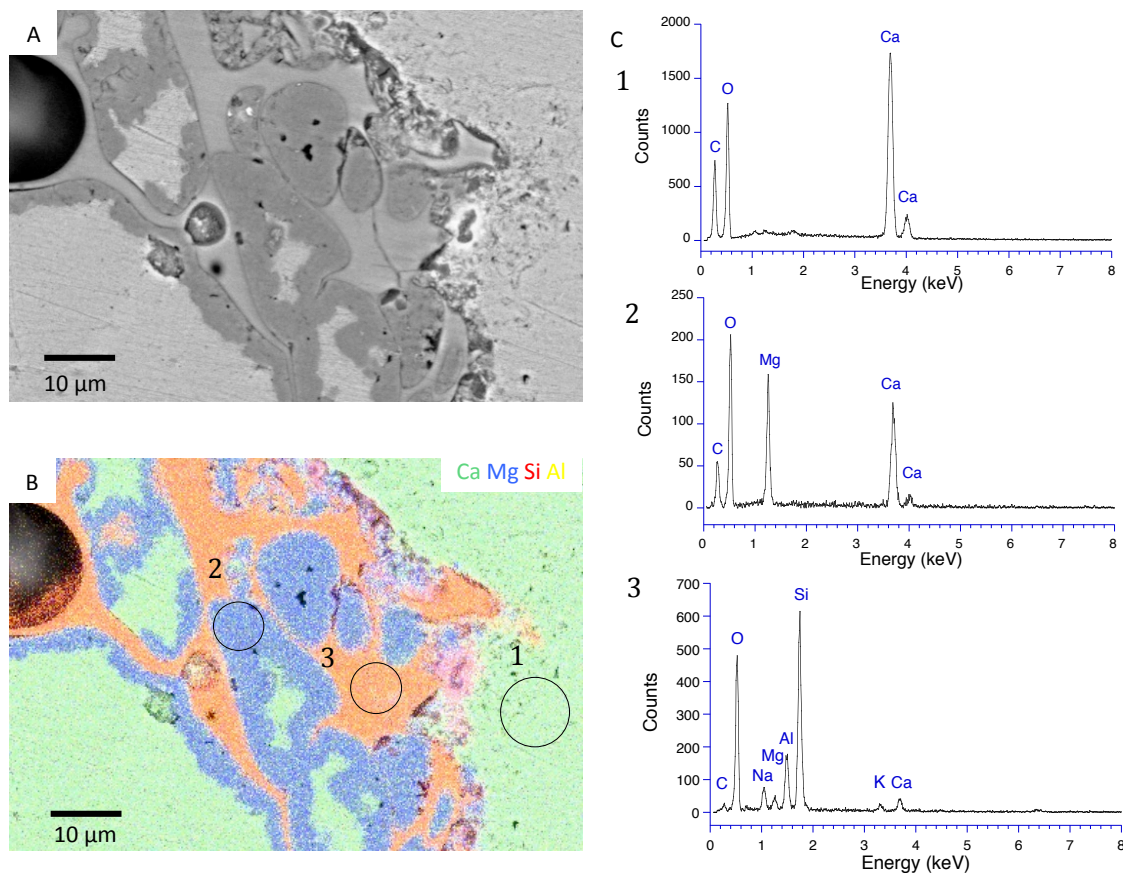


Figure 9. Dolomite precipitation between feldspar and aragonite in a living microbialite from Lake Atexcac (ATX2014-13). (A) SEM image taken in backscattered electron mode. (B) SEM-EDXS mapping of calcium (green), magnesium (blue), silicon (red) and aluminum (yellow), (C) EDXS spectra corresponding to the three areas circled on (B) corresponding to aragonite (1), dolomite (2) and feldspar (3).

To a lesser extend, some putative microfossils were observed in Mg-calcite in living microbialites from Lake Alberca de Guadalupe and Lake Aljojuca and Lake Pátzcuaro. These microfossils included diatoms and coccoïds (Fig. 8A) as well as large cylinders measuring around 100 micrometers in length and around 40 μm in diameter (Fig. 8B).

Dolomite was only observed as a minor phase in a living microbialite located on the south shore of Lake Atexcac (ATX2014-13). It appeared as fine-grained crystals located between feldspar and aragonite grains (Fig. 9).

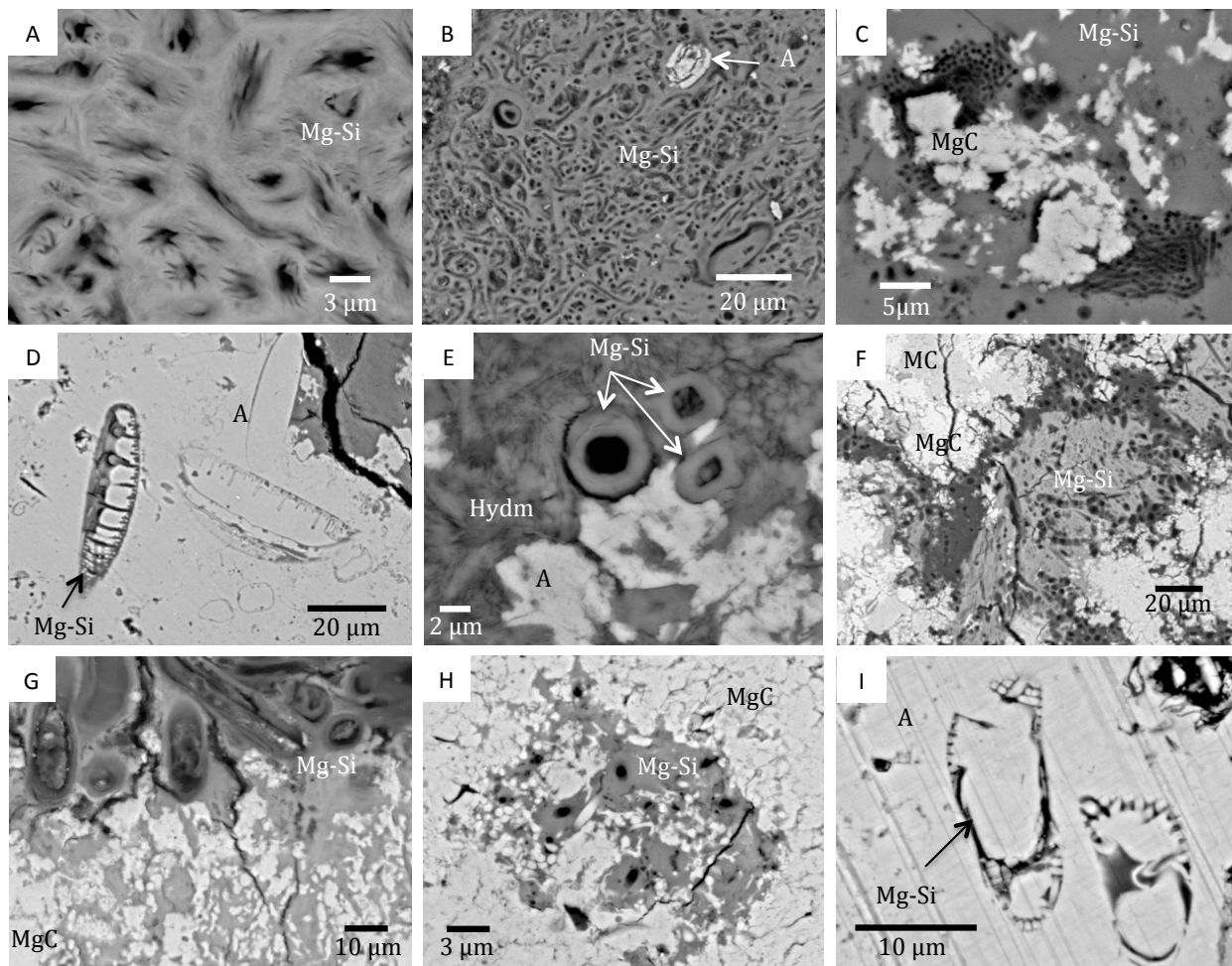


Figure 10.

A systematic association between Mg-silicates and putative microfossils. SEM images taken in backscattered electron mode of microbialites from Lakes (A) La Preciosa (Pr2014-09), (B) Quechulac (Quechulac-1A-2012), (C) Tecuitalapa (Tec2014-06) (D) Atexcac (ATX-2C1-2012), (E), Rincón de Parangueo (Rincon2014-02), (F) La Alberca de los Espinos (AlbEsp2014-01), (G) Alberca de Guadalupe (Alb2014-02), (H) Pátzcuaro (Patz2014-02) and (I) Alchichica (AL2014-13).

Identity and texture of Mg-silicates.

Poorly-crystalline Mg-silicates were detected by XRD based on broad peaks at 4.5, 2.5 and 1.5 Å (Fig. 5A, S2, S3, S4) in several microbialites (Lakes Pátzcuaro, Atexcac, La Preciosa, Tecuitlapa, La Alberca de Los Espinos, Rincón de Parangueo). The detection limit was better with FTIR analyses based on Si-O-Si stretching at 1024 cm⁻¹ and Mg₃-OH stretching at around 3680 cm⁻¹ (Figs. 5B, S5). By FTIR, Mg-silicates were detected in additional microbialites such as living microbialites from Lake Quechulac (Quechulac-1A-2012) (Zeyen et al., 2015) and a living microbialite from Lake Alberca de Guadalupe (Alb2014-02) (Fig. S5). Consistently with FTIR analyses, Mg-silicates were observed by optical and scanning electron microscopies in most of the studied microbialites. Mg-silicates was not detected by FTIR analyses on microbialites from Lake Aljojuca and not observed in microbialites from this lake. Very small amounts of Mg-silicates were observed in a microbialite sample from Lake Alchichica (AL2014-13), in association with diatom remnants (Fig. 10I). In microbialites from other lakes, Mg-silicates were mainly distributed as a matrix and showed numerous fractures (Fig. 6C-E). In some occurrences, the micro-texture of Mg-silicates was fibrous as already described in the literature (Geptner et al., 2002; Jones and Peng, 2014; Zeyen et al., 2015) and as illustrated in Fig. 11A with an EDXS spectra characterized by a Si peak higher than the Mg peak (Fig. 11B). Sometimes, the texture of Mg-silicates was smooth (Zeyen et al., 2015). In the case of the microbialites from Lake Rincón de Parangueo, Mg-silicates appeared as micrometric spherules (Fig. 11C).

Chemically, Mg-silicates from Lakes La Preciosa and Atexcac had a mean Mg/Si stoichiometry of 0.75 close to that of the kerolite Mg₃Si₄O₁₀OH₂·nH₂O (Zeyen et al., 2015). The stoichiometry of Mg-silicates observed in Lake Rincón de Parangueo had a higher Mg/Si ratio (Fig. 11D). Thus, Mg-silicates observed in microbialites from these lakes present some variability in term of their textures and their Mg/Si stoichiometry possibly due to several mineralogical identities. Moreover, we observed in all microbialites containing Mg-silicates, an association between Mg-silicates and putative microfossils (Fig. 10) supporting our previous study (Zeyen et al., 2015) revealing the high fossilization potential of Mg-silicates.

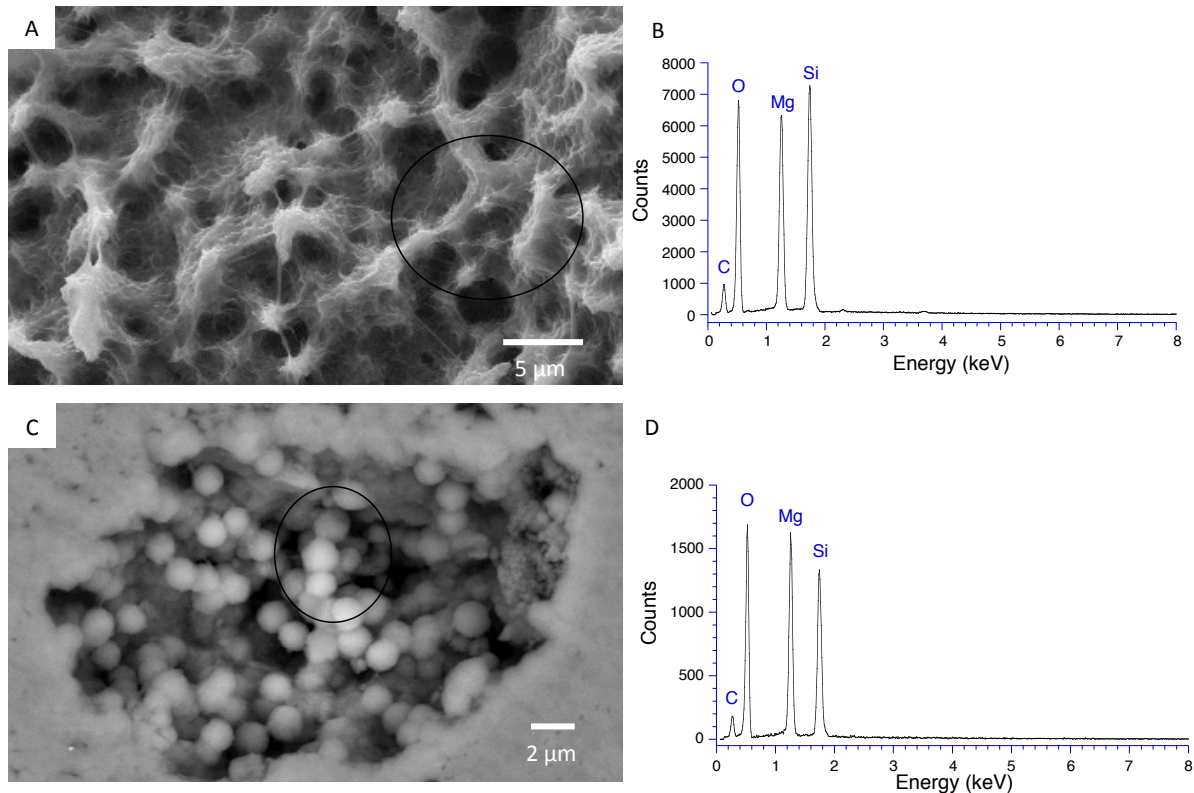


Figure 11.

A diversity of Mg-silicates textures and stoichiometry's. (A) SEM image taken in secondary electron mode of non-living microbialite from La Preciosa (Preciosa05-2012) showing a fibrous texture; (B) EDXS spectrum of the area circled on (A) showing a more intense Si peak than those of Mg; (C) Spheroidal texture of Mg-silicate observed in the non-living microbialite from Lake Rincón de Parangueo (SEM image taken in backscattered electron mode). (D) EDXS spectrum of the area circled on (C) showing a more intense Mg peak than those of silicon.

Bulk analyses of major elements, organic carbon and total sulfur contents in microbialites are summarized in Table S4. Mg, Ca and Si were the major elements of all the microbialites. Microbialites containing hydromagnesite and/or aragonite and/or Mg-silicates were plotted in a ternary Ca-Mg-Si diagram (Fig. 12). They were distributed along two main trends: 1) most of the microbialites from Lake Alchichica were distributed between the Ca and Mg poles indicating that they contained varying proportions of aragonite and hydromagnesite. AL2012-10 m sample, collected on the north shore at 10 m depth departed from this trend with a higher content in Si (SiO_2 of 8.20 ± 0.41 wt%) associated with detrital phases such as illite, as indicated by XRD (Fig. S4). AL2012-15, departed also from this trend with a high Si content (SiO_2 of 3.98 ± 0.20 wt%), a high sodium content (Na_2O of 1.06 ± 0.06 wt%) and a high Fe_2O_3 content (2.41 ± 0.05 wt%) due to iron-bearing phases observed over large areas measuring around 50 micrometers in length

as well as detrital phases also measuring around 50 micrometers in size and associated with Na, Al and Si. Microbialites from Lakes Atexcac, La Preciosa, La Alberca de Los Espinos, Quechulac and Pátzcuaro scattered along a second trend between the Ca pole and a pole consisting in a around 50:50 Mg:Si mixture. As supported by XRD and FTIR, this corresponded to a mixture of varying proportions of Ca-carbonates (aragonite, Mg-calcite and monohydrocalcite), authigenic Mg-silicate and likely some Si to accommodate the slight difference between the 49:51 Mg:Si proportion observed here and the theoretical 43:57 Mg:Si proportion of authigenic Mg-silicates (such as kerolite). The microbialite sample from Lake Rincón de Paranguero, composed of hydromagnesite, Mg-silicate and aragonite was located between these two trends (Figs. 12, S4).

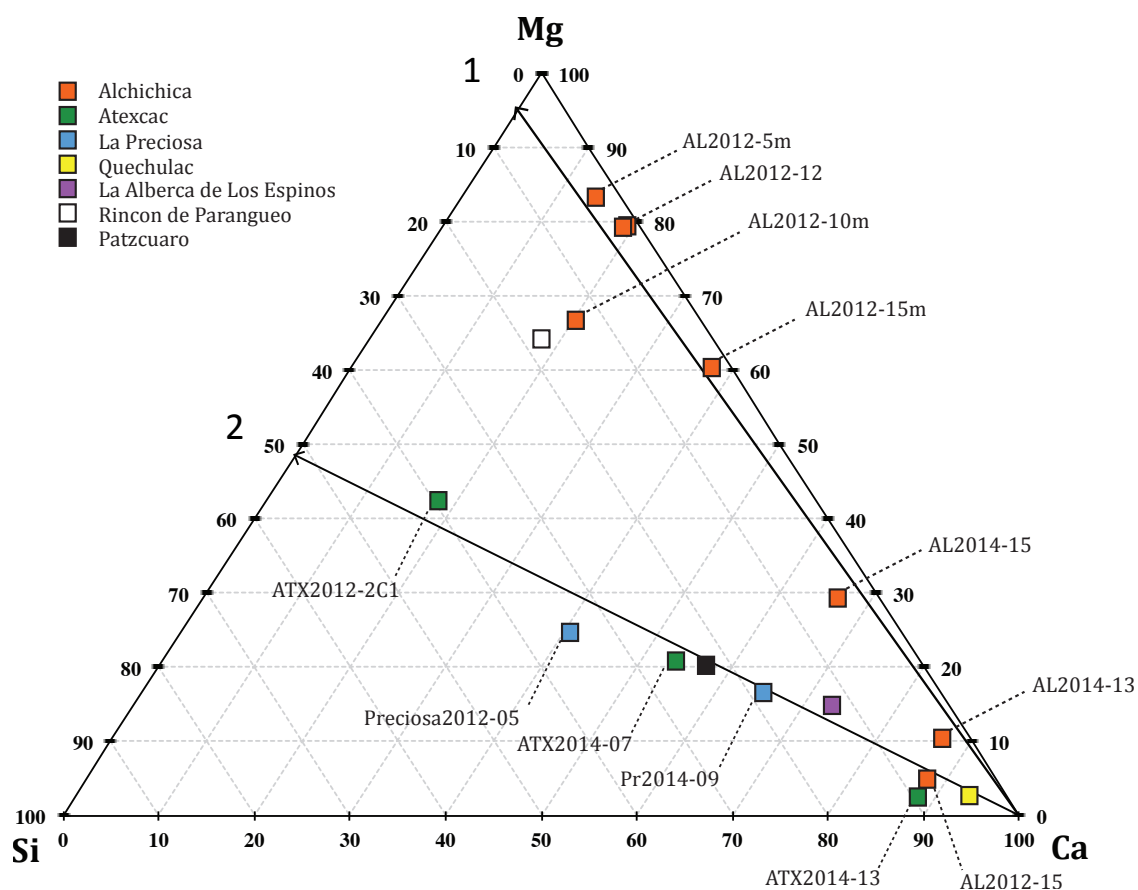


Figure 12.

Ternary Mg-Ca-Si diagram reporting bulk chemical composition (%) of studied microbialites. The arrows correspond to two trends: (1) hydromagnesite-aragonite trend associated with the distribution of microbialites from Lake Alchichica and (2) Mg-silicate-aragonite trend corresponding to microbialites from the other lakes. Non-living microbialite from Rincón de Paranguero is composed by hydromagnesite, Mg-silicate and aragonite and is located between these two trends. AL2012-10m microbialite is characterized by detrital grains.

Several microbialite samples (i.e., Preciosa-05-2012, ATX2014-13, AL2012-10m, Aljo2014-02, Tec2014-05a, LaAb2014-02) had high aluminum contents from 1.09 ± 0.11 wt% for ATX2014-13 to 6.55 ± 0.65 wt%, likely due to the presence of detrital phases (feldspar, illite) as detected by XRD (Figs. S2, S3, S4) and observed by SEM. Some of these detrital phases were associated with the volcanic rock substrate on which the microbialites were collected. In some other cases, detrital grains appeared as crystals measuring between 10 and 100 μm incorporated within authigenic carbonates and low-temperature Mg-silicates. This was the case for several microbialites such as Lake Alchichica (AL2012-10m, AL2012-15, AL2014-13, AL2014-15), Lake La Preciosa (Preciosa-05-2012), Lake Atexcac (ATX-2C1-2012, ATX2014-02 and ATX2014-13), Lake Patzcuaro (Patz2014-02) and Lake Aljojuca (Aljo2014-02), where the process of trapping and binding of these detrital particles seemed to be alternate with the authigenic precipitation of carbonates and low-T Mg-silicates. Based on bulk chemical analyses of Al-poor microbialites, approximate proportions of mineral phases were calculated and consistency with XRD, FTIR and microscopy observations was checked (Table S5).

Monotonic associations were detected between some chemical elements composing microbialites. Arbitrary, we considered only correlations with Spearman's correlation coefficient (r_s) as $|r_s| > 0.6$ and the p-value (p) as $p < 0.001$ (marked in yellow on the figure S6). The diagram of pairwise correlations (Fig. S6) revealed an expected positive correlation between the alkaline earth elements Ca, Sr and Ba ($r_s \geq 0.72$). In contrast, Mg was strongly anti-correlated with Ca ($r_s = -0.98$), which can be explained by the fact that the major phases composing microbialites contained either Mg (e.g., hydromagnesite, Mg-silicates) or mostly Ca (e.g., aragonite and calcite), with some variable amount of Mg in calcite as discussed previously. Mn and Si were positively correlated ($r_s = 0.71$), possibly due to some control of Mn by its incorporation in low-temperature Mg-silicates in microbialites from Lake La Preciosa (LaPreciosa-05-2012), Lake Atexcac (ATX-2C1-2012) and Lake La Alberca de Los Espinos (AlbEsp2014-02). K was positively correlated to both Al and Na ($r_s = 0.81$ and 0.79 , respectively), which may result from the presence of detrital phases such as feldspar detected by XRD.

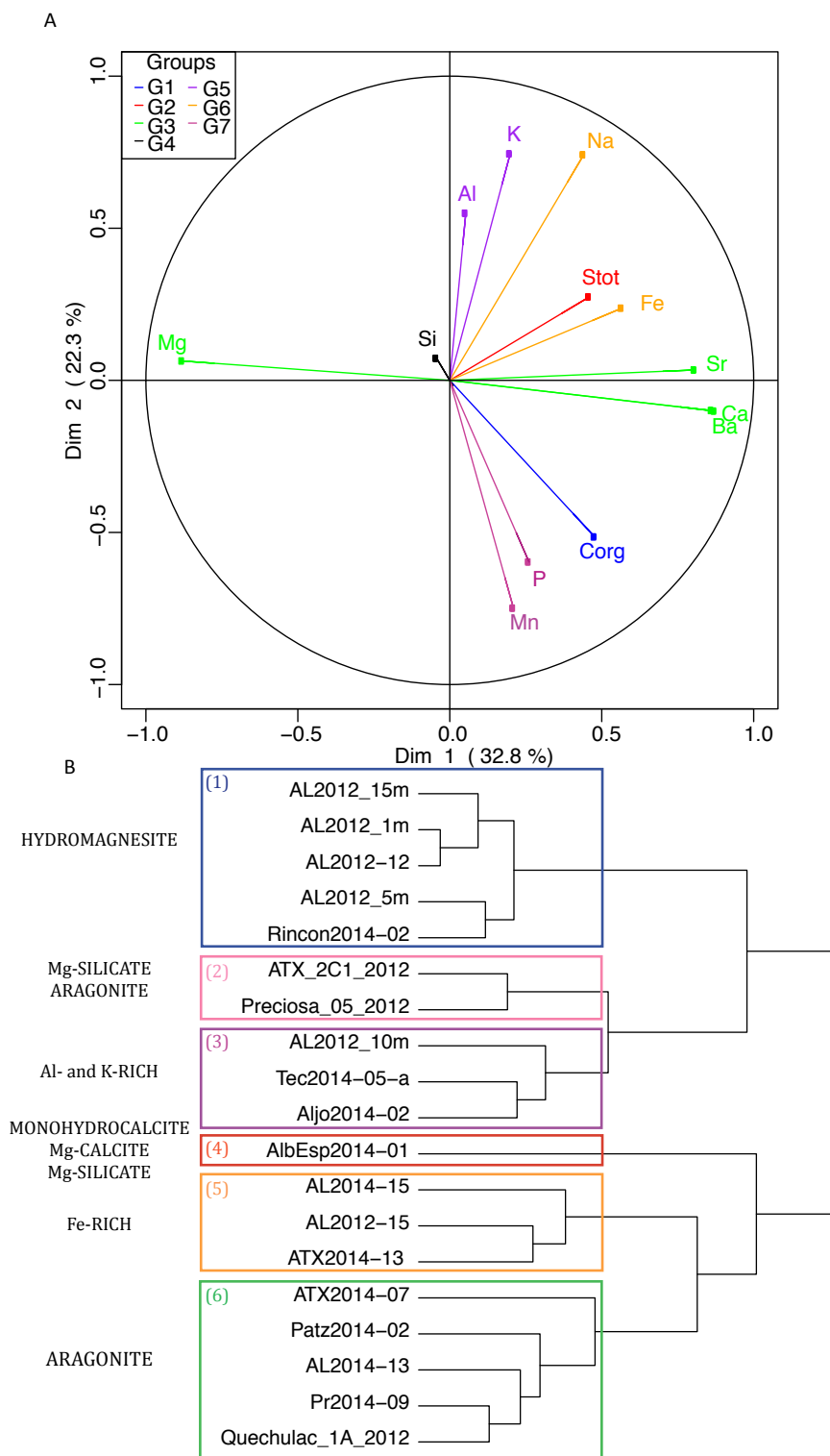


Figure 13.

Statistical analyses processed on bulk chemical data of microbialite samples by clustering of variables around latent variables: **(A)** 7 groups of variables represented on the PCA variables factor map as follows: G1 (Corg), G2 (Stot), G3 (Sr, Ba, Mg, Ca), G4 (Si), G5 (K, Al), G6 (Fe and Na) and G7 (P and Mn). **(B)** The sample clustering based on the 7 latent variables highlighted 6 main groups of microbialite samples.

The set of 13 chemical parameters measured on microbialites could be reduced to 7 latent variables representing the following groups (Fig. 13A): G1 (C_{org}), G2 (S_{tot}), G3 (Sr, Ba, Mg, Ca), G4 (Si), G5 (K, Al), G6 (Fe and Na) and G7 (P and Mn) explaining 89 % of the total variance. Based on these latent variables, microbialite samples grouped as 6 main clusters (Fig. 13B): (1) microbialites mainly composed of hydromagnesite: AL2012-15m, AL2012-1m, AL2012-12, AL2012-5m and Rincon2014-02; (2) microbialites rich in Mg-silicates and aragonite (ATX-2C1-2012 and Preciosa05-2012); (3) Al and K-rich microbialites (AL2012-10m, Tec2014-05a, Aljo2014-02) with Al_2O_3 contents varied between 1.11 ± 0.11 wt% (Tec2014-05a) and 2.18 ± 0.22 wt % (Aljo2014-02) and K_2O contents between 0.16 ± 0.02 wt% (Tec2014-05a) and 0.25 ± 0.02 wt% (AL2012-10m). Aluminum was hosted by hydrotalcite and feldspar in the AL2012-10 m sample, while it was mainly hosted by feldspar as detected by XRD in Aljo2014-02 microbialite samples (Fig. S2); (4) microbialites of Lake La Alberca de Los Espinos (AlbEsp2014-01), showed a unique mineralogical composition consisting in Mg-calcite, monohydrocalcite and Mg-silicate and uniquely high Mn (MnO of 0.60 ± 0.03 wt%) and P (P_2O_5 of 0.61 ± 0.06 wt%) concentrations; La Alb2014-02 also showed to a lesser extent high MnO (0.282 ± 0.014 wt%) and P_2O_5 (0.21 ± 0.02 wt%). What phase(s) may carry P and Mn will need further investigation. (5) Fe-rich microbialites (ATX2014-13, AL2012-15 and AL2014-15) with Fe_2O_3 concentrations of 0.96 ± 0.02 wt%, 2.41 ± 0.05 wt%, 3.20 ± 0.06 wt% for ATX2014-13, AL2012-15, AL2014-15, respectively; (6) microbialites mostly composed of aragonite (ATX2014-07, Patz2014-02, AL2014-13, Pr2014-09, Quechulac-1A-2012).

Most non-living microbialites had mineralogical compositions differing from living microbialites. For instance, the non-living microbialite sampled on the northeastern shore of Lake Pátzcuaro (Patz2014-01) was composed of Mg-calcite only, while the living microbialite collected in the same area (Patz2014-02) was composed of Mg-calcite as well as aragonite, monohydrocalcite and Mg-silicates (Table S3). Similarly, the non-living microbialite from the west shore of Lake Alchichica (AL2012-15) was composed of aragonite and to a lesser extent pure calcite (no Mg-calcite was observed by SEM), while living microbialites from this area (AL2014-15) were mainly composed of aragonite and hydromagnesite. These mineralogical compositions suggest that calcite may replace initial mineral phases such as aragonite, hydromagnesite or Mg-silicates during early aging. The possibility of a progressive replacement of Mg-silicates by calcium carbonates was confirmed by SEM observations and EDXS analyses

in Atexcac non-living microbialite (ATX2014-02) (Fig. 14). This showed areas containing Ca-rich areas (likely Ca-carbonates) with the same texture as Mg-silicates associated with some remnants of Mg-silicates (Fig. 14).

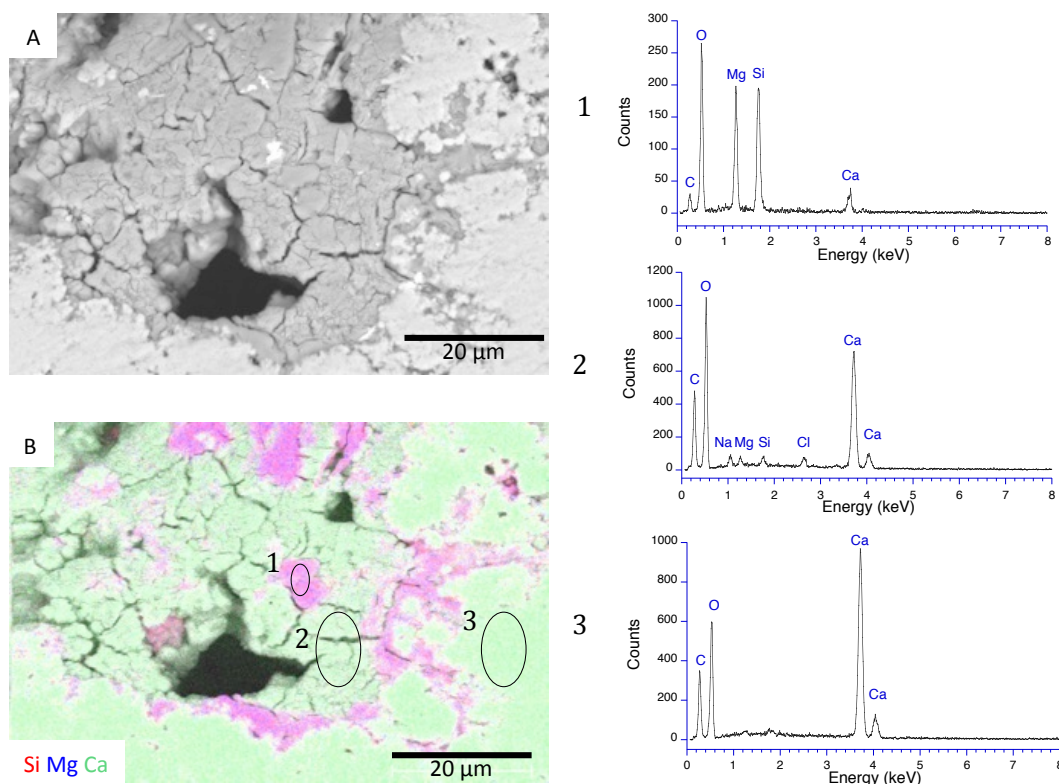


Figure 14.

A progressive replacement of Mg-silicates by calcium in a non-living microbialite (ATX2014-02). (A) SEM image taken in backscattered electron mode. (B) SEM-EDXS mapping of silicon, magnesium and calcium. (C) EDXS spectra corresponding to areas circled on (B).

Last but not least, living microbialites from a same lake sometimes showed varying mineralogical compositions. For example, living microbialites located on the north shore of Lake Atexcac were mainly composed of Mg-silicates and aragonite (ATX-2C1-2012, ATX2014-02, ATX2014-07) while a living microbialite from the south shore was composed of aragonite and dolomite with minor amounts of Mg-silicates (ATX2014-13). Similarly, white living microbialites located on the north shore of Lake Alchichica (AL2012-1m, AL2012-5m, AL2012-10m, AL2012-15m, AL2014-12) were composed of 56 to 82 % of hydromagnesite with lesser amounts of aragonite, while some brown-green living microbialites located on the west shore of the lake (AL2014-13, AL2014-15, AL2014-26) were composed of 74 to 91 % of aragonite with

minor amounts of hydromagnesite. Only a living sample with a white color and red phases located on the west side of Lake Alchichica (AL2012-12) contained mainly hydromagnesite (77 %) and to a lesser extent aragonite (23 %).

DISCUSSION

1. Correlations between microbialite mineralogy and lake aqueous geochemistry

1.1. Geochemical conditions influencing carbonate mineralogy

1.1.1. Relationship between the lake water Mg/Ca ratio and the carbonate mineralogy of microbialites

Data obtained on Mexican lakes show that the carbonate phases composing living microbialites ((Mg-)calcite, monohydrocalcite, aragonite, hydromagnesite) are controlled by the solution Mg/Ca ratio of lakes. Numerous experimental and theoretical studies have shown that Mg^{2+} inhibits calcite precipitation (Berner, 1975; Deleuze and Brantley, 1997; Bots et al., 2011). Davies et al. (2000) showed that when Mg exceed ~18 mol% in Mg-calcite, aragonite becomes more stable than calcite. Interestingly, Mg-calcite is only observed in lakes having SI_{calcite} higher than 1.07 in accordance with the threshold (i.e. $SI_{\text{calcite}} = 1.0$) required for cyanobacterial calcification by calcite, established by Arp et al. (2001).

Müller et al. (1972) have previously studied the occurrence of inorganic carbonate minerals in the sediment of 25 different lakes located in Central and Eastern Europe, Turkey, Afghanistan and East Africa. The studied lakes had different salinities and aqueous Mg/Ca ratios. These authors showed that low-Mg calcite formed in lakes having Mg/Ca lower than 2; high Mg calcite and some aragonite formed in lakes with Mg/Ca between 2 and 12. Aragonite was the only carbonate forming in lakes with a Mg/Ca ratio higher than 12. In their study, hydrated carbonates (monohydrocalcite and hydromagnesite) were not observed in the sediments. Moreover, Müller et al. (1972) performed evaporation experiments on water with an initial composition similar to that of Lake Tuz Gölü. This revealed that hydromagnesite precipitated at a Mg/Ca ratio > 500. The correlation of the solution Mg/Ca ratio with carbonate mineralogy by

Chagas et al. (2016) was in accordance with the relationship established by Müller et al. (1972), except for microbialites formed near groundwater influx. This was explained by the fact that these influxes such as in Lake Van modified locally the water chemistry, and thus the microbialite mineralogy (Kempe et al., 1991).

On the basis of Müller's study, three main factors could modify the Mg/Ca limits regarding carbonate mineralogy: (1) Mg-silicates precipitation may compete for Mg and decrease the activity of aqueous magnesium in water solution and thus modify the Mg/Ca ratio for appearance of aragonite or hydromagnesite. (2) It is known that $[\text{SO}_4^{2-}]$ can decrease calcite precipitation rate relative to aragonite (Walter, 1986) and therefore also impact the Mg/Ca ratios allowing different carbonates to form. (3) Finally, the impact of microorganisms, which sometimes preferentially forms certain carbonates such as shown for *Pleurocapsales* preferentially associated with aragonite (Gerard et al., 2013; Saghaï et al., 2015). For these reasons, we explored more precisely the relationships between water solution Mg/Ca ratios of the studied lakes and the carbonate mineralogy of microbialites.

Here, four Mg/Ca intervals were associated with different carbonate minerals (Fig. 15): (1) Lakes with a Mg/Ca ratio less than 2.8 (Lake Alberca de Guadalupe, Lake La Alberca de Los Espinos) harbored living microbialites composed of calcite (Mg-calcite and/or monohydrocalcite) only (Fig. 15). (2) Microbialites were mainly composed of calcite (Mg-calcite and monohydrocalcite) with minor amounts of aragonite in lakes with a Mg/Ca ratio between 3.0 to 6.8 (Lake Pátzcuaro, Lake Tecuitlapa and Lake Aljojuca). (3) Living microbialites were exclusively composed of aragonite in lakes with Mg/Ca ratios higher than 10.4 (Lake Quechulac, Lake La Preciosa, Lake Atexcac and Lake Alchichica). (4) A low amount of hydromagnesite formed in microbialites from Lake Atexcac, which has a Mg/Ca ratio around 45. Hydromagnesite became the main mineral phase in Lake Alchichica, where the Mg/Ca ratio was around 90.

We observed monohydrocalcite and Mg-calcite in microbialites from Lake Aljojuca at a Mg/Ca ratio of 6.8, while only aragonite was detected in microbialites from Lake Quechulac with a Mg/Ca ratio varying from 5.3 (2014) to 10.4 (2012). Different sampling areas on Lake Quechulac may explain this paradox. In January 2012, water was sampled in the center of Lake Quechulac, near the small island formed by microbialites, which may better described the microbialites environment while in May 2014 water was sampled near the shore. In the future, it

will be necessary to study microbialites from lakes having intermediate Mg/Ca value from 5 to 15 to better constrain the precipitation of aragonite and Mg-calcite in this Mg/Ca range.

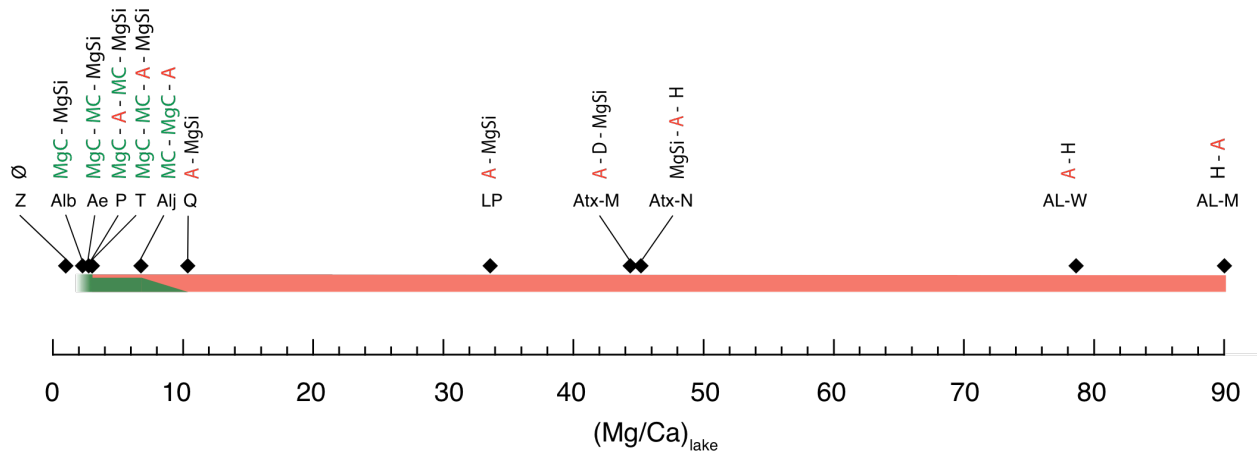


Figure 15.

A correlation between the carbonate mineralogy of living microbialites and the Mg/Ca ratios of surface lake waters in May 2014. Black diamonds correspond to Mg/Ca ratios of each lake. Mg-calcite and monohydrocalcite are in green and aragonite in red. Lakes: Zirahuén (Z), Alberca de Guadalupe (Alb), La Alberca de Los Espinos (Ae), Pátzcuaro (P), Tecuítlapa (T), Aljojuca (Alj), Quechulac (Q), La Preciosa (LP), center (Atx-M) and north side (Atx-N) of Lake Atexcac, west side (AL-W) and center (AL-M) of Lake Alchichica.

Overall, limits established here are similar to those established by Müller et al. (1972), except for hydromagnesite. In contrast, the limits established here for lacustrine systems differ substantially from those inferred for marine conditions. Indeed, models of the chemical changes in seawater suggest that the secular variations between calcite-favouring seas and aragonite and high Mg-calcite favouring-seas occurred at a Mg/Ca between ~ 1 (Wilkinson and Algeo, 1989) and ~ 2 (Hardie, 1996) while this limit in lacustrine systems was above 6.8. Interestingly, experiments conducted on biofilms cultured under different seawater conditions by Ries et al. (2008), showed a nearly abiotic mineralogical response: at an aqueous Mg/Ca ratio of 1.5, biofilms produced exclusively Mg-calcite; at a Mg/Ca ratio of 2.5, biofilms produced mainly Mg-calcite (85%) and lesser amount of aragonite (15%) and for a modern seawater Mg/Ca ratio (5.2), biofilms were calcified by both aragonite (57%) and Mg-calcite (43 %).

1.1.2. SO_4^{2-} versus carbonate mineralogy

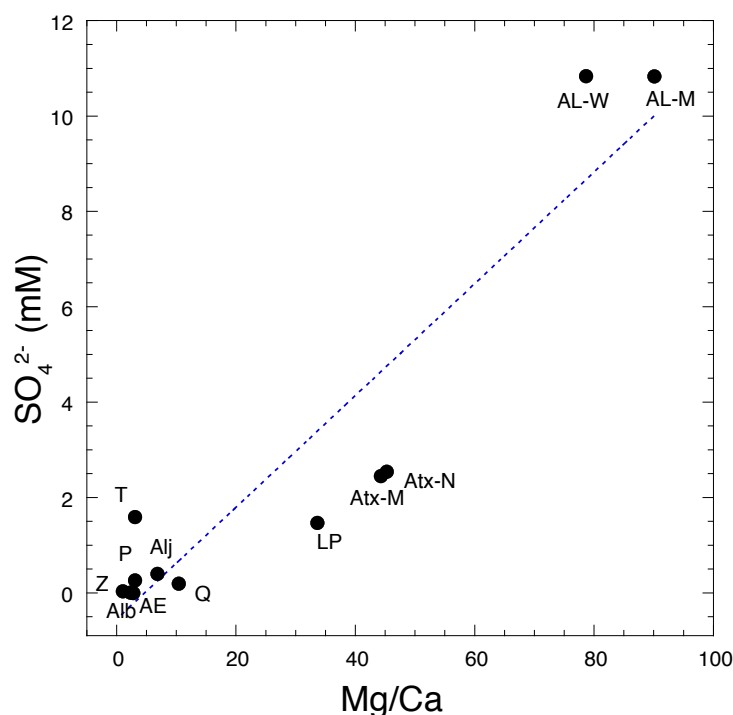


Figure 16.

A positive correlation between aqueous Mg/Ca and SO_4^{2-} content of the lakes.

In Mexican lakes, the aqueous Mg/Ca ratio seems to be a good parameter predicting the carbonate mineralogy. Others factors may influence the formation of lacustrine or marine carbonates such as dissolved SO_4^{2-} , where a positive correlation appeared between SO_4^{2-} and Mg/Ca in the solution (Fig. 16). Similarly to Mg^{2+} , the incorporation of sulfates in the calcite structure increases calcite solubility (Busenberg and Plummer, 1985) and decreases calcite precipitation rate relative to aragonite (Walter, 1986). Bots et al. (2011) performed CaCO_3 synthesis experiments at a pH of 8.2 and in a range of dissolved SO_4^{2-} concentrations from 0 to 100 mM and Mg/Ca values comprising between 0 and 5.2. These experiments indicated that incorporation of SO_4^{2-} into aragonite was 2-4 times lower than in calcite and SO_4^{2-} had little effect on the aragonite structure compared to calcite, causing aragonite to become more stable than calcite. These authors showed that 100% of aragonite was formed at a Mg/Ca ratio of 1 and a high SO_4^{2-} content of 10.2 mM. These authors argued that in marine environments, an increase in dissolved SO_4^{2-} decreases the Mg/Ca ratio at which calcite is destabilized and aragonite

becomes the dominant CaCO_3 polymorph and proposed a new lower limit on seawater chemistry during the calcite seas at 5 mM SO_4^{2-} and Mg/Ca inferior to 0.3. This new limit established by Bots et al. (2011) is not comparable with the chemistry of the Mexican lacustrine systems described in this study, since studied lakes are characterized by solution Mg/Ca ratios systematically superior to 1. Moreover, the sulfate concentration in Lake Tecuitlapa (with living microbialites mainly composed of Mg-calcite and monohydrocalcite) is higher (1.6 mM) than in Lake Quechulac (0.2 mM) harboring microbialites with aragonite only. Consequently the mineralogy of these microbialites is explained by their Mg/Ca ratios, higher for Lake Quechulac (from 5.3 to 10.4) than for Lake Tecuitlapa (3.0).

1.1.3. The occurrence of monohydrocalcite

As mentioned previously, monohydrocalcite was observed in the living microbialite from Lake La Alberca de Los Espinos (water Mg/Ca=2.8), Lake Pátzcuaro (water Mg/Ca=3.0) and Tecuitlapa (water Mg/Ca=3.0) as the second most abundant carbonate phase after Mg-calcite. Monohydrocalcite was the main mineral phase in living microbialites from Lake Aljojuca (water Mg/Ca= 6.8). It was not observed in Lake Quechulac at a water Mg/Ca ratio of 10.4 (Fig. 15). Therefore, monohydrocalcite seems to form at an intermediary stage between Mg-calcite and aragonite.

Monohydrocalcite is a hydrated crystalline calcium carbonate relatively rare on the Earth, first reported as the dehydration product of ikaïte ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Krauss and Schrieffer, 1930). This phase has also been reported as the product of an evaporative mechanism in particular environments such as speleothems (Fischbeck and Müller, 1971; Lèveillé et al., 2000a, 2000b). Broughton (1972) proposed an alternative explanation for the precipitation of monohydrocalcite in caves, by biochemical process. Indeed, the German cave (Eibengrotte) described by Fischbeck and Müller (1971) harbors monohydrocalcite, which is the major constituent of knob- and mushroom-shaped speleothems associated with moonmilk (a soft, white and plastic substance found coating walls). Broughton (1972) proposes that monohydrocalcite is formed by biochemical process in this moonmilk assemblage. Monohydrocalcite is also formed as a biomineralization product by some mollusks (Lowenstam, 1981) and vertebrates (Carlström, 1963).

Monohydrocalcite has been more frequently found in lacustrine deposits. For example, sediments of Lake Walker (Nevada, USA) are composed of monohydrocalcite (Domagalski et al., 1989) partially replaced by Mg-calcite (Spencer, 1977). Monohydrocalcite is sometimes preserved in ancient lacustrine sediments, such as the sediments in Lake Kivu, which are more than a thousand year old (East African Rift Valley). In this location, monohydrocalcite appears as trigonal bipyramidal crystals and spherules associated with diatoms (Spencer, 1977 ; Stoffers and Fischbeck, 1974). Monohydrocalcite has also been described in lacustrine microbialites. This is the dominant mineral phase in growing tufa mounds from Big Soda Lake in Nevada (Rosen et al., 2004). In this crater lake, tufa are only formed in areas of active groundwater inflow into the lake. This lake is characterized by an alkaline pH of 9.7 and a Mg/Ca ratio of around 48 (Kharaka et al., 1984). Growing tufas only form in areas of active groundwater inflow into the lake, where water chemical composition sensibly differs from that of the lake since the Mg/Ca ratio of the groundwater measured by Whitney (1994) and Allander et al. (2001) is around 0.4. Lake Manito (Canada) harbors microbialites composed of aragonite, dolomite, calcite, Mg-calcite, hydromagnesite and minor amounts of monohydrocalcite. Monohydrocalcite is described as a microcrystalline phase associated with remnants of preserved organic material (Last et al., 2010). This particular assemblage of mineral phases, that is never observed in Mexican lakes, could be explained by important fluctuations of the water level in Lake Manito since 2300 years causing the evolution of the Mg/Ca ratio varying through time between 10 (1971) to 60 (2013) (Last et al., 2010; Last et al., 2013). Finally, Taylor (1975) observed monohydrocalcite from two lakes: Lake Fellmongery characterized by a pH around 8.7 and a solution Mg/Ca higher than 10 and Lake Butler (South Australia). This author described the association of monohydrocalcite with cyanobacteria around beach rocks similar to tufa. These, and our observations of authigenic microcrystalline monohydrocalcite associated with putative microfossils in microbialites from Lake Aljojuca and Lake Tecuitlapa (Fig. 7), suggest that the formation of monohydrocalcite may be impacted/mediated by microorganisms in lacustrine microbialites.

Taylor (1975) argued that a pH higher than 8.6 and a Mg/Ca ratio higher than 10 favor the precipitation of monohydrocalcite. Fukushi et al. (2011) proposed that monohydrocalcite forms in alkaline lakes at a pH higher than 8 and a Mg/Ca ratio higher than 4. We observed mainly monohydrocalcite in a living microbialite from Lake Aljojuca with a lower Mg/Ca ratio of 6.8. Our data suggest that monohydrocalcite can form at a lower Mg/Ca ratio of 2.8 (Lake La Alberca

de Los Espinos). This is in agreement with experiments performed by Loste et al. (2003), who showed the formation of monohydrocalcite at Mg/Ca ratios higher than 3 but never as a single phase. Indeed, monohydrocalcite has been usually described in association with other carbonates such as Mg-calcite, aragonite, dolomite, or hydromagnesite in environments with high Mg/Ca fluctuations (Fischbeck and Müller, 1971; Last et al., 2010 ; Last et al., 2013). In our study, we observed systematically monohydrocalcite associated with other carbonates, i.e., Mg-calcite and/or aragonite (Table S3). Monohydrocalcite was observed in microbialites from lakes close to the saturation with this phase, e.g., Aljojuca, Tecuitlapa, Pátzcuaro and La Alberca de Los Espinos (Table 3). As the solubility of monohydrocalcite is higher than that of calcite and aragonite, this phase is considered as unstable and readily transformed to calcite and/or aragonite.

Recently, Rodriguez-Blanco et al. (2014) proposed that (Mg-)calcite and aragonite found in the geological record may be secondary in origin and result from the transformation of a primary metastable monohydrocalcite phase forming after an initial ACC (amorphous calcium carbonate) precursor. In contrast, we observed high amounts of monohydrocalcite in a non-living microbialite from Lake Aljojuca and as the dominant phase in non-living microbialites from Lake Tecuitlapa (Table S5) questioning the hypothesis that monohydrocalcite may systematically be destabilized over a short timescale. This preservation may be due to stabilization by some molecules. For instance, Zhang et al. (2013) showed that silica favors the stabilization of monohydrocalcite in alkaline solutions without magnesium. However, the concentration of orthosilicic acid was relatively low in Lake Aljojuca (0.157 mM), where monohydrocalcite was the main mineral phase forming living microbialite. Alternatively, phosphates at a concentration higher than 0.03 mM have been proposed as an additional candidate to stabilize monohydrocalcite (Fukushi et al., 2011). Again, PO_4^{3-} concentrations in the studied lakes were lower than 0.0055 mM. Such concentrations may however be higher locally, especially in biofilms covering microbialites. The saturation index with respect to monohydrocalcite seems to be a better indicator of the possible formation of monohydrocalcite in lacustrine microbialites since we observed monohydrocalcite only in lakes, where saturation indices with respect to monohydrocalcite were near the saturation equilibrium.

1.2. Geochemical conditions for the formation of Mg-silicates

Except for the center of Lake Alchichica (AL-M), all lakes harboring microbialites were supersaturated with respect to Mg-silicates such as kerolite, sepiolite or stevensite (Table 3). Consistently, authigenic Mg-silicates were systematically observed as authigenic phases except in microbialites from Lake Aljojuca. These silicates were previously characterized as poorly crystalline fibrous hydrated talc phases, similar to kerolite, and showed a high potential for fossilizing microbial structures (Zeyen et al., 2015). Interestingly, Mg-silicates appears with a different texture (micro-spherules) and stoichiometry (higher Mg/Si) in microbialites from the crater Rincón de Parangueo (Fig. 11C-D) as well as a peak at 3686 cm^{-1} instead of 3679 cm^{-1} on Fourier transform infrared spectra (Fig. S5). These three particular features were also observed for Mg-silicates in Great Salt Lake (Pace et al., 2016) indicating potentially the same nature of magnesium silicates in both these systems.

Surprisingly, the saturation index with kerolite in Lake Aljojuca ($SI_{\text{kerolite}} = 4.87$) was higher than in Lake Quechulac ($SI_{\text{kerolite}} = 4.32$), although authigenic Mg-silicates were detected in Lake Aljojuca microbialites but not in Lake Quechulac microbialites. Empirically, the concentration of ortho-silicic acid (H_4SiO_4) in these lacustrine systems appears as a better parameter predicting where precipitation of Mg-silicate occurs. More precisely, a concentration of ortho-silicic acid in the surface waters higher than 0.2 mM (measured in the surface water of Lake Quechulac) is a good indicator of the presence of Mg-silicates within microbialites, together with supersaturation (Fig. 4). The reason why silica concentration might be a better indicator than supersaturation with kerolite may be that there is a competition for Mg between Mg-silicates and Mg-carbonates (Mg-calcite, dolomite and hydromagnesite). Therefore, even if Mg-silicate precipitation is supposed to occur based on thermodynamics, this may not happen when concentrations of ortho-silicic acid are too low and that Mg-carbonate formation is relatively favored. Recently, experimental synthesis performed by Mercedes-Martin et al. (2016) indicated that enhanced precipitation of Mg-silicates such as stevensite inhibits the precipitation of Mg-calcite in saline and hyperalkaline lacustrine conditions. An alternative mechanism may be a rapid replacement of Mg-silicates by carbonates (i.e. aragonite, calcite) rather than a competition between Mg-silicates and Ca-carbonates during precipitation. For example, millimeter-size spherulitic calcite grains have been recorded from clay-rich matrices from the lacustrine Pre-Salt

carbonates of the Santos Basin (Brazil) by Terra et al. (2010). These and our observations of Mg-silicates associated with Mg-calcite in microbialites from Lake La Alberca de Guadalupe suggest that a secondary formation for the Mg-calcite in Mg-silicates seems likely. However, no trace of replacement of Mg-silicates has been observed by microscopy in the living microbialite from Lake Aljojuca (Aljo2014-02) where we observed authigenic monohydrocalcite associated with putative microfossils, suggesting the importance of the ortho-silicic acid content for the precipitation of Mg-silicates in these systems. Overall, two mechanisms could occur during the microbialite formation, first a competition between Mg-silicates and Ca-carbonates controlled by the concentration of ortho-silicic acid. Then the replacement of Mg-silicates may occur as observed in microbialites such as those from Lake Alberca de Guadalupe, Lake Atexcac and Lake La Preciosa.

Tosca et al. (2011) proposed a pH threshold of 8.7 for the precipitation of poorly crystalline Mg-silicate. However, we observed Mg-silicate as the main mineral phase in Lake Atexcac at a pH of 8.45. Recently, Tosca and Masterson (2014) have examined the respective effects of pH, aqueous Mg/Si ratio and salinity on the nature of precipitated Mg-silicates products at 25 °C. They determined 4 main types of precipitates: stevensite $(Ca,Na)_xMg_{3-x}Si_4O_{10}(OH)_2$, kerolite $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$, talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ and sepiolite $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$. They showed that at high seawater salinity (NaCl = 460 mM) and at a Mg/Si ratio of 5-7, stevensite-like products were favoured at high pH (9.4) and kerolite-like products were dominant at lower pH (8.7), whereas at low salinity (inferior to 1 mM), kerolite-like products dominated at high Mg/Si and high pH, whereas sepiolite-like products were formed at lower pH and lower Mg/Si (~0.7). The ranges of chemical parameters applied to these experiments (i.e., pH, Mg/Si, [NaCl]) are different than those characterizing the natural Mexican lacustrine systems. Moreover, except for microbialites from Lake La Preciosa and Atexcac, we have not investigated the precise nature of Mg-silicates (i.e., sepiolite, kerolite, stevensite, talc). Interestingly, we observed a lower pH limit for Mg-silicate precipitation (8.45) indicating a new pH limit of 8.45 for the precipitation of Mg-silicates or the possible impact of microorganisms, which could locally increase the pH and allow the precipitation of Mg-silicates.

2. Geochemical conditions for the formation of microbialites and origins of the variability of solution chemical composition

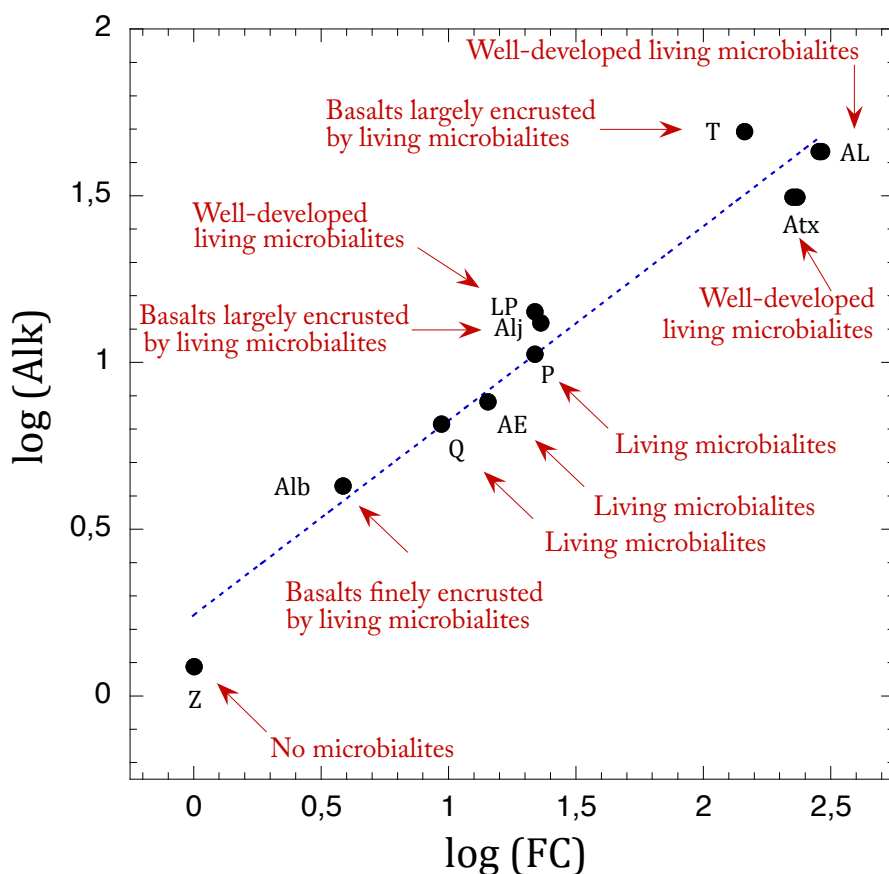


Figure 17.

A positive correlation between the log of alkalinity and the log of the concentration factor of the lakes. The concentration factor (FC) is calculated as the sodium concentration of a given lake normalized by the sodium concentration of Lake Zirahuén. Degree of microbialite development is documented in red.

A positive correlation was observed between alkalinity and sodium concentration in the lakes (Fig. 17). Variations of $[\text{Na}^+]$ over almost 3 orders or magnitude may be explained by an increasing net evaporation and/or an increasing degree of weathering of the silicates composing the craters and/or the weathering of different types of rocks. Consistently, alkalinity increases with evaporation (Gac et al., 1977; Al-droubi et al., 1980; Darragi and Tardy, 1987) or with the extent of basalt weathering (Gaillardet et al., 1999). The observed relationship in mexican lakes offers an interesting framework to consider the onset of microbialite formation. Indeed, there is a qualitative correlation between alkalinity/ $[\text{Na}^+]$ values and the development of microbialites. At an alkalinity of ~ 1.2 mM such as in Lake Zirahuén, no microbialite was observed. Under these

conditions, the lake was only slightly saturated with respect to calcite and dolomite. At a higher alkalinity of ~4.3 mM such as in Lake La Alberca de Guadalupe, small microbialites consisting in crusts around basaltic blocks, were observed. At an alkalinity of ~6.5 mM such as in Lake Quechulac, well-developed microbialites were only observed on a small island at the center of the lake but absent from the shores of the lake. At alkalinities higher than ~7.6 mM such as in Lakes La Alberca de Los Espinos, Pátzcuaro, Aljojuca, La Preciosa and Tecuitlapa living microbialites were well developed along the shore of the lakes. They formed massive and almost continuous reefs at alkalinities higher than 31 mM such as in Lake Atexcac and Lake Alchichica.

Overall, based on the hypothesis that net evaporation drives the increase of alkalinity, microbialites may appear as a milestone in the history of a lake, signing the achievement of a minimum alkalinity value. With the increase of net evaporation, alkalinity as well as Mg/Ca increase, resulting in the formation of microbialites with varying carbonate mineralogies from Mg-calcite to monohydrocalcite, aragonite and finally hydromagnesite as resumed on the figure 18.

Recently, Pacton et al. (2016) proposed that living stromatolites in two alkaline lakes in Argentina were more developed in freshwater river (Na^+ around 9 mM) than in turbid and brackish lake waters having high sodium contents. The high sodium content of around 200 mM (measured in Laguna Cari-Laufquen Grande) showed a well-advanced evaporative state of the lake (also indicated by paleo-shorelines marked by ancient microbialites). These authors argued that calcium is a determinant factor supporting the stromatolite formation since they observed living stromatolite in the Maquinchao River only, where a calcium content of around 1 mM was measured, while lower values were measured in the lakes (around 0.2 mM). In our study, we observed well-developed living microbialites at Ca concentrations between 0.17 and 0.25 mM in Lakes Tecuitlapa, Quechulac, La Preciosa, Alchichica, i.e. a similar calcium concentration as in the Argentinian lakes (i.e. 0.2 mM). This implies that calcium is probably not the limiting factor of the microbialite development in these systems. In our study, the maximum sodium concentration was measured in Lake Alchichica with a value around 103 mM. The evaporative state of Lake Laguna Cari-Laufquen Grande may be too advanced and/or alkalinity (no measured) may to be too low or too high to sustain microbialite formation.

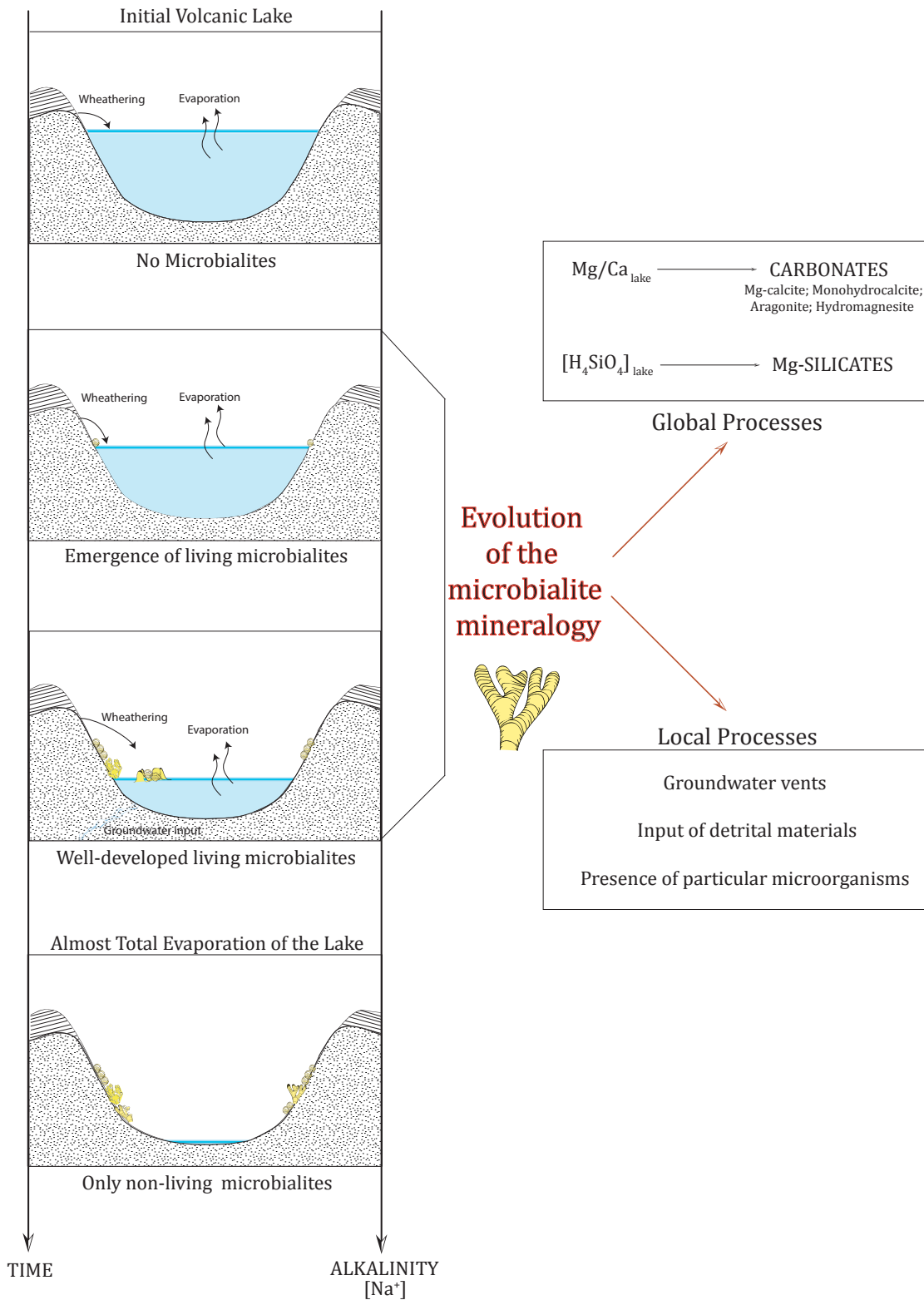


Figure 18. Model of lake evolution over time with the emergence of microbialites at certain state of evaporation and/or weathering of the lake (marked by $[Na^+]$ and alkalinity) and the evolution of microbialite mineralogy according to key parameters such as Mg/Ca and $[H_4SiO_4]$.

3. Possible parameters explaining the spatial mineralogical variability in a given lake

We observed some variability in the mineralogical composition of microbialites from a same lake. For example, some microbialites located on the western shore of Lake Alchichica are mainly composed of aragonite while other microbialites in Lake Alchichica are mainly composed by hydromagnesite. The chemical composition of the water collected in this area was different than in the center of the lake especially in January 2012 (Table S1) resulting in different saturation indices (Table 3). Some microbialites were rich in iron and aragonite on the west side of Lake Alchichica. These particular microbialites were aligned between Fe-poor microbialites. A local influx of Fe-rich groundwater controlled by planar discontinuities (such as a fault) may explain the distribution of these Fe-rich microbialites. The discharge of this groundwater into the lake may indeed modify saturation indices in this particular area of the lake and thus impact the mineralogy of these microbialites. Similarly, Lim et al. (2009) assumed the existence of groundwater diffusing in Lake Pavilion (Canada). According to these authors, the signature of these waters is their specific conductance highlighted by statistical analyses. Others lakes are impacted by groundwater influx such as Lake Van and Monolake and Walyungup (Kempe et al., 1991; Coshell et al., 1998).

The detrital input is another contribution impacting the mineralogical composition of microbialites. Aluminum and potassium reflect the presence of detrital phases in microbialites. Certain microbialites are particularly rich in aluminum (i.e., Preciosa-05-2012, ATX2014-13, AL2012-10m, Aljo2014-02, Tec2014-05a, LaAb2014-02). Certain lakes are characterized by particular geomorphology characterized by steep walls favoring the input of detrital particles in the water column of lakes by erosion and/or weathering.

A last process that may impact the mineralogical composition of microbialites is the presence of particular microorganisms in certain area of the lakes. For example, previous studies of microbialites from Lake Alchichica have revealed considerable areas of aragonite-encrusted *Pleurocapsa*-like cyanobacteria at micro-scale by SEM (Couradeau et al., 2013; Saghāi et al., 2015). Moreover, by coupling metagenome-based diversity analyses with mineralogical and chemical analyses of several living microbialites, multivariable statistical analyses showed a positive correlation of Pleurocapsales and Chroococcales with aragonite formation (Saghāi et al.,

2015). Additionally, these analyses show that the abundance of Pleurocapsales largely increased with depth.

CONCLUSION

The mexican lacustrine microbialites show a large diversity of mineralogical compositions and contained (Mg-)calcite, dolomite, aragonite, monohydrocalcite, hydromagnesite, hydrotalcite and/or Mg-silicates. In the case of these lakes, alkalinity and sodium concentration were strongly correlated. These parameters were also qualitatively correlated with the size/amount of microbialites observed in the Lake. A minimum alkalinity between 1.23 and 4.28 mM was required for the formation of microbialites. Alkalinity was positively correlated with the water Mg/Ca ratio. This parameter controled the mineralogy of the carbonate phase(s) composing microbialites. In parallel, the concentration of ortho-silicic acid (H_4SiO_4) appeared as a key parameter to explain the presence/absence of Mg-silicates within microbialites.

Although the average composition of the lake can be used to explain the mineralogical composition of the most abundant microbialites in studied lakes, local processes such as groundwater vents, input of detrital material and/or the presence of certain microorganisms favoring the precipitation of certain mineral phases may explain some variability in the chemical and mineralogical composition of microbialites within a single lake. The general rules exposed here will need to be checked on the numerous other occurrences of known modern lacustrine microbialites and will offer a solid framework for better interpreting the paleo-environmental conditions under which ancient lacustrine microbialites formed.

ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Union's Seven Framework Program: ERC grants Calcyan (PI: K. Benzerara, Grant Agreement no. 307110) and ProtistWorld (PI: P. López-García, Grant Agreement no. 322669). The SEM facility at IMPMC was purchased owing to a support by Region Ile de France grant SESAME 2006 I-07-593/R. We thank Laure Cordier (ICP-AES and ion chromatography analyses) and Emmanuelle Raimbault (continuous flow colorimetric analyses and alkalinity measurements) for technical support at IPGP.

REFERENCES

- Alcocer, J., Bernal-Brooks, F.W., 2010. Limnology in Mexico. *Hydrobiologia* 644, 15–68. doi:10.1007/s10750-010-0211-1
- Allander, K., Gortsema, G., Hutchinson, D., and Schwartzberger, J., 2001. Water resources data -- Nevada -- Water year 2000, U.S. Geological Survey Water Data Report NV-00-1, 570.
- Aldroubi, A., Fritz, B., Gac, J., Tardy, Y., 1980. Generalized Residual Alkalinity Concept - Application to Prediction of the Chemical Evolution of Natural-Waters by Evaporation. *Am. J. Sci.* 280, 560–572.
- Allwood, A.C., Walter, M.R., Kamber, B.S., Marshall, C.P., Burch, I.W., 2006. Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature* 441, 714–718. doi:10.1038/nature04764
- Aminot, A., K erouel, R. (2004). Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. 74–78.
- Armienta, M.A., Vilaclara, G., De la Cruz-Reyna, S., Ramos, S., Cenicerros, N., Cruz, O., Aguayo, A., Arcega-Cabrera, F., 2008. Water chemistry of lakes related to active and inactive Mexican volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178, 249–258. doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.06.019
- Arp, G., Hofmann, J., Reitner, J., 1998. Microbial fabric formation in spring mounds (“Microbialites”) of alkaline salt lakes in the Badain Jaran Sand Sea, PR China. *Palaios* 13, 581–592. doi:10.2307/3515349
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 2003. Microbialite formation in seawater of increased alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. *Journal of Sedimentary Research* 73, 105–127.
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 2001. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science* 292, 1701–1704.
- Arp, G., Thiel, V., Reimer, A., Michaelis, W., Reitner, J., 1999. Biofilm exopolymers control microbialite formation at thermal springs discharging into the alkaline Pyramid Lake, Nevada, USA. *Sedimentary Geology* 126, 159–176.
- Awramik, S.M., Buchheim, H.P., 2009. A giant, Late Archean lake system: The Meentheena Member (Tumbiana Formation; Fortescue Group), Western Australia. *Precambrian Research* 174, 215–240. doi:10.1016/j.precamres.2009.07.005
- Bahniuk, A., McKenzie, J.A., Perri, E., Bontognali, T.R.R., Vogeli, N., Rezende, C.E., Rangel, T.P., Vasconcelos, C., 2015. Characterization of environmental conditions during

- microbial Mg-carbonate precipitation and early diagenetic dolomite crust formation: Brejo do Espinho, Rio de Janeiro, Brazil. Geological Society, London, Special Publications 418, 243–259. doi:10.1144/SP418.11
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, U. S. Geological Survey
- Benzerara, K., Meibom, A., Gautier, Q., Kazmierczak, J., Stolarski, J., Menguy, N., Brown, G.E., 2010. Nanotextures of aragonite in stromatolites from the quasi-marine Satonda crater lake, Indonesia. Geological Society, London, Special Publications 336, 211–224. doi:10.1144/SP336.10
- Benzerara, K., Menguy, N., López-García, P., Yoon, T.-H., Kazmierczak, J., Tyliszczak, T., Guyot, F., Brown, G.E., 2006. Nanoscale detection of organic signatures in carbonate microbialites. Proceedings of the National Academy of Sciences 103, 9440–9445.
- Bernard, S., Beyssac, O., Benzerara, K., 2008. Raman mapping using advanced line-scanning systems: geological applications. Applied spectroscopy 62, 1180–1188.
- Berner, R.A., 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. Geochimica et Cosmochimica Acta 39, 489–504. doi:10.1016/0016-7037(75)90102-7
- Bischoff, W.D., Sharma, S.K., Mackenzie, F.T., 1985. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites - A Raman spectral study. American Mineralogist, 70 (5-6), 581–589.
- Bolhar, R., Vankranendonk, M., 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. Precambrian Research 155, 229–250. doi:10.1016/j.precamres.2007.02.002
- Bontognali, T.R.R., Sessions, A.L., Allwood, A.C., Fischer, W.W., Grotzinger, J.P., Summons, R.E., Eiler, J.M., 2012. Sulfur isotopes of organic matter preserved in 3.45-billion-year-old stromatolites reveal microbial metabolism. PNAS 109, 15146–15151. doi:10.1073/pnas.1207491109
- Bots, P., Benning, L.G., Rickaby, R.E.M., Shaw, S., 2011. The role of SO₄ in the switch from calcite to aragonite seas. Geology 39, 331–334.
- Bouton, A., Vennin, E., Boule, J., Pace, A., Bourillot, R., Thomazo, C., Brayard, A., Désaubliaux, G., Goslar, T., Yokoyama, Y., Dupraz, C., Visscher, P.T., 2016. Linking the

- distribution of microbial deposits from the Great Salt Lake (Utah, USA) to tectonic and climatic processes. *Biogeosciences Discussions* 1–26. doi:10.5194/bg-2015-647
- Braithwaite, C.J.R., Zedef, V., 1994. Living hydromagnesite stromatolites from Turkey. *Sedimentary Geology* 92, 1–5.
- Broughton, P.L., 1972. Monohydrocalcite in speleothems: An alternative interpretation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 36, 171–174.
- Brown, R.B., 1984. The paleoecology of the northern frontier of Mesoamerica. Doctoral thesis. University of Arizona, Tucson.
- Buick, R., 1992. The antiquity of oxygenic photosynthesis – evidence from stromatolites in sulfate-deficient Archean lakes. *Science* 255, 74–77.
- Burne, R.V., Moore, L.S., Christy, A.G., Troitzsch, U., King, P.L., Carnerup, A.M., Hamilton, P.J., 2014. Stevensite in the modern thrombolites of Lake Clifton, Western Australia: A missing link in microbialite mineralization? *Geology* 42, 575–578. doi:10.1130/G35484.1
- Busenberg, E., Plummer, N.L., 1985. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO_3^{2-} and Na^+ in calcites and selected aragonites: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 713–725, doi:10.1016/0016-7037(85)90166-8
- Carlström, D., 1963. A crystallographic study of vertebrate otoliths. *Biol. Bull.* 125, 441–462.
- Carrasco-Núñez, G., Ort, M.H., Romero, C., 2007. Evolution and hydrological conditions of a maar volcano (Atexcac crater, Eastern Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 159, 179–197. doi:10.1016/j.jvolgeores.2006.07.001
- Casanova, J., Hillaire-Marcel, C., 1992. Late holocene hydrological history of Lake Tanganyika, East Africa, from isotopic data on fossil stromatolites. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 91, 35–48. doi:10.1016/0031-0182(92)90030-9
- Centeno, C.M., Legendre, P., Beltrán, Y., Alcántara-Hernández, R.J., Lidström, U.E., Ashby, M.N., Falcón, L.I., 2012. Microbialite genetic diversity and composition relate to environmental variables. *FEMS Microbiology Ecology* 82, 724–735. doi:10.1111/j.1574-6941.2012.01447.x
- Chagas, A.A.P., Webb, G.E., Burne, R.V., Southam, G., 2016. Modern lacustrine microbialites: Towards a synthesis of aqueous and carbonate geochemistry and mineralogy. *Earth-Science Reviews*. doi:10.1016/j.earscirev.2016.09.012
- Chahi, A., Fritz, B., Duplay, J., Weber, F., Lucas, J., 1997. Textural transition and genetic

- relationship between precursor stevensite and sepiolite in Lacustrine sediments (Jbel Rhassoul, Morocco). *Clay Clay Min.* 45, 378–389. doi:10.1346/CCMN.1997.0450308
- Cohen, A.S., Talbot, M.R., Awramik, S.M., Dettman, D.L., Abell, P., 1997. Lake level and paleoenvironmental history of Lake Tanganyika, Africa, as inferred from late Holocene and modern stromatolites. *Geological Society of America Bulletin* 109, 444–460.
- Coshell, L., Rosen, M.R., Mcnamara, K.J., 1998. Hydromagnesite replacement of biomineralized aragonite in a new location of Holocene stromatolites, Lake Walyungup, Western Australia. *Sedimentology* 45, 1005–1018. doi:10.1046/j.1365-3091.1998.00187.x
- Couradeau, E., Benzerara, K., Gérard, E., Estève, I., Moreira, D., Tavera, R., López-García, P., 2013. Cyanobacterial calcification in modern microbialites at the submicrometer scale. *Biogeosciences* 10, 5255–5266. doi:10.5194/bg-10-5255-2013
- Couradeau, E., Benzerara, K., Moreira, D., Gérard, E., Kaźmierczak, J., Tavera, R., López-García, P., 2011. Prokaryotic and Eukaryotic Community Structure in Field and Cultured Microbialites from the Alkaline Lake Alchichica (Mexico). *PLoS ONE* 6, e28767. doi:10.1371/journal.pone.0028767
- Davies, S.H.R., Morgan, J.J., 1989. Manganese(II) oxidation-kinetics on metal-oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 129, 63–77.
- Davis, K.J., Dove, P.M., and De Yoreo, J.J., 2000, The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth: *Science* 290, 1134–1137, doi:10.1126/science.290.5494.1134
- Darragi, F., Tardy, Y., 1987. Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. *Chemical geology* 63, 59–72.
- Deleuze, M., Brantley, S.L., 1997. Inhibition of calcite crystal growth by Mg^{2+} at 100°C and 100 bars: Influence of growth regime. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1475–1485. doi:10.1016/S0016-7037(97)00024-0
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 28, 609–623
- Domagalski, J.L., Orem, W.H., Eugster, H.P., 1989. Organic geochemistry and brine composition in Great Salt, Mono, and Walker Lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2857–2872. doi:10.1016/0016-7037(89)90163-4
- Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V., Manea, M., 2012. The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics* 522–523, 122–

149. doi:10.1016/j.tecto.2011.09.018

- Fischbeck, R., Müller, G., 1971. Monohydrocalcite, hydromagnesite, nesquehonite, dolomite, aragonite, and calcite in speleothems of the Fränkische Schweiz, Western Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 33, 87–92.
- Fukushi, K., Munemoto, T., Sakai, M., Yagi, S., 2011. Monohydrocalcite: a promising remediation material for hazardous anions. *Science and Technology of Advanced Materials* 12, 64702. doi:10.1088/1468-6996/12/6/064702
- Gac, J.Y., Droubi, A., Fritz, B., Tardy, Y., 1977. Geochemical behaviour of silica and magnesium during the evaporation of waters in Chad. *Chemical Geology* 19, 215–228. doi:10.1016/0009-2541(77)90016-X
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical geology* 159, 3–30.
- Geptner, A., Kristmannsdottir, H., Kristjansson, J., Marteinson, V., 2002. Biogenic saponite from an active submarine hot spring, Iceland. *Clays and Clay Minerals* 50, 174–185.
- Gérard, E., Ménez, B., Couradeau, E., Moreira, D., Benzerara, K., Tavera, R., López-García, P., 2013. Specific carbonate–microbe interactions in the modern microbialites of Lake Alchichica (Mexico). *The ISME journal* 7, 1997–2009.
- Glunk, C., Dupraz, C., Braissant, O., Gallagher, K.L., Verrecchia, E.P., Visscher, P.T., 2011. Microbially mediated carbonate precipitation in a hypersaline lake, Big Pond (Eleuthera, Bahamas): Microbially mediated carbonate precipitation. *Sedimentology* 58, 720–736. doi:10.1111/j.1365-3091.2010.01180.x
- Gómez-Tuena, A., LaGatta, A.B., Langmuir, C.H., Goldstein, S.L., Ortega-Gutiérrez, F., Carrasco-Núñez, G., 2003. Temporal control of subduction magmatism in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Mantle sources, slab contributions, and crustal contamination: MAGMATISM IN THE EASTERN TVB. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4, n/a-n/a. doi:10.1029/2003GC000524
- Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* 77, 661–671.
- Guo, X., Chafetz, H.S., 2012. Large tufa mounds, Searles Lake, California. *Sedimentology* 59, 1509–1535. doi:10.1111/j.1365-3091.2011.01315.x
- Gustafsson, J.P., 2011. Visual MINTEQ: a free equilibrium speciation model. KTH, Department

of Land and Water Resources Engineering.

- Hammer, U.T., 1986. *Saline Lake Ecosystems of the World* | Springer.
- Hardie, L.A., 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y.: *Geology* 24, 279–283, doi:10.1130/0091-7613(1996)024<0279:SVISCA>2.3.CO;2
- Harris, P.M. (Mitch), Ellis, J., Purkis, S.J., 2013. Assessing the extent of carbonate deposition in early rift settings. *AAPG Bulletin* 97, 27–60. doi:10.1306/06121212003
- Jones, B.F., 1986. Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. In *Studies in Diagenesis* (eds. F.A. Mumpton). *USGS Bulletin* 1578, U.S. Geological Survey, 291–300.
- Jones, B., Peng, X., 2014. Signatures of biologically influenced CaCO₃ and Mg-Fe silicate precipitation in hot springs: Case study from the Ruidian geothermal area, western Yunnan Province, China. *Sedimentology* 61, 56–89. doi:10.1111/sed.12043
- Jones, B.F., Galan, E., 1988. Sepiolite and palygorskite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 19, 631–674.
- Kamber, B.S., Bolhar, R., Webb, G.E., 2004. Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research* 132, 379–399. doi:10.1016/j.precamres.2004.03.006
- Kaźmierczak, J., Kempe, S., Kremer, B., López-García, P., Moreira, D., Tavera, R., 2011. Hydrochemistry and microbialites of the alkaline crater lake Alchichica, Mexico. *Facies* 57, 543–570. doi:10.1007/s10347-010-0255-8
- Kempe, S., Kazmierczak, J., Landmann, G., Konuk, T., Reimer, A., Lipp, A., 1991. Largest Known Microbialites Discovered in Lake Van, Turkey. *Nature* 349, 605–608. doi:10.1038/349605a0
- Kharaka, Y.K., Robinson, S.W., Law, L.M., Carothers, W.W., 1984. Hydrogeochemistry of Big Soda Lake, Nevada; an alkaline meromictic desert lake: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 823–835.
- Kienel, U., Bowen, S.W., Byrne, R., Park, J., Böhnelt, H., Dulski, P., Luhr, J.F., Siebert, L., Haug, G.H., Negendank, J.F.W., 2009. First lacustrine varve chronologies from Mexico: impact of droughts, ENSO and human activity since AD 1840 as recorded in maar sediments from Valle de Santiago. *Journal of Paleolimnology* 42, 587–609. doi:10.1007/s10933-009-9307-x

- Knoll, A.H., Wörndle, S., Kah, L.C., 2013. Covariance of microfossil assemblages and microbialite textures across an upper mesoproterozoic carbonate platform. *PALAIOS* 28, 453–470. doi:10.2110/palo.2013.p13-005r
- Kralj, D., Brecevic, L., 1995. Dissolution Kinetics and Solubility of Calcium-Carbonate Monohydrate. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 96, 287–293. doi:10.1016/0927-7757(94)03063-6
- Krauss, F., Schriever, W., 1930. Die Hydrate des Calciumcarbonate. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 188, 259–273.
- Last, F.M., Last, W.M., Fayek, M., Halden, N.M., 2013. Occurrence and significance of a cold-water carbonate pseudomorph in microbialites from a saline lake. *J Paleolimnol* 50, 505–517. doi:10.1007/s10933-013-9742-6
- Last, F.M., Last, W.M., Halden, N.M., 2012. Modern and late Holocene dolomite formation: Manito Lake, Saskatchewan, Canada. *Sedimentary Geology* 281, 222–237. doi:10.1016/j.sedgeo.2012.09.012
- Last, F.M., Last, W.M., Halden, N.M., 2010. Carbonate microbialites and hardgrounds from Manito Lake, an alkaline, hypersaline lake in the northern Great Plains of Canada. *Sedimentary Geology* 225, 34–49. doi:10.1016/j.sedgeo.2010.01.006
- Lê, S., Josse, J., Husson, F., 2008. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software* 25(1), 1–18.
- Léveillé, R.J., Fyfe, W.S., Longstaffe, F.J., 2000a. Unusual Secondary Ca-Mg-Carbonate-Kerolite Deposits in Basaltic Caves, Kauai, Hawaii. *The Journal of Geology* 108, 613–621.
- Léveillé, R.J., Fyfe, W.S., Longstaffe, F.J., 2000b. Geomicrobiology of carbonate–silicate microbialites from Hawaiian basaltic sea caves. *Chemical Geology* 169, 339–355. doi:10.1016/S0009-2541(00)00213-8
- Lim, D.S.S., Laval, B.E., Slater, G., Antoniadis, D., Forrest, A.L., Pike, W., Pieters, R., Saffari, M., Reid, D., Schulze-Makuch, D., Andersen, D., McKay, C.P., 2009. Limnology of Pavilion Lake, B. C., Canada – Characterization of a microbialite forming environment. *Fundamental and Applied Limnology / Archiv für Hydrobiologie* 173, 329–351. doi:10.1127/1863-9135/2009/0173-0329
- López-García, P., Kazmierczak, J., Benzerara, K., Kempe, S., Guyot, F., Moreira, D., 2005. Bacterial diversity and carbonate precipitation in the giant microbialites from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Extremophiles* 9, 263–274. doi:10.1007/s00792-005-0457-0

-
- Loste, E., Wilson R. M., Seshadric, R., Meldrum, F. C., 2003. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *J. Cryst. Growth* 254, 206–218.
- Lowenstam, H. A., 1981. Minerals formed by organisms. *Science* 211, 1126–1131.
- Mercedes-Martín, R., Rogerson, M.R., Brasier, A.T., Vonhof, H.B., Prior, T.J., Fellows, S.M., Reijmer, J.J.G., Billing, I., Pedley, H.M., 2016. Growing spherulitic calcite grains in saline, hyperalkaline lakes: Experimental evaluation of the effects of Mg-clays and organic acids. *Sedimentary Geology*. doi:10.1016/j.sedgeo.2016.02.008
- Moreno, E. C., Gregory, T. M., Brown, W. E., 1968. Preparation and solubility of hydroxyapatite. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Phys. Chem* 72A, 773–782.
- Müller, G., Irion, G., Förstner, U., 1972. Formation and diagenesis of inorganic Ca- Mg carbonates in the lacustrine environment. *Naturwissenschaften* 59, 158–164.
- Nutman, A.P., Bennett, V.C., Friend, C.R.L., Van Kranendonk, M.J., Chivas, A.R., 2016. Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*. doi:10.1038/nature19355
- Pace, A., Bourillot, R., Bouton, A., Vennin, E., Galaup, S., Bundeleva, I., Patrier, P., Dupraz, C., Thomazo, C., Sansjofre, P., Yokoyama, Y., Franceschi, M., Anguy, Y., Pigot, L., Virgone, A., Visscher, P.T., 2016. Microbial and diagenetic steps leading to the mineralisation of Great Salt Lake microbialites. *Scientific Reports* 6, 31495. doi:10.1038/srep31495
- Pacton, M., Hunger, G., Martinuzzi, V., Cusminsky, G., Burdin, B., Barmettler, K., Vasconcelos, C., Ariztegui, D., 2016. Organomineralization processes in freshwater stromatolites: a living example from eastern Patagonia. *The Depositional Record* 1, 130–146. doi:10.1002/dep2.7
- Perrin, J., Vielzeuf, D., Laporte, D., Ricolleau, A., Rossman, G.R., Floquet, N., 2016. Raman characterization of synthetic magnesian calcites. *American Mineralogist*, in press.
- Peterson, B.G., Carl P., 2014. Performance Analytics: Econometric tools for performance and risk analysis. R package version 1.4.3541.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1011–1040.

doi:10.1016/0016-7037(82)90056-4

- Power, I.M., Wilson, S.A., Dipple, G.M., Southam, G., 2011. Modern carbonate microbialites from an asbestos open pit pond, Yukon, Canada: Modern carbonate microbialites from an asbestos open pit pond. *Geobiology* no-no. doi:10.1111/j.1472-4669.2010.00265.x
- R Core Team (2015) R: A Language and Environment for Statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>
- Reimer, A., Landmann, G., Kempe, S., 2009. Lake Van, Eastern Anatolia, Hydrochemistry and History. *Aquatic Geochemistry* 15, 195–222. doi:10.1007/s10498-008-9049-9
- Ries, J.B., Anderson, M.A., Hill, R.T., 2008. Seawater Mg/Ca controls polymorph mineralogy of microbial CaCO₃: A potential proxy for calcite-aragonite seas in Precambrian time. *Geobiology* 6, 106–119. doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00134.x
- Robie, R. A., Hemingway, B. S., 1973. The enthalpies of formation of nesquehonite, MgCO₃·3H₂O and hydromagnesite, 5MgO·4CO₂·5H₂O. *U. S. Geological Survey Journal of Research*, 1(5), 543–545.
- Rodriguez-Blanco, J.D., Shaw, S., Bots, P., Roncal-Herrero, T., Benning, L.G., 2014. The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 127, 204–220. doi:10.1016/j.gca.2013.11.034
- Rosen, M.R., Arehart, G.B., Lico, M.S., 2004. Exceptionally fast growth rate of < 100-yr-old tufa, Big Soda Lake, Nevada: Implications for using tufa as a paleoclimate proxy. *Geology* 32, 409–412.
- Saghāi, A., Zivanovic, Y., Zeyen, N., Moreira, D., Benzerara, K., Deschamps, P., Bertolino, P., Ragon, M., Tavera, R., López-Archilla, A.I., López-García, P., 2015. Metagenome-based diversity analyses suggest a significant contribution of non-cyanobacterial lineages to carbonate precipitation in modern microbialites. *Frontiers in Microbiology* 6. doi:10.3389/fmicb.2015.00797
- Sakurai, R., Ito, M., Ueno, Y., Kitajima, K., Maruyama, S., 2005. Facies architecture and sequence-stratigraphic features of the Tumbiana Formation in the Pilbara Craton, northwestern Australia: implications for depositional environments of oxygenic stromatolites during the Late Archean. *Precambrian Res.* 138, 255–273.
- Sarg, J.F., Suriamin, N., Tīnavsuu-Milkeviciene, K., Humphrey, J.D., 2013. Lithofacies, stable isotopic composition, and stratigraphic evolution of microbial and associated carbonates, Green River Formation (Eocene), Piceance Basin, Colorado. *AAPG Bulletin* 97, 1937–1966. doi:10.1306/07031312188

Siebe, C., 2014. MAAR.

Souza-Egipsy, V., García Del Cura, M.A., Ascaso, C., De Los Ríos, A., Wierzchos, J., González-Martín, J.A., 2006. Interaction between Calcite and Phosphorus in Biomineralization Processes in Tufa Carbonates. *International Review of Hydrobiology* 91, 222–241. doi:10.1002/iroh.200510845

Souza-Egipsy, V., Wierzchos, J., Ascaso, C., Neelson, K.H., 2005. Mg–silica precipitation in fossilization mechanisms of sand tufa endolithic microbial community, Mono Lake (California). *Chemical Geology* 217, 77–87. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.12.004

Spencer, R. J., 1977. Silicate and carbonate sediment-water relationships in Walker Lake, Nevada. M.S. thesis, Univ. of Nevada, Reno.

Stoessell, R.K., 1988. 25°C and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 365–374. doi:10.1016/0016-7037(88)90092-0

Stoffers, P., Fischbeck, R., 1974. Monohydrocalcite in the sediments of Lake Kivu (East Africa). *Sedimentology* 21, 163–170. doi:10.1111/j.1365-3091.1974.tb01787.x

Stüeken, E.E., Buick, R., Schauer, A.J., 2015. Nitrogen isotope evidence for alkaline lakes on late Archean continents. *Earth and Planetary Science Letters* 411, 1–10. doi:10.1016/j.epsl.2014.11.037

Taylor, G., 1975. Occurrence of Monohydrocalcite in 2 Small Lakes in Southeast of South-Australia. *Am. Miner.* 60, 690–697.

Terra, G. G. S., Spadini, A. R. et al., 2010. Carbonate rock classification applied to Brazilian sedimentary basins. *Boletim Geociencias Petrobras*, 18, 9–29.

Testemale, D., Dufaud, F., Martinez, I., Bénézech, P., Hazemann, J.-L., Schott, J., Guyot, F., 2009. An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50 °C and 100 °C. *Chemical Geology* 259, 8–16. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.019

Theisen, C.H., Sumner, D.Y., Mackey, T.J., Lim, D.S.S., Brady, A.L., Slater, G.F., 2015. Carbonate fabrics in the modern microbialites of Pavilion Lake: two suites of microfabrics that reflect variation in microbial community morphology, growth habit, and lithification. *Geobiology* n/a-n/a. doi:10.1111/gbi.12134

Thomazo, C., Ader, M., Philippot, P., 2011. Extreme 15N-enrichments in 2.72-Gyr-old sediments: evidence for a turning point in the nitrogen cycle: Extreme 15N-enrichments in 2.72-Gyr-old sediments. *Geobiology* 9, 107–120. doi:10.1111/j.1472-

4669.2011.00271.x

- Thorne, A. M., Trendall, A. F., 2001. Geology of the Fortescue Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Western Aust. Geol. Surv. Bull.* 144, 249.
- Tosca, N.J., Macdonald, F.A., Strauss, J.V., Johnston, D.T., Knoll, A.H., 2011. Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions. *Earth and Planetary Science Letters* 306, 11–22. doi:10.1016/j.epsl.2011.03.041
- Tosca, N.J., Masterson, A.L., 2014. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals* 49, 165–194. doi:10.1180/claymin.2014.049.2.03
- Van Kranendonk, M., Philippot, P., Lepot, K., Bodorkos, S., Pirajno, F., 2008. Geological setting of Earth's oldest fossils in the ca. 3.5Ga Dresser Formation, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research* 167, 93–124. doi:10.1016/j.precamres.2008.07.003
- Vilaclara, G., Chávez, M., Lugo, A., González, H., Gaytán, M., 1993. Comparative description of crater-lakes basic chemistry in Puebla State, Mexico. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* 25, 435–440.
- Vigneau, E., Chen, M., Qannari, E.M., 2015. ClustVarLV: an R package for the clustering of variables around latent variables. *The R Journal*, 7(2), 134–148.
- Walter, L.M., 1986. Relative efficiency of carbonate dissolution and precipitation during diagenesis: A progress report on the role of solution chemistry, in Gautier, D.L., ed., *Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication* 38, 1–11.
- Whitney, R., 1994. Data on ground-water quality in the Carson River Basin, western Nevada and eastern California, 1987-90, U.S. Geological Survey Open-File Report 94–39, 139.
- Wilkinson, B.H., Algeo, T.J., 1989. Sedimentary carbonate record of calcium magnesium cycling: *American Journal of Science* 289, 1158–1194. doi:10.2475/ajs.289.10.1158
- Wollast, R., Mackenzie, F.T., Bricker, O.P., 1968. Experimental Precipitation and Genesis of Sepiolite at Earth-Surface Conditions. *Am. Miner.* 53, 1645–1661.
- Zeyen, N., Benzerara, K., Li, J., Groleau, A., Balan, E., Robert, J.-L., Estève, I., Tavera, R., Moreira, D., López-García, P., 2015. Formation of low-T hydrated silicates in modern microbialites from Mexico and implications for microbial fossilization. *Frontiers in Earth Science* 3. doi:10.3389/feart.2015.00064

Zhang, G., Delgado-López, J.M., Choquesillo-Lazarte, D., García-Ruiz, J.M., 2013. Crystallization of monohydrocalcite in a silica-rich alkaline solution. *CrystEngComm* 15, 6526. doi:10.1039/c3ce40624e

SUPPLEMENTARY MATERIAL
FIGURES

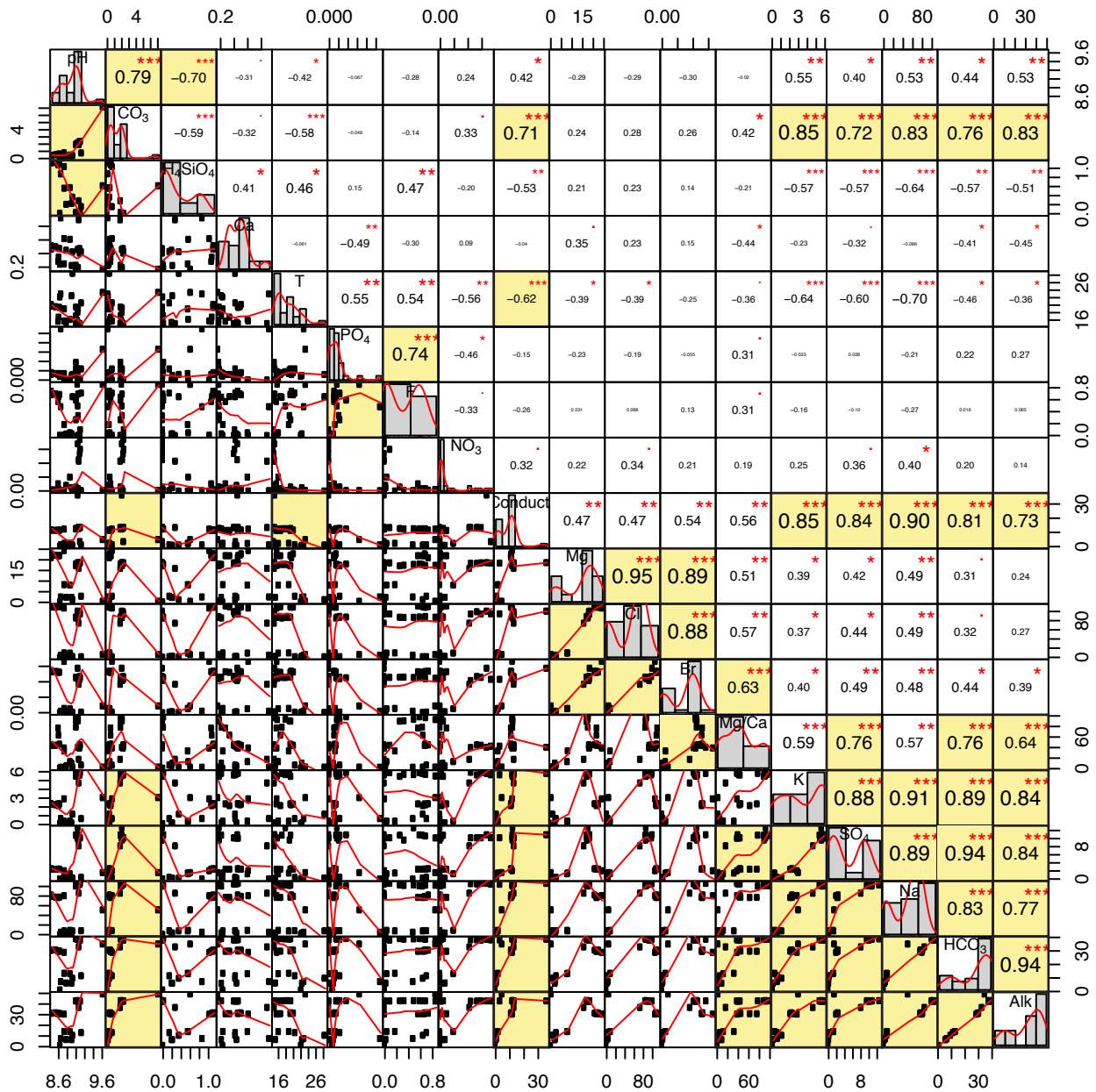


Figure S1.

Variation and Spearman pairwise correlations among the 18 geochemical variables describing aqueous data. Spearman correlation coefficients between variables are shown above the diagonal. The levels of correlation significance are as follows: * $p = 0.05$, ** $p = 0.01$, and *** $p = 0.001$. Scatter plots and histograms are displayed below and along the diagonal, respectively. Lines of best fit are represented in red. Significant correlations are marked in yellow and are those with correlation significance *** $p = 0.001$ and Spearman's correlation coefficient r_s , as $|r_s| > 0.6$.

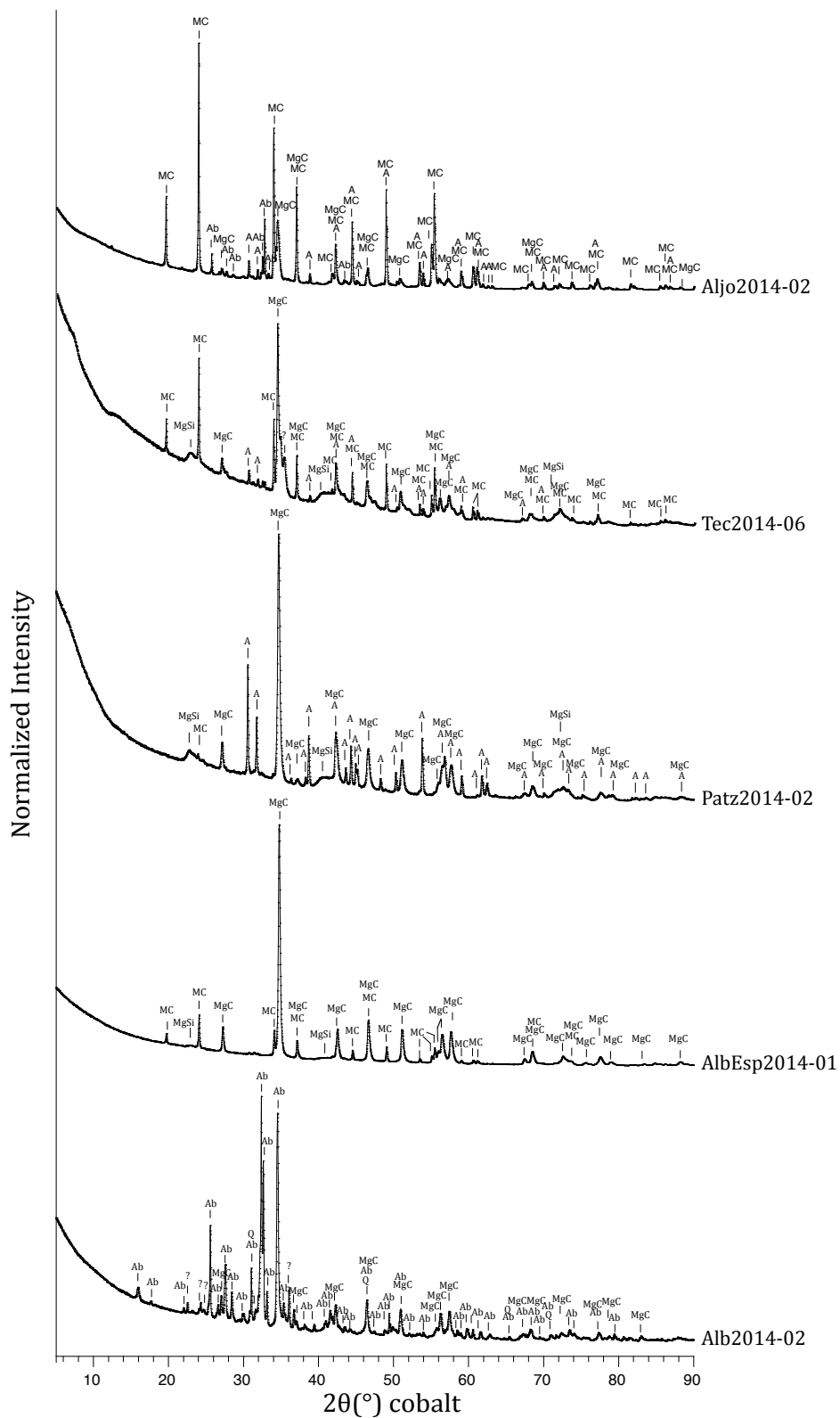


Figure S2.

Diffraction patterns of microbialites mainly composed by Mg-calcite and/or monohydrocalcite phases. MgC: Mg-calcite; MC: monohydrocalcite; A: aragonite; MgSi: Mg-silicate; Ab: Albite; Q: quartz.

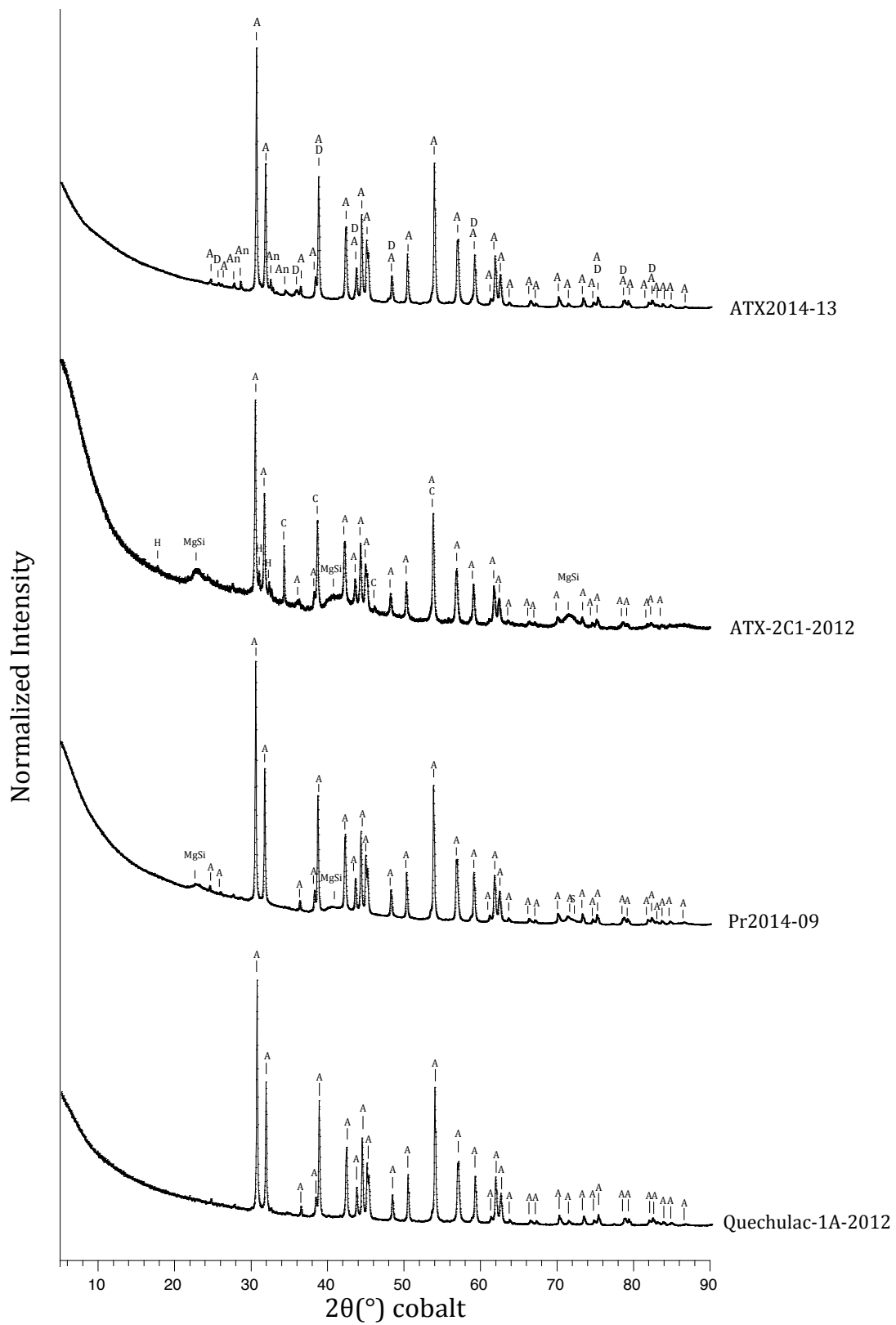
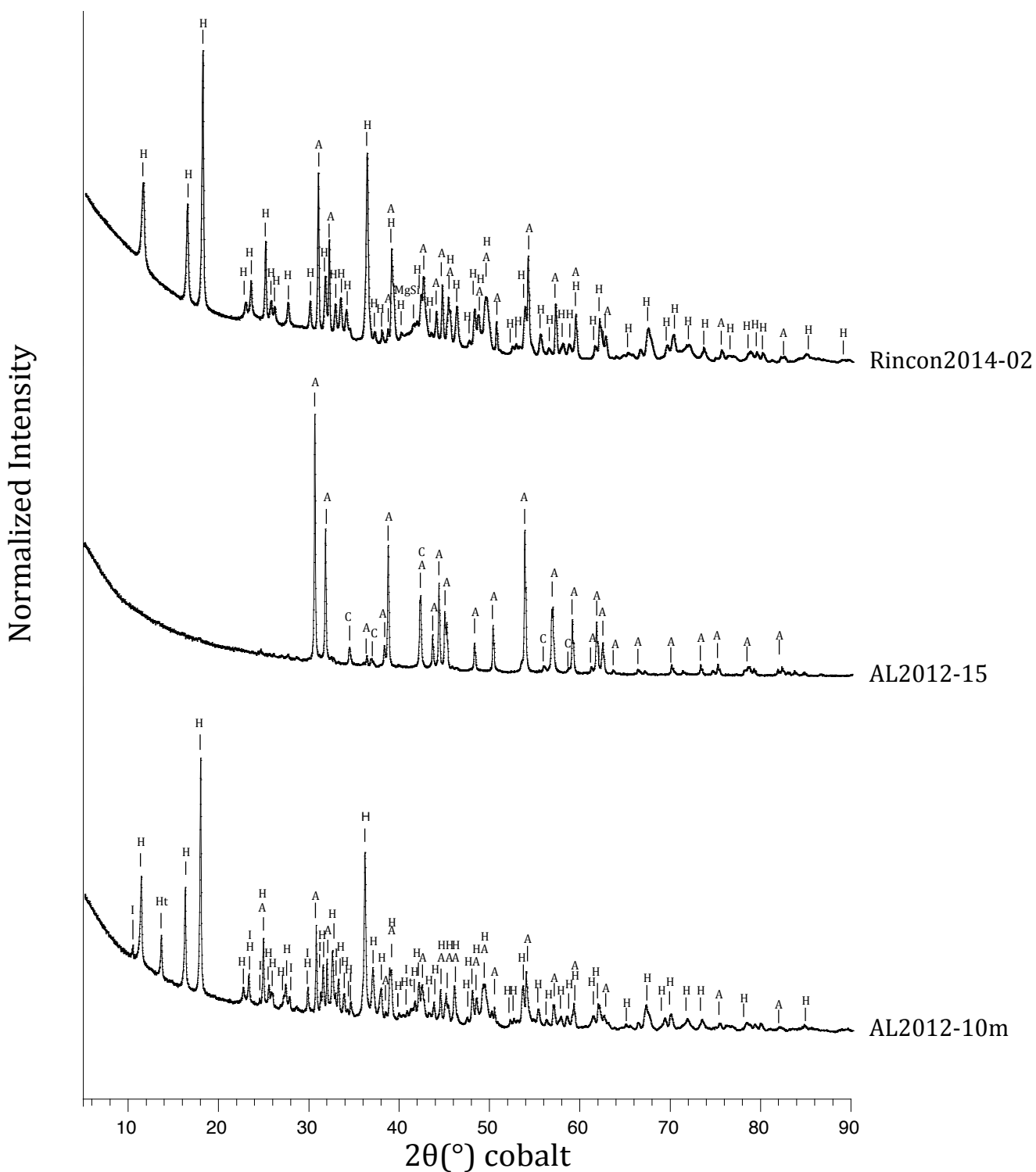


Figure S3. Diffractograms of microbialites mainly composed by aragonite and Mg-silicates. A: aragonite; MgSi: Mg-silicate; D: dolomite; C: calcite; H: hydromagnesite; An: anorthite.

**Figure S4.**

Diffraction patterns of microbialites mainly composed by aragonite and/or hydromagnesite. H: hydromagnesite; A: aragonite; C: calcite; MgSi: Mg-silicate; Ht: hydrotalcite; I: illite.

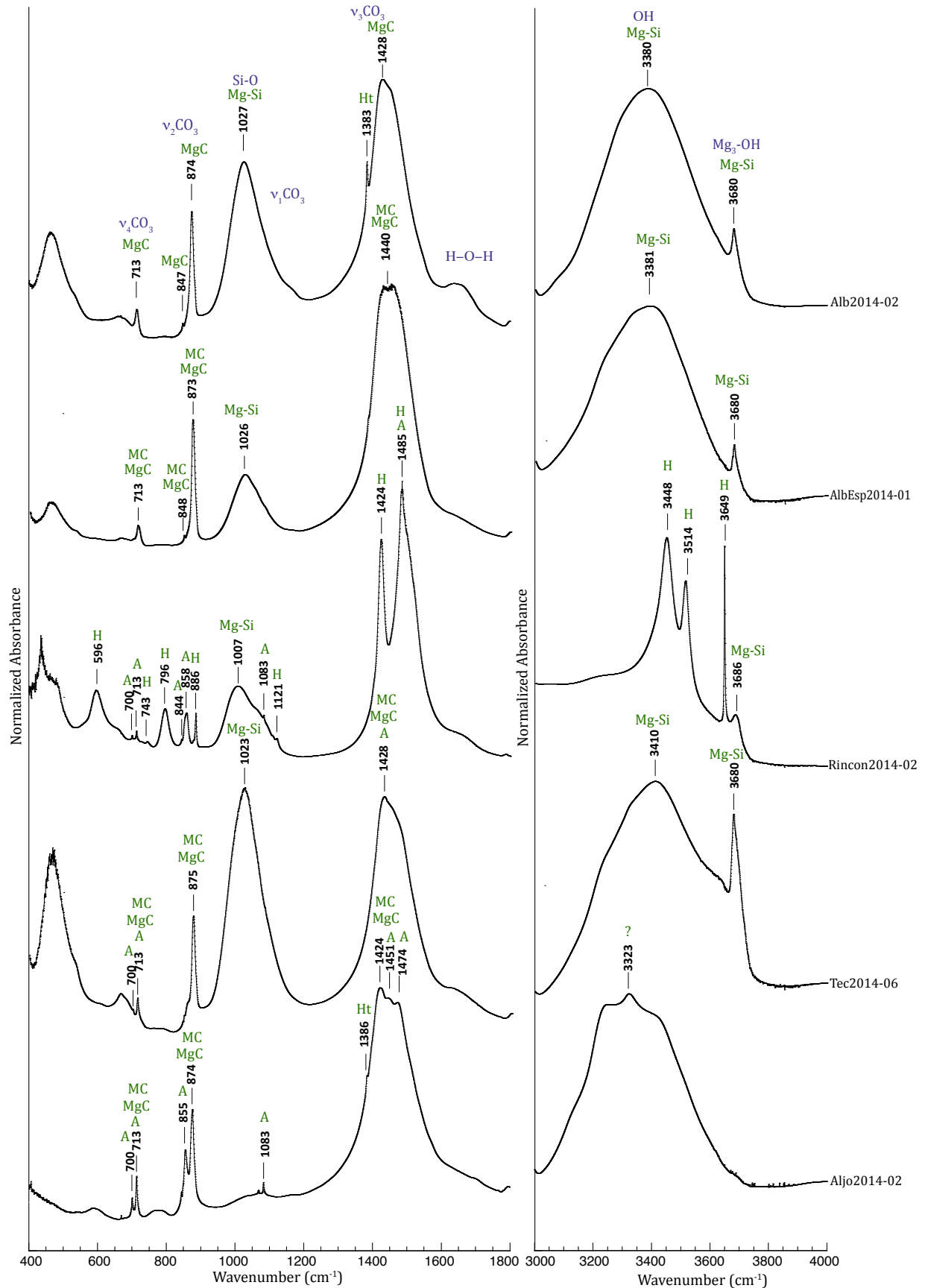


Figure S5.

FTIR spectra of microbialites from Lakes Alberca de Guadalupe, La Alberca de Los Espinos, Rincon de Paranguero, Tecuitlapa and Aljojuca. Peaks at 3680 cm^{-1} (Alb2014-02, AlbEsp2014-01, Tec2014-06) and at 3686 cm^{-1} (Rincon2014-02) are attributed to Mg-silicates except for Aljojuca microbialite sample (Aljo2014-02) which not contains Mg-silicates.

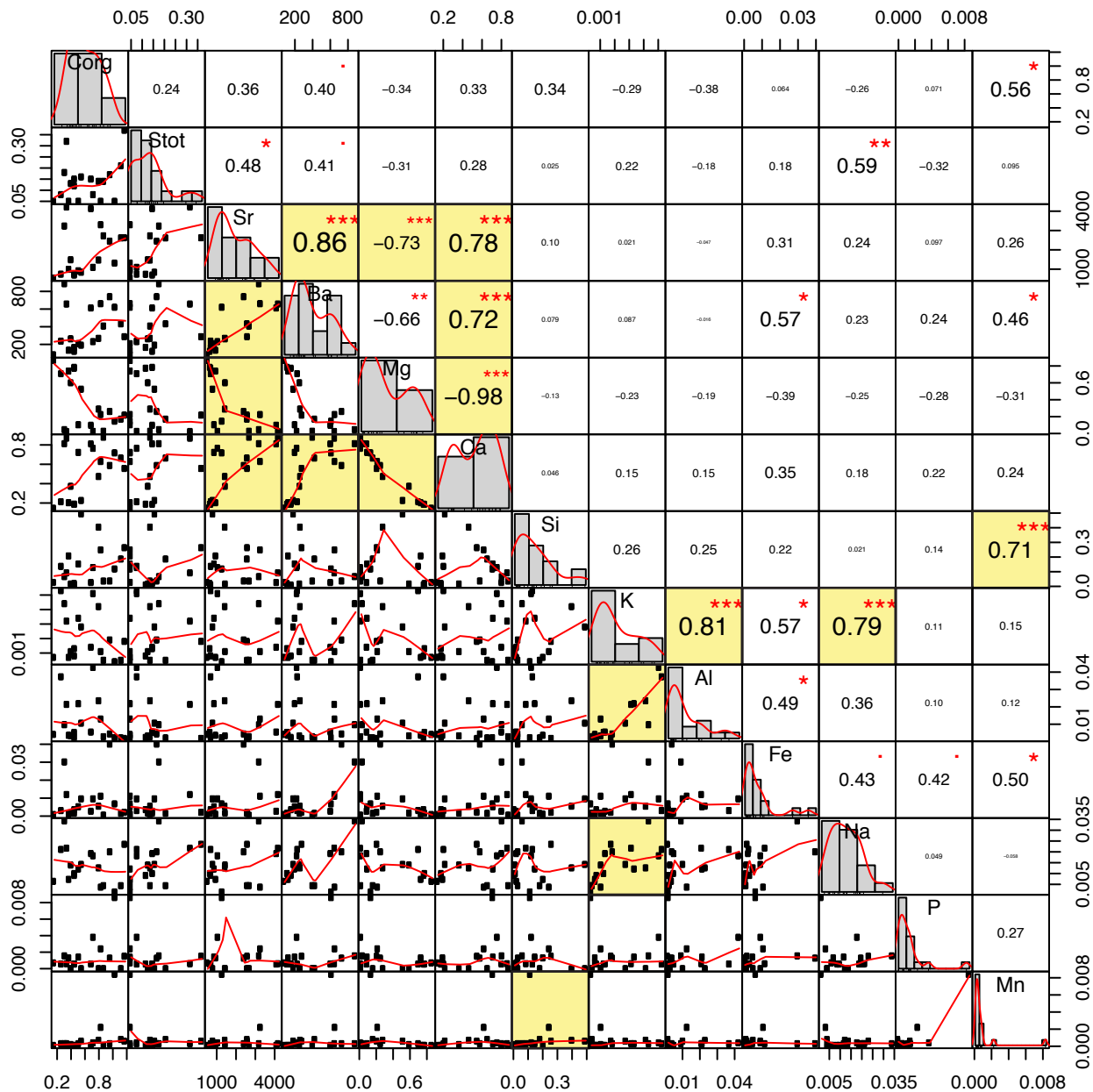


Figure S6.

Variation and Spearman pairwise correlations among the 13 bulk chemical variables describing microbialite samples. The levels of correlation significance are as follows: * $p = 0.05$, ** $p = 0.01$, and *** $p = 0.001$. Significant correlations are marked in yellow and are those with correlation significance *** $p = 0.001$ and Spearman's correlation coefficient r_s , as $|r_s| > 0.6$.

TABLES

Sites	Sampling Period	Sample	T (°C)	pH	C ₂₅ mS/cm	Salinity	Alk mM	Al ³⁺ mM	B ³⁺ mM	Ba ²⁺ mM
La Preciosa	May 2014	Preciosa2014_0m	19,0	8,75	2,30	1,35	14,22	< 0,0002	0,2439	0,0001
La Preciosa	Jan. 2012	Preciosa2012_0m	16,2	8,88	2,24	1,40	14,13	NM	NM	NM
Quechulac	May 2014	Quechulac2014_0m	22,5	8,92	0,86	0,45	6,55	0,0002	0,0463	0,0001
Quechulac	Jan. 2012	Quechulac2012_0m	15,4	8,80	0,84	0,51	6,68	NM	NM	NM
Atexcac	May 2014	ATX2014_0m-M	20,2	8,45	11,65	7,39	31,37	< 0,0002	5,8564	0,0001
Atexcac	May 2014	ATX2014_3m	19,6	8,55	11,51	7,40	31,80	< 0,0002	5,7283	0,0001
Atexcac	May 2014	ATX2014_10m	19,4	8,64	11,55	7,46	31,16	< 0,0002	5,7009	0,0001
Atexcac	May 2014	ATX2014_20m	16,8	8,62	11,41	7,84	30,98	< 0,0002	5,6845	0,0001
Atexcac	May 2014	ATX2014_30m	15,7	8,61	11,37	8,03	30,90	< 0,0002	5,6993	0,0001
Atexcac	May 2014	ATX2014_0m_N	NM	8,45	NM	NM	31,37	< 0,0002	5,7947	0,0001
Atexcac	Jan. 2012	ATX2012-0m-N	15,8	8,75	12,31	8,73	30,53	NM	NM	NM
Alchichica	May 2014	AL2014_0m-M	19,5	9,02	12,76	8,29	43,01	< 0,0002	3,6142	0,0001
Alchichica	May 2014	AL2014_3m	19,2	9,07	12,48	8,15	43,10	< 0,0002	3,6755	0,0001
Alchichica	May 2014	AL2014_10m	18,1	9,06	12,61	8,46	43,16	< 0,0002	3,6962	0,0001
Alchichica	May 2014	AL2014_25m	15,9	9,05	12,38	8,76	42,77	< 0,0002	3,6322	0,0001
Alchichica	May 2014	AL2014_40m	15,3	9,07	12,56	9,03	42,97	< 0,0002	3,6440	0,0001
Alchichica	May 2014	AL2014_55m	15,1	9,02	12,51	9,04	43,05	< 0,0002	3,6937	0,0001
Alchichica	May 2014	AL2014_0m_W	NM	9,02	NM	NM	43,01	< 0,0002	3,6571	0,0001
Alchichica	Jan. 2012	AL2012_0m-M	15,1	9,08	13,45	9,78	42,66	NM	NM	NM
Alchichica	Jan. 2012	AL2012_3m	15,1	9,10	13,46	9,78	42,99	NM	NM	NM
Alchichica	Jan. 2012	AL2012_10m	15,0	9,11	13,47	9,82	42,86	NM	NM	NM
Alchichica	Jan. 2012	AL2012_25m	14,9	9,11	3,52	2,34	42,88	NM	NM	NM
Alchichica	Jan. 2012	AL2012_40m	14,8	9,12	13,40	9,81	42,81	NM	NM	NM
Alchichica	Jan. 2012	AL2012_55m	15,2	9,06	36,30	28,90	42,94	NM	NM	NM
Alchichica	Jan. 2012	AL2012-0m_W	15,1	9,08	13,45	9,78	36,81	NM	NM	NM
Aljojuca	May 2014	Aljojuca2014_0m	20,6	9,14	1,27	0,70	13,17	0,0002	0,0379	0,0004
Tecuitlapa	May 2014	Tecuitlapa2014_0m	23,4	9,63	4,94	2,74	49,40	0,0003	0,0548	0,0001
La Alberca de los Espinos	May 2014	AlbEsp2014_0m	23,0	8,67	1,25	0,65	7,64	0,0002	0,0470	0,0007
Alberca de Guadalupe	May 2014	Alb2014_0m	21,0	9,32	0,40	0,21	4,28	0,0255	0,0131	0,0001
Pátzcuaro	May 2014	Patz2014_0m	28,5	8,94	1,09	0,50	10,62	0,0045	0,0275	0,0008
Zirahuén	May 2014	Zirahuen2014_0m	22,2	8,65	0,14	0,08	1,23	0,0007	0,0136	0,0002

Sample	Ca ²⁺ mM	Cu ²⁺ mM	Fe ²⁺ mM	K ⁺ mM	Mg ²⁺ mM	Mn ²⁺ mM	Na ⁺ mM	Ni ²⁺ mM	Sr ²⁺ mM
Preciosa2014_0m	0,25	< 0,00002	< 0,00002	0,38	8,33	< 0,0000004	7,72	< 0,0001	0,0004
Preciosa2012_0m	0,61	NM	NM	0,40	8,12	NM	9,00	NM	NM
Quechulac2014_0m	0,22	< 0,00002	< 0,00002	0,18	2,33	< 0,0000004	3,32	< 0,0001	0,0004
Quechulac2012_0m	0,45	NM	NM	0,20	2,37	NM	3,40	NM	NM
ATX2014_0m-M	0,52	< 0,00002	0,0006	2,32	22,82	< 0,0000004	79,31	< 0,0001	0,0014
ATX2014_3m	0,50	< 0,00002	0,0006	2,25	22,19	< 0,0000004	77,86	< 0,0001	0,0014
ATX2014_10m	0,47	< 0,00002	0,0005	2,35	22,01	< 0,0000004	77,74	< 0,0001	0,0014
ATX2014_20m	0,35	< 0,00002	< 0,00002	2,15	21,95	< 0,0000004	77,02	< 0,0001	0,0009
ATX2014_30m	0,28	< 0,00002	< 0,00002	2,35	21,96	0,0001	77,21	< 0,0001	0,0007
ATX2014_0m_N	0,47	< 0,00002	< 0,00002	2,36	21,04	< 0,0000004	82,17	< 0,0001	0,0014
ATX2012-0m-N	0,62	NM	NM	2,93	24,39	NM	80,67	NM	NM
AL2014_0m-M	0,19	< 0,00002	< 0,00002	5,47	17,18	< 0,0000004	102,88	< 0,0001	0,0003
AL2014_3m	0,19	< 0,00002	< 0,00002	5,70	17,45	< 0,0000004	101,97	< 0,0001	0,0003
AL2014_10m	0,19	< 0,00002	< 0,00002	5,67	17,84	< 0,0000004	103,17	< 0,0001	0,0003
AL2014_25m	0,19	< 0,00002	< 0,00002	5,52	17,41	< 0,0000004	102,25	< 0,0001	0,0003
AL2014_40m	0,18	< 0,00002	< 0,00002	5,69	17,37	< 0,0000004	102,48	< 0,0001	0,0003
AL2014_55m	0,18	< 0,00002	< 0,00002	5,91	18,07	0,0001	101,15	< 0,0001	0,0003
AL2014_0m_W	0,23	< 0,00002	< 0,00002	5,82	17,83	< 0,0000004	100,66	< 0,0001	0,0004
AL2012_0m-M	0,46	NM	NM	5,94	18,34	NM	105,73	NM	NM
AL2012_3m	0,47	NM	NM	5,83	18,51	NM	106,76	NM	NM
AL2012_10m	0,41	NM	NM	5,63	18,34	NM	105,21	NM	NM
AL2012_25m	0,43	NM	NM	5,66	18,46	NM	104,46	NM	NM
AL2012_40m	0,42	NM	NM	5,89	18,61	NM	106,31	NM	NM
AL2012_55m	0,46	NM	NM	5,81	18,68	NM	106,25	NM	NM
AL2012-0m_W	0,90	NM	NM	4,73	15,97	NM	85,89	NM	NM
Aljojuca2014_0m	0,43	< 0,00002	< 0,00002	0,68	2,90	< 0,0000004	8,13	< 0,0001	0,0051
Tecuitlapa2014_0m	0,17	< 0,00002	< 0,00002	3,06	0,51	< 0,0000004	51,29	< 0,0001	0,0006
AlbEsp2014_0m	0,92	< 0,00002	0,0002	0,68	2,55	< 0,0000004	5,04	< 0,0001	0,0061
Alb2014_0m	0,40	< 0,00002	0,0018	0,38	0,91	< 0,0000004	1,36	< 0,0001	0,0030
Patz2014_0m	0,43	0,0001	0,0011	1,18	1,28	< 0,0000004	7,72	< 0,0001	0,0043
Zirahuen2014_0m	0,24	< 0,00002	0,0001	0,11	0,24	< 0,0000004	0,35	< 0,0001	0,0012

Sample	Ti ²⁺ mM	Zn ²⁺ mM	H ₄ SiO ₄ mM	PO ₄ ³⁻ mM	NH ₄ ⁺ mM	NO ₂ ⁻ mM	NO ₃ ⁻ mM	F ⁻ mM	Cl ⁻ mM
Preciosa2014_0m	< 0,0000006	0,0001	0,5626	0,0007	0,0009	0,0001	< 0,0001	0,1838	9,62
Preciosa2012_0m	NM	NM	0,5750	NM	NM	NM	0,020	0,0454	9,36
Quechulac2014_0m	< 0,0000006	< 0,000009	0,2268	0,0005	0,0019	0,0005	0,0048	0,0285	2,48
Quechulac2012_0m	NM	NM	0,2080	NM	NM	NM	0,008	0,0262	2,09
ATX2014_0m-M	< 0,0000006	0,0001	1,1233	0,0008	0,0011	0,0002	0,0005	0,6817	109,57
ATX2014_3m	< 0,0000006	0,0001	1,1264	0,0007	0,0008	0,0002	0,0005	0,6970	109,35
ATX2014_10m	< 0,0000006	0,0001	1,1292	0,0007	< 0,0005	0,0002	0,0005	0,6874	110,70
ATX2014_20m	< 0,0000006	0,0001	1,0940	0,0006	< 0,0005	0,0017	0,0027	0,6517	110,42
ATX2014_30m	< 0,0000006	0,0001	1,0795	0,0006	< 0,0005	0,0002	0,0097	0,5703	112,05
ATX2014_0m_N	< 0,0000006	0,0001	1,1222	0,0006	0,0010	0,0002	0,0004	0,7424	110,65
ATX2012-0m-N	NM	NM	1,0368	NM	NM	NM	< 0,0001	0,0068	107,36
AL2014_0m-M	< 0,0000006	< 0,000009	0,0013	0,0012	0,0034	0,0006	0,0008	0,2653	87,48
AL2014_3m	< 0,0000006	< 0,000009	0,0011	0,0011	0,0011	0,0005	0,0003	0,3340	87,05
AL2014_10m	< 0,0000006	< 0,000009	< 0,001	0,0009	0,0014	0,0005	< 0,0001	0,4965	87,24
AL2014_25m	< 0,0000006	< 0,000009	0,0016	0,0009	0,0009	0,0064	0,0024	0,8601	87,56
AL2014_40m	< 0,0000006	0,0002	0,0132	0,0012	< 0,0005	0,0120	0,0029	0,6940	89,11
AL2014_55m	< 0,0000006	0,0001	0,0300	0,0019	< 0,0005	0,0083	0,0002	0,5933	87,83
AL2014_0m_W	< 0,0000006	0,0001	0,0254	0,0008	0,0013	0,0008	< 0,0001	0,6422	85,84
AL2012_0m-M	NM	NM	0,0046	NM	NM	NM	0,045	< 0,0003	94,51
AL2012_3m	NM	NM	< 0,001	NM	NM	NM	0,000	< 0,0003	94,48
AL2012_10m	NM	NM	< 0,001	NM	NM	NM	0,054	< 0,0003	99,44
AL2012_25m	NM	NM	0,0044	NM	NM	NM	0,074	< 0,0003	94,90
AL2012_40m	NM	NM	0,0037	NM	NM	NM	0,060	0,0959	94,72
AL2012_55m	NM	NM	< 0,001	NM	NM	NM	0,068	< 0,0003	100,87
AL2012-0m_W	NM	NM	0,2863	NM	NM	NM	0,043	< 0,0003	74,47
Aljojuca2014_0m	< 0,0000006	< 0,000009	0,1572	0,0012	0,0007	0,0004	0,0003	0,7109	1,49
Tecuitlapa2014_0m	< 0,0000006	0,0001	0,6174	0,0033	0,0448	0,0102	0,0012	0,8568	6,12
AlbEsp2014_0m	< 0,0000006	< 0,000009	0,8770	0,0055	0,0009	0,0003	< 0,0001	0,4838	4,77
Alb2014_0m	< 0,0000006	< 0,000009	1,7737	0,0009	< 0,0005	0,0001	< 0,0001	0,0296	0,17
Patz2014_0m	0,0001	< 0,000009	0,3660	0,0006	< 0,0005	0,0001	< 0,0001	0,6493	1,49
Zirahuen2014_0m	< 0,0000006	< 0,000009	0,0099	0,0004	0,0008	0,0003	0,0003	0,0045	0,17

Sample	SO ₄ ²⁻ mM	Br ⁻ mM	CO ₃ ²⁻ mM	HCO ₃ ⁻ mM	Σ Cations mM	Σ Anions mM	Bal %	Mg/Ca	Mg/Si
Preciosa2014_0m	1,475	0,0139	0,36	13,50	25,99	27,00	-3,8	33,6	15
Preciosa2012_0m	1,296	0,013	0,48	13,17	26,86	26,15	2,6	13,3	14
Quechulac2014_0m	0,197	0,0026	0,24	6,07	8,76	9,46	-7,7	10,4	10
Quechulac2012_0m	0,182	0,003	0,19	6,30	9,24	9,17	0,7	5,3	11
ATX2014_0m-M	2,453	0,1318	0,41	30,54	145,88	146,65	-0,5	44,2	20
ATX2014_3m	2,423	0,1334	0,52	30,75	142,69	146,83	-2,9	44,4	20
ATX2014_10m	2,449	0,1308	0,62	29,91	142,15	147,58	-3,7	46,5	19
ATX2014_20m	2,431	0,1306	0,59	29,79	140,82	147,05	-4,3	63,5	20
ATX2014_30m	2,440	0,1326	0,58	29,74	141,16	148,54	-5,1	77,1	20
ATX2014_0m_N	2,547	0,1340	0,41	30,54	144,93	147,99	-2,1	45,2	19
ATX2012-0m-N	2,063	0,166	0,78	28,98	133,62	142,19	-6,2	39,3	24
AL2014_0m-M	10,837	0,1148	1,96	39,09	153,93	152,55	0,9	90,0	13709
AL2014_3m	9,661	0,1151	2,18	38,74	153,99	149,92	2,7	90,8	16489
AL2014_10m	12,692	0,1138	2,14	38,89	155,99	156,41	-0,3	93,5	18
AL2014_25m	10,153	0,1112	2,07	38,62	153,86	151,62	1,5	93,0	11192
AL2014_40m	10,639	0,1101	2,17	38,63	154,21	154,18	0	96,7	1320
AL2014_55m	10,929	0,1131	1,96	39,13	154,64	153,45	0,8	98,3	602
AL2014_0m_W	10,842	0,1141	1,96	39,09	153,56	151,29	1,5	78,6	702
AL2012_0m-M	10,178	0,104	2,22	38,23	149,28	157,67	-5,5	40,0	4005
AL2012_3m	10,105	0,111	2,32	38,35	150,55	157,79	-4,7	39,1	19
AL2012_10m	10,174	0,117	2,33	38,20	148,34	162,81	-9,3	45,0	18
AL2012_25m	10,212	0,108	2,35	38,18	147,90	158,38	-6,8	42,7	4157
AL2012_40m	10,194	0,114	2,39	38,02	150,27	158,19	-5,1	44,3	5085
AL2012_55m	10,964	0,144	2,13	38,69	150,33	165,96	-9,9	40,5	0
AL2012-0m_W	8,196	0,092	1,91	32,99	124,35	127,81	-2,7	17,8	56
Aljojuca2014_0m	0,403	0,0020	0,77	11,64	15,60	16,19	-3,7	6,8	18
Tecuitlapa2014_0m	1,596	0,0221	7,16	35,08	55,93	59,61	-6,4	3,0	1
AlbEsp2014_0m	0,003	0,0050	0,16	7,31	12,83	12,92	-0,7	2,8	3
Alb2014_0m	0,010	0,0004	0,36	3,56	4,50	4,50	0	2,3	1
Patz2014_0m	0,268	0,0010	0,41	9,80	12,43	13,29	-6,7	3,0	4
Zirahuen2014_0m	0,038	< 0,0004	0,03	1,18	1,48	1,49	-0,7	1,0	24

Table S1.

Physical and chemical properties of the water columns of the studied lakes. Concentrations of main cations and anions, dissolved silica (H₄SiO₄) and alkalinity (Alk) are in mmol/L. C₂₅ stands for specific conductance of water (conductivity normalized at 25°C). NM stands for minor elements non-measured concerning 2012 samples. Detection limits are given for Al³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Ti²⁺, Zn²⁺, H₄SiO₄, NH₄⁺, NO₃⁻, F⁻. Charge balances (Bal), calculated as 100*(Σcations - Σanions)/((Σcations +Σanions)/2), are in %.

Sample	pH	Alk	CO ₃ ²⁻ (1)	HCO ₃ ⁻ (1)	NH ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	H ₃ SiO ₄	H ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HF	OH ⁻	H ⁺	Σ	CO ₃ ²⁻ (2)	HCO ₃ ⁻ (2)
Preciosa2014_0m	8,75	14,22	0,36	13,50	1,33E-04	0,06	0,04	1,12E-12	3,25E-04	1,56E-07	2,97E-07	0,004	2,10E-06	0,10	0,36	13,40
Quechulac2014_0m	8,92	6,55	0,24	6,07	5,06E-04	0,02	0,02	6,09E-13	2,97E-04	1,70E-07	4,02E-08	0,008	1,34E-06	0,05	0,24	6,02
ATX2014_0m-M	8,45	31,37	0,41	30,54	8,65E-05	0,94	0,05	2,88E-12	3,26E-04	1,37E-07	1,69E-06	0,003	4,66E-06	0,99	0,40	29,58
ATX2014_0m_N	8,45	31,37	0,41	30,54	7,42E-05	0,93	0,05	2,24E-12	2,53E-04	1,06E-07	1,88E-06	0,003	4,65E-06	0,98	0,40	29,58
AL2014_0m-M	9,02	43,01	1,96	39,09	7,69E-04	1,41	0,00	3,63E-13	5,75E-04	8,91E-07	1,94E-07	0,009	1,26E-06	1,42	1,89	37,80
AL2014_0m_W	9,02	43,01	1,96	39,09	2,91E-04	1,43	0,00	2,40E-13	3,79E-04	5,87E-07	4,67E-07	0,009	1,26E-06	1,44	1,89	37,78
Aljojuca2014_0m	9,14	13,17	0,77	11,64	2,17E-04	0,02	0,02	4,66E-13	6,98E-04	7,15E-07	5,70E-07	0,011	8,26E-07	0,05	0,77	11,59
Tecuitlapa2014_0m	9,63	49,40	7,16	35,08	2,83E-02	0,04	0,26	1,25E-13	2,47E-03	1,25E-05	2,26E-07	0,047	2,90E-07	0,37	7,11	34,81
AlbEsp2014_0m	8,67	7,64	0,16	7,31	1,52E-04	0,01	0,06	1,78E-11	2,93E-03	1,03E-06	1,19E-06	0,005	2,42E-06	0,08	0,16	7,24
Alb2014_0m	9,32	4,28	0,36	3,56	4,52E-14	0,01	0,37	1,86E-13	5,15E-04	6,19E-07	1,76E-08	0,017	5,18E-07	0,40	0,32	3,23
Patz2014_0m	8,94	10,62	0,41	9,80	3,59E-14	0,01	0,05	7,87E-13	4,28E-04	3,08E-07	1,00E-06	0,013	1,30E-06	0,08	0,41	9,73
Zirahuen2014_0m	8,65	1,23	0,03	1,18	1,32E-04	0,00	0,00	2,81E-12	3,12E-04	7,10E-08	1,36E-08	0,004	2,35E-06	0,01	0,03	1,17

Table S2.

Two modes of determination for [HCO₃⁻] and [CO₃²⁻]. (1) By the simplified method from Alkalinity, pH and (HCO₃⁻; CO₃²⁻)pKa. (2) By the exact formula of alkalinity (Dickson, 1981) including aqueous species (i.e. NH₃, H₂BO₃⁻, H₃SiO₄⁻, H₃PO₄, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, HF, OH⁻ and H⁺). The second determination mode shows that alkalinity is almost equal to carbonates.

Lake	Microbialite Sample	Type	Location on the lake	Mineralogy
La Preciosa	Preciosa-05-2012	Non living	North	A - MgSi
	Pr2014-01	Non living	East	A - MgSi
	Pr2014-02	Non living	East	A - MgSi - D
	Pr2014-03	Non living	East	MgC - D - A - MgSi
	Pr2014-05	Non living	East	A - MgSi
	Pr2014-06	Non living	East	A - MgSi
	Pr2014-08	Living	East	A - MgSi
	Pr2014-09	Living	East	A - MgSi
	Quechulac	Quechulac-1A-2012	Living	Center
ATX-2C1-2012		Living	North	MgSi - A - C - H
Atexcac	ATX2014-02	Non living	North	A - MgSi
	ATX2014-07	Living	North	A - MgSi
	ATX2014-13	Living	South	A - D - MgSi - (An)
	AL2012-1m	Living	North	H - A
Alchichica	AL2012-5m	Living	North	H - A
	AL2012-10m	Living	North	H - A - Ht - I
	AL2012-15m	Living	North	H - A
	AL2012-12	Living	West	H - A
	AL2012-15	Non living	West	A - C
	AL2014-12	Living	West	H - A
	AL2014-13	Living	West	A - H - MgSi
	AL2014-15	Living	West	A - H - Ht
	AL2014-26	Living	West	A - H
	Aljojuca	Aljo2014-01	Non living	North
Aljo2014-02		Living	North	MC - MgC - A - Ht - (Ab)
Tecuítlapa	Tec2014-05-a	Non living (external white part)	East	MC - MgC - A - (Ab)
	Tec2014-05-b	Non living (intermediate green part)	East	MC - A - MgSi - (Ab)
	Tec2014-06	Living	East	MgC - MC - A - MgSi
Rincón de Parangueo	Rincon2014-01	Non living	East	H - A - MgSi
	Rincon2014-02	Non living	East	H - A - MgSi
La Alberca de Los Espinos	AlbEsp2014-01	Living	West	MgC - MC - MgSi
Alberca de Guadalupe	Alb2014-02	Living	South	MgC - MgSi - (Ab - Q)
Pátzcuaro	Patz2014-01	Non living	North-East	MgC
	Patz2014-02	Living	North-East	MgC - A - MC - MgSi

Table S3.

Mineralogical composition of living and non-living microbialites hosted by the studied Mexican lakes characterized by XRD and FTIR and/or observed by optical and scanning electron microscopy. Mineralogical differences exist in a given lake following the non-living or living type and the microbialite location in the lake. Mineral phases are enumerated by order of abundance. (MgC: magnesian calcite; C: calcite; MC: monohydrocalcite; A: aragonite; D: dolomite; H: hydromagnesite; MgSi: magnesium silicate; Ht: hydrotalcite; Ab : albite; Q: quartz; I : illite).

Microbialite Sample	Corg (at %)	S tot (at %)	SiO2 (wt %)	Al ₂ O ₃ (wt %)	Fe ₂ O ₃ (wt %)	MnO (wt %)	MgO (wt %)	CaO (wt %)	Na ₂ O (wt %)	K ₂ O (wt %)	TiO ₂ (wt %)	P ₂ O ₅ (wt %)	LOI (wt %)	Total (wt %)
Preciosa2012-05	0.81 ±0.12	0.14 ±0.02	24.25 ±0.24	1.20 ±0.12	0.44 ±0.02	0.048 ±0.005	11.65 ±0.23	26.55 ±0.53	0.39 ±0.06	0.20 ±0.02	0.05 ±0.01	< 0.04	34.39	99.16
Pr2014-09	1.13 ±0.17	0.21 ±0.02	11.18 ±0.11	0.11 ±0.02	0.12 ±0.01	0.056 ±0.006	6.87 ±0.14	37.23 ±0.74	0.14 ±0.02	0.02 ±0.01	< 0.02	< 0.04	43.61	99.32
Quechulac-1A-2012	0.88 ±0.13	0.14 ±0.02	2.17 ±0.11	0.14 ±0.02	0.04 ±0.01	0.007 ±0.001	1.07 ±0.02	49.32 ±0.99	0.14 ±0.02	0.03 ±0.01	< 0.02	< 0.04	46.65	99.55
ATX-2C1-2012	0.56 ±0.08	0.16 ±0.02	29.68 ±0.30	0.54 ±0.05	0.77 ±0.04	0.046 ±0.005	21.16 ±0.42	12.69 ±0.25	0.44 ±0.07	0.13 ±0.01	0.03 ±0.01	< 0.04	34.00	99.48
ATX2014-07	1.18 ±0.18	0.37 ±0.04	15.84 ±0.16	0.09 ±0.01	0.17 ±0.01	0.043 ±0.004	8.76 ±0.18	31.22 ±0.62	0.73 ±0.04	0.09 ±0.01	< 0.02	0.11 ±0.01	42.38	99.43
ATX2014-13	0.35 ±0.05	0.32 ±0.03	5.52 ±0.28	1.09 ±0.11	0.96 ±0.02	0.024 ±0.002	0.95 ±0.05	48.77 ±0.98	0.67 ±0.03	0.15 ±0.02	0.06 ±0.01	0.04 ±0.01	41.94	100.17
AL2012-1m	0.46 ±0.07	0.15 ±0.02	1.15 ±0.06	0.27 ±0.04	0.13 ±0.01	0.009 ±0.001	31.57 ±0.63	10.45 ±0.21	0.31 ±0.05	0.06 ±0.01	< 0.02	0.04 ±0.01	55.63	99.62
AL2012-5m	0.16 ±0.02	0.05 ±0.01	1.61 ±0.08	0.21 ±0.03	0.07 ±0.01	0.005 ±0.001	34.86 ±0.70	8.18 ±0.16	0.20 ±0.03	0.04 ±0.01	< 0.02	0.05 ±0.01	54.69	99.90
AL2012-10m	0.27 ±0.04	0.08 ±0.01	8.20 ±0.41	1.90 ±0.19	0.25 ±0.01	0.018 ±0.002	28.56 ±0.57	11.94 ±0.24	0.65 ±0.03	0.25 ±0.02	0.02 ±0.01	0.04 ±0.01	47.72	99.54
AL2012-15m	0.41 ±0.06	0.13 ±0.02	0.96 ±0.05	0.17 ±0.03	0.14 ±0.01	0.011 ±0.001	24.20 ±0.48	20.88 ±0.42	0.43 ±0.06	0.05 ±0.01	< 0.02	< 0.04	52.52	99.35
AL2012-12	0.46 ±0.07	0.12 ±0.02	0.56 ±0.06	0.12 ±0.02	0.29 ±0.01	0.009 ±0.001	31.16 ±0.62	10.54 ±0.21	0.28 ±0.04	0.04 ±0.01	< 0.02	0.04 ±0.01	56.65	99.68
AL2012-15	0.32 ±0.05	0.18 ±0.03	3.98 ±0.20	0.50 ±0.05	2.41 ±0.05	0.023 ±0.002	1.84 ±0.04	45.57 ±0.91	1.06 ±0.05	0.21 ±0.02	0.03 ±0.01	0.11 ±0.01	43.13	98.85
AL2014-13	0.70 ±0.11	0.15 ±0.02	1.56 ±0.08	0.28 ±0.04	0.21 ±0.01	0.006 ±0.001	3.94 ±0.08	45.45 ±0.91	0.59 ±0.03	0.07 ±0.01	< 0.02	0.04 ±0.01	47.15	99.31
AL2014-15	0.97 ±0.15	0.17 ±0.03	2.19 ±0.11	0.22 ±0.03	3.20 ±0.06	0.019 ±0.002	10.51 ±0.21	32.95 ±0.66	0.62 ±0.03	0.09 ±0.01	< 0.02	0.09 ±0.01	48.93	98.82
Aljo2014-02	0.73 ±0.11	0.08 ±0.01	7.71 ±0.39	2.18 ±0.22	0.77 ±0.04	0.030 ±0.003	1.00 ±0.02	42.88 ±0.86	0.56 ±0.03	0.24 ±0.02	0.09 ±0.01	0.27 ±0.03	45.37	101.09
Rincon2014-02	0.38 ±0.06	0.05 ±0.01	12.46 ±0.12	0.19 ±0.03	0.08 ±0.01	0.008 ±0.001	29.80 ±0.60	11.38 ±0.23	0.23 ±0.03	0.03 ±0.01	< 0.02	0.09 ±0.02	45.86	100.13
Tec2014-05-a	0.52 ±0.08	0.05 ±0.01	9.16 ±0.46	1.11 ±0.11	0.41 ±0.02	0.022 ±0.002	4.17 ±0.08	40.53 ±0.81	0.38 ±0.06	0.16 ±0.02	0.06 ±0.01	0.10 ±0.01	44.03	100.12
AlbEsp2014-01	1.04 ±0.16	0.05 ±0.01	7.13 ±0.36	0.11 ±0.02	0.54 ±0.03	0.599 ±0.030	5.87 ±0.12	40.22 ±0.80	0.05 ±0.01	0.02 ±0.01	< 0.02	0.61 ±0.06	44.74	99.89
LaAlb2014-02	2.55 ±0.26	0.07 ±0.01	31.08 ±0.31	6.55 ±0.65	3.20 ±0.06	0.282 ±0.014	6.54 ±0.13	18.04 ±0.36	1.43 ±0.07	0.76 ±0.04	0.45 ±0.04	0.21 ±0.02	32.12	100.64
Patz2014-02	0.84 ±0.13	0.05 ±0.01	14.94 ±0.15	0.66 ±0.07	0.89 ±0.04	0.156 ±0.008	9.07 ±0.18	35.24 ±0.70	0.12 ±0.02	0.05 ±0.01	0.03 ±0.01	0.17 ±0.02	38.71	100.03

Table S4.

Bulk chemical compositions of microbialites from studied lakes. LOI stands for loss on ignition.

Microbialite	Aragonite %	Mg-Calcite %	Monohydrocalcite %	Dolomite %	Hydromagnesite %	Talc %	Fe-Talc %
Preciosa2012-05	56	0	0	0	0	41	3
Pr2014-09	75	0	0	0	0	24	1
Quechulac2012-1A	96	0	0	0	0	4	0
ATX2012-2C1	25	0	0	0	0	71	4
ATX2014-07	67	0	0	0	0	32	1
ATX2014-13	95	0	0	5	0	0	0
AL2012_1m	23	0	0	0	77	0	0
AL2012_5m	18	0	0	0	82	0	0
AL2012_10m	28	0	0	0	72	0	0
AL2012_15m	44	0	0	0	56	0	0
AL2012-12	23	0	0	0	77	0	0
AL2012-15	96	0	0	0	4	0	0
AL2014-13	91	0	0	0	9	0	0
AL2014-15	74	0	0	0	26	0	0
Aljo2014-02	-	-	-	-	-	-	-
Tec2014-05-a	-	-	-	-	-	-	-
Rincon2014-02	24	0	0	0	54	23	0
AlbEsp2014-01	0	61	27	0	0	12	0
LaAlb2014-02	-	-	-	-	-	-	-
Patz2014-02	31	42	0	0	0	26	0

Table S5.

Approximate proportions of mineral phases for Al-poor microbialite samples, based on bulk chemical composition, XRD and FTIR analyses, and optical and scanning electron microscopies.

3. Les possibles origines de la diversité chimique des lacs étudiés

Une corrélation positive a été établie entre le logarithme de l'alcalinité et le logarithme du sodium des lacs mexicains étudiés (Fig. 17). Nous pouvons proposer deux hypothèses non exclusives pouvant expliquer cette observation.

3.1. Les lacs forment une série évolutive avec une évaporation croissante

D'anciennes études se concentrant sur la prédiction du comportement hydrologique et chimique du bassin du lac Tchad en période humide et en période sèche se sont intéressées à décrire le comportement du silicium et du magnésium en solution lors de l'évaporation du lac (Gac et al. 1977 ; Gac et Tardy, 1980 ; Aldroubi et al., 1980). Le taux d'évaporation peut être assimilé à un facteur de concentration défini comme le logarithme de la concentration en sodium du lac. En simulant l'évaporation progressive de l'eau de la rivière Chari située dans le bassin du lac Tchad et en analysant l'évolution progressive de la chimie de l'eau et les précipités formés à différents stades d'évaporation de l'eau, Gac et al. (1977) ont pu établir une corrélation entre la baisse de la concentration en calcium de l'eau et la précipitation de calcite, mais aussi de façon intéressante, une diminution de la concentration en magnésium de la solution liée à la précipitation de silicates de magnésium amorphes, dont la stœchiométrie est proche de celle du talc.

Le modèle de Gac et al. (1977) avait prédit l'augmentation de l'alcalinité avec le degré d'évaporation des lacs, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en Na^+ . Ainsi, les lacs que nous étudions pourraient résulter de l'évolution d'un réservoir d'eau présentant une même composition chimique initiale mais parvenu à des stades différents d'évaporation.

Lorsque l'on trace l'évolution des concentrations en chlore des lacs en fonction des concentrations en sodium (normalisées par les concentrations en chlore et sodium du lac Zirahuén), les lacs ne forment pas une droite de pente 1 :1 que l'on pourrait attendre pour deux éléments conservatifs, mais plutôt 2 tendances bien distinctes (Fig. 19). Ainsi deux groupes de lacs pourraient décrire deux histoires différentes.

En se basant sur l'hypothèse de l'évolution des lacs selon l'évaporation, nous avons assimilé notre collection de lacs à une série évolutive avec une évaporation croissante, série au

sein de laquelle nous avons considéré la précipitation des minéraux authigènes observés dans les microbialites par la caractérisation minéralogique décrite précédemment. Nous avons utilisé le logiciel Jchess, simulant l'évaporation des lacs en utilisant un modèle de type Davies et en procédant par plusieurs étapes successives. 1) Nous partons d'un lac avec une composition donnée (celle du lac Zirahuén). 2) Nous simulons l'évaporation d'une certaine quantité d'eau (correspondant au facteur de concentration estimé par l'augmentation de la concentration en sodium, considéré comme un élément conservatif). 3) Nous multiplions d'autant toutes les concentrations du lac Zirahuén. 4) Nous calculons les saturations du nouveau lac pour tous les éléments. 5) Nous prédisons ce qui précipite et faisons l'hypothèse que les nouvelles concentrations dans l'eau sont contrôlées par la solubilité des phases qui précipitent.

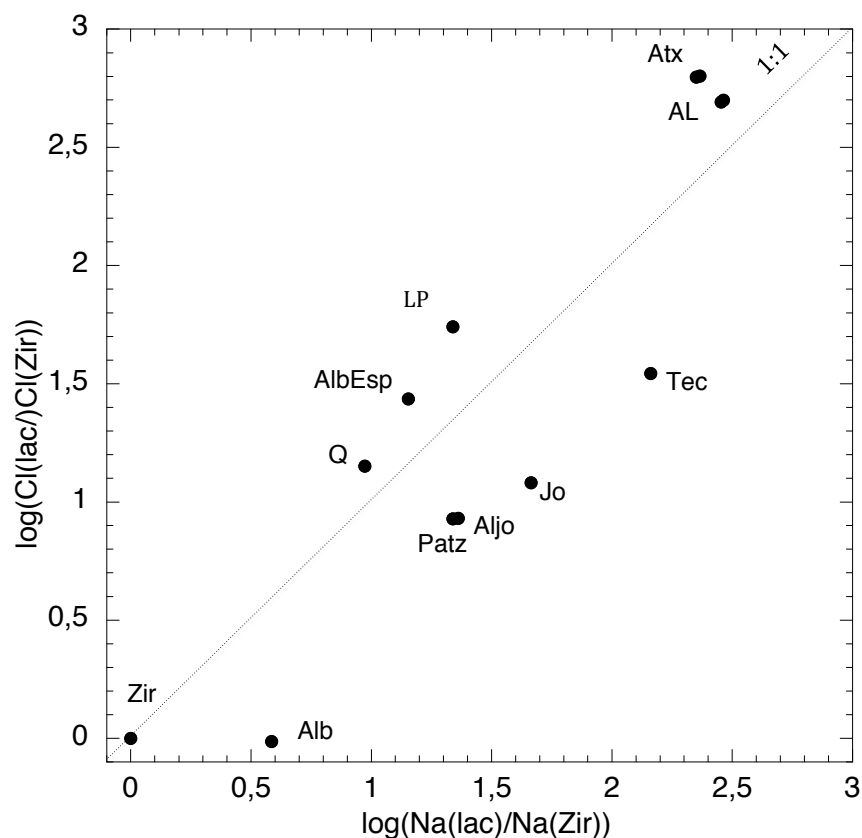


Figure 19.

Evolution des concentrations en chlore des lacs en fonction des concentrations en sodium des lacs normalisées par les concentrations du lac Zirahuén. Les lacs ne sont pas sur la droite de pente 1 :1 comme cela est attendu le long d'une série évaporative pour ces 2 éléments conservatifs.

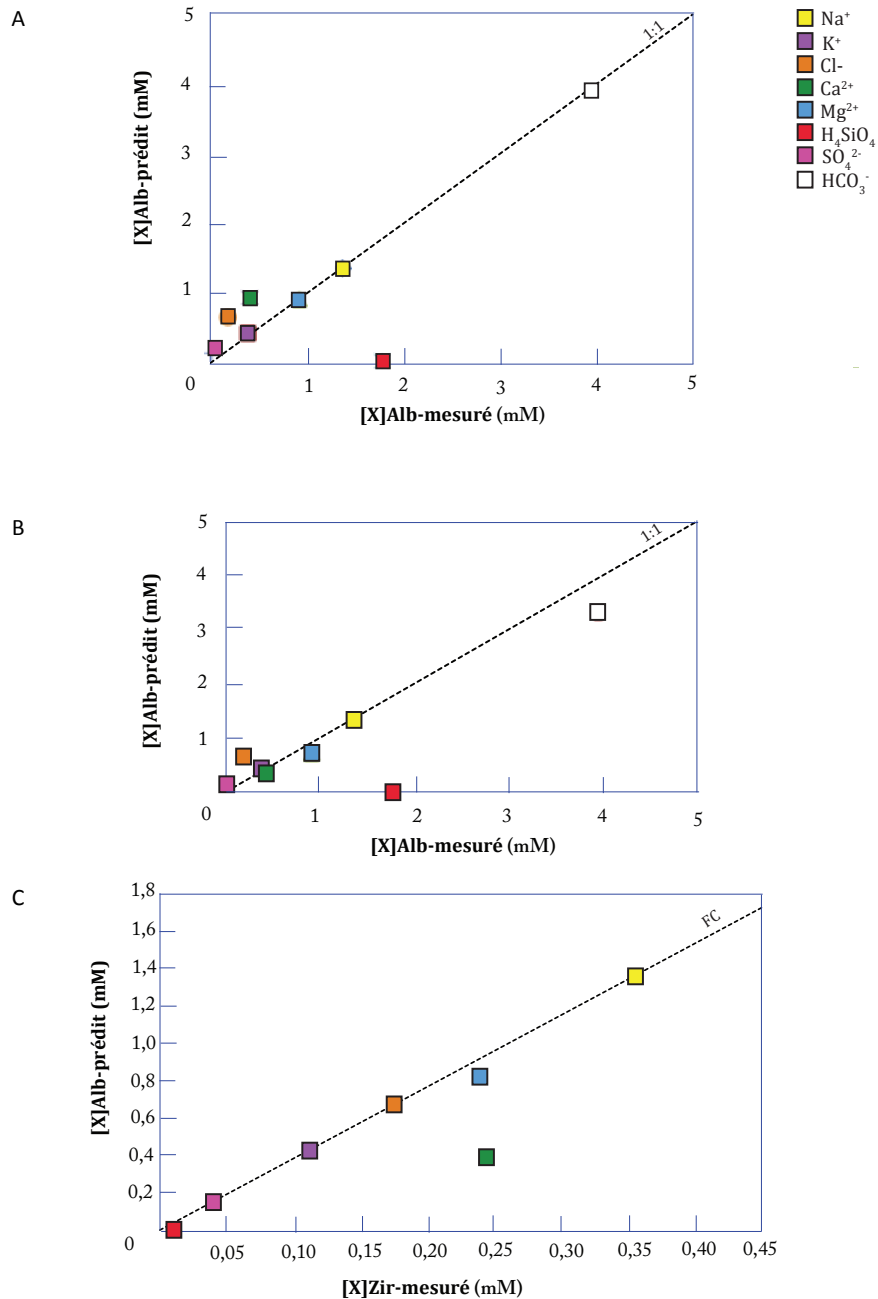


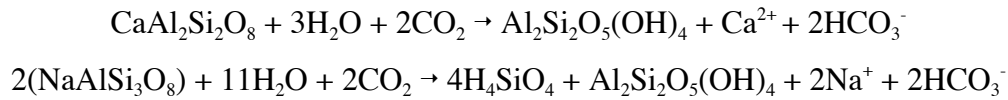
Figure 20.

Prédiction de la chimie du lac Alberca de Guadalupe à partir de l'évaporation du lac Zirahuén selon un certain facteur de concentration. **(A)** Graphique représentant les concentrations des espèces dissoutes majeures mesurées du lac Alberca de Guadalupe et les espèces dissoutes majeures prédites à partir de l'évaporation du lac Zirahuén sans autoriser la précipitation de phases minérales. **(B)** Graphique représentant les concentrations des espèces dissoutes majeures mesurées du lac Alberca de Guadalupe et les espèces dissoutes majeures prédites à partir de l'évaporation du lac Zirahuén en autorisant la précipitation de calcite magnésienne et de talc (2 phases minérales observées dans les microbialites du lac Alberca de Guadalupe). **(C)** Graphique représentant les concentrations des espèces dissoutes majeures mesurées du lac Zirahuén et les espèces dissoutes majeures prédites à partir de l'évaporation du lac Zirahuén en autorisant la précipitation de calcite magnésienne et de talc (2 phases minérales observées dans les microbialites du lac Alberca de Guadalupe). La droite correspond à la pente du facteur de concentration entre les lacs Zirahuén et Alberca de Guadalupe.

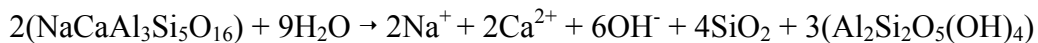
Lors de ce protocole de modélisation de l'évaporation des lacs de façon itérative, il est apparu plusieurs résultats. Les concentrations en Cl et en Ca sont surestimées dans le modèle par rapport à la réalité dans le lac La Alberca de Guadalupe (Fig. 20A). La concentration en acide ortho-silicique est largement sous-estimée dans le lac Alberca de Guadalupe (Fig. 20A), ce qui pourrait s'expliquer par de fortes précipitations de silicates dans le lac Zirahuén ou par des blooms de diatomées dans le lac Zirahuén. Les concentrations en SO_4^{2-} , K^+ et Mg^{2+} calculées pour un certain taux d'évaporation correspondent à ce qui est réellement mesuré dans le lac La Alberca de Guadalupe. Cependant, de façon itérative, la chimie prédite par l'évaporation ne correspond pas aux chimies mesurées des lacs. Les résultats de cette modélisation ne permettent ainsi pas de valider l'hypothèse de la seule évaporation différentielle de cette collection de lacs. Les lacs ne partent pas forcément tous de la même composition chimique initiale mais les lacs ont tout de même pu évoluer jusqu'à un certain point par évaporation. L'évaporation de certains lacs a clairement été observée sur le terrain (Fig. 21). C'est le cas du lac Rincón de Parangueo où il ne reste qu'une petite quantité d'eau au fond du cratère mais où des microbialites anciens sont présents sur environ 20 mètres au dessus du fond du cratère (Fig. 21A). De l'évaporation a également été observée pour le lac Atexcac où des microbialites sont présents environ 10 mètres au dessus du niveau du lac actuel (Fig. 21B). Par ailleurs, de l'évaporation a été observée sur le lac Alchichica puisque des microbialites non vivants sont observés tout autour du lac à environ 1 à 2 mètres au dessus du niveau actuel du lac (Fig. 21C). D'autre part, des massifs composés de microbialites situés à quelques mètres en amont des lacs La Preciosa, Aljojuca et Tecuitlapa ont été observés sur le terrain (Fig. 21D-E-F). Il est tout de même clair que l'évaporation conduit à des variations de la composition chimique des lacs et qu'il s'agit d'un facteur clé contrôlant l'évolution chimique des eaux et donc la composition minéralogique des microbialites lacustres.

3.2. Les lacs ont subi une altération différentielle des roches volcaniques alentours

Une autre hypothèse pouvant expliquer la corrélation positive entre l'alcalinité et la concentration en sodium des lacs pourrait être l'altération différentielle des roches constitutives des lacs. En effet, l'altération des silicates alentours induit la fixation du CO_2 et provoque l'augmentation des concentrations en HCO_3^- des lacs et ainsi des ions en solutions tels que Ca^{2+} , Na^+ et H_4SiO_4 selon les réactions suivantes pour l'anorthite et l'albite :



L'altération chimique est contrôlée par plusieurs paramètres tels que la lithologie, la topographie et le climat. Le lac Untersee situé en Antarctique abrite des stromatolites actuels ayant une morphologie en cônes et formant des pinacles (Andersen et al., 2011). Pour expliquer son fort pH (10.4), sa forte concentration en Ca^{2+} (0.9 mM), et sa forte salinité (Na^+ : 2.9 mM), ces auteurs proposent comme hypothèse l'altération chimique particulière des feldspaths plagioclases constituant le lac. La modélisation géochimique de l'altération des plagioclases a été faite à l'équilibre avec la pression de CO_2 de l'atmosphère et en considérant la précipitation de calcite. Ceci donne un pH à 8.3 nettement inférieur à celui du lac. Ainsi, les auteurs considèrent que si le lac est glacé, le flux de CO_2 sera par conséquent limité et qu'une réaction d'altération chimique des plagioclases de ce type pourrait se produire et ainsi expliquer le fort pH de ce lac avec l'apport d'ions hydroxyles :



Le type de roche altérée (roche sédimentaire vs roche volcanique) peut être tracé par le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des solutions (Bullen et Kendall, 1998 ; Capo et al., 1998 ; McNutt, 2000 ; Blum et Erel, 2005 ; Shadn et al., 2007). Les mesures des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux de surface échantillonnées en mai 2014 dans les lacs Alchichica, La Preciosa, Atexcac, La Alberca de Los Espinos et Zirahuén sont en cours d'analyse à l'IPGP.

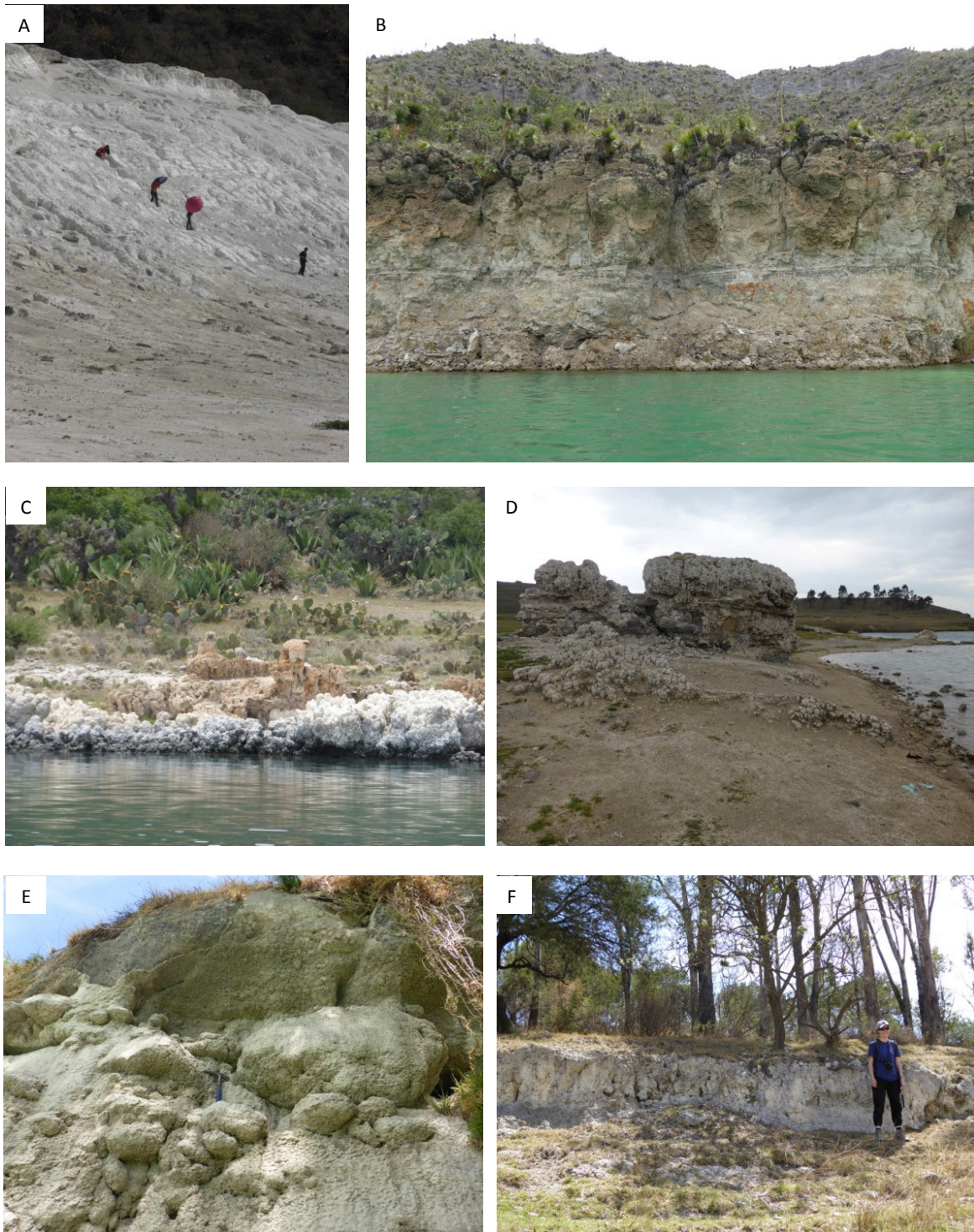


Figure 21. Evidence de l'évaporation des lacs au cours du temps. (A) Cratère de Rincón de Parangueo, (B) Lac Atexcac, (C) Lac Alchichica, (D) Lac La Preciosa, (E) Lac Aljojuca, et (F) Lac Tecuitlapa.

4. Perspectives

Dans cette étude nous avons mis en évidence plusieurs corrélations comme la corrélation linéaire et positive entre l'alcalinité et la concentration en sodium des lacs pour laquelle nous avons de possibles explications. Cette corrélation peut être expliquée par une série évolutive que formeraient ces lacs avec une augmentation de l'évaporation et/ou une augmentation du degré d'altération chimique des roches silicatées constitutives de ces lacs. Il est évident que certains lacs ont subi des taux d'évaporation qui semblent plus ou moins importants. Par exemple, le lac Atexcac est composé de microbialites anciens pouvant atteindre une dizaine de mètres au-dessus du niveau actuel du lac. D'autre part, le lac Alchichica présente également des microbialites anciens situés à quelques mètres au-dessus du niveau actuel du lac. Ce niveau d'évaporation de chaque lac pourra être quantifié en calculant le volume d'eau approximatif évaporé du lac, en considérant simplement la variation du niveau du lac donnée par la hauteur maximale des microbialites anciens et la surface du lac. Typiquement, pour le lac Atexcac ayant une surface de $0,29 \text{ km}^2$ (Armienta et al., 2008) nous pouvons considérer une baisse du niveau du lac d'environ 10 mètres, baisse déterminée par la hauteur maximale à laquelle des microbialites anciens ont été observés dans ce lac. Cette baisse correspondrait à un volume d'eau évaporé d'environ $2,9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. Le volume du lac total actuel étant de $6,1 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ (Arredondo et al., 1983), le volume d'eau probablement évaporé correspondrait à environ 30 % du volume initial du lac. Nous pourrions ainsi remonter à la composition chimique initiale du lac avant l'évaporation et comparer la minéralogie des microbialites formés à ce moment donné car pour ce lac des échantillons de microbialites ont été prélevés à environ 10 mètres au-dessus du niveau actuel du lac lors d'une récente campagne d'échantillonnage en mai 2016. Les lacs mexicains étudiés semblent avoir des histoires chimiques différentes et il sera pertinent de comprendre la part de l'altération chimique des silicates et la part de l'évaporation dans leur chimie particulière permettant le développement de microbialites.

D'autres corrélations ont été mises en évidence dans cette étude telle que celle établie dans l'échantillon de microbialite vivant du lac La Alberca de Los Espinos où de fortes concentrations à la fois en phosphore et en manganèse ont été révélées. Si l'existence d'une phase riche en P et Mn s'avérait dans cet échantillon, il s'agirait à notre connaissance de la première description de phases riches en P et Mn dans des microbialites. La présence de Mn signe un épisode d'anoxie du lac et/ou un apport détritique. La présence de P pourrait signer la nature

biogénique des phases minérales. Des observations supplémentaires de l'échantillon de microbialite vivant de ce lac (AlbEsp2014-01) seront nécessaires pour rechercher le manganèse et le phosphore dans ce microbialite et pour comprendre si ces deux éléments sont associés dans une même phase minérale, si ces éléments sont associés à des microfossiles et si la ou les phases porteuses de ces éléments particuliers sont associés à de la matière organique ou non.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence la présence de monohydrocalcite, phase minérale authigène, associée à des fossiles supposés de microorganismes dans des microbialites vivants et non vivants de plusieurs lacs mexicains (Tecuitlapa, Aljojuca, Pátzcuaro et La Alberca de Los Espinos). L'implication de cette phase dans les premiers stades de minéralisation des microorganismes n'a jamais été décrite. Une meilleure caractérisation de cette phase par microscopie électronique à transmission (MET) appliquée sur des lames FIB prélevées dans cette phase, pourrait nous permettre de décrire la texture de cette phase à une échelle plus fine. Ces lames FIB pourraient également être analysées au STXM au seuil K du carbone afin de déterminer si cette phase est associée ou non à des polymères organiques.

Il sera constructif de comparer notre modèle à la mise en commun de données de minéralogie et de chimie de 21 systèmes lacustres arborant des microbialites décrits dans la très récente review de Chagas et al. (2016). Il sera également pertinent de comparer cette étude à d'autres microbialites lacustres décrits dans la littérature. En effet, des microbialites lacustres en développement ont été décrits dans plus d'une cinquantaine de systèmes lacustres sur les cinq continents. Un travail de mise en commun des données reportées sur la chimie de ces lacs ainsi que sur la minéralogie des microbialites permettra de comparer ces informations avec celles obtenues sur les lacs mexicains étudiés lors de ma thèse et de conforter ou réfuter les règles que nous avons établies précédemment. Cette étude sera cruciale pour enrichir les conditions géochimiques des lacs permettant le développement des microbialites et également affiner les liens entre la chimie des lacs et la minéralogie des microbialites. Par ailleurs, se focaliser sur les endroits particuliers des lacs abritant des microbialites ayant une composition minéralogique différant de la plupart des microbialites d'un même lac peut être un moyen de découvrir des facteurs locaux expliquant ces minéralogies et parfois les morphologies particulières des microbialites. Ces zones particulières peuvent abriter des résurgences souterraines donnant lieu à une chimie des eaux localement différente, voire même être responsables de la présence de

certaines bactéries se développant mieux dans certains environnements et induisant la précipitation de minéraux particuliers.

Enfin, à partir des règles définies dans cette étude et basé sur le principe de l'actualisme, il sera possible de remonter à certaines conditions environnementales caractérisant des systèmes lacustres anciens au moment de la formation des microbialites. En effet, la gamme possible du rapport Mg/Ca d'un système lacustre ancien pourra être indiqué par l'identité des carbonates présents dans ses microbialites, ou encore la gamme des teneurs en acide ortho-silicique possibles lors de la formation des microbialites pourra être suggérée par la présence abondante ou non de silicates de magnésium. Il est évident que des transformations des phases initialement présentes lors de la formation des microbialites anciens peuvent survenir telles que la diagenèse et/ou le métamorphisme, donnant lieu à l'apparition de phases telles que la dolomite principalement formée par le processus de dolomitisation ou bien la calcite, qui, comme cela a été décrit dans cette étude, est présente probablement comme phase secondaire dans certains microbialites fossiles lacustres en remplacement de l'aragonite et de l'hydromagnésite (i.e. Alchichica). Cependant, nous avons aussi montré que la calcite pouvait être une phase primaire puisqu'elle est abondante dans des microbialites vivants de certains lacs ayant des rapports Mg/Ca relativement bas (i.e. inférieurs à 10). Par la microscopie optique couplée avec la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage, nous avons décrit la texture et la minéralogie de nombreux échantillons de microbialites actuels (vivants et non-vivants). Ces descriptions nous permettront de mieux interpréter l'identité (primaire ou secondaire) des phases minérales composant les microbialites lacustres anciens.

**Chapitre II. Formation de silicates de
magnésium authigènes dans des
microbialites lacustres actuels et
passés**

1. Introduction

La compréhension des processus de formation des microbialites anciens est difficile. En effet, le vieillissement des microbialites peut altérer ou bien totalement effacer les traces liées aux activités microbiennes dans l'enregistrement géologique et il est ainsi bien difficile de reconstruire l'histoire de la formation des microbialites à partir des produits de transformation de microbialites initiaux.

L'étude minéralogique de microbialites provenant de différents environnements lacustres actuels mexicains, a permis de mettre en évidence la quasi omniprésence de silicates de magnésium associés à des fossiles supposés de microorganismes.

Des silicates de magnésium ont été observés dans de nombreux d'environnements à travers le monde mais également associés à des microbialites lacustres actuels (Arp et al., 2003; Rosen et al., 2004 ; Souza-Egipsy et al., 2005; Benzerara et al., 2010; Burne et al., 2014; Pace et al., 2016). Il est difficile de caractériser ces phases du fait de leur faible cristallinité mais ces silicates ne semblent pas avoir la même nature minéralogique suivant leur environnement de formation. Ces phases minérales ont en effet été caractérisées comme des smectites : stevensite (Tettenhorst et Moore, 1978 ; Burne et al., 2014) ou nontronite (Pedro et al., 1978). Les silicates de magnésium ont également été interprétés comme du talc (Tosca et al., 2011), du talc hydraté (kérolite) (Léveillé et al., 2000, 2002) mais aussi comme de la sépiolite (Bristow et al., 2012). La majorité des études s'accordent sur le fait que ces silicates de magnésium sont faiblement cristallisés.

Dans l'objectif de comprendre le rôle de cette phase dans les processus de fossilisation des microorganismes, nous avons dans un premier temps étudié plus finement ces silicates de magnésium en nous focalisant sur les microbialites des lacs de cratère Quechulac, La Preciosa et Atexcac, séparés de seulement quelques kilomètres. Il résulte de l'ensemble des observations et analyses que (i) ces silicates de magnésium ont une stœchiométrie se rapprochant de celle d'un talc hydraté, la kérolite de formule chimique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, (ii) ces silicates de magnésium ont la particularité d'être systématiquement associés à de la matière organique jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres, et enfin, (iii) ces phases fossilisent de façon exceptionnelle les microorganismes dans les premiers stades de minéralisation. Ce travail a abouti à la publication en octobre 2015 d'un article dans l'open access "Frontiers in Earth

Science” intitulé “Formation of low-T hydrated silicates in modern microbialites from Mexico and implications for microbial fossilization”, inclus dans ce chapitre. Par ailleurs, des expériences de fossilisation de longue durée (5 ans) ont été menées par Miguel Iniesto (Université Autonome de Madrid) sur des carcasses de poissons dans des solutions infiltrant des sédiments composés d’aragonite, de sulfate de calcium (gypse), de sulfate de magnésium hydraté (kieserite) et de quartz, et formés dans un environnement évaporitique hypersalin (Lac Salada de Chiprana, Espagne). Ces expériences ont révélé, pour certaines, la présence de silicates de magnésium associés à des tapis microbiens préservant très bien la morphologie de ces vertébrés. Cette étude a conduit à la publication d’un autre article intitulé “Preservation in microbial mats: mineralization by a talc-like phase of a fish embedded in a microbial sarcophagus” en septembre 2015.

Dans un second temps, afin d’explorer la possibilité d’identifier à l’échelle nanométrique ces silicates de magnésium mal cristallisés présents en abondance dans les microbialites actuels, des échantillons de référence de différents silicates de magnésium (talc, kérolite, sépiolite, forstérite, saponite, montmorillonite) ont été analysés en STXM au seuils K du magnésium, de l’oxygène et du silicium afin de déterminer les signatures spectroscopiques de ces références, de les comparer avec les phases présentes dans les microbialites actuels, et de voir s’il est possible de quantifier les rapports Mg/Si de ces silicates de magnésium.

Les conditions chimiques permettant la formation abiotique de silicates de magnésium ne sont pas très bien définies. Lors de ma thèse, j’ai donc mené quelques synthèses exploratoires et préliminaires de silicates de magnésium avec les objectifs suivants : (i) explorer les conditions chimiques permettant la précipitation de ces phases ; (ii) intégrer les microorganismes aux synthèses pour observer leur influence sur les conditions de précipitation et enfin (iii) caractériser les précipités obtenus.

Enfin, des silicates riches en Mg (mais aussi en Fe et Al) ont été observés dans des microbialites anciens lacustres de Tumbiana (2,7 Ga) (Lepot et al., 2009 ; Stüecken et al, 2015). Classiquement, ceux-ci pourraient être interprétés comme des phases détritiques. Mais l’observation fréquente de silicates authigènes dans les microbialites actuels pourrait remettre en question l’interprétation détritique donnée pour ces phases. Par ailleurs, des silicates de magnésium authigènes ont été observés dans plusieurs types de roches sédimentaires anciennes dont les stromatolites de la formation lacustre de Green River (49-53 Ma) (Bradley et Fahey, 1962 ; Bradley et Eugster, 1969 ; Tank, 1972 ; Dyni, 1976 ; Tetttenhorst et Moore, 1978) mais

aussi plus récemment dans des roches de type mudstones ou encore des schistes bitumineux (Bristow et al., 2012). Les silicates observés dans des systèmes lacustres anciens pourraient être les produits de transformation des silicates de magnésium hydratés authigènes abondamment observés dans des microbialites actuels. Ainsi, lors de ma thèse, j'ai étudié des échantillons de la formation lacustre de Green River (Eocène, USA) avec pour objectifs de (i) retrouver les silicates de magnésium précédemment décrits dans la littérature ; (ii) caractériser ces phases en terme de leur texture, chimie, distribution avec les autres phases (les carbonates) et leur cristallinité et enfin (iii) comparer les textures des phases minérales décrites dans les microbialites anciens avec celles décrites dans les microbialites mexicains actuels.

2. Article II : manuscrit publié en octobre 2015 dans l'open access "Frontiers in Earth Science"

2.1. Résumé de l'article

Dans cet article, nous étudions des microbialites actuels des lacs de cratère mexicains Quechulac, Alchichica et Atexcac. Les analyses géochimiques des solutions des lacs ont montré que ces lacs étaient sursaturés vis à vis de plusieurs phases minérales incluant l'aragonite, la calcite, l'hydromagnésite mais également des silicates de magnésium. De façon cohérente, des analyses minéralogiques globales en diffraction des rayons x et en spectroscopie infrarouge ont révélé que les microbialites étudiés sont composés d'une diversité de phases minérales : aragonite, hydromagnésite, calcite et d'un silicate hydraté et faiblement cristallisé. Le couplage de la microscopie électronique à balayage avec des microanalyses en spectroscopie de dispersion des rayons x sur des sections polies a mis en évidence que cette dernière phase est abondante, authigène, riche en magnésium et parfois associée à du fer et/ou du manganèse. Cette phase est similaire à la kérolite, un talc hydraté de formule chimique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Une diversité importante de microfossiles a été observée en association avec cette phase minérale. La morphologie 3D de ces microfossiles a été reconstituée par la technique de tomographie FIB et apparaît préservée jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres. Ainsi les bactéries filamenteuses observées sont entourées par une matrice de kérolite dessinant bien leur morphologie. Il apparaît que la kérolite est également présente à l'intérieur des microfossiles et qu'à l'interface intérieur/extérieur de chaque microfossile, se développe un espace où la matière organique a

disparu et où il en résulte un volume poral qui pourrait correspondre à la zone où il y avait la paroi de la cellule. Cette porosité affectée aux contours des microfossiles a été mesurée à posteriori via le logiciel AVIZO à partir des données de FIB-3D et constitue 4,8 % du volume total de la zone considérée. De plus, les caractéristiques texturales et chimiques de ces microfossiles ont été explorées en couplant microscopie électronique en transmission et spectroscopie des rayons x aux seuils K du carbone, du magnésium et L_{2,3} du fer. Il résulte de ces analyses que la kérolite est systématiquement associée à des polymères organiques. L'ensemble des observations et analyses nous laissent penser que le silicate de magnésium hydraté et faiblement cristallisé se formant dans ces lacs alcalins est caractérisé par un fort potentiel de fossilisation des microorganismes et de la matière organique. Enfin, un remplacement progressif des silicates de magnésium par de l'aragonite a été observé dans les microbialites actuels mexicains selon une paragenèse illustrée sur la figure 1. En conclusion, les études de plus en plus nombreuses décrivant la présence de silicates de magnésium authigènes dans des microbialites lacustres actuels appellent à une réévaluation de leurs présences éventuelles dans des microbialites plus anciens.

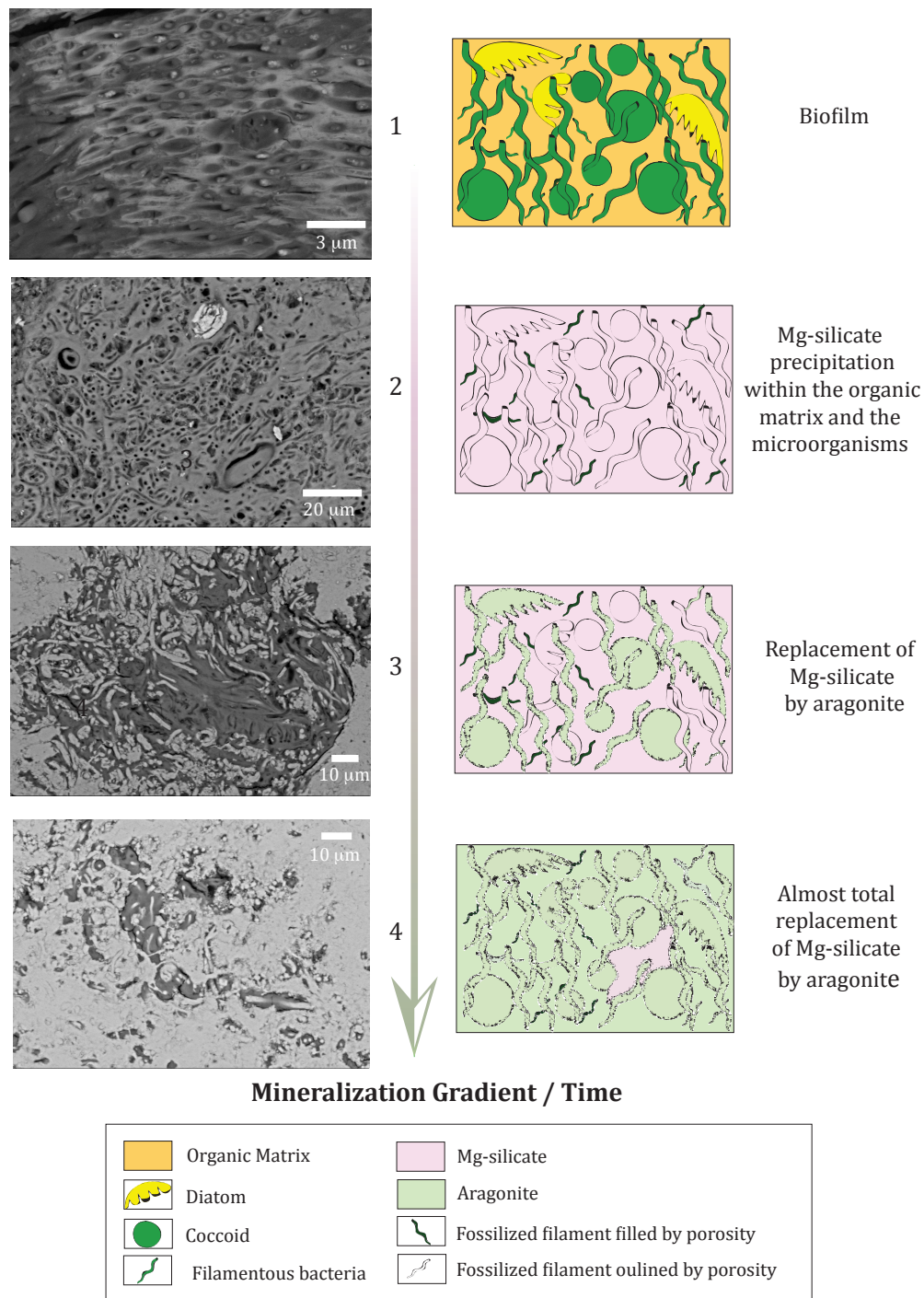


Figure 1.

Représentation schématique de minéralisation d'un biofilm selon un gradient de minéralisation. (1) Biofilm composé de différents microorganismes (diatomées, cyanobactéries...) vivant à la surface d'un microbialite. (2) Précipitation de silicate de magnésium au sein du biofilm remplaçant la matrice organique mais aussi l'intérieur des microorganismes, laissant des espaces poreux à l'intérieur des fossiles ou bien seulement à l'interface externes/internes des microfossiles (porosité représentée en noir) et conservant la morphologie des microorganismes. (3) Remplacement progressif de la porosité constitutive de certains filaments et du silicate de magnésium par de l'aragonite. (4) Remplacement quasi total du silicate de magnésium par de l'aragonite altérant la morphologie des microfossiles initiaux.

2.2. Manuscrit de l'article II

Formation of low-T hydrated silicates in modern microbialites from Mexico

Nina Zeyen¹, Karim Benzerara*¹, Jinhua Li^{#1}, Alexis Groleau², Etienne Balan¹, Jean-Louis Robert¹, Imène Estève¹, Rosaluz Tavera³, David Moreira⁴, Purificación López-García⁴

¹ IMPMC, Sorbonne Universités, UMR CNRS 7590, UPMC, MNHN, IRD, Paris, France

² IPGP, Sorbonne Paris Cité, UMR 7154, Université Paris Diderot, CNRS, Paris, France

³ Departamento de Ecología y Recursos Naturales, Universidad Nacional Autónoma de México, DF México, México

⁴ Unité d'Ecologie, Systématique et Evolution, CNRS UMR 8079, Université Paris-Sud, Orsay, France

[#] Present address: PGL Lab, Key Laboratory of Earth and Planetary Physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

Correspondence:

Karim Benzerara

IMPMC, Sorbonne Universités, UMR CNRS 7590, UPMC, MNHN, IRD

4, place Jussieu

75252 Cedex 05, Paris, France

Tel. : +33 144277542

karim.benzerara@impmc.upmc.fr

Keywords: microbialites; carbonates; kerolite; STXM; FIB; microfossils

Abstract

Microbialites are organo-sedimentary rocks found in abundance throughout the geological record back to ~3.5 Ga. Interpretations of the biological and environmental conditions under which they formed rely significantly on comparisons with modern microbialites. Therefore, a better characterization of diverse modern microbialites is crucial to improve such interpretations. Here, we studied modern microbialites from three Mexican alkaline crater lakes: Quechulac, La Preciosa and Atexcac. The geochemical analyses of water solutions showed that they were supersaturated to varying extents with several mineral phases, including aragonite, calcite, hydromagnesite, as well as hydrated Mg-silicates. Consistently, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy analyses revealed that microbialites are composed of a diversity of mineral phases including aragonite and sometimes calcite, hydromagnesite, and more interestingly, a poorly-crystalline hydrated silicate phase. Coupling of scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry microanalyses on polished sections showed that this latter phase is abundant, authigenic, magnesium-rich and sometimes associated with iron and manganese. This mineral phase is similar to kerolite, a hydrated poorly crystalline talc phase ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). A diversity of microfossils was observed in association with this silicate phase. Some of them were imaged in 3D by FIB-tomography showing that they are morphologically exquisitely preserved down to the few nm-scale. The structural and chemical features of these fossils were further studied using a combination of transmission electron microscopy and scanning transmission X-ray microscopy at the carbon and magnesium K-edges and iron $L_{2,3}$ -edges. These results showed that organic carbon is pervasively associated with kerolite. Overall, it is suggested that the poorly-crystalline hydrated magnesium-rich silicate forms in many alkaline lakes and has a strong potential for fossilization of microbes and organic matter. Moreover, the frequent occurrence of such an authigenic silicate phase in modern lacustrine microbialites calls for a reappraisal of its potential presence in ancient rocks.

1. Introduction

Microbialites are sedimentary structures often composed of carbonates and formed in close association with microorganisms (e.g., Burne and Moore, 1987; Chen and Lee, 2014). They have attracted great attention in Earth sciences for several reasons. First, they are considered as among the oldest traces of life and are found throughout the geological record (e.g., Walter et al., 1980; Buick et al., 1981; Byerly et al., 1986; Allwood et al., 2006; Hofmann, 2000; Van Kranendonk et al., 2008; Lepot et al., 2008). Sometimes they have been used as a source of information on the metabolic activity of past microbial communities (e.g., Thomazo et al., 2011; Bontognali et al., 2012), in particular cyanobacteria (Schopf, 2011; Knoll et al., 2013). Second, by documenting the presence of refuge areas for the biosphere, they record the history of life and paleoenvironments in the aftermath of biologic crises (Forel et al., 2013; Lee et al., 2010; Saint Martin, 2010). Finally, lacustrine microbialite formations have been suggested as analogues to some hydrocarbon reservoirs such as those discovered in the South Atlantic (Searid et al., 2013). Lacustrine sedimentary rocks are indeed significant sources of hydrocarbons due to their organic enrichment resulting from an optimal combination of primary production, mean water depth and

rates of burial (Bohacs et al., 2000).

Interpretations on how and under which conditions ancient microbialites formed are based on actualism, i.e., the understanding of modern microbialites. It is therefore crucial to improve our current knowledge of modern microbialites. Numerous studies have been conducted on modern marine microbialites, including stromatolites from Shark Bay, Australia (Logan, 1961; Papineau et al., 2005; Allen et al., 2009; Goh et al., 2009) and microbialites from the Bahamas (Reid et al., 2003; Decho et al., 2005; Andres et al., 2006; Baumgartner et al., 2009; Mobberley et al., 2012) as analogs for ancient marine microbialites which are abundant in the Proterozoic record. Fossil lacustrine microbialites are also found in the geological record: e.g., the Eocene Green River formation (Searid et al., 2013) and the Archean Tumbiana formation (Awramik and Buchheim, 2009; Lepot et al., 2009; Stüeken et al., 2015). However, the diversity of formation conditions for modern lacustrine microbialites is much higher than for marine microbialites complicating the search for analogues of ancient systems. Modern lacustrine microbialites are mineralogically diverse: for example, microbialites from Lake Salda Gölü, Turkey, are composed of pure hydromagnesite (Braithwaite and Zedef, 1994), whereas microbialites from Lake Pyramid (Arp et al., 1999) and Lake Searles (Guo and Chafetz, 2012), located in USA, are composed of aragonite and calcite. Lakes populated by modern microbialites show a broad range of pH from 7.5 for e.g., the Cuatro Ciénegas basin, Mexico to 10.5 for Lake Bogoria and Lake Magadi, Kenya (Harris et al., 2013; Centeno et al., 2012). Most of these lakes are hypersaline, with salinity values up to 95 g/L for Mono Lake (California, USA), while some lakes are characterized by moderate salinity including Lake Turkana (Kenya) with salinity as low as 2.5 g/L (Harris et al., 2013). Some studies such as the one by Power et al. (2011) on aragonite microbialites from Clinton Creek (Canada) have established a correlation between the microbialite mineralogy and the chemical composition of the water in which they form. Yet, we need to establish more systematically the relationship between the mineralogy of modern microbialites and the physical and chemical parameters of the solutions so that we can eventually better infer paleoenvironmental conditions in which ancient microbialites formed. Moreover, it is important to describe in detail the traces of life that can be preserved in the mineral fraction of modern microbialites in order to better interpret the potential traces of life detected in fossil samples.

Here, we studied three Mexican crater lakes distant of a few kilometers from each other: Lake Atexcac, Lake Quechulac and Lake La Preciosa. These lakes are located in the eastern part of the Trans-Mexican Volcanic Belt in the Cuenca de Oriental region. Several studies have been performed on these lakes before, providing hydrological and hydrochemical descriptions of these systems (Vilaclara et al., 1993; Carrasco-Núñez et al., 2007; Alcocer and Bernal-Brooks, 2010; Armienta, et al., 2008). Here, we report that all three lakes host modern microbialites that have not been studied before. Interestingly, a nearby lake, Lake Alchichica, also hosts microbialites, which in contrast have been particularly well studied over the last years (Kaźmierczak et al., 2011; Gérard et al., 2013; Couradeau et al., 2011, 2013).

The present study characterizes the microbialites from Lake Atexcac, Lake Quechulac and Lake La Preciosa with two main objectives. First, we aim to better understand the relationship between their mineralogical composition and the chemical composition of the lakes. Moreover, we document the spatial associations of organic polymers with mineral phases down to the nm-scale and the possible traces of life preserved in the mineral part of the microbialites. For that purpose, we combined a geochemical characterization of the surface water of the three

lakes with bulk X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and electron and X-ray microscopy analyses of the microbialites. Altogether, these analyses reveal the presence of an authigenic poorly crystalline silicate phase, rich in Mg and sometimes Fe and/or Mn. We discuss the conditions and mechanisms of its formation as well as its importance in the fossilization of microbial communities in lacustrine microbialites.

2. Materials and methods

2.1. Geological Setting

The three investigated crater lakes (Lake Quechulac, Lake La Preciosa and Lake Atexcac (Fig. S1 A, B, C)), belong to the Trans-Mexican Volcanic Belt (TMVB). TMVB is a continental volcanic arc formed during the Neogene in relationship with the subduction of the Rivera microplate and the northern part of the Cocos plate under the North American plate. This volcanic belt follows an East-West orientation over almost 1000 km (Ferrari et al., 2012). Lakes described in this study are Pleistocene maars located in the Perote area (Puebla State) in the Cuenca de Oriental region, a late Pleistocene to Holocene closed basin located in the eastern part of the TMVB (Armienta et al., 2008). More information can be found on the geology of Lake Atexcac in Carrasco-Núñez et al. (2007). The lakes are located at an elevation between 2330 m (La Preciosa and Quechulac) and 2360 m (Atexcac) with a maximum depth between 39 m for Lake Atexcac and 45 m for Lake La Preciosa. They are endorheic, closed reservoirs without surface outflow. The climate of the area is temperate with dry winters and annual precipitations around 500 mm/yr. The lakes are considered as oligotrophic (poor in nutrients) and warm monomictic with lake water mixing once per year between January and April (Alcocer and Bernal-Brooks, 2010). With a salinity of 0.45 g/L, Lake Quechulac can be characterized as a freshwater lake following Hammer (1986). Lake La Preciosa is a subsaline lake with a salinity of 1.35 g/L. Lake Atexcac is considered as a hyposaline maar with a salinity of around 7.39 g/L and shows an evaporation rate higher than the rainfall rate and/or a groundwater extraction causing a constant decrease of the water level (Armienta et al., 2008). In all these lakes, we found microbialites with a clotted macrofabric (thrombolites) which, to our knowledge, had not been reported before.

2.2. Sample collection

The field campaign was conducted in January 2012. Microbialites from Lake Quechulac were sampled on a small island located in the middle of the lake (19° 22' 31.56"N; 97° 21' 18.29"W) (Fig. S1 A, D, E, F). Morphologies of the thrombolites in the lake varied from amalgamated columnar microbialites with a pustular surface (Fig. S1 D) to partly linked columnar microbialites (Fig. S1 E) and partly interconnected domal microbialites (Fig. S1 F). The studied "living" microbialite, i.e., covered by a biofilm (Fig. S1 F) was sampled beneath the water level. The sample was beige in colour with high macro-porosity (Fig. S1 J). Microbialites from Lake La Preciosa were sampled on the northern shore of the lake (19° 22' 32.70"N; 97° 23' 12.14"W). They showed a partly linked columnar morphology and were locally composed of upward directed amalgamated cones (Fig. S1 G). We studied a sample located above the water

level that did not show an apparent biofilm at its surface. It was therefore called “subfossil”, although it likely formed very recently. The sample was beige in colour with a porosity partly filled by a grey mineral phase (Fig. S1 K). Microbialites from Lake Atexcac were sampled on the northern inner wall of the lake (19° 20' 08.27"N; 97° 27' 10.24"W) (Fig. S1 C, H, I). These microbialites formed a steep wall superimposed on the crater walls (Fig. S1 C, H). Microbialites were massive and stratiform and locally characterized by amalgamated columnar microbialites covering the steep cliff (Fig. S1 I) as observed for Quechulac microbialites. The studied sample was a “living” microbialite, located approximately 50 cm under the water level. The sampled microbialite was grey to beige in colour with some macro-porosity (Fig. S1 L).

Surface water samples were collected from the shore of the lakes at less than 1 meter away from the sampled microbialites. Temperature, pH and specific conductance (conductivity normalized at 25°C) of surface waters of the lakes were measured *in situ*. One hundred milliliters of water were systematically collected from each lake. Water samples were filtered in the same day using 0.22 μ m GFF filters and kept in sterile tubes. For major cation analyses, 30 mL of the filtered solutions were acidified. The remaining 70 mL were used for measurements of alkalinity, anionic species and dissolved silica concentration without pre-acidification.

2.3. Chemical analyses of solutions

The total alkalinity was determined by titration (Gran, 1952) using hydrochloric acid. Commercial mineral water (Evian) was used as a control. Dissolved silica concentration (H_4SiO_4) was measured by continuous flow colorimetric analyses. For these analyses, water samples from Lake Atexcac and Lake La Preciosa were diluted 20 and 10 times, respectively with milli-Q water. Anionic species concentrations (fluorides, chlorides, bromines, nitrates, phosphates and sulfates) were measured by ion chromatography. For these analyses, water samples from Lake Atexcac, La Preciosa and Quechulac were diluted 100, 20 and 10 times, respectively, with milli-Q water. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was used to determine major cation concentrations (e.g., calcium, magnesium, sodium and potassium). For these analyses, water samples from Lake La Preciosa, Lake Atexcac and Lake Quechulac were diluted 200, 150 and 20 times, respectively, with nitric acid at 2%. The uncertainty on alkalinity measurements was better than 1%. Concerning the measurements of dissolved silica, anions and cations, the uncertainty of the measurements was better than 5%.

Finally, activities of main anions, cations and dissolved silica as well as saturation indices of the surface water solutions of Lake La Preciosa, Lake Quechulac and Lake Atexcac were calculated using the Visual MINTEQ software. Table 1 summarizes precipitation equilibrium reactions and solubility constants of the mineral phases included in our calculations, e.g., Ca- and/or Mg-carbonates, sepiolite, amorphous sepiolite, kerolite, amorphous silica and hydroxyapatite. The temperatures of the lakes at the sampling period (e.g. Atexcac: 15.8°C, Quechulac: 15.4°C, La Preciosa: 16.2°C, Table 2) were systematically taken into account in the calculation of the saturation indices. The saturation index is defined as the decadic logarithm of the ratio of the ion activity product (IAP) over the solubility constant (Ks):

$$SI = \log (IAP/Ks) \quad (1)$$

The solution is supersaturated with a mineral phase when SI is positive.

Mineral	Reaction	Log Ks	References
Aragonite	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-8.34	Plummer and Busenberg, 1982
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-8.48	Plummer and Busenberg, 1982
Vaterite	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	-7.91	Plummer and Busenberg, 1982
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-17.09	Ball and Nordstrom, 1991
Hydromagnesite	$\text{Mg}_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{Mg}^{2+} + 4\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-8.77	Robie and Hemingway, 1973
Sepiolite	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_7.5(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mg}^{2+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 3.5\text{H}_2\text{O}$	15.76 (crys); 18.78 (am)	Stoessel, 1988; Wollast et al., 1968
Kerolite	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	25.79	Stoessel, 1988
Amorphous silica	$\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-2.71	Ball and Nordstrom, 1991
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-57.42	Moreno et al., 1968

Table 1.

Precipitation equilibrium reactions of diverse mineral phases and solubility constants used for the calculations of saturation index in the Visual MINTEQ software.

2.4. Chemical analyses of microbialites

2.4.1. Bulk chemical analyses

Concentrations of major elements, total organic carbon, and total sulfur were measured by the *Service d'Analyse des Roches et Minéraux* (SARM, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy, France). About 2 grams of ground powders were used for these analyses. Major element analyses were performed using an ICP-AES ICap 6500 (Thermo Fischer) after alkali fusion of rock samples with LiBO_2 followed by dissolution in HNO_3 . The uncertainties of the major element measurements were between 1% and 25% depending on their concentrations. Organic carbon and total sulfur contents were determined using a carbon/sulfur analyzer Horiba EMIA320V2. The uncertainties of these measurements were better than 10% for sulfur concentration values and for higher carbon concentration values (>0.79%), while the uncertainty of measurements was better than 15% for the carbon concentration of 0.56 wt%. Approximate proportions of mineral phases were calculated in wt% for each microbialite samples. For this purpose, we considered the following stoichiometries: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ for Mg-kerolite and $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ for Fe-kerolite.

2.4.2. Microprobe analyses

Electron probe microanalyses (EPMA) were performed on the silicate phases in microbialite samples from Lake La Preciosa and Lake Atexcac. Analyses were performed on carbon-coated petrographic thin sections. Analyses were performed on a CAMECA S-Five electron microprobe (Camparis, Université Paris 6). Spot analyses were performed at 15 kV and 10 nA in the wavelength-dispersive spectrometry (WDS) mode. We used Fe_2O_3 (Fe), MnTiO_3 (Mn, Ti), diopside (Mg, Si), orthoclase (Al, K), anorthite (Ca) and albite (Na) as standards. Quantifications were derived from the automated CAMECA ZAF quantification procedure.

Forty-four and 18 spot measurements were performed on the Mg-rich silicate phase and the Fe-Mg-rich silicate phase, respectively. The spot size was around 10 to 15 μ m.

2.5. Bulk mineralogical analyses of microbialites

2.5.1. X-ray diffraction

The bulk mineralogical composition of microbialites was determined by X-ray diffraction (XRD). About 1 g of each microbialite was crushed in an agate mortar and the powder was deposited on an aluminum sample holder. XRD measurements were performed using a Panalytical X'Pert diffractometer equipped with a cobalt anode (Co-K α). Data were recorded at 45 kV and 35 mA in the continuous-scan mode between 4 and 120° (2θ) with a step of 0.0084° and a total counting time of around 4 h. XRD data were analyzed using the PANalytical X'Pert Highscore software for background subtraction, peak finding, and matching with XRD patterns of reference compounds from the International Crystal Structure Database (ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany; US Institute of Standards and Technology, USA).

For additional XRD characterization of the silicate phase, treatments with ethylene glycol were performed. Following the method described by Moore and Reynolds (1997), 1 g of an Atexcac microbialite sample was saturated with pure ethylene glycol overnight in a desiccator before being analyzed by XRD.

2.5.2. Fourier transform infrared spectroscopy analyses

For Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analyses, 2.5 mg of microbialite powder and 300 mg of potassium bromide (KBr) were mixed and ground in an agate mortar. A KBr pellet was prepared for each microbialite sample using a vacuum press under 8 tons of pressure for 1 minute. Pellets were placed overnight in a drying oven (95°C) to remove the adsorbed water vapor and were pressed a second time. Transmission spectra were recorded between 400 and 4000 cm^{-1} , using a Nicolet 6700 FTIR spectrometer.

2.6. Microscopy analyses of microbialites

2.6.1. Sample preparation for microscopy analyses

Samples used for electron and x-ray microscopy analyses were not embedded in resin/epoxy in order to avoid interferences for carbon analyses. Fragments of microbialites were sawed then polished down to a ¼ of micron with diamond polishing compounds. Then, they were rinsed with ultrasonic cleaning bath in 100% ethanol. Finally, polished sections were dried overnight in a desiccator. Samples were mounted on 2.5 cm wide aluminum sample holders using double-sided carbon tape. Quechulac and La Preciosa microbialite samples were carbon coated. The Atexcac microbialite sample which was further analyzed by scanning transmission x-ray microscopy (STXM) was platinum coated.

2.6.2. Scanning electron microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed using a Zeiss ultra 55 field emission gun SEM. Backscattered electron (BSE) images were acquired using an angle selective backscattered (AsB) detector at an accelerating voltage of 15 kV and a working distance of ~7.5 mm. The elemental composition of mineral phases was determined by energy dispersive X-ray spectrometry (EDXS) using an EDS QUANTAX detector. EDXS data were analyzed using the ESPRIT software package (Bruker).

2.6.3. Focused ion beam tomography

Focused ion beam tomography was performed on a polished-section of the Atexcac microbialite in order to describe the morphology of the filaments observed in this sample at the few nm-scale. FIB 3D tomography is a technique combining milling of a sample by a Ga⁺ ion beam and a high resolution imaging by an electron beam. It consists of serial imaging of nano cross-sections of the sample. The sample was first protected from Ga contamination by depositing a 1 µm thick Pt layer. Analyses were performed on a Zeiss Neon40EsB CrossBeam instrument. A volume of 40*10*10 µm was analysed, with a 20x20x20 nm resolution voxel. Secondary electron images were acquired using a SESI detector at an accelerating voltage of 1.5 kV. A stack of 500 images was collected with a total counting time of 14 h. Analyses were performed using the ImageJ software for alignment, smoothing, and background subtraction for strips removal. Finally AvizoFire software was used for cropping and computing the volume and imaging the filaments.

2.6.4. Focused ion beam sectioning

Six ultrathin electron-transparent foils were cut from a polished section of a Lake Atexcac microbialite by focused ion beam (FIB) milling using a FEI Strata Dual-beam 235 instrument operating at 30 kV and 5 nA following the FIB lift-out method described in Bernard et al. (2010). Before milling, a platinum strap was deposited onto the region of interest of the sample. After *in situ* transfer to a copper grid, the foil was thinned down to around 100 nm with a Ga⁺ beam current of about 100 pA and at glancing angle.

2.6.5. Transmission electron microscopy

FIB foils were analyzed by a JEOL 2100F transmission electron microscope (TEM) operating at 200 kV. This microscope is equipped with a field emission gun (FEG), an ultra-high resolution pole piece, a Gatan energy filter GIF 200, a JEOL detector with an ultrathin windowing detection of light elements, and a scanning TEM (STEM) device, which allows Z-contrast imaging in high angle annular dark field (HAADF) mode. Elemental mapping was acquired by EDXS in the STEM mode. Selected area electron diffraction (SAED) patterns were recorded to check the nature of mineral phases and assess their crystallinity. These analyses were performed after STXM analyses.

2.6.6. Scanning transmission X-ray microscopy

The six FIB foils extracted from the Atexcac microbialite sample were analyzed by STXM at the carbon K-edge (C K-edge), the iron L_{2,3}-edges (Fe L_{2,3}-edges) and the magnesium K-edge (Mg K-edge). Analyses were performed on beamline 11.0.2.2 at the Advanced Light Source (Berkeley, USA), using a 25 nm zone plate. Energy calibration was achieved using the well-resolved 3p Rydberg peak of gaseous CO₂ at 294.96 eV. Data included images and image stacks, from which X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra and maps were retrieved. The aXis2000 software (Hitchcock, 2012) was used for data processing. STXM has been used before for the study of biomineralization and fossilization of microbes within ancient and modern microbialites (Benzerara et al., 2006; Lepot et al., 2009; Benzerara et al., 2010) and experimental samples (Miot et al., 2009; Li et al., 2013, 2014). More details on the principles of STXM and information that can be found in e.g., Bluhm et al. (2006) and Cosmidis and Benzerara (2014).

3. Results

3.1. Aqueous geochemistry of Lake La Preciosa, Quechulac and Atexcac

Geochemical analyses for water solutions of the three lakes are summarized in Table 2. Ionic balances were better than 7 % supporting the consistency of the measurements. Reported water temperatures were similar for all lakes, around 16°C. These lakes were alkaline with a relatively high pH around 8.8 and alkalinity values varying from 6.7 mmol/L for Lake Quechulac up to 30.5 mmol/L for Lake Atexcac. In all cases, carbonates made up most of the total alkalinity (Table 2).

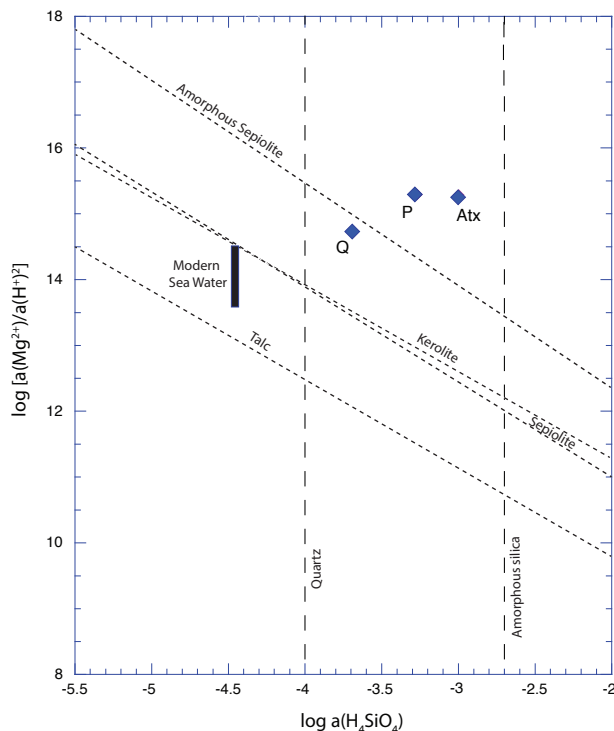


Figure 1.

Solubility diagram showing apparent solubilities of different Mg-silicate phases in each lake. Solubility lines of crystalline talc (Jones, 1986), kerolite and sepiolite (Stoessel, 1988), amorphous sepiolite from Wollast et al. (1968) are represented in dashed lines. Diamond points stand for water solutions sampled in Quechulac (Q), La Preciosa (P) and Atexcac (Atx) lakes on January 2012.

Concentration of dissolved silica was higher in Lake Atexcac (1.04 mmol/L) than in the other lakes (0.57 mmol/L for Lake La Preciosa and 0.21 mmol/L for Quechulac) (Table 2).

Saturation indices of the surface waters with several mineral phases were calculated for the three lakes (Table 3). All lakes were supersaturated with different Ca-carbonates (calcite, vaterite and aragonite) as well as dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Moreover, Lake Atexcac was supersaturated with hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in contrast to Lake La Preciosa and Lake Quechulac. Finally, all lakes were supersaturated with Mg-silicates.

The surface waters of all lakes were located above solubility lines of crystalline talc (Jones, 1986), sepiolite and kerolite (Stoessel, 1988) in a solubility diagram showing the $\log(a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{H}^+)^2)$ versus $\log(a(\text{H}_4\text{SiO}_4))$ of the solutions (Fig. 1). Only the Lake La Preciosa and Lake Atexcac were located above the solubility line of “amorphous sepiolite” as defined by Wollast et al. (1968). Moreover, the representative points of all lakes lied below the solubility line of amorphous silica.

Lake	T (°C)	pH	C ₂₅ (mS/cm)	Alk (mM)	Ca ²⁺ (mM)	Mg ²⁺ (mM)	Na ⁺ (mM)	K ⁺ (mM)	H ₄ SiO ₄ (mM)	F ⁻ (mM)
La Preciosa	16.2	8.88	2.24	14.1 ± 1%	0.61 ± 5%	8.1 ± 5%	9.0 ± 5%	0.40 ± 5%	0.57 ± 5%	0.045 ± 5%
Quechulac	15.4	8.80	0.84	6.7 ± 1%	0.45 ± 5%	2.4 ± 5%	3.4 ± 5%	0.20 ± 5%	0.21 ± 5%	0.026 ± 5%
Atexcac	15.8	8.75	12.31	30.5 ± 1%	0.62 ± 5%	24.4 ± 5%	80.7 ± 5%	2.93 ± 5%	1.04 ± 5%	0.007 ± 5%

Lake	Cl ⁻ (mM)	Br ⁻ (mM)	NO ₃ ⁻ (mM)	PO ₄ ³⁻ (mM)	SO ₄ ²⁻ (mM)	HCO ₃ ⁻ (mM)	CO ₃ ²⁻ (mM)	Bal %	Mg/Ca
La Preciosa	9.4 ± 5%	0.013 ± 5%	0.0199 ± 5%	<0.0008	1.30 ± 5%	13.2	0.5	2.6	13
Quechulac	2.1 ± 5%	0.003 ± 5%	0.0076 ± 5%	<0.0008	0.18 ± 5%	6.3	0.2	0.7	5
Atexcac	107.4 ± 5%	0.166 ± 5%	<0.0004	0.0021 ± 5%	2.06 ± 5%	29.0	0.8	- 6.2	39

Table 2.

Physical and chemical properties of the water columns of Lake La Preciosa, Lake Quechulac and Lake Atexcac. Concentrations of main cations and anions, dissolved silica (H₄SiO₄) and alkalinity (Alk) are in mmol/L. C₂₅ stands for specific conductance of water (conductivity normalized at 25°C). Charge balances (Bal), calculated as $100 * (\sum \text{cations} - \sum \text{anions}) / ((\sum \text{cations} + \sum \text{anions}) / 2)$, are in %.

3.2. Mineralogical characterization of the microbialites

Microbialites from the three lakes had different bulk mineralogical compositions as shown by XRD analyses. La Preciosa microbialites were composed of mostly aragonite and some calcite; Atexcac microbialites were composed of aragonite, calcite and hydromagnesite, while Quechulac microbialites only contained aragonite (Fig. 2). In addition, XRD patterns of La Preciosa and Atexcac microbialites showed broad peaks located at around 4.5 Å, 2.5 Å and 1.5 Å. These peaks were consistent with the presence of poorly crystalline kerolite, a hydrated talc-like phase with the chemical formula $Mg_3Si_4(OH)_{10} \cdot nH_2O$ (Brindley, 1977, L evell e et al., 2000b and 2002; Tosca and Masterson, 2014). However, they were not consistent with sepiolite (Brindley, 1959) and with stevensite, a swelling phase belonging to the smectite group (Brindley, 1977; Burne et al. 2012). Since no shift of the peak at 4.5 Å (22.9°2  and 02,11 reflections), corresponding to kerolite was detected after the ethylene glycol treatment (Fig. S2), kerolite is likely the major Mg-silicate phase in the microbialite but the other phases may be present in lower abundance as well.

	La Preciosa	Quechulac	Atexcac
Aragonite CaCO ₃	1.13	0.79	1.06
Calcite CaCO ₃	1.28	0.94	1.22
Vaterite CaCO ₃	0.69	0.35	0.62
Dolomite CaMg(CO ₃) ₂	3.72	2.63	4.03
Hydromagnesite Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	-1.11	- 4.73	0.35
Sepiolite Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6(H ₂ O)	4.40	1.95	5.16
Amorphous Sepiolite Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6(H ₂ O)	1.99	- 0.40	2.78
Kerolite Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	7.00	3.63	8.05
Amorphous silica SiO ₂	- 0.48	-0.92	-0.21
Hydroxyapatite Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	- 25.55	-25.15	3.26

Table 3.

Saturation indices of the surface water solutions of Lake La Preciosa, Lake Quechulac and Lake Atexcac for various Ca- and/or Mg-carbonates, sepiolite, “amorphous sepiolite” as coined by Wollast et al. (1968), kerolite, amorphous silica and hydroxyapatite. Saturation indices were calculated using the Visual MINTEQ software. Positive values indicate that solutions are supersaturated.

FTIR analyses were consistent with XRD analyses (Figs. 3, S3 and S4). Aragonite was detected in the three lakes based on peaks located at 700 and 713 cm⁻¹ (in-plane bending, ν_4CO_3) (Huang and Kerr, 1960; Carteret et al., 2013) and 843 and 855 cm⁻¹ (out-of-plane bending, ν_2CO_3) (Carteret et al., 2013). Carbonate symmetric and asymmetric stretching in aragonite were

observed at 1084 and 1484 cm^{-1} respectively (Carteret et al., 2013). Calcite was evidenced in Atexcac and La Preciosa by an in-plane bending band at 713 cm^{-1} ($\nu_4\text{CO}_3$) and by an out-of-plane bending band at 877 cm^{-1} ($\nu_2\text{CO}_3$) (Huang and Kerr, 1960). Hydromagnesite was characterized in Atexcac microbialite by an absorption band located at 595 cm^{-1} due to octahedral vibration (Mg-O), a peak at 797 cm^{-1} , and a peak located at 886 cm^{-1} corresponding to the out-of-plane bending mode of carbonate group ($\nu_2\text{CO}_3$) (Farmer, 1974) (Fig. 3). Moreover, absorption bands at 3448, 3515, 3648 cm^{-1} observed in Atexcac microbialite were interpreted as hydroxyl stretching in hydromagnesite following White (1971) (Fig. 3 C). It should be noted that amorphous silica composing the abundant diatoms observed in the biofilms covering the microbialites may contribute to the broad band observed at 797 cm^{-1} (Tosca and Masterson, 2014). These peaks were only observed in Atexcac microbialites consistently with XRD data. The absorption band at 1020 cm^{-1} (Figs. 3 A, S3 B and S4 B) observed in microbialites from the three lakes was interpreted as Si-O stretching in tetrahedral vibration in a 2:1 layered configuration of tetrahedral silicate layers and octahedral MgO_6 layers, consistent but not exclusively with the presence of kerolite phase (Farmer, 1974; Tosca et al., 2011; Tosca and Masterson, 2014). The lattice vibrations around 460 cm^{-1} observed mostly for Atexcac and La Preciosa microbialite samples (Figs. 3 A and S3 A) were attributed to translational OH motions as well as other Si-O vibrations and were consistent with a trioctahedral layer silicate structure similar to that of kerolite (Brindley, 1977; Tosca and Masterson, 2014). Moreover, a trioctahedral occupancy was suggested by the absorption band at 3681 cm^{-1} corresponding to $\text{Mg}_3\text{-OH}$ stretching vibration (Fig. 3 C) (Wilkins and Ito, 1967; Cai et al., 2007; Tosca et al., 2011; Tosca and Masterson, 2014). This absorption band was also present in La Preciosa and Quechulac microbialites at 3679 and 3680 cm^{-1} , respectively, with a smaller intensity for the Quechulac microbialite sample (Figs. 3 C, S3 D and S4 D).

Bulk analyses of major elements, organic carbon and total sulfur contents in microbialite samples are summarized in Table 4. The presence of aluminum particularly in La Preciosa and Atexcac microbialite samples suggested minor amounts of detrital phases. Interestingly, La Preciosa and Atexcac microbialites contained iron, with Fe_2O_3 concentration of 0.44 ± 0.02 wt% and 0.77 ± 0.02 wt%, respectively. The detritic vs authigenic origin of it is discussed later. Based on these bulk analyses, FTIR and XRD analyses as well as microscopy analyses, approximate proportions of mineral phases were calculated in wt% for each microbialite samples. It was assumed that all the calcium was contained in aragonite and/or calcite. Silicon, magnesium and iron were assumed to be in kerolite for Quechulac and La Preciosa microbialites. In this case, we obtained for La Preciosa microbialite ~56 % of calcium carbonates (aragonite and calcite), ~43% of Mg-kerolite ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), ~1% of Fe-kerolite ($\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Concerning Quechulac microbialite, we obtained ~96 % of calcium carbonate (mainly aragonite as shown by XRD analyses) and ~4 % of Mg-kerolite. For Atexcac microbialites, the presence of hydromagnesite made the assessment of the phase proportion more difficult. The chemical composition of Atexcac microbialites could not be accounted for by a mixture of aragonite, hydromagnesite and kerolite only, but suggested the presence of a silica phase, consistent with FTIR analyses and likely related with the presence of diatoms.

Microbialite Sample	C _{org}	S _{tot}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Preciosa	0.81 ±0.08	0.14 ±0.01	24.3 ±0.2	1.20 ±0.06	0.44 ±0.02	0.048 ±0.005	11.7 ±0.2	26.6 ±0.5	0.39 ±0.06	0.20 ±0.02	0.05 ±0.01	<0.04	34.39	99.16
Quechulac	0.88 ±0.09	0.14 ±0.01	2.2 ±0.1	0.14 ±0.01	0.04 ±0.01	0.007 ±0.002	1.07 ±0.05	49.3 ±0.9	0.14 ±0.02	0.03 ±0.01	<0.02	<0.04	46.65	99.55
Atexcac	0.56 ±0.08	0.16 ±0.02	29.7 ±0.3	0.54 ±0.05	0.77 ±0.02	0.046 ±0.005	21.2 ±0.4	12.7 ±0.3	0.44 ±0.07	0.13 ±0.01	0.03 ±0.01	<0.04	34.00	99.48

Table 4.

Chemical compositions of microbialites from Lake La Preciosa, Lake Quechulac and Lake Atexcac. LOI stands for loss on ignition.

3.3. Microscopic features of microbialites

The spatial distribution of mineral phases in microbialites was studied by optical microscopy, SEM and electron microprobe. Consistent with XRD and FTIR analyses, microscopy observations showed some mineralogical variability between Quechulac, Atexcac and La Preciosa microbialites. Based on their contrast in the BSE mode and the corresponding EDXS analyses, two main phases were detected in La Preciosa microbialites: Ca-carbonates (aragonite and/or calcite), appearing in bright in the BSE mode and kerolite, appearing in dark grey (Fig. 4). The EDXS spectrum corresponding to kerolite revealed the presence of magnesium, silicon and oxygen (Fig. 4 C). Observations of the La Preciosa microbialite revealed a specific distribution of kerolite and Ca-carbonates: globules of Ca-carbonates measuring several hundred of micrometers in diameter were embedded in a kerolite matrix (Fig. 4 A). Similarly, the Atexcac microbialite sample contained Ca-carbonates patches, measuring several hundreds of micrometers and surrounded by a kerolite matrix (Fig. S5 A). In contrast, the Quechulac microbialite was mainly composed of aragonite, with kerolite appearing as numerous small (<100 mm) patches (Fig. S5 B).

In optical microscopy, kerolite systematically showed total extinction in crossed polars (Fig. 5). Based on 44 electron microprobe measurements, a Mg:Si ratio of $\sim 0.77 \pm 0.07$ was estimated, consistent with the Mg:Si ratio of 3/4 of kerolite (Table 5).

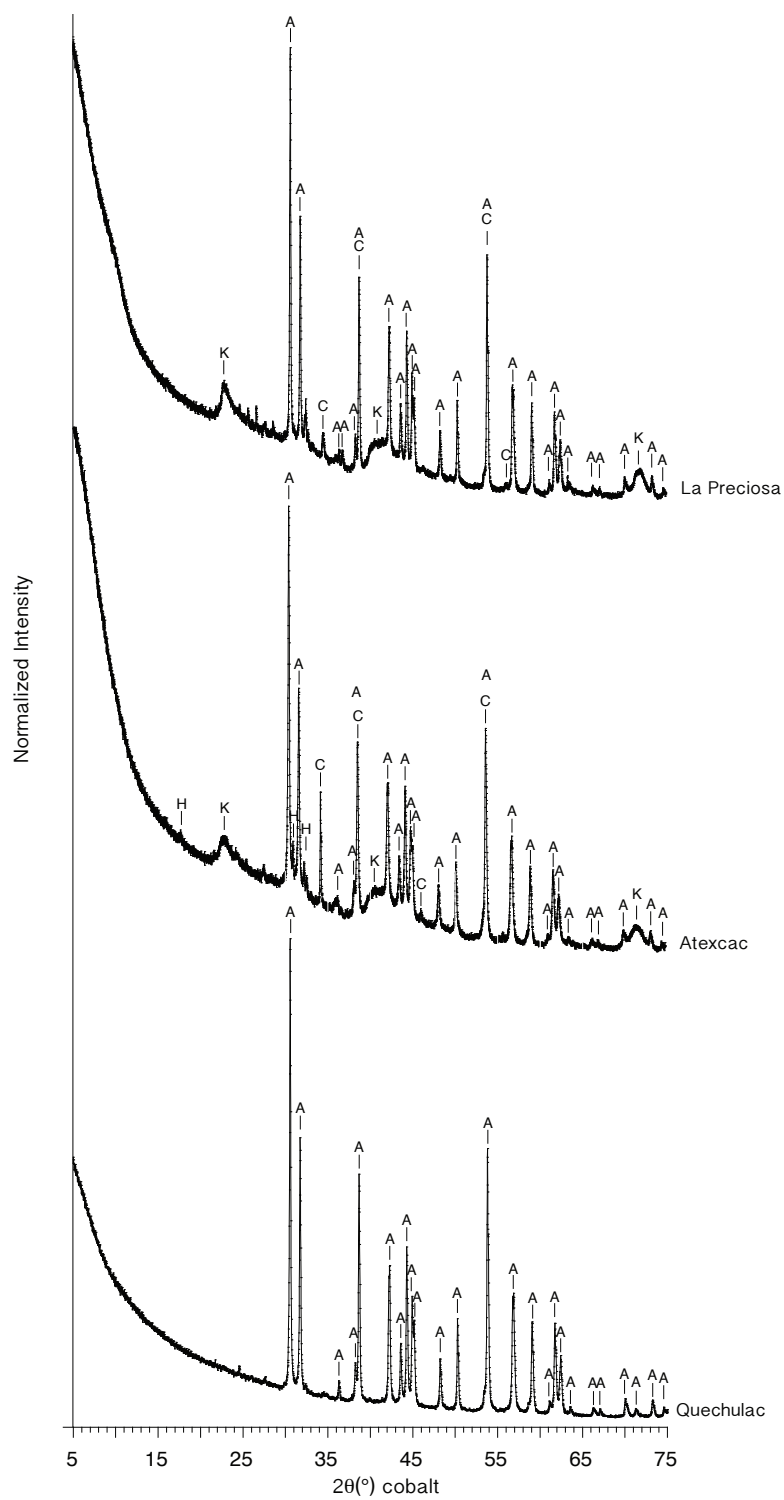


Figure 2.

Bulk X-ray diffraction patterns for La Preciosa, Atexcac and Quechulac microbialite samples. Aragonite (A), calcite (C) and a kerolite phase (K) are identified from the XRD pattern of La Preciosa microbialite. Aragonite (A), calcite (C), hydromagnesite (H) and kerolite (K) can be identified from the Atexcac XRD pattern. Only aragonite (A) can be identified in the Quechulac microbialite XRD pattern.

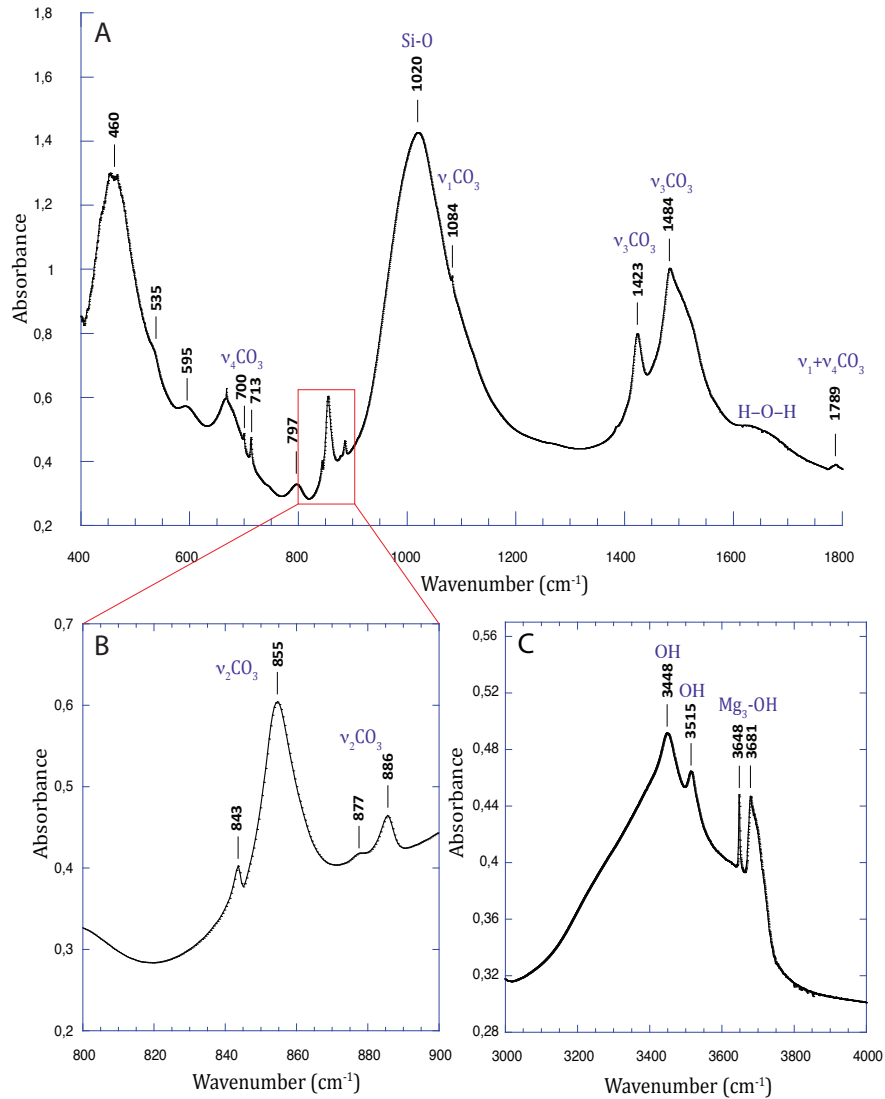


Figure 3.

FTIR spectrum of the Atexcac microbialite sample. (A) Spectrum from 400 to 1800 cm^{-1} ; (B) Close-up over the 800-900 cm^{-1} range; (C) Spectrum from 3000 to 4000 cm^{-1} . Note the broad band at 1020 cm^{-1} (Si-O vibrations) and the thinner one at 3681 cm^{-1} ($\text{Mg}_3\text{-OH}$ stretching) characteristics of kerolite.

Interestingly, replacement and/or embedment of microorganisms by kerolite was systematically observed by SEM in all investigated microbialites. For example, numerous occurrences of very well preserved diatom frustules, replaced by kerolite were evidenced in Atexcac microbialites (Fig. 6). Kerolite also fossilized dense clusters of morphologically diverse microbial cells. Fossil microorganisms appeared darker in BSE than the kerolite surrounding them. Several sizes of filamentous and coccoid forms were observed (Fig. 7). Although it is not possible to infer the number of different species present in these clusters based on morphology only, size distributions are given here for indication. Based on 136 measurements, coccoid forms had a diameter varying from 6.1 to 17.7 μm with an average value of 10.4 μm and a standard deviation of 2.1 μm (Fig. 7 C). Based on 119 measurements, the length of filaments ranged between 4.9 μm and 26.2 μm with an average value of 11.8 μm (with a standard deviation of 5.1

μm) and these filaments measured $1.4 \mu\text{m}$ (with a standard deviation of $0.2 \mu\text{m}$) in diameter (Fig. 7 D). Interestingly, microbial assemblages fossilized by kerolite sometimes showed a layered spatial organization with layers composed of coccoid forms and distinct layers composed of filamentous cells sharing the same orientation (Fig. 7 B and C). One layer with filamentous cells was further characterized by FIB-tomography (Fig. 8A). The filaments were filled by kerolite and their shapes were outlined by a wall, which was dark in BSE mode and corresponded to porosity. 3-D reconstruction of the fossil cells confirmed that filaments shared a similar orientation as well as their tubular structure, which was relatively well preserved by kerolite down to the few nm-scale (Fig. 8 D). The walls surrounding the filaments were not continuous (Fig. 8 E).

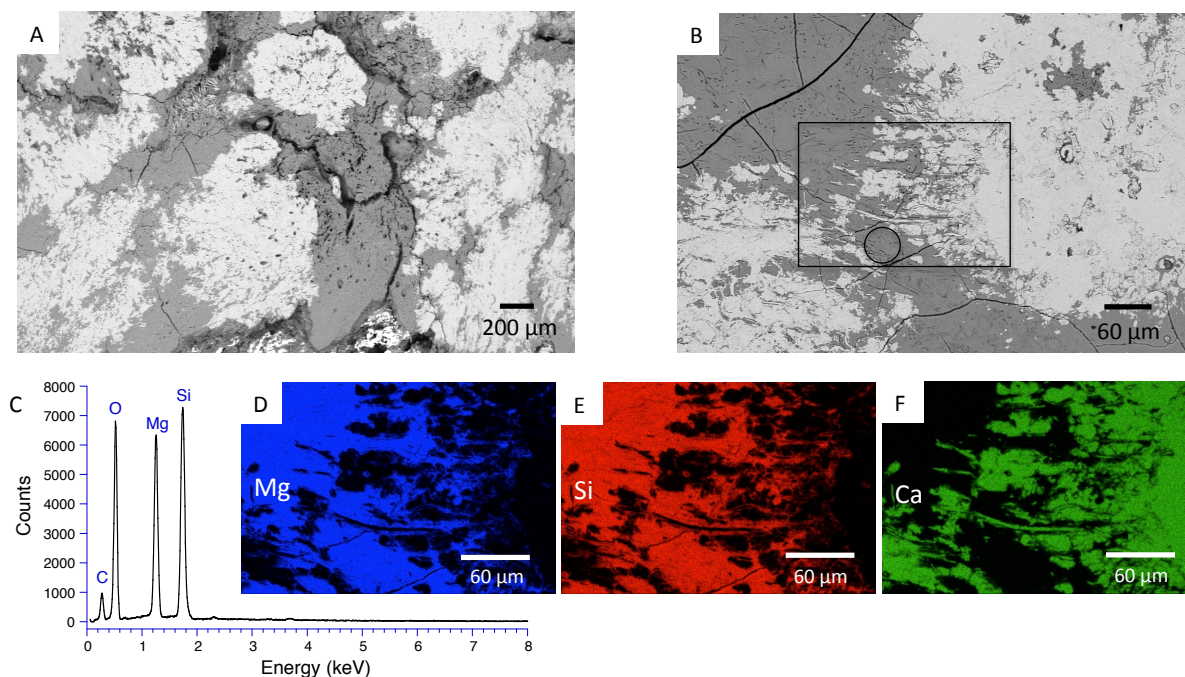


Figure 4.

Distribution of mineral phases observed by SEM in the backscattered electron mode on microbialite polished sections of Lake La Preciosa. (A) Global view of Ca-carbonate patches surrounded by a kerolite matrix; (B) Close-up view showing the distribution of two Ca-carbonate patches appearing in bright and kerolite appearing in grey; (C) SEM-EDXS spectrum of the area marked by a circle on (B), revealing the presence of magnesium and silicon; (D), (E), (F) EDXS maps of magnesium, silicon and calcium corresponding to the area marked by a rectangle on (B).

One FIB foil was milled in this area rich in such fossils in the Atexcac microbialite (Fig. S6 B). Similarly, STEM observations revealed that the fossils were partially filled by kerolite (Fig. S6 C, D, E, F) and outlined by walls corresponding to porosity (which might be due to preferential FIB milling) or filled with electron transparent material (Fig. S6 B). Organic matter was further characterized at the submicrometer scale by STXM analyses at the carbon K-edge in the 6 FIB foils extracted from Atexcac microbialites (Fig. S6 F, G, H). Carbon was pervasively associated with kerolite as attested by carbon maps obtained by subtracting an optical density-converted (OD-converted) image at 280 eV from an OD-converted image taken at 288.6 eV (Figs. 9 D and S7 A, B, C, D, E). XANES spectra at the C K-edge of carbon associated with kerolite were very similar in all studied FIB foils. They systematically showed peaks indicative of organic functional groups (Figs. 9 E and S7 F): a peak at $285.0\text{-}285.1 \text{ eV}$, interpreted as $1s \rightarrow \pi^*$

electronic transitions in aromatic and/or olefinic carbon groups (C=C); a peak at 286.7 interpreted as $1s \rightarrow \pi^*$ electronic transitions in carbon in ketone/phenol group (C=O) and a peak at 288.5-288.6 eV interpreted as $1s \rightarrow \pi^*$ transitions in carboxylic C-functional groups (Benzerara et al., 2004; Brandes et al., 2004). The peak at 289.7 eV is interpreted as a $1s \rightarrow 3p/\sigma^*$ electronic transitions in carbon in hydroxylated- or ether-linked carbon species. Finally, the peak located at 290.3-290.5 eV is interpreted as carbonate C and/or metal-carboxylic C complexes (Benzerara et al., 2004; Chan et al., 2009).

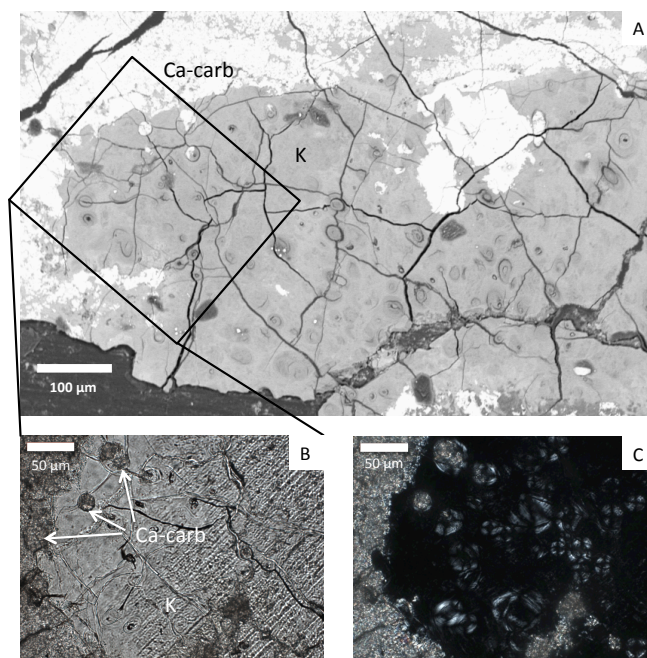


Figure 5.

Light and electron microscopy observations of the Atexcac microbialite. (A) SEM micrograph in the backscattered electron mode. Bright areas correspond to Ca-carbonate (Ca-carb) and grey areas to kerolite (K); (B) Photomicrograph in transmitted light (parallel polars) of Atexcac microbialite thin section corresponding to the area marked by a rectangle on (A) and showing the distribution of Ca-carbonate appearing in darker gray (Ca-carb) and kerolite (K) appearing in light grey; (C) Photomicrograph on the same area as in (A) in crossed polars showing that the kerolite phase is poorly crystalline at this scale.

Kerolite was further characterized by STEM and STXM analyses at the magnesium K-edge on a FIB foil cut in the Atexcac microbialite. Here, kerolite was observed replacing the silica of a fossil diatom frustule surrounded by Ca-carbonate and hydromagnesite (Fig. 10 A, B, C). The SAED pattern of the kerolite phase confirmed its poor crystallinity (Fig. 10 D). The XANES spectrum of the kerolite phase at the Mg K-edge showed three main peaks at 1310.7, 1314.6 and 1318.8 eV, the second peak being the most intense. A broader peak was detected at 1333.1 eV. This spectrum was characteristic of Mg in octahedral coordination (Li et al., 1999; Cibin et al., 2003; Trcera et al. 2009). Sánchez del Río et al. (2005) noted that some spectral variations may occur due to structural differences. However, based on the existing reference library, it is difficult to identify any feature that might be specific of kerolite vs. stevensite or sepiolite for example. The XANES spectrum corresponding to the hydromagnesite phase showed a main peak at 1313.6 eV and a smaller one at 1323.5 eV. A kerolite map could therefore be obtained by subtracting an OD-converted image at 1323.5 eV from an OD-converted image taken

at 1318.8 eV (Fig. 10 F). This confirmed that hydromagnesite and kerolite are segregated very strictly down to the submicrometer-scale with kerolite replacing the silica of the diatom frustule.

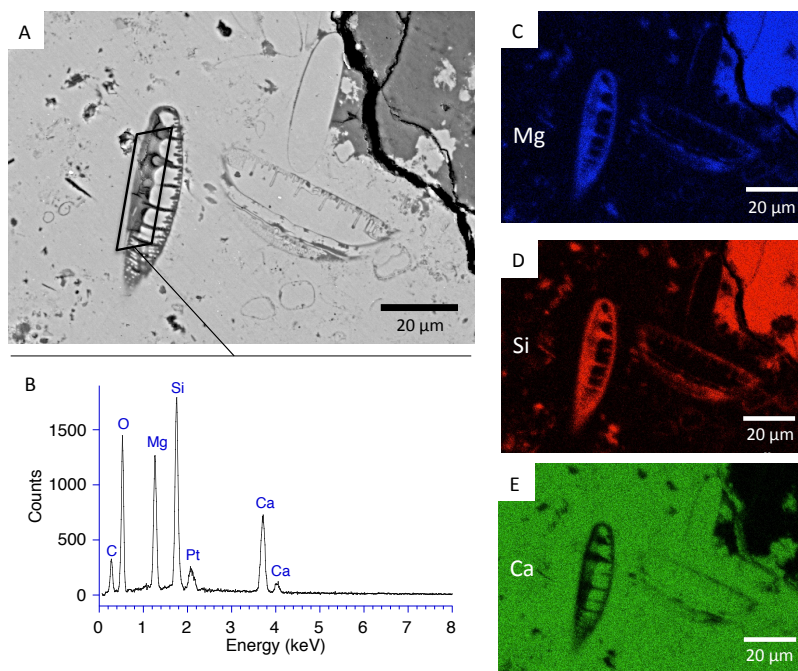


Figure 6. SEM analyses of fossil diatoms enclosed in Ca-carbonate and replaced by kerolite in Atexcac microbialite. (A) SEM micrograph in the backscattered electron mode. Two diatom frustules can be recognized in the center of the image; (B) SEM-EDXS spectrum of the area outlined on (A). Platinum was deposited to conduct surface charges upon observations; (C), (D), (E) EDXS maps of magnesium, silicon, and calcium showing two diatoms replaced by a Mg-silicate phase.

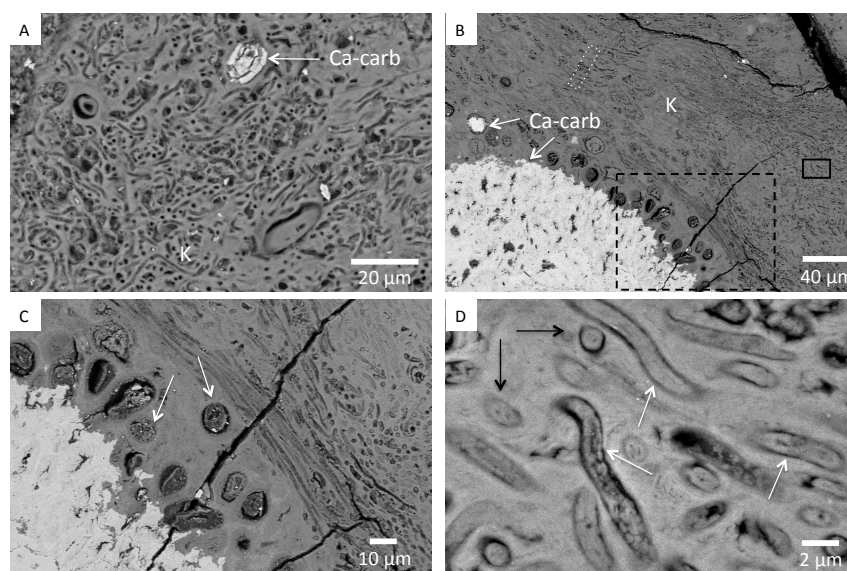


Figure 7.

SEM-backscattered images of the microbial biofilm fossilized by the magnesium silicate phase. **(A)** Quechulac microbialite polished section. Ca-carbonate appears in bright (Ca-carb) but most of the area is composed of kerolite (K) appearing in light grey. Filamentous and coccoid forms appear in darker grey; **(B)** Atexcac microbialite polished section; **(C)** Magnified area from the dashed rectangle on (B) showing coccoids (white arrows) of varying sizes; **(D)** Magnified area from the black rectangle on (B) showing several filaments with varying lengths (white arrows) and cross-sections of these filaments (black arrows).

3.4. Detection of Fe and/or Mn and Mg-silicates

A poorly crystalline Mg-containing silicate phase similar to the one characterized above but enriched in Mn and/or Fe was sometimes observed in microbialites from Lake Atexcac and la Preciosa (Figs. 11 and S8). STEM observations coupled with EDXS analyses showed that this phase had a different texture than kerolite: kerolite appeared fibrous whereas the Fe, Mg and Mn rich silicate phase had a smooth texture (Fig. 12 B). Electron microprobe analyses showed a (Mg,Fe)/Si ratio equal to 0.82 ± 0.06 in this phase based on 18 measurements (Table 5). An iron map was obtained by subtracting an OD-converted image at 700 eV from an OD-converted image taken at 710 eV (Fig. 13 B). The XANES spectrum, measured in the area rich in Fe showed four main peaks: two peaks at 708.6 eV (L_{3a}) and 710.2 eV (L_{3b}) at the L_3 -edge, and two peaks at 721.8 (L_{2a}) and 723.6 (L_{2b}) at the L_2 -edge (Fig. 13 C). Based on the measurement of the L_{3b}/L_{3a} intensity ratio and the L_2 -edge integral intensity ratio, the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio of this phase was estimated at 65 % and 66 %, respectively, with a precision inferred to be $\pm 5\%$ by Bourdelle et al. (2013).

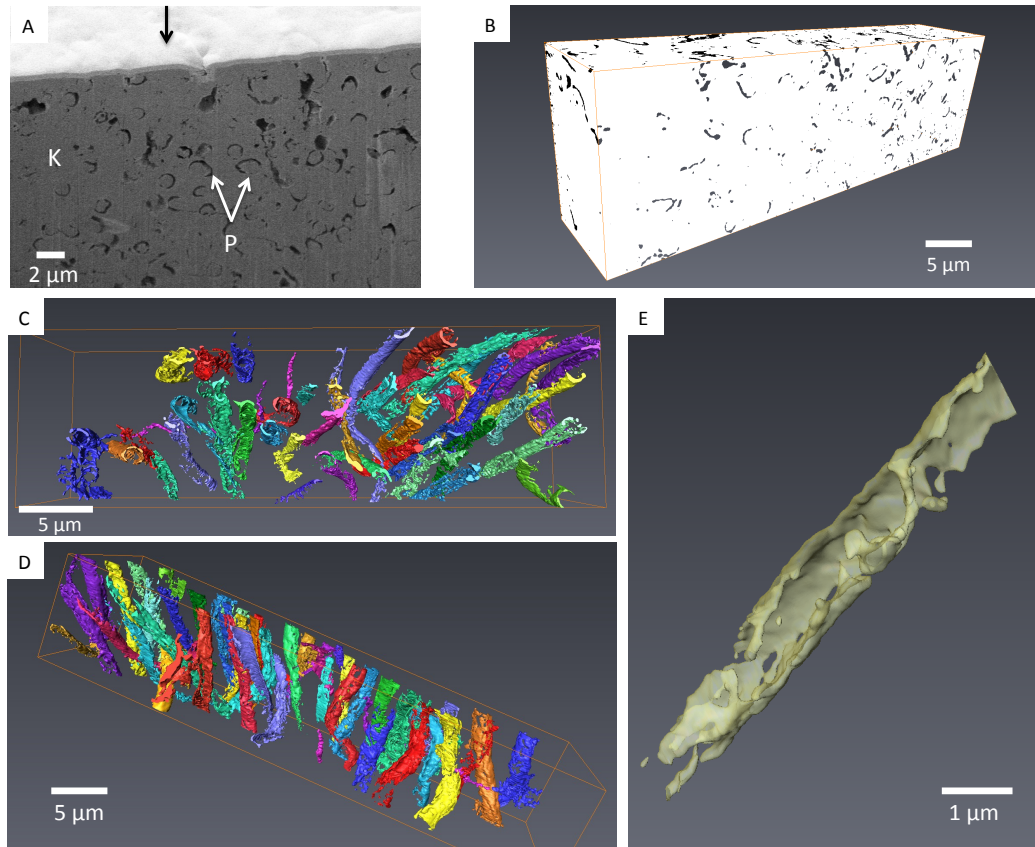


Figure 8.

FIB 3D tomography of filaments observed in the Atexcac microbialite. **(A)** SEM image in the secondary electron mode of a vertical wall excavated by FIB milling perpendicular to the sample surface (see white dotted rectangle in Fig. 7 B). The sample surface has first been covered by a 1 μm thick Pt layer deposit (black arrow); fossil cells are outlined by a seemingly porous walls (P) which are darker than kerolite (K); **(B)** Volume rendering after alignment, smoothing, and binarisation of the images. Porous walls are now coloured with one colour for each filament (volume considered: $35*10*7 \mu\text{m}$); **(C)** 3-D back view of filaments; **(D)** 3-D top view of filaments crossing the studied volume; **(E)** Close-up on a filament. The wall is not continuous.

4. Discussion

4.1. Authigenic magnesium silicates: abundant and widespread mineral phases

Here, we combined several analytical techniques (XRD, FTIR, SEM, TEM, electron microprobe and STXM) in order to obtain an accurate characterization of the Mg-silicate phase observed in Mexican microbialites. Such poorly crystalline phases are notoriously difficult to characterize and therefore to identify. This may explain partly why similar occurrences of poorly crystalline Mg-rich silicates in the literature have been attributed to a large diversity of phases: e.g., smectite, stevensite, or kerolite. Alternatively, some of these occurrences are likely distinct phases, and are indicative of varying formation conditions as shown recently by Tosca and Masterson (2014). In Atexcac, Quechulac and La Preciosa, the Mg-silicate phase is poorly crystalline by XRD and SAED; it is Al-poor and has a Mg:Si stoichiometry around 3:4; Mg is in octahedral coordination in this phase. Sometimes, it is associated with large amounts of Fe and/or Mn; however, in that case, it is not clear whether this is the same phase as the pure Mg-phase. XRD and the Mg:Si stoichiometry are not consistent with sepiolite. Because the phase evidenced by XRD is non-swelling, it is more likely kerolite following L  veill   et al. (2000b, 2002).

We showed that kerolite is very abundant in Atexcac and La Preciosa microbialite samples and is authigenic as attested by the replacement of amorphous silica in diatom frustules or permineralization of microorganisms in fossil biofilms. It has been shown accordingly by some previous experimental studies that poorly crystalline kerolite can precipitate in adequate solutions at room temperature (e.g., Tosca and Masterson, 2014).

Although the significance of authigenic Mg-silicates remains often underemphasized, it is important to note that they have been repeatedly described in several kinds of formations and in a wide diversity of environments: for example, stevensite (trioctahedral smectite, $((\text{Ca},\text{Na})_x\text{Mg}_{3-x}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2))$) has been described in association with aragonite in salt deposits of the alkaline Lake Yoa, Chad (Darragi and Tardy, 1987) or replacing diatom frustules in the uppermost layers of lake deposits of several Bolivian saline lakes in the Altiplano (Badaut and Risacher, 1983). Furquim et al. (2008) reported authigenic di- and trioctahedral smectites in soils surrounding an alkaline-saline Lake of Nhecol  ndia, Brazil. A Mg-Fe silicate phase has been observed in association with calcite and aragonite in hot springs in the Ruidian geothermal area, China (Jones and Peng, 2014), and Fe-rich smectites (named nontronite in the literature) have been described in deep-sea sediments from Iheya Basin, Japan (Ueshima and Tazaki, 2001).

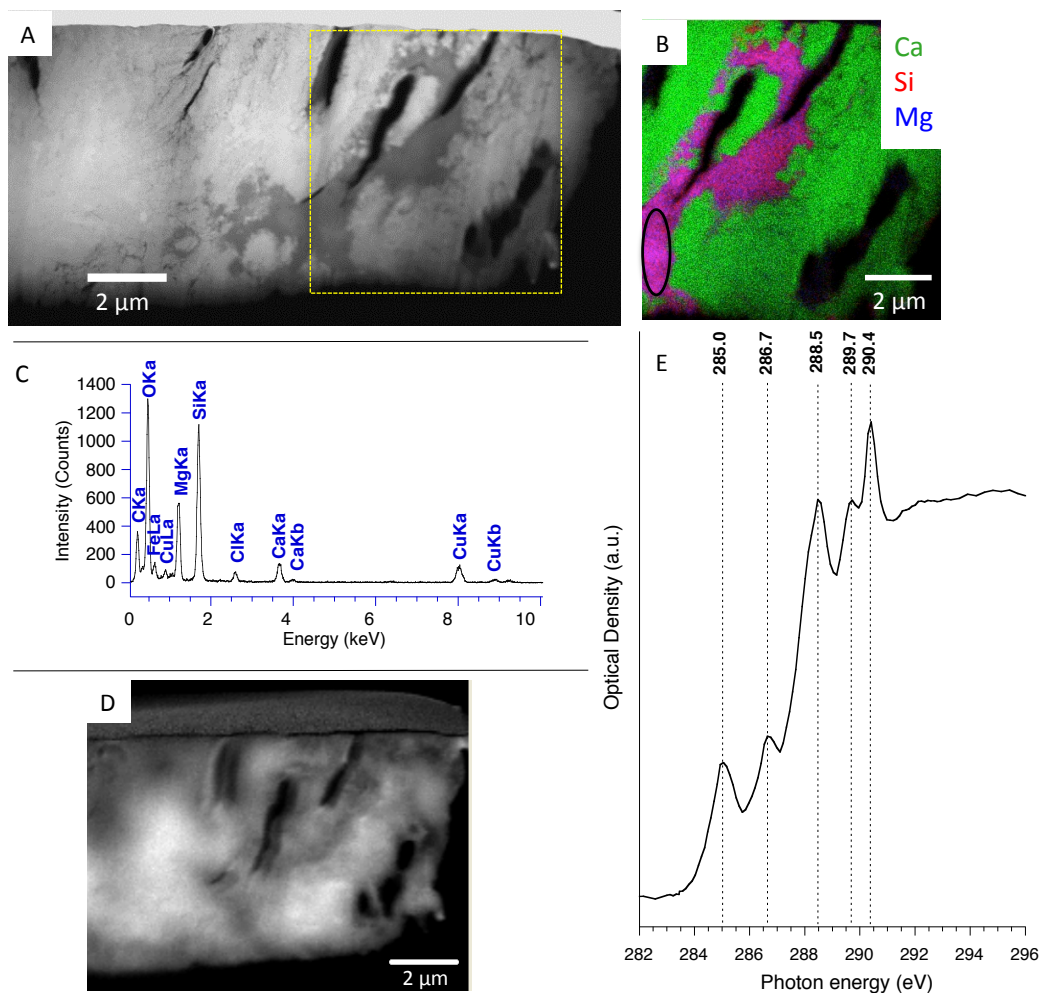


Figure 9.

TEM and STXM analyses at the C K-edge performed on one Atexcac microbialite FIB foil. (A) HAADF-STEM image; (B) STEM-EDXS map of Ca, Si and Mg performed on the square area on (A); (C) EDXS spectrum corresponding to the kerolite area circled on (B); (D) Organic carbon map obtained by subtracting an optical density-converted (OD-converted) image at 280 eV from an OD-converted image taken at 288.6 eV; (E) XANES spectrum at the C K-edge from the area outlined on (B). Labelling of the peaks: $1s \rightarrow \pi^*$ electronic transitions in carbon in aromatic or olefinic carbon groups (C=C) at 285.0 eV; $1s \rightarrow \pi^*$ transitions in ketone/phenol (C=O) C-functional group at 286.7 eV; $1s \rightarrow \pi^*$ transitions in carboxylic C-functional groups at 288.5 eV; $C1s \rightarrow 3p/\sigma^*$ electronic transitions in carbon in hydroxylated- or ether-linked carbon species at 289.7 eV; carbonate C and/or metal-carboxylic C complexes at 290.4 eV.

Importantly, authigenic magnesium silicates have also been observed in several modern lacustrine microbialites: (1) in Mono Lake, a saline and alkaline lake in California (Souza-Egipsy et al., 2005); (2) in the crater Lake of Satonda, Indonesia (Arp et al., 2003; Benzerara et al., 2010); (3) in basaltic caves at Kauai (Hawaii) (Léveillé et al., 2000a, 2000b, 2002, 2007); (4) in the alkaline and hyposaline Lake Clifton in Western Australia (Burne et al., 2014); and finally (5) in the alkaline and saline Lake Van, Turkey (Kempe et al., 1991; López-García et al., 2005; Benzerara et al., 2006), where the formation of a Mg-silicate phase was indirectly suggested by

hydrochemistry study (Reimer et al., 2009). The three Mexican lakes populated by microbialites described here add therefore to the list of such authigenic magnesium silicate occurrences in modern lacustrine microbialites. Here, we show that the phase can have diverse textures: it sometimes replaces diatom frustules or biofilms; it often forms laminae or patches within microbialites. FTIR and SEM were the most efficient tools to detect this phase, whereas its detection was not systematic by XRD. Therefore some studies may have overlooked this mineral phase. These analytical issues and the fact that all the lakes mentioned above which cover a relatively wide diversity of chemical conditions for alkaline lakes harboring microbialites suggest that this phase is likely a more common mineral in lacustrine microbialites than previously thought.

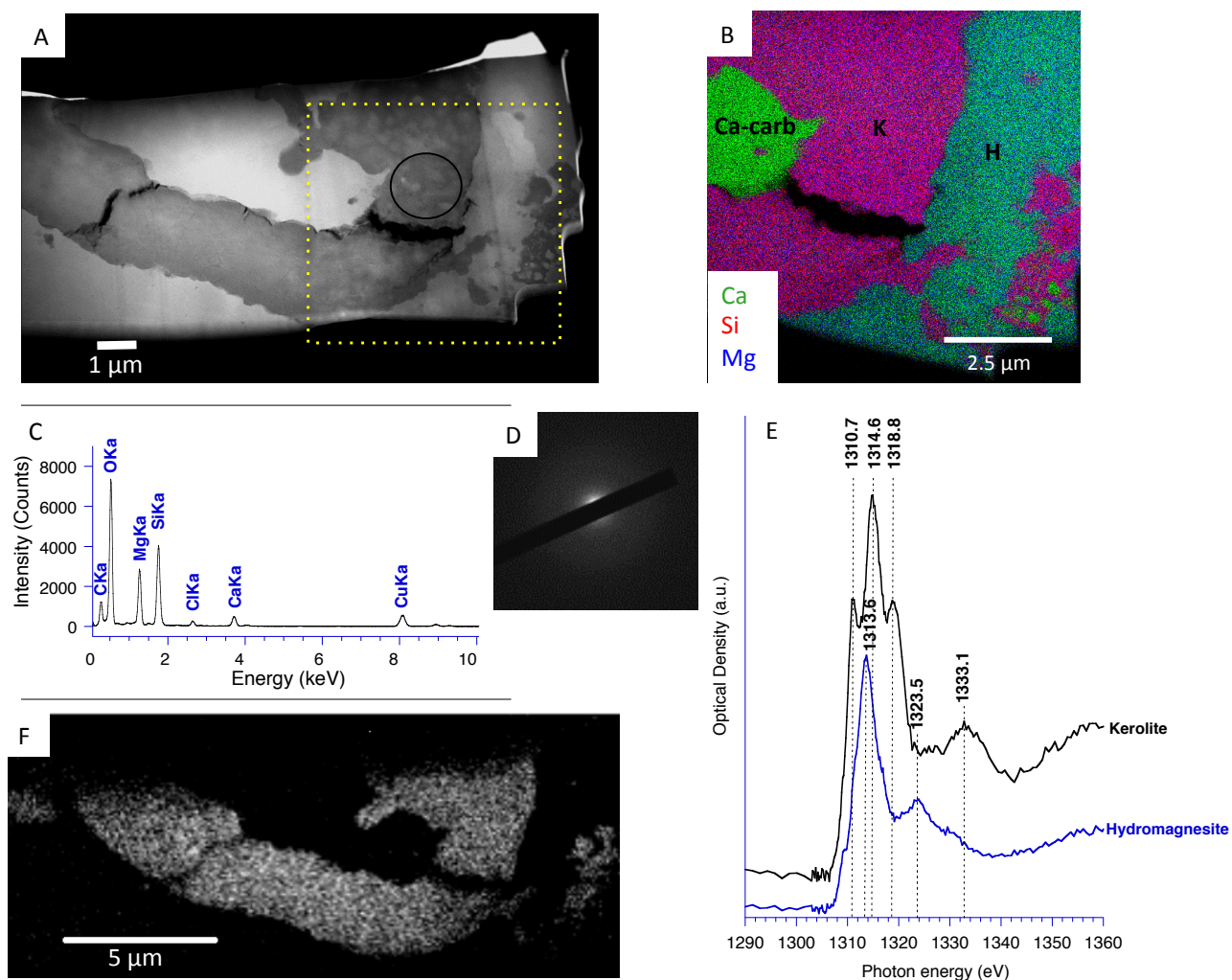


Figure 11.

Distribution of Fe and Mn in silicates of the Atexcac microbialite. (A) SEM micrograph in backscattered electron mode; (B) SEM-EDXS spectrum of the area circled on (A); (C)-(G) EDXS-maps of magnesium, calcium, silicon, iron and manganese. Ca is anticorrelated with all the other elements and associated with Ca-carbonates (aragonite and/or calcite). Silicon is systematically associated with magnesium and sometimes iron and manganese.

Last but not least, such authigenic magnesium silicate phases have been observed in some ancient marine and lacustrine formations showing that they can be traced back in the geological record. For example, Tosca et al. (2011) reported occurrence of talc in two early Neoproterozoic carbonate formations located in the Akademikerbreen Group, Svalbard and in the upper Fifteenmile Group of the Ogilvie Mountains (NW Canada) which they interpreted as the product of dehydration of authigenic hydrous Mg-silicates, including kerolite. Similarly, Sánchez-Navas et al. (1998) reported the occurrence of authigenic poorly crystalline Fe- and Al-rich smectite in Upper Jurassic marine phosphate stromatolites in the Almola Sierra (Serranía de Ronda, SW Spain) that they also interpreted as the product of crystallization of authigenic Al-Si-Fe gels. Recently, Wright and Barnette (in press) described Mg-silicates in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates from offshore Brazil, the biogenicity of which they discussed in detail. Finally, authigenic magnesium-silicates were described in several lithofacies in the Eocene lacustrine Green River formation (Bradley and Eugster, 1969; Tank, 1972; Dyni, 1976).

Some Mg-rich silicates have often been observed in ancient microbialites and have usually been interpreted as detrital phases. For example, Fe-rich chlorites have been observed in 2.7 Ga old stromatolites from the Tumbiana formation (Lepot et al., 2009). In these stromatolites, chlorite sometimes occurs as micro- to nanoscale crystals with a cryptocrystalline web-like texture and contains diffuse organic matter (Lepot et al., 2009). Since Tumbiana stromatolites are increasingly interpreted as lacustrine (e.g., Stüeken et al., 2015), the possibility that chlorite derives from an authigenic Mg-silicate phase can be evoked. One key issue for future studies will be to understand how authigenic Mg- and/or Mn and Fe-containing silicate phases change with diagenesis and metamorphism and what information about the initial phases can be retrieved from the final products. Interestingly, experiments conducted by Whitney and Eberl (1986) showed that gels with a Mg:Si ratio identical to that of talc transformed to crystalline talc before transforming to stevensite at temperatures between 300°C and 450°C. In aluminum-containing systems at 400-450°C, stevensite continued to react to form a perfectly ordered mixed-layer stevensite/chlorite. Overall, at least part of the chlorite observed in Tumbiana stromatolites may therefore derives from an authigenic precursor similar to those observed in modern microbialites.

	<i>Mg-Si Areas</i> (44 Measurement points)			<i>Mg-Fe-Si Areas</i> (18 measurement points)			
	[Mg] (at%)	[Si] (at%)	Mg/Si	[Mg] (at%)	[Fe] (at%)	[Si] (at%)	(Mg,Fe)/Si
<i>Average</i> (% At)	16,53	21,60	0,77	15,14	2,09	21,15	0,82
<i>Standard deviation</i> (%At)	1,01	0,74	0,07	0,90	0,87	0,69	0,06

Table 5.

Electron microprobe analyses performed on the kerolite phase and the Fe-rich silicate phase in the Atexcac and La Preciosa microbialites.

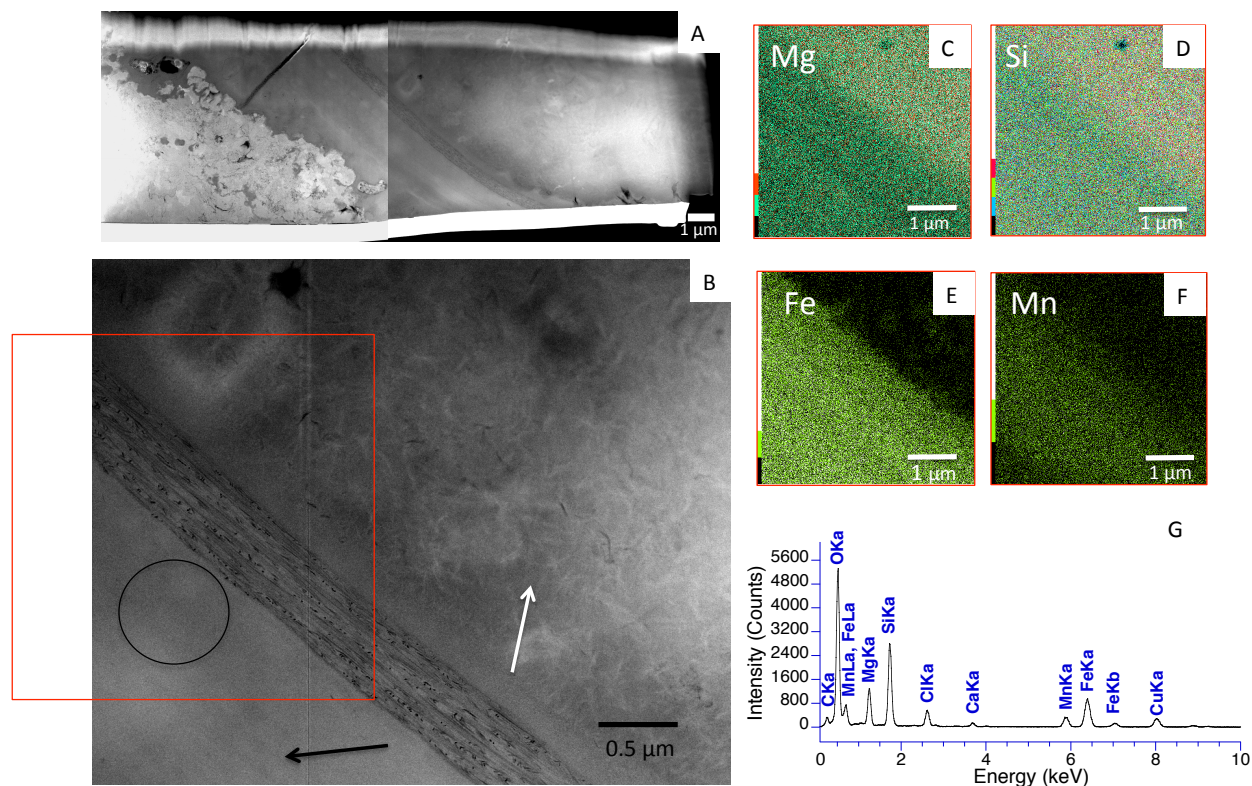
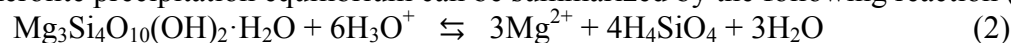


Figure 12.

STEM-EDXS analyses of a FIB foil extracted from Atexcac microbialite. (A) HAADF STEM images of the FIB foil extracted from the area shown in fig. 11 and fig. S8; (B) STEM image showing several areas composed of a poorly crystalline silicate phase characterized from one side by a fibrous texture (white arrow) and from the other side by a smooth texture (black arrow); (C)-(F) STEM-EDXS mapping of magnesium (C), silicon (D), iron (E) and manganese (F) corresponding to the area marked by a rectangle on (B); (G) EDXS spectra corresponding to the area circled on (B).

4.2. Environmental conditions required for kerolite precipitation

Kerolite precipitation equilibrium can be summarized by the following reaction (2):



$$\text{With } K_S = \frac{a(\text{Mg}^{2+})^3 \cdot a(\text{H}_4\text{SiO}_4)^4}{a(\text{H}_3\text{O}^+)^6} \quad (3)$$

where K_S is the solubility constant of kerolite, and $a()$ denote the species activities.

Stoessel (1988) determined a K_S of 25.79 ± 0.24 for kerolite by conducting dissolution experiments over time periods approaching ten years at 25°C and 1 atm. As suggested by equation (3), three parameters can favor kerolite precipitation and possibly explain formation of this phase in the Mexican microbialites: high pH, high dissolved silica activity and high magnesium activity. Tosca et al. (2011) have stressed the importance of pH as a main factor controlling the precipitation of magnesium silicates. They established a pH boundary at 8.7 above which poorly crystalline Mg-silicate can precipitate in solution with salinities close to that of seawater (35 g/L). Similarly, Badaut and Risacher (1983) argued that variations in the Mg concentration as observed in natural environments have a minor effect, but saturation with

respect to amorphous silica and a pH above 8.2 were two main conditions required for the formation of authigenic smectite at 5°C.

In our study, two of the three lakes particularly rich in dissolved silica (1.04 mmol/L and 0.57 mmol/L for Lake Atexcac and Lake La Preciosa, respectively), but below the saturation of amorphous silica, contained microbialites with high kerolite contents. The three lakes (La Preciosa, Atexcac and Quechulac) had a pH around 8.8 and were located above the kerolite solubility line at the time when samples were collected. La Preciosa and Atexcac solutions were also above the solubility lines of sepiolite, kerolite and talc (Fig. 1). Quechulac solution was above the solubility lines of the same phases except “amorphous sepiolite”, an awkward term coined by Wollast et al. (1968) to refer to a structurally undefined phase. Mineralogical analyses strongly suggest that the major phase observed in the Mexican microbialites is similar to kerolite, which is therefore consistent with the observed supersaturation of the solutions (Table 3). Two questions remain open. First, it will be important to determine in the future how much the solubility line of kerolite depends on the crystalline order of the phase and/or the extent of its association with organic matter. Second, reconciling the mineralogical composition of the microbialites with the chemical composition of the lake waters is not straightforward. Indeed, mineral phases in the microbialites may have formed continuously or discretely over a certain period of time, whereas the chemical composition of the lake was measured during sample collection only. Several earlier studies have monitored the chemical composition of surface water in Lakes of Atexcac, La Preciosa and Quechulac at different periods during the year (Vilaclara et al., 1993; Armienta et al., 2008; Kaźmierczak et al., 2011). Comparison with present data suggests that the solution chemistry of these lakes has not varied significantly over time and that these lakes have been supersaturated with respect to kerolite at least since 2001 (Armienta et al., 2008). Yet, the chemical composition of the Mexican lakes may vary temporarily depending on seasons because of the mixing of the water column once per year and/or high influxes during rain events of fine volcanic material that dissolves easily in high pH water and raise temporarily Mg and SiO₂ activities. It is therefore possible that kerolite forms preferentially at these specific moments and only highly frequent water sampling may provide further information on that issue.

4.3. The environmental message conveyed by the enrichment of authigenic silicates in Fe and Mn

The present study showed that sometimes authigenic silicates forming in Mexican microbialites contained high concentrations of iron and/or manganese. These elements may compose separate phases mixed with kerolite. However, the relatively homogenous Fe and Mn distribution observed down to the nm-scale, with a relatively constant (Mg+Fe+Mn)/Si ratio (0.82 ± 0.06) close to the Mg/Si ratio measured in kerolite, suggests that Mn and Fe substitute in the silicate phase structure. The replacement of Mg by divalent Fe in the talc structure has been studied previously by FTIR analyses (Farmer, 1974; Wilkins and Ito, 1967). This replacement leads to a shift of the 3677 cm⁻¹ band of talc to 3663.5 cm⁻¹, characteristic of the MgMgFe-OH vibrations (Farmer, 1974; Wilkins and Ito, 1967). However, this absorption band was not observed in our bulk spectra, probably due to the low abundance of this phase in the microbialite samples.

Some Al-poor and Fe-rich authigenic silicate phases have been described previously. For example, greenalite ($(\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) is a silicate phase with structural Fe, which has been described in ancient sediments, such as banded iron formations (BIFs) (Kaufman, 1996; Konhauser et al., 2007). Minnesotaite ($(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (Kaufman, 1996) and grunerite $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (Nayak et al., 2011) are additional phases which may result partly from greenalite transformation upon diagenesis or metamorphism. The poorly crystalline Fe- and Mg-rich silicate phase observed in modern Mexican microbialites might be a precursor of greenalite.

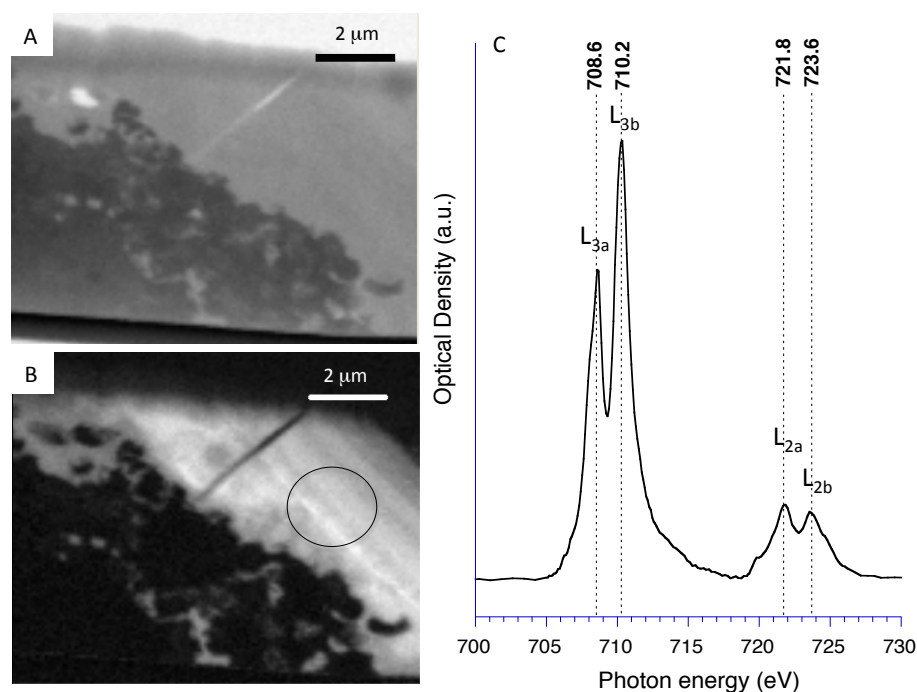


Figure 13.

STXM analyses at the Fe $L_{2,3}$ -edges of Atexcac microbialite FIB foil shown in fig. 12 A. (A) STXM image taken at 700 eV (below the Fe $L_{2,3}$ -edge); (B) Iron map obtained by subtracting an optical density converted image at 700 eV from an OD-converted image taken at 710 eV; (C) XANES spectrum at the Fe $L_{2,3}$ -edges from the area outline on (B).

High concentrations of Fe and Mn in authigenic silicates in the surface microbialites studied here indicate that the lakes contained high Fe and Mn concentrations when authigenesis occurred. Microorganisms might change the redox, hence the solubility of Fe by their metabolic activity within the biofilms but Fe has first to be delivered to the biofilm. Therefore, Fe enrichment in microbialites indicates a change in the water composition primarily. Part of the Fe composing the authigenic silicates is divalent. However, it is possible that it was pure Fe(II) when precipitation occurred and that Fe was subsequently oxidized within the silicate phase, in contact with oxic water. High Fe concentrations in solutions at a pH higher than 8.5 and under oxic conditions are surprising considering the low solubility of Fe under these conditions (e.g., Schwertmann, 1991). Three hypotheses can be formulated to explain temporary high Fe and Mn concentrations at shallow depths in Mexican lakes. First, seasonal mixing of the water column in winter may bring to the surface deep and anoxic waters loaded with Fe(II). Second, a punctual influx of Fe-rich volcanic rocks which are abundant on the lake shores, e.g., during the rainy

season, may bring high amounts of material that dissolve quickly at high pH and release high concentrations of Fe and Mn at shallow depths of the lakes. Finally, local groundwater vents may release at shallow depth high concentrations of Fe and Mn. Finding tracers of these different sources would be important to discriminate between these different scenarios and infer the potential rhythmicity of Fe and Mn enrichments in these rocks.

4.4. The strong potential of kerolite for fossilization of microorganisms

Here, we observed an excellent morphological preservation of a relatively large diversity of microorganisms by kerolite down to the nm-scale. First, we detected several diatom frustules replaced by kerolite in the microbialites. All three lakes are undersaturated with amorphous silica, and it is known that living diatoms are able to form their frustules under these conditions (Perry, 2003). However, once diatoms die, their frustules should dissolve (Wollast, 1974) and only few fossil traces should be left in the mineral part of microbialites. Accordingly, we never observed fossil diatoms with a silica frustule. Alternatively, all the diatom frustules that could be recognized morphologically were replaced by kerolite. Several mechanisms favoring diatom frustule preservation have been studied in the past, explaining how lacustrine diatomite or marine diatom and radiolarian sediments could form. Here, we see that kerolite precipitation can also favor fossilization in this kind of environment. The onset of frustule dissolution increases the local activity of silicic acid, which, in presence of high activities of Mg^{2+} and OH^- as encountered in these alkaline lakes, favors kerolite precipitation.

We also observed numerous coccoid and filamentous microbial cells, sometimes at high densities fossilized by kerolite. The poor crystallinity/small size of the mineral phase likely favored such an exquisite preservation of the morphology of the cells down to the nm-scale. Microbial cell fossils were usually filled with kerolite but were occasionally empty. They were surrounded by kerolite and only an electron transparent space outlined them. This space may correspond spatially to former cell walls and higher concentrations of organic carbon were detected consistently in several cases. FIB-tomography, TEM and STXM suggested that this space was sometimes empty. This may be due either to preferential milling by FIB or to the presence of a genuine porosity resulting from the degradation of the cell wall of the microorganisms. Such an intimate association of kerolite with microbial cells may result from a permineralization of the cells under chemical conditions favorable to kerolite precipitation as shown in these lakes. In Mono Lake microbialites, Souza-Egipsy et al. (2005) argued that post-mortem processes led to the precipitation of Mg-silicate on microorganisms. In our study it is not clear if the precipitation of kerolite occurred when microorganisms were alive or during their death. Several mechanisms are possible and will have to be further studied by experimental studies. Living microbes may induce kerolite precipitation, hence their fossilization by enhancing supersaturation with kerolite within the biofilm, e.g., by increasing pH locally. Several metabolisms populating microbialites tend to increase pH, such as oxygenic and anoxygenic photosynthesis (Dupraz et al., 2009; Saghai et al., in press). Alternatively, dead or living cells may decrease the energy barrier to kerolite nucleation by providing cell surfaces on which heterogeneous nucleation occurs.

Burne et al., (2014) also observed authigenic Mg-silicates in modern thrombolites from Lake Clifton (Western Australia). They suggested that organo-mineralization of biofilms by Mg-

silicates was a systematic first step in microbialite formation, followed by abiotic aragonite replacement inducing a loss of the biogenic features visible in the silicates. In our study, we observed consistently patches of Ca-carbonates (mainly aragonite) growing in a Mg-silicate matrix. However, we sometimes observed remnants of cells in Ca-carbonates, suggesting that at least some biogenic features can be preserved (Fig. S6 A). Moreover, Ca-carbonates sometimes form directly as primary phases in these microbialites and not as replacements of Mg-silicates. For example, Couradeau et al. (2013) and Gerard et al. (2013) described the formation of aragonite on Pleurocapsales cells within the biofilms. Here, we show that the Mexican lake solutions are supersaturated with Ca-carbonates (aragonite and calcite) and kerolite. Therefore, the precipitation of one phase instead of the other is a matter of kinetics. Whether precipitation of kerolite vs Ca-carbonates is favored by major changes of the chemical composition of the lake or local chemical shifts due to microbial activity remains an open question.

Finally, we also detected a systematic intimate association of organic carbon, possibly extracellular polymeric substances (EPS) and/or byproducts of cell degradation, with kerolite at the 25-nm scale. Such an association between EPS and authigenic silicates has been suggested based on textural evidence in the past. Ueshima and Tazaki (2001) hypothesized that EPS may serve as a template for silicate synthesis after an accumulation of Si and Fe ions from the solution. For L evell e et al. (2000a), dehydration and degradation of a polysaccharide-rich matrix within a biofilm produced a precursor gel, which developed then into poorly crystallized kerolite phase. This organic matrix may impact the ageing of the minerals as previously suggested by Lepot et al. (2008) for aragonite. It will be important to decipher in future studies how this organic matrix evolves upon diagenesis and metamorphism and if the microfossils and the organic polymers observed here can be preserved for extended periods such as millions or billions years. In this case, such authigenic silicate occurrences may become an interesting target for studies searching for traces of ancient life. Preservability of these traces upon geological time is not straightforward. Dissolution of kerolite during diagenesis and/or recrystallization into coarser crystals during metamorphism may erase all traces. However, some ancient fossils of soft tissues of metazoans have been preserved by clays in several occurrences, including metamorphic rocks of relatively high grade (Galvez et al., 2012; Zhang and Briggs, 2007; Wacey et al., 2014), supporting the plausibility of fossil preservation by such authigenic silicates.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Union's Seven Framework Program: ERC grants Calcyan (PI: K. Benzerara, Grant Agreement no. 307110) and ProtistWorld (P.I. P. López-García, Grant Agreement no. 322669). Advanced Light Source (ALS) Molecular Environmental Science beamline 11.0.2 is supported by the Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, Geosciences, and Biosciences and Materials Sciences Division, U.S. Department of Energy, at the Lawrence Berkeley National Laboratory. The TEM facility at IMPMC was purchased owing to a support by Region Ile-de-France grant SESAME 2000 E 1435. The SEM facility at IMPMC was purchased owing to a support by R egion Ile de France grant SESAME 2006 I-07-593/R. We thank Laure Cordier (ICP-AES and ion chromatography analyses) and Emmanuelle Raimbault (continuous flow colorimetric analyses and alkalinity

measurements) for technical support at IPGP. We thank Franck Bourdelle (Université de Lille) for his assistance with the estimation of the kerolite $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios. Stéphane Gaboreau (BRGM) is thanked for his help for the analyses of FIB-tomography images.

References

- Alcocer J., and Bernal-Brooks F. W. (2010). Limnology in Mexico. *Hydrobiologia* 644, 15–68.
- Allen M. A., Goh F., Burns B. P., and Neilan B. A. (2009). Bacterial, archaeal and eukaryotic diversity of smooth and pustular microbial mat communities in the hypersaline lagoon of Shark Bay. *Geobiology* 7, 82–96.
- Allwood A. C., Walter M. R., Kambe+r B. S., Marshall C. P., and Burch I. W. (2006). Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature* 441, 714–718.
- Andres M. S., Sumner D. Y., Reid R. P., and Swart P. K. (2006). Isotopic fingerprints of microbial respiration in aragonite from Bahamian stromatolites. *Geology* 34, 973–976.
- Armienta M. A., Vilaclara G., De la Cruz-Reyna S., Ramos S., Cenicerros N., Cruz O., Aguayo A., and Arcega-Cabrera F. (2008). Water chemistry of lakes related to active and inactive Mexican volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178, 249–258.
- Arp G., Thiel V., Reimer A., Michaelis W., and Reitner J. (1999). Biofilm exopolymers control microbialite formation at thermal springs discharging into the alkaline Pyramid Lake, Nevada, USA. *Sedimentary Geology* 126, 159–176.
- Arp G., Reimer A., and Reitner J. (2003). Microbialite formation in seawater of increased alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. *Journal of Sedimentary Research* 73, 105–127.
- Awramik S. M., and Buchheim H. P. (2009). A giant, Late Archean lake system: The Meentheena Member (Tumbiana Formation; Fortescue Group), Western Australia. *Precambrian Research* 174, 215–240.
- Badaut D., and Risacher F. (1983). Authigenic Smectite on Diatom Frustules in Bolivian Saline Lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 363–375.
- Ball J. W., and Nordstrom D. K. (1991). User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, U. S. Geological Survey.
- Baumgartner L. K., Spear J. R., Buckley D. H., Pace N. R., Reid R. P., Dupraz C., and Visscher P. T. (2009). Microbial diversity in modern marine stromatolites, Highborne Cay, Bahamas. *Environmental Microbiology* 11, 2710–2719.
- Benzerara K., Yoon T. H., Tyliszczak T., Constantz B., Spormann A. M., and Brown G. E. (2004). Scanning transmission X-ray microscopy study of microbial calcification. *Geobiology* 2, 249–259.
- Benzerara K., Menguy N., López-García P., Yoon T.-H., Kaźmierczak J., Tyliszczak T., Guyot F. and Brown G. E., (2006). Nanoscale detection of organic signatures in carbonate microbialites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, 9440–9445.

- Benzerara K., Meibom A., Gautier Q., Kaźmierczak J., Stolarski J., Menguy N., and Brown G. E. (2010). Nanotextures of aragonite in stromatolites from the quasi-marine Satonda crater lake, Indonesia. *Geological Society, London, Special Publications* 336, 211–224.
- Bernard S., Horsfield B., Schulz H.-M., Schreiber A., Wirth R., Anh Vu T. T., Perssen F., Könitzer S., Volk H., Sherwood N., and Fuentes D. (2010). Multi-scale detection of organic and inorganic signatures provides insights into gas shale properties and evolution. *Chemie der Erde - Geochemistry* 70, Supplement 3, 119–133.
- Bluhm H., Andersson K., Araki T., Benzerara K., Brown G. E., Dynes J. J., Ghosal S., Gilles M. K., Hansen H.-C., Hemminger J. C., Hitchcock A. P., Ketteler G., Kilcoyne A. L. D., Kneedler E., Lawrence J. R., Leppard G. G., Majzlam J., Mun B. S., Myneni S. C. B., Nilsson A., Ogasawara H., Ogletree D. F., Pecher K., Salmeron M., Shuh D. K., Tonner B., Tylliszczak T., Warwick T., and Yoon T. H. (2006). Soft X-ray microscopy and spectroscopy at the molecular environmental science beamline at the Advanced Light Source. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150, 86–104.
- Bohacs K. M., Carroll A. R., Neal J. E., and Mankiewicz P. J. (2000). Lake-basin type, source potential, and hydrocarbon character: an integrated sequence-stratigraphic-geochemical framework. *Lake basins through space and time: AAPG Studies in Geology* 46, 3–34.
- Bontognali T. R. R., Sessions A. L., Allwood A. C., Fischer W. W., Grotzinger J. P., Summons R. E., and Eiler J. M. (2012). Sulfur isotopes of organic matter preserved in 3.45-billion-year-old stromatolites reveal microbial metabolism. *PNAS* 109, 15146–15151.
- Bourdelle F., Benzerara K., Beyssac O., Cosmidis J., Neuville D. R., Brown G. E., and Paineau E. (2013). Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L_{2,3} edges. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 166, 423–434.
- Bradley W. H., and Eugster H. P. (1969). Geochemistry and paleolimnology of the trona deposits and associated authigenic minerals of the Green River Formation of Wyoming. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 496B, 71p.
- Braithwaite C. J. R., and Zedef V. (1994). Living hydromagnesite stromatolites from Turkey. *Sedimentary Geology* 92, 1–5.
- Brandes J. A., Lee C., Wakeham S., Peterson M., Jacobsen C., Wirrick S., and Cody G. (2004). Examining marine particulate organic matter at sub-micron scales using scanning transmission X-ray microscopy and carbon X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Marine Chemistry* 92, 107–121.
- Brindley G. (1959). X-Ray and Electron Diffraction Data for Sepiolite. *Am. Miner.* 44, 495–500.
- Brindley G. W. (1977). The Nature of Kerolite, Its Relation to Talc and Stevensite. *Mineralogical Magazine* 41, 443–452.

- Buick R., Dunlop J. S. R., and Groves D. I. (1981). Stromatolite recognition in ancient rocks: an appraisal of irregularly laminated structures in an Early Archaean chert-barite unit from North Pole, Western Australia. *Alcheringa: An Australasian Journal of Palaeontology* 5, 161–181.
- Burne R.V., and Moore L.S. (1987). Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaios* 2, 241–254.
- Burne R. V., Moore L. S., Christy A. G., Troitzsch U., King P. L., Carnerup A. M., and Hamilton P. J. (2014). Stevensite in the modern thrombolites of Lake Clifton, Western Australia: A missing link in microbialite mineralization? *Geology* 42, 575–578.
- Byerly G. R., Lower D. R., and Walsh M. M. (1986). Stromatolites from the 3,300–3,500-Myr Swaziland Supergroup, Barberton Mountain Land, South Africa. *Nature* 319, 489–491.
- Cai Y., Xue J., and Polya D. A. (2007). A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66, 282–288.
- Carrasco-Núñez G., Ort M. H., and Romero C. (2007). Evolution and hydrological conditions of a maar volcano (Atexcac crater, Eastern Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 159, 179–197.
- Carteret C., De La Pierre M., Dossot M., Pascale F., Erba A., and Dovesi R. (2013). The vibrational spectrum of CaCO₃ aragonite: A combined experimental and quantum-mechanical investigation. *The Journal of Chemical Physics* 138, 014201.
- Centeno C. M., Legendre P., Beltrán Y., Alcántara-Hernández R. J., Lidström U. E., Ashby M. N., and Falcón L. I. (2012). Microbialite genetic diversity and composition relate to environmental variables. *FEMS Microbiology Ecology* 82, 724–735.
- Chan C. S., Fakra S. C., Edwards D. C., Emerson D., and Banfield J. F. (2009). Iron oxyhydroxide mineralization on microbial extracellular polysaccharides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 3807–3818.
- Chen J., and Lee J.-H. (2014). Current Progress on the Geological Record of Microbialites and Microbial Carbonates. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 88, 260–275.
- Cibin G., Marcelli A., Mottana A., Giuli G., Della Ventura G., Romano C., Paris E., Cardelli A., and Tombolini F. (2003). Magnesium X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy on synthetic model compounds and minerals. In *19th International Conference on X-ray and Inner Shell Processes* (eds. A. Bianconi, A. Marcelli, N.L. Saini), *Frascati Physics Series* 32, 95–150.
- Cosmidis J., and Benzerara K. (2014). Soft x-ray scanning transmission spectromicroscopy. *Biomining Sourcebook: Characterization of Biominerals and Biomimetic Materials*, 115.

- Couradeau E., Benzerara K., Moreira D., Gérard E., Kaźmierczak J., Tavera R., and López-García P. (2011). Prokaryotic and Eukaryotic Community Structure in Field and Cultured Microbialites from the Alkaline Lake Alchichica (Mexico) ed. J. A. Gilbert. *PLoS ONE* 6, e28767.
- Couradeau E., Benzerara K., Gérard E., Estève I., Moreira D., Tavera R., and López-García P. (2013). Cyanobacterial calcification in modern microbialites at the submicrometer scale. *Biogeosciences* 10, 5255–5266.
- Darragi F., and Tardy Y. (1987). Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. *Chemical geology* 63, 59–72.
- Decho A. W., Visscher P. T., and Reid R. P. (2005). Production and cycling of natural microbial exopolymers (EPS) within a marine stromatolite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 219, 71–86.
- Dupraz C., Reid R. P., Braissant O., Decho A. W., Norman R. S., and Visscher P. T. (2009). Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews* 96, 141–162.
- Dyni J. R. (1976). Trioctahedral smectite in the Green River Formation, Duchesne County, Utah. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 967, 14 p.
- Farmer V.C. (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. The Mineralogical Society, London.
- Ferrari L., Orozco-Esquivel T., Manea V. and Manea M., (2012). The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics* 522-523, 122–149.
- Forel M.-B., Crasquin S., Kershaw S., and Collin P.-Y. (2013). In the aftermath of the end-Permian extinction: the microbialite refuge? *Terra Nova* 25, 137–143.
- Furquim S. A. C., Graham R. C., Barbiero L., de Queiroz Neto J. P., and Vallès V. (2008). Mineralogy and genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil. *Clays and Clay Minerals* 56, 579–595.
- Galvez M. E., Beyssac O., Benzerara K., Bernard S., Menguy N., Cox S. C., Martinez I., Johnston M. R., and Brown G. E. (2012). Morphological preservation of carbonaceous plant fossils in blueschist metamorphic rocks from New Zealand. *Geobiology* 10, 118–129.
- Gérard E., Ménez B., Couradeau E., Moreira D., Benzerara K., Tavera R., and López-García P. (2013). Specific carbonate–microbe interactions in the modern microbialites of Lake Alchichica (Mexico). *The ISME journal* 7, 1997–2009.
- Goh F., Allen M. A., Leuko S., Kawaguchi T., Decho A. W., Burns B. P., and Neilan B. A.

- (2009). Determining the specific microbial populations and their spatial distribution within the stromatolite ecosystem of Shark Bay. *The ISME journal* 3, 383–396.
- Gran G. (1952). Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* 77, 661–671.
- Guo X., and Chafetz H. S. (2012). Large tufa mounds, Searles Lake, California. *Sedimentology* 59, 1509–1535.
- Hammer, U. T. (1986). *Saline Lake Ecosystems of the World*. Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
- Harris P. M., Ellis J., and Purkis S. J. (2013). Assessing the extent of carbonate deposition in early rift settings. *AAPG Bulletin* 97, 27–60.
- Hofmann H. J. (2000) Archean Stromatolites as Microbial Archives. In *Microbial Sediments* (eds. Robert E. Riding and Stanley M. Awramik). *Springer, Berlin*. pp. 315–327.
- Hitchcock A. (2012). aXis 2000 – Analysis of X-ray Images and Spectra. Available at: <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html> [accessed February 16, 2012].
- Huang C., and Kerr P. (1960). Infrared Study of the Carbonate Minerals. *Am. Miner.* 45, 311–324.
- Jones, B.F. (1986). Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. In *Studies in Diagenesis* (eds. F.A. Mumpton). *USGS Bulletin* 1578, U.S. Geological Survey, 291–300.
- Jones B., and Peng X. (2014). Signatures of biologically influenced CaCO₃ and Mg-Fe silicate precipitation in hot springs: Case study from the Ruidian geothermal area, western Yunnan Province, China ed. M. Pedley. *Sedimentology* 61, 56–89.
- Kaufman A. J. (1996). Geochemical and mineralogic effects of contact metamorphism on banded iron-formation: An example from the Transvaal Basin, South Africa. *Precambrian Res.* 79, 171–194.
- Kaźmierczak J., Kempe S., Kremer B., López-García P., Moreira D., and Tavera R. (2011). Hydrochemistry and microbialites of the alkaline crater lake Alchichica, Mexico. *Facies* 57, 543–570.
- Kempe S., Kaźmierczak J., Landmann G., Konuk T., Reimer A., and Lipp A. (1991). Largest Known Microbialites Discovered in Lake Van, Turkey. *Nature* 349, 605–608.
- Knoll A. H., Wörndle S., and Kah L. C. (2013). Covariance of microfossil assemblages and microbialite textures across an upper mesoproterozoic carbonate platform. *PALAIOS* 28, 453–470.
- Konhauser K. O., Amskold L., Lalonde S. V., Posth N. R., Kappler A., and Anbar A. (2007). Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth*

and *Planetary Science Letters* 258, 87–100.

- Lee J.-H., Chen J., and Chough S. K. (2010). Paleoenvironmental implications of an extensive maceriate microbialite bed in the Furongian Chaomidian Formation, Shandong Province, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297, 621–632.
- Lepot K., Benzerara K., Brown G. E., and Philippot P. (2008). Microbially influenced formation of 2,724-million-year-old stromatolites. *Nature Geoscience* 1, 118–121.
- Lepot K., Benzerara K., Rividi N., Cotte M., Brown G. E., and Philippot P. (2009). Organic matter heterogeneities in 2.72Ga stromatolites: Alteration versus preservation by sulfur incorporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6579–6599.
- Léveillé R. J., Fyfe W. S., and Longstaffe F. J. (2000a). Geomicrobiology of carbonate–silicate microbialites from Hawaiian basaltic sea caves. *Chemical Geology* 169, 339–355.
- Léveillé R. J., Fyfe W. S., and Longstaffe F. J. (2000b). Unusual Secondary Ca-Mg-Carbonate-Kerolite Deposits in Basaltic Caves, Kauai, Hawaii. *The Journal of Geology* 108, 613–621.
- Léveillé R. J., Longstaffe F. J., and Fyfe W. S. (2002). Kerolite in carbonate-rich speleothems and microbial deposits from basaltic caves, Kauai, Hawaii. *Clays and clay minerals* 50, 514–524.
- Léveillé R. J., Longstaffe F. J., and Fyfe W. S. (2007). An isotopic and geochemical study of carbonate-clay mineralization in basaltic caves: abiotic versus microbial processes. *Geobiology* 5, 235–249.
- Li D., Peng M., and Murata T. (1999). Coordination and local structure of magnesium in silicate minerals and glasses: Mg K-edge XANES. *The Canadian Mineralogist* 37, 199–206.
- Li J., Benzerara K., Bernard S., and Beyssac O. (2013). The link between biomineralization and fossilization of bacteria: Insights from field and experimental studies. *Chemical Geology* 359, 49–69.
- Li J., Bernard S., Benzerara K., Beyssac O., Allard T., Cosmidis J., and Moussou J. (2014). Impact of biomineralization on the preservation of microorganisms during fossilization: An experimental perspective. *Earth and Planetary Science Letters* 400, 113–122.
- Logan B., (1961). Cryptozoon and Associate Stromatolites from the Recent, Shark Bay, Western-Australia. *J. Geol.* 69, 517–533.
- López-García P., Kaźmierczak J., Benzerara K., Kempe S., Guyot F., and Moreira D. (2005). Bacterial diversity and carbonate precipitation in the giant microbialites from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Extremophiles* 9, 263–274.
- Miot J., Benzerara K., Obst M., Kappler A., Hegler F., Schadler S., Bouchez C., Guyot F., and

- Morin G. (2009). Extracellular Iron Biomineralization by Photoautotrophic Iron-Oxidizing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 75, 5586–5591.
- Mobberley J. M., Ortega M. C., and Foster J. S. (2012). Comparative microbial diversity analyses of modern marine thrombolitic mats by barcoded pyrosequencing. *Environmental Microbiology* 14, 82–100.
- Moore D. M., and Reynolds R. C. Jr. (1997). Sample preparation techniques for clay minerals. In *X-ray diffraction and the identification and analyses of clay minerals* (2nd ed.). Oxford Univ. Press, Oxford, 204–226.
- Moreno E. C., Gregory T. M., and Brown W. E. (1968). Preparation and solubility of hydroxyapatite. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Phys. Chem.* 72A, 773–782.
- Nayak P. K., Mohapatra B. K., Singh P. P., and Martha R. K. (2011). Cobalt-Bearing Grunerite in the Metamorphosed Banded Iron Formation in Orissa, India: Cobalt bearing grunerite in BIF, Orissa. *Resource Geology* 61, 281–289.
- Papineau D., Walker J. J., Mojzsis S. J., and Pace N. R. (2005). Composition and Structure of Microbial Communities from Stromatolites of Hamelin Pool in Shark Bay, Western Australia. *Applied and Environmental Microbiology* 71, 4822–4832.
- Perry C. C. (2003). Silicification: “The processes by which organisms capture and mineralize silica” in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Biomineralization*, ed. Jodi J. Rosso (Mineralogical Society of America, Geochemical Society), 54, 291–327.
- Plummer L. N., and Busenberg E. (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1011–1040.
- Power I. M., Wilson S. A., Dipple G. M., and Southam G. (2011). Modern carbonate microbialites from an asbestos open pit pond, Yukon, Canada: Modern carbonate microbialites from an asbestos open pit pond. *Geobiology*, 180–195.
- Reid R. P., James N. P., Macintyre I. G., Dupraz C. P., and Burne R. V. (2003). Shark Bay stromatolites: microfabrics and reinterpretation of origins. *Facies* 49, 299–324.
- Reimer A., Landmann G., and Kempe S. (2009). Lake Van, Eastern Anatolia, Hydrochemistry and History. *Aquatic Geochemistry* 15, 195–222.
- Robie R. A., and Hemingway B. S. (1973). The enthalpies of formation of nesquehonite, MgCO₃·3H₂O and hydromagnesite, 5MgO·4CO₂·5H₂O. *U. S. Geological Survey Journal of Research*, 1:5, 543–545.
- Saghai A., Zivanovic Y., Zeyen N., Moreira D., Benzerara K., Deschamps P., Bertolino P., Ragon M., Tavera R., López-Archilla A. I., and López-García P. (2015). Metagenome-

- based diversity analyses suggest a significant contribution of non-cyanobacterial lineages to carbonate precipitation in modern microbialites. *Front. Microbiol.* 6:797. Doi: 10.3389/fmicb.2015.00797.
- Saint Martin J.-P., (2010). The Girvanella-like remains from Messinian marine deposits (Sardinia, Italy): Lagerstätten paradigm for microbial biota? *Annales de Paléontologie* 96, 33–50.
- Sánchez del Río M., Suárez M., García Romero E., Alianelli L., Felici R., Martinetto P., Dooryhée E., Reyes-Valerio C., Borgatti F., Doyle B., Giglia A., Mahne N., Pedio M., and Nannarone S. (2005). Mg K-edge XANES of sepiolite and palygorskite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 238, 55–60.
- Sánchez-Navas A., Martín-Algarra A., and Nieto F. (1998). Bacterially-mediated authigenesis of clays in phosphate stromatolites. *Sedimentology* 45, 519–533.
- Schopf J. W. (2011). The paleobiological record of photosynthesis. *Photosynth Res* 107, 87–101.
- Schwertmann U. (1991). Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil* 130, 1–25.
- Searđ C., Camoin G., Rouchy J.-M., and Virgone A. (2013). Composition, structure and evolution of a lacustrine carbonate margin dominated by microbialites: Case study from the Green River formation (Eocene; Wyoming, USA). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 381-382, 128–144.
- Souza-Egipsy V., Wierzchos J., Ascaso C., and Neelson K. H. (2005). Mg–silica precipitation in fossilization mechanisms of sand tufa endolithic microbial community, Mono Lake (California). *Chemical Geology* 217, 77–87.
- Stoessell R. K. (1988). 25°C and 1 atm dissolution experiments of sepiolite and kerolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 365–374.
- Stüeken E. E., Buick R., and Schauer A. J. (2015). Nitrogen isotope evidence for alkaline lakes on late Archean continents. *Earth and Planetary Science Letters* 411, 1–10.
- Tank R. W. (1972) Clay minerals of the Green River Formation (Eocene) of Wyoming. *Clay Minerals* 9, 297–308.
- Thomazo C., Ader M., and Philippot P. (2011). Extreme 15N-enrichments in 2.72-Gyr-old sediments: evidence for a turning point in the nitrogen cycle: Extreme 15N-enrichments in 2.72-Gyr-old sediments. *Geobiology* 9, 107–120.
- Tosca N. J., Macdonald F. A., Strauss J. V., Johnston D. T., and Knoll A. H. (2011). Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions. *Earth and Planetary Science Letters* 306, 11–22.

- Tosca N. J., and Masterson A. L. (2014). Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals* 49, 165–194.
- Trcera N., Cabaret D., Rossano S., Farges F., Flank A.-M., and Lagarde P. (2009). Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals* 36, 241–257.
- Ueshima M., and Tazaki K. (2001). Possible role of microbial polysaccharides in nontronite formation. *Clays and Clay Minerals* 49, 292–299.
- Van Kranendonk M., Philippot P., Lepot K., Bodorkos S., and Pirajno F. (2008). Geological setting of Earth's oldest fossils in the ca. 3.5Ga Dresser Formation, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research* 167, 93–124.
- Vilaclara G., Chávez M., Lugo A., González H., and Gaytán M. (1993). Comparative description of crater-lakes basic chemistry in Puebla State, Mexico. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* 25, 435–440.
- Wacey D., Saunders M., Roberts M., Menon S., Green L., Kong C., Culwick T., Strother P., and Brasier M. D. (2014). Enhanced cellular preservation by clay minerals in 1 billion-year-old lakes. *Scientific Reports* 4. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/srep05841> [Accessed October 20, 2014].
- Walter M. R., Buick R., and Dunlop J. S. R. (1980). Stromatolites 3,400–3,500 Myr old from the North Pole area, Western Australia. *Nature* 284, 443–445.
- White W. B. (1971). Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals. *American mineralogist* 56, 46–53.
- Whitney G., and Eberl D. D. (1982). Mineral paragenesis in a talc-water experimental hydrothermal system. *American Mineralogist* 67, 944–949.
- Wilkins R., and Ito J. (1967). Infrared Spectra of Some Synthetic Talcs. *Am. Miner.* 52, 1649–1660.
- Wollast R., Mackenzie F. T., and Bricker O. P. (1968). Experimental Precipitation and Genesis of Sepiolite at Earth-Surface Conditions. *Am. Miner.* 53, 1645–1661.
- Wollast R. (1974). The Silica Problem. In *The Sea* (ed. E. D. Goldberg), 5, 359–425. Interscience.
- Wright V.P., and Barnett A.J. (in press) An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. In *Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production* (eds. D.W.J. Bosence, K. A. Gibbons, D. P. le Heron, W. A. Morgan, T. Pritchard, B. A. Vining), *Geological Society, London, Special Publications* 418. dx. doi: 10.1144/SP418.3

Zhang X., and Briggs D. E. G. (2007). The nature and significance of the appendages of *Opabinia* from the Middle Cambrian Burgess Shale. *Lethaia* 40, 161–173.

Supplementary Material

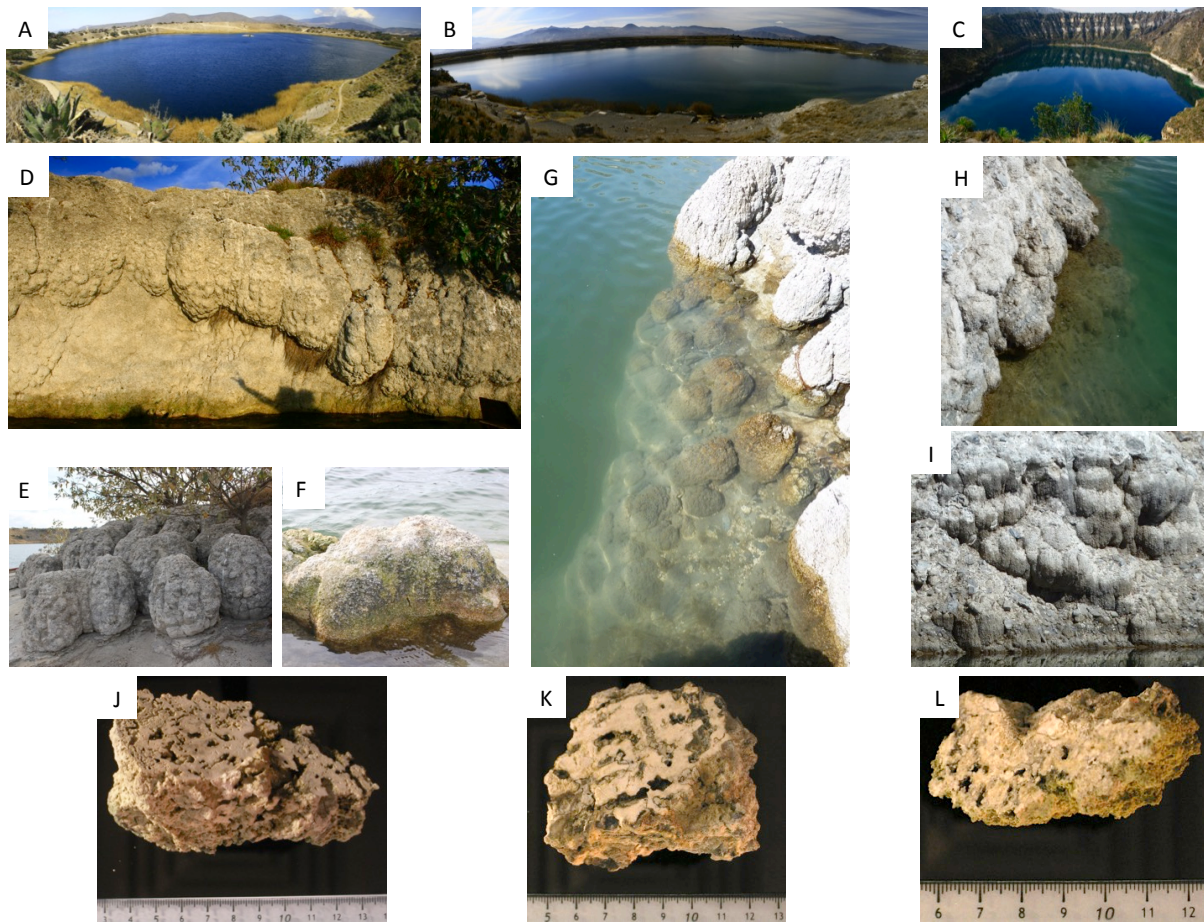
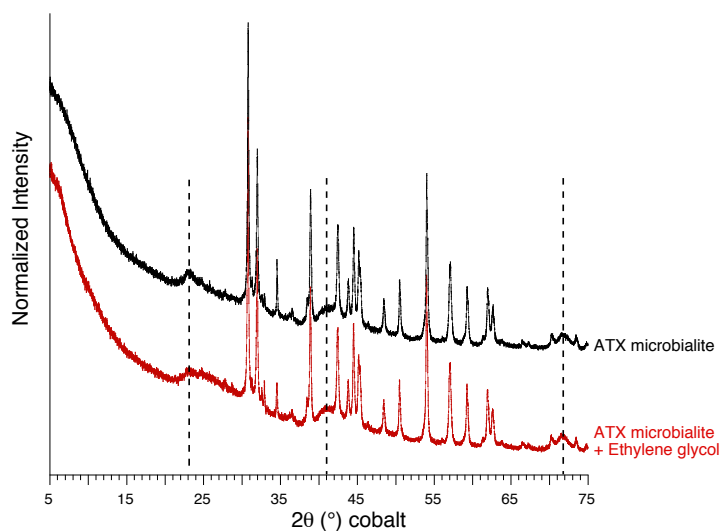
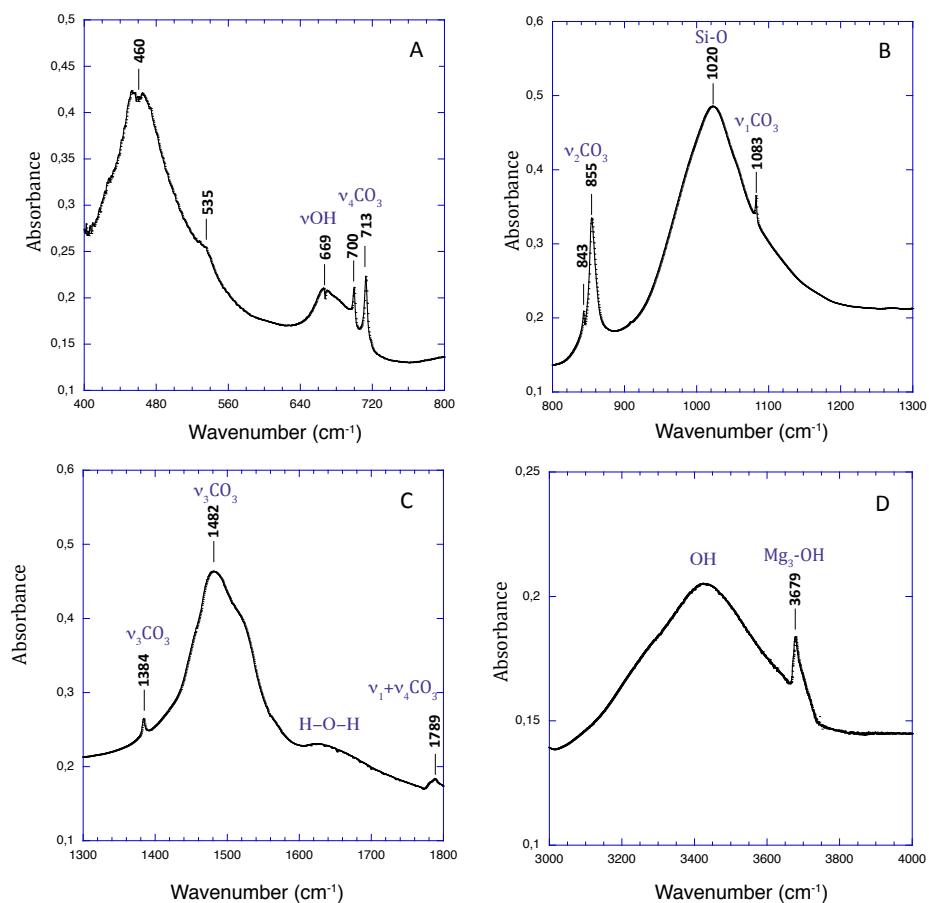


Figure S1.

Overviews of the crater lakes Quechulac (A), La Preciosa (B) and Atexcac (C); (D) amalgamated columnar microbialites with a pustular surface located along the shoreline wall of the small island in Lake Quechulac; (E) partly linked columnar microbialites located on the island; (F) studied "living" partly interconnected domal microbialite located on the island of Quechulac; (G) partly linked columnar microbialites from Lake La Preciosa locally composed of upward directed amalgamated cones; (H) massive stratiform microbialites forming a steep wall around the Lake Atexcac; (I) amalgamated columnar microbialites covering the steep cliff; (J), (K), (L) General views of studied microbialite samples from the Lake Quechulac, Lake La Preciosa and Lake Atexcac.


Figure S2.

Bulk X-ray diffraction patterns of the Atexcac microbialite sample (black) and the same sample after incubation with ethylene glycol (red). No change in the d-spacings is observed with sample treatment revealing the non-swelling character of the sample.


Figure S3.

FTIR spectrum of La Preciosa microbialite sample. Note the broad band at 1020 cm^{-1} (Si-O vibrations) and the thinner one at 3679 cm^{-1} ($\text{Mg}_3\text{-OH}$ stretching) characteristics of kerolite.

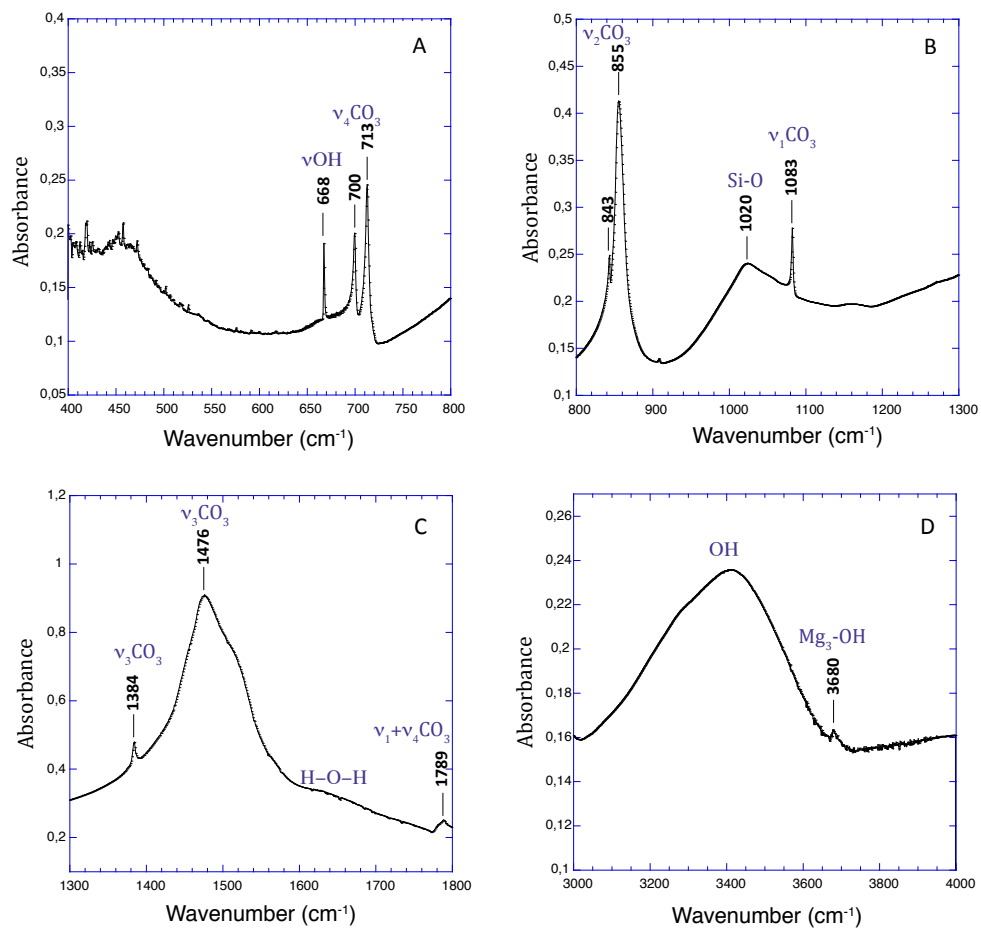


Figure S4.

FTIR spectrum of Quechulac microbialite sample. Note the broad band at 1020 cm⁻¹ (Si-O vibrations) and the thinner one at 3680 cm⁻¹ (Mg₃-OH stretching) characteristics of kerolite.

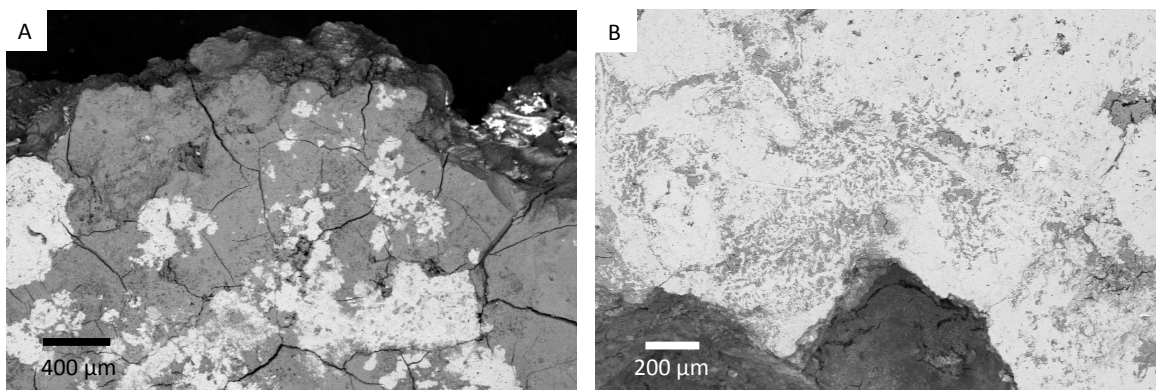


Figure S5.

Distribution of mineral phases observed by SEM in backscattered electron mode on microbialite polished sections of (A) Atexcac and (B) Quechulac. Ca-carbonates appear in bright and Mg-silicate appears in grey.

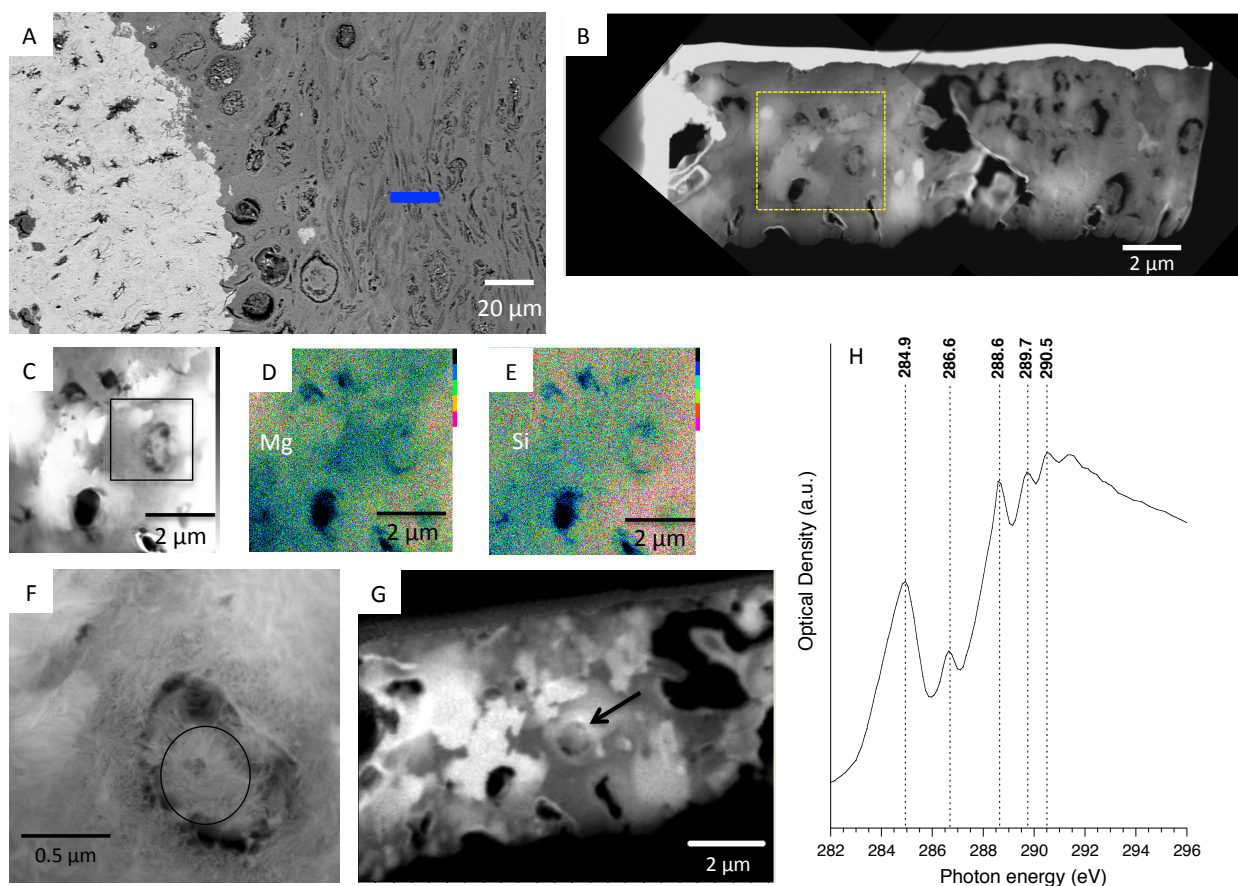


Figure S6.

STEM and STXM analyses at the C K-edge performed on a filled cell of the Atexcac microbialite. (A) SEM micrograph in backscattered electron mode on a microbialite polished section of Lake Atexcac. The cut line in the filamentous area where the FIB foil was cut is shown; (B) STEM image in the HAADF mode of the FIB foil extracted from the area shown in (A); (C) STEM image in the HAADF mode corresponding to the area marked by a dashed rectangle on (B); (D), (E) STEM-EDXS mapping of magnesium and silicon; (F) STEM image of the filled cell marked by a square on (C), which is composed of kerolite with a fibrous texture; (G) Organic carbon map obtained by STXM by subtracting an OD-converted image at 280 eV from an OD-converted image taken at 288.6 eV; (H) XANES spectrum at the C K-edge from the filled area of the cell outlined by a circle in (F). Labelling of the peaks: $1s \rightarrow \pi^*$ electronic transitions in carbon in aromatic or olefinic carbon groups (C=C) at 284.9 eV; $1s \rightarrow \pi^*$ transitions in ketone/phenol (C=O) C-functional group at 286.6 eV; $1s \rightarrow \pi^*$ transitions in carboxylic C-functional groups at 288.6 eV; $C1s \rightarrow 3p/\sigma^*$ electronic transitions in carbon in hydroxylated- or ether-linked carbon species at 289.7 eV; carbonate C and/or metal-carboxylic C complexes at 290.5 eV.

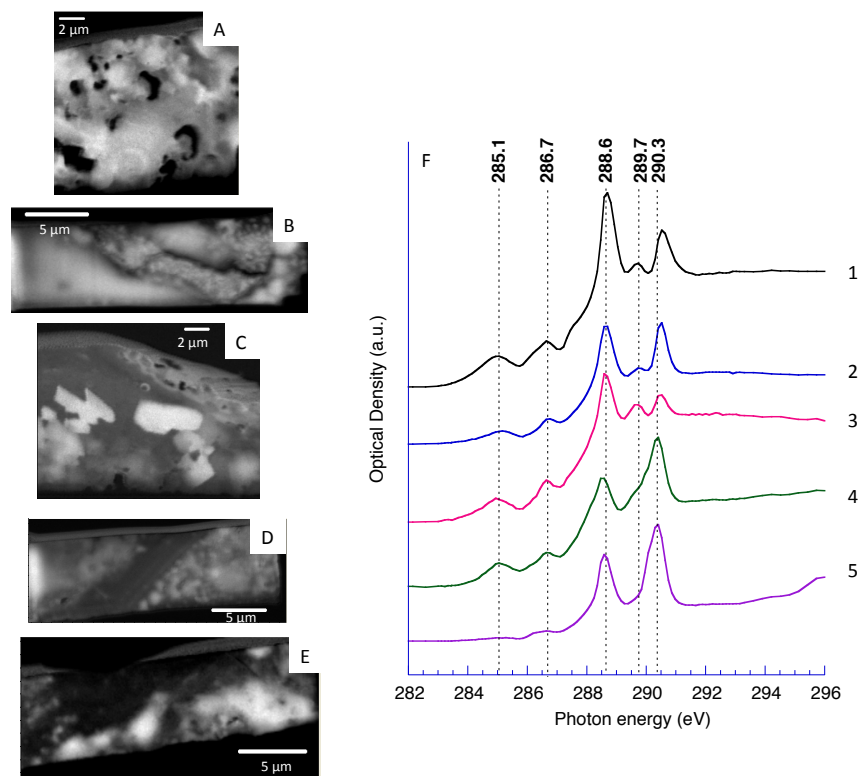


Figure S7.

Systematic association between the kerolite phase and organic carbon as detected by STXM analyses at the C K-edge in five Atexcac microbialite FIB foils. (A)-(E) Organic carbon maps of five different FIB foils obtained by subtracting an OD-converted image at 280 eV from an OD-converted image taken at 288.6 eV; (F) (1)-(5) XANES spectra at the C K-edge of kerolite areas of FIB sections. Labelling of the peaks: $1s \rightarrow \pi^*$ electronic transitions of carbon in aromatic or olefinic carbon groups (C=C) at 285.1 eV; $1s \rightarrow \pi^*$ transitions in ketone/phenol (C=O) C-functional group at 286.7 eV; $1s \rightarrow \pi^*$ transitions in carboxylic C-functional groups at 288.6 eV; $C1s \rightarrow 3p/\sigma^*$ electronic transitions of carbon in hydroxylated- or ether-linked carbon species at 289.7 eV; carbonate C and/or metal-carboxylic C complexes at 290.3 eV.

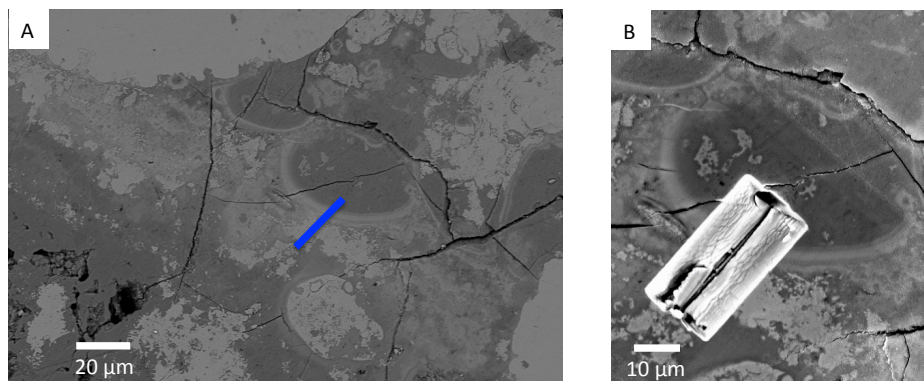


Figure S8.

Location of the area from which the FIB foil shown in Fig. 12, and Fig. 13 was extracted. (A) SEM micrograph in backscattered electron mode. The cut area is shown by a blue line; (B) SEM image of the same area after the FIB milling.

3. Signatures spectroscopiques de silicates de magnésium

Plusieurs composés de référence de silicates de magnésium ont été sélectionnés dans l'objectif de décrire les signatures spectroscopiques de ces phases aux seuils K du magnésium, de l'oxygène et du silicium. Les références sont listées dans le tableau 1. Certains échantillons étaient naturels : une sépiolite ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) provenant de Turquie et une forstérite (Mg_2SiO_4) provenant de la mine de Mogok en Birmanie. D'autres étaient des produits synthétiques réalisés par Jean-Louis Robert (IMPIC) : une montmorillonite de formule chimique $\text{Na}_{0,4}(\text{Al}_{1,6}\text{Mg}_{0,4})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ synthétisée à 300°C et 1kbar, une saponite ($\text{Na}_{0,4}\text{Mg}_3(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{3,6})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) synthétisée à 400°C et 1kbar, un talc de formule chimique $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ synthétisé à 400°C et 1 kbar et une kérolite de formule chimique $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, synthétisée à 90°C et 500 bars. Ces références de silicates de magnésium présentent une large gamme de rapports atomiques Mg/Si allant de 0,1 pour la montmorillonite à 2 pour la forstérite.

Minéraux	Formules chimiques générales	Structures cristallines
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Trioctaédrique
Kérolite	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Trioctaédrique
Sépiolite	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Trioctaédrique
Saponite	$\text{Na}_x\text{Mg}_3(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Smectite trioctaédrique, charge x tétraédrique
Montmorillonite	$\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Smectite dioctaédrique, charge x octaédrique
Forstérite	Mg_2SiO_4	orthorhombique

Tableau 1.

Résumé des phases riches en silicium et magnésium évoquées dans ce chapitre, avec leurs formules chimiques et leurs rapports atomiques Mg/Si respectifs.

Les spectres XANES de certaines références et d'une lame FIB d'un microbialite vivant du lac Atexcac (lame FIB prélevée dans la zone filamenteuse composée de silicate de magnésium décrite en tomographie FIB 3D de l'échantillon ATX-2C1-2012) au seuil K de l'oxygène sont représentés sur la figure 2. Il est intéressant d'observer que la signature spectroscopique de la kérolite au seuil K de l'oxygène est celle qui est la plus proche de la signature du silicate de magnésium présent dans l'échantillon de microbialite ATX-2C1-2012. Ces deux spectres présentent une large bosse à 538,5 eV avec la même forme. La deuxième bosse n'est pas située

exactement aux mêmes énergies (548,4 eV pour ATX-2C1-2012 versus 547,9 eV pour la kérolite). Les autres références ont des signatures spectroscopiques différentes au seuil K de l'oxygène. En effet, contrairement à la kérolite, les références de sépiolite, saponite et de talc sont caractérisées par deux pics principaux à environ 538 et 540 eV, avec le premier pic plus intense que le second. La forstérite a une signature encore plus particulière car son spectre est caractérisé par deux pics principaux à 536,8 et 539,5 avec de façon inverse le second pic plus intense que le premier.

Au seuil K du magnésium, les signatures spectroscopiques des références et de l'échantillon ATX-2C1-2012 ont de nombreuses similitudes (Fig. A1, en annexe). Trois pics majeurs caractérisent ces spectres (à environ 1311, 1315 et 1319 eV), avec un deuxième pic relativement plus intense. De plus, un pic plus large et moins intense, situé à environ 1331 eV, caractérise ces références. De nombreuses études se sont auparavant intéressées au seuil K du magnésium sur différents silicates (sépiolite, talc, montmorillonite, forstérite) afin de caractériser l'environnement cristallin du magnésium dans ces phases et avaient aussi décrit des formes en triplette de ces spectres (Li et al., 1999 ; Sánchez del Río et al., 2005 ; Trcera et al., 2009 ; Miehé-Brendlé et al., 2010). L'échantillon ATX-2C1-2012 présente des pics à 1310,7, 1314,6, 1318,8 et 1331,1 eV. A un niveau d'analyse des spectres plus fin, le spectre de la kérolite est le plus proche de celui de l'échantillon de microbialite, si l'on considère la forme des trois pics les plus intenses et aussi les intensités relatives entre ces pics. En effet, le talc présente un deuxième pic avec un épaulement visible ainsi que des intensités relatives différentes entre les trois pics majeurs. La saponite est caractérisée par trois pics majeurs dont les formes diffèrent de ceux de l'échantillon de microbialite.

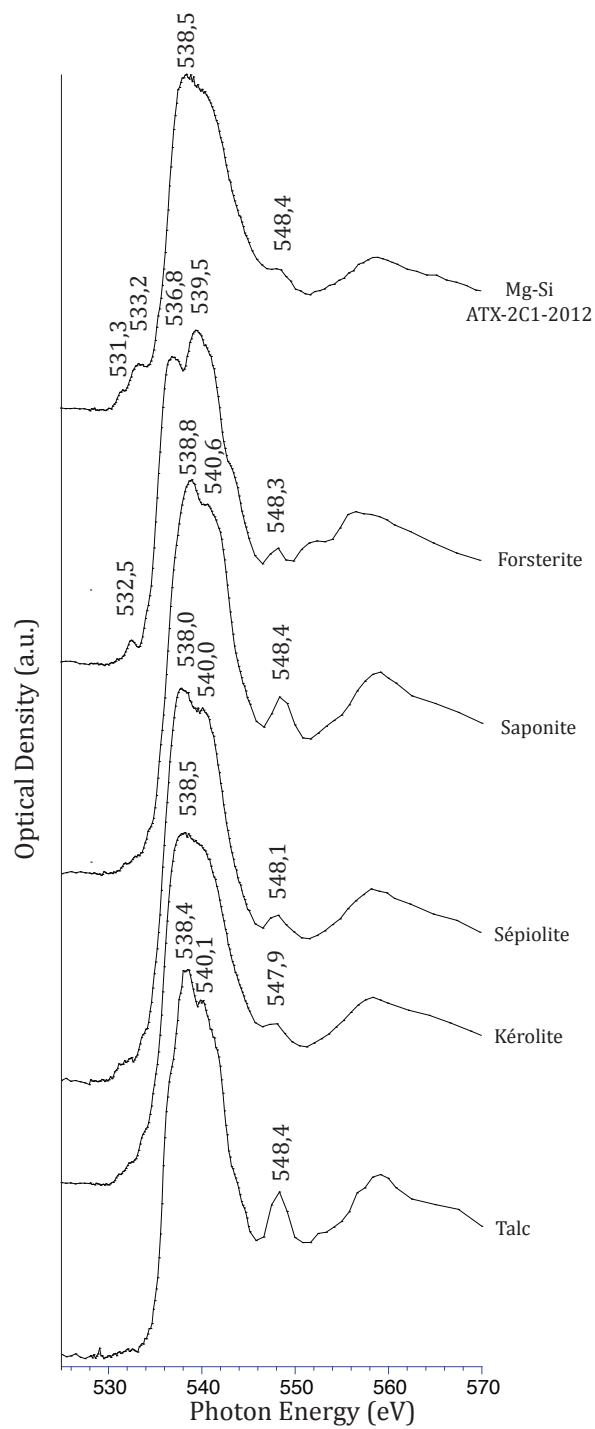


Figure 2.

Signatures spectroscopiques STXM au seuil K de l'oxygène d'une lame FIB prélevée dans une zone riche en filaments dans une matrice de silicate de magnésium dans l'échantillon de microbialite vivant ATX-2C1-2012 et de références de silicates de magnésium (forstérite, saponite, sépiolite, kérolite et talc).

Enfin, les signatures spectroscopiques au seuil K du silicium des composés de référence de sépiolite, kérolite et talc présentent un pic majeur variant selon les composés de 1846,7 à 1847,3 eV (Fig. A2, en annexe). Le talc est caractérisé par deux autres pics à 1856,4 et 1862,5 eV alors que la sépiolite et la kérolite sont caractérisés par un autre pic à 1856,3 et 1857,1 eV, respectivement.

Afin de tester et de calibrer une méthode de quantification des rapports atomiques Mg/Si des composés de référence à l'échelle de quelques nanomètres, des images STXM ont été prises pour les composés de référence à différentes énergies correspondant à des énergies avant, au niveau, et après les seuils d'absorption du silicium et du magnésium. Une des quatre méthodes de détermination utilisée est résumée sur la figure 3. Cette procédure a été faite via le logiciel de traitement des données STXM Axis2000. Tout d'abord des images à des intensités de 1846 eV (au niveau du pic majeur d'absorption du silicium), de 1834 eV (avant le seuil d'absorption du silicium), de 1315,5 eV (au niveau du pic majeur d'absorption du magnésium) et de 1302 eV (avant le seuil d'absorption du magnésium) sont extraites des analyses. Ces images sont converties en densité optique (i.e., $-\log(I/I_0)$). Ensuite, une cartographie du magnésium ($\Delta OD_1 = OD_{1315,5} - OD_{1302}$) est obtenue en faisant la soustraction de l'image prise avant le seuil du magnésium à une image prise au niveau du pic d'absorption du magnésium (noté mapMg(1)).

Le ΔOD est proportionnel à la quantité de Mg avec un coefficient de proportionnalité qu'il reste néanmoins à déterminer. Il est fait de même pour le silicium (noté mapSi(1) représentant $\Delta OD_2 = OD_{1846} - OD_{1834}$). Nous divisons ensuite l'image mapMg(1) par l'image mapSi(1) et obtenons une image avec les valeurs d'un paramètre ($\Delta OD_1 / \Delta OD_2$) qui dépend du rapport atomique Mg/Si. Un histogramme de cette image map(Mg/Si) peut être extrait donnant la valeur moyenne et l'écart type du paramètre ($\Delta OD_1 / \Delta OD_2$) qui est relié au rapport atomique Mg/Si par une constante informant directement de la valeur du rapport Mg/Si de l'échantillon.

Une autre façon de quantifier le magnésium et le silicium des particules est de considérer l'énergie après les seuils d'absorption (continuum) à 1325,6 eV pour le magnésium et 1911 eV pour le silicium. Il est ainsi possible d'obtenir une cartographie du magnésium en faisant la soustraction de l'image avant le seuil d'absorption à 1302 eV d'une image prise après le seuil à 1325,6 eV (mapMg(2)) ainsi que d'obtenir une cartographie du silicium en faisant la soustraction

de l'image prise avant le seuil d'absorption du silicium à 1834 eV d'une image prise après le seuil à 1911 eV (mapSi(2)).

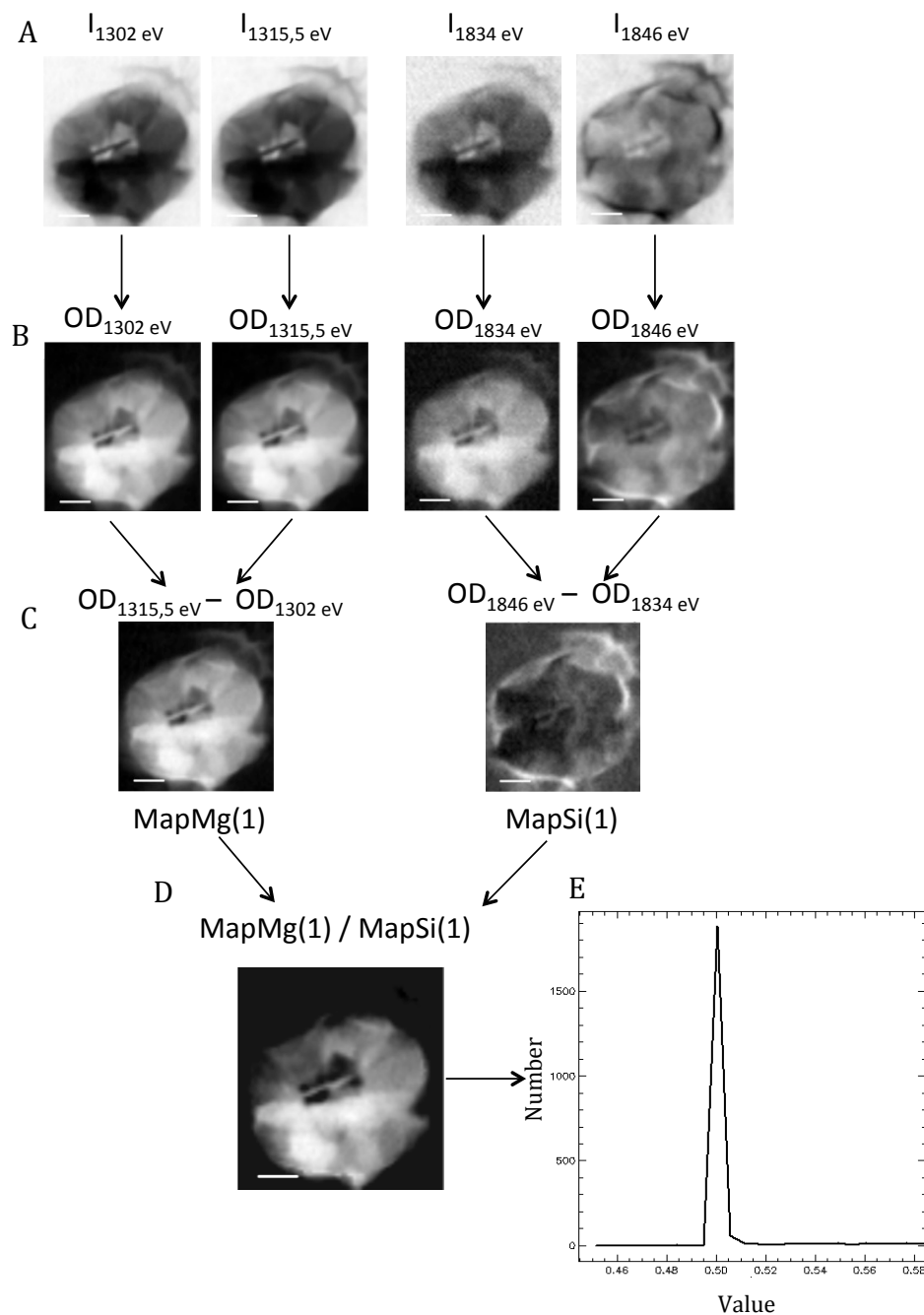


Figure 3.

Méthode de détermination des rapports Mg/Si à partir d'images d'une même zone (ici pour la référence de saponite). (A) Images prises à 1846, 1834, 1315,5 et 1302 eV. (B) Les images sont chacune convertie en densité optique (OD). (C) L'image convertie en densité optique à 1302 eV est soustraite à celle à 1315,5 eV pour obtenir une cartographie du magnésium. De même, l'image convertie en densité optique à 1834 eV est soustraite à celle à 1846 eV pour obtenir une cartographie du silicium. (D) Image obtenue par la division de la cartographie du magnésium par la cartographie du silicium. (E) Histogramme de l'image (D) où la valeur du rapport Mg/Si est donnée par rapport au pic correspondant aux particules. Les échelles des images correspondent à 1 μm .

Quatre méthodes de détermination sont ainsi possibles en couplant une à une les quatre maps obtenues lors des divisions : (I) mapMg(1)/mapSi(1), (II) mapMg(1)/mapSi(2), (III) mapMg(2)/mapSi(1) et (IV) mapMg(2)/mapSi(2). Le tableau A3 (en annexe) reporte les rapports Mg/Si réels (à partir des stœchiométries des références) et déterminés avec la méthode décrite ci-dessus pour les composés de références. Excepté pour la référence de montmorillonite, cette méthode détermine les rapports Mg/Si avec de bons ordres de grandeurs. Le type de détermination se rapprochant le plus des valeurs théoriques et mesurées est la détermination (I) en prenant en compte les cartographies en magnésium et silicium déterminées à partir des images au niveau des seuils d'absorption de ces deux éléments.

Ainsi, la méthode de quantification des rapports Mg/Si élaborée ici à partir seulement de 4 images prises à des énergies particulières aux seuils K du magnésium et du silicium des mêmes zones des échantillons, nécessiterait d'être approfondie par l'incorporation d'autres types de références par exemple des silicates de magnésium faiblement cristallisés observés abondamment dans les microbialites mexicains décrits dans la partie précédente. Parallèlement, il serait nécessaire d'analyser systématiquement ces références en STEM/EDXS pour obtenir des analyses semi-quantitatives en magnésium et silicium ainsi que pour vérifier l'homogénéité chimique des références. En effet, le composé de référence de kérolyte par exemple a été observé et analysé en MEB-EDXS et ne présentait pas des grains ayant les mêmes compositions chimiques.

4. Les conditions chimiques permettant la précipitation de silicates de magnésium

4.1. Intérêts de l'étude

De plus en plus observés dans des microbialites actuels et anciens, les silicates de magnésium authigènes ont plus fréquemment été décrits dans d'autres faciès sédimentaires tels que des sols et les sédiments (d'origine non microbienne) de systèmes lacustres salins à hypersalins (Gac et Tardy, 1980 ; Deocampo, 2005). Se formant directement dans la colonne d'eau, ces silicates de magnésium ont été employés comme indicateurs de variations paléo-environnementales dans de nombreux systèmes lacustres anciens (Webster et Jones, 1994 ; Calvo

et al., 1999 ; Deocampo, 2004). Par exemple, Webster et Jones (1994) ont montré que les argiles authigènes sont sensibles aux variations de salinité induites par l'évaporation. Ainsi, la sépiolite de formule chimique $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$ serait formée dans un environnement saumâtre, avec un degré de salinité intermédiaire entre l'eau douce et l'eau de mer alors que la présence de smectites magnésiennes pourrait refléter des conditions plus salines des lacs. La palygorskite $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$ précipiterait, quand à elle, dans des eaux interstitielles de sols arides dans des environnements de type lacs éphémères (plages) lors d'importants épisodes de dessiccation d'un lac. De plus, cette étude montre que la distribution séquentielle de la minéralogie des argiles peut être un indicateur des fluctuations du niveau de l'eau des lacs. Par ailleurs, par l'étude de séquences sédimentaires argileuses de lacs situés à l'est de l'Afrique, Deocampo (2004) utilise le rapport $Mg/(Al+Fe)$ des argiles comme indicateur des conditions environnementales des systèmes anciens. Un rapport inférieur à 0,1 illustrerait la présence d'argiles dioctaédriques et d'un environnement de dépôt de type sol ou bien la présence d'une source détritique, alors qu'un rapport supérieur à 4 traduirait la présence d'argiles trioctaédriques se formant dans des environnements de type lacs salins et alcalins. D'autre part, la formation de Doushantuo (sud de la Chine) abritant les plus anciens organismes métazoaires de la période Ediacarien (635-551 Ma) contient des assemblages d'argiles. Bristow et al. (2009) ont mis en évidence la présence de saponite et de ses produits diagénétiques (phases de mélange chlorite/smectite, corrensite et chlorite) et interprété l'environnement comme non marin car la saponite ne se forme que dans un environnement alcalin avec un pH supérieur à 9.

Par ailleurs, la découverte de phyllosilicates sur la planète Mars a entraîné plusieurs études sur la caractérisation des environnements de formation de ces phases minérales (Bristow et Milliken, 2011). La présence d'argiles authigènes riches en magnésium a été observée dans de nombreux systèmes lacustres actuels (Gac et al., 1977 ; Yuretich et Cerling, 1983 ; Risacher et Fritz, 1991 ; Deocampo, 2004). Des études précédentes se sont particulièrement intéressées aux conditions chimiques de formation des silicates de magnésium (Wollast et al., 1968 ; Tosca et al., 2011 ; Tosca and Masterson, 2014). Cependant, la nature des phases précipitant et les cinétiques de précipitations ne sont pas très claires. De plus, il est difficile de quantifier les facteurs chimiques clés contrôlant la précipitation de silicates de magnésium.

Si l'on considère par exemple la réaction de précipitation de la kéroélite :



on peut se rendre compte que les facteurs chimiques contrôlant la précipitation de cette phase vont être l'activité des ions Mg^{2+} , l'activité de l'acide ortho-silicique (H_4SiO_4) et le pH de la solution.

Des silicates de magnésium interprétés comme étant du talc ont été observés dans des stromatolites de séquences marines des groupes Akademikerbreen et Fifteenmile d'âge Néoproterozoïque (800-700 Ma), au nord ouest du Canada (Tosca et al., 2011). Ces auteurs ont mené des expériences abiotiques de précipitation de silicate de magnésium dans l'objectif de comprendre les rôles respectifs du pH, des ions Mg^{2+} et de l'espèce H_4SiO_4 dans la précipitation des silicates de magnésium. Il résulte de cette étude une limite minimum de pH (8,7) en-dessous de laquelle la précipitation de silicates de magnésium n'est pas observée. Plus récemment, Tosca et Masterson (2014) ont plus particulièrement caractérisé les facteurs chimiques contrôlant l'identité des silicates de magnésium précipitant. Ces auteurs montrent qu'à des valeurs de salinité identiques à celle de l'eau de mer (i.e., salinité de 35 psu et NaCl de 460 mM) et un rapport Mg/Si de 5-7, la stevensite précipite à de forts pH (9,4) alors que la kérolite est dominante à des pH plus bas de 8,7 ; tandis qu'à des salinités basses (inférieures à 1 mM) la kérolite domine à de forts rapports Mg/Si (5-7) et à fort pH (9,4), alors que de la sépiolite se forme à des plus bas pH (8,7) et Mg/Si (~ 0,7). Ces expériences ont révélé l'importance de la salinité comme contrôle de la nature des silicates formés. Ainsi, les objectifs des synthèses menées lors de ma thèse ont été de tester plus particulièrement l'impact des 3 paramètres clés (pH, Mg^{2+} , H_4SiO_4) dans la précipitation des silicates de magnésium à des températures basses (environ de 20°) en faisant varier ces paramètres à une salinité intermédiaire (environ 50 mM correspondant au même ordre de grandeur que la valeur de concentration en sodium du lac Atexcac d'environ 80 mM) par rapport aux deux salinités testées par Tosca et Masterson (2014) (460 mM et <1mM). Par ailleurs, nous testons ici des rapports Mg/Si des solutions largement supérieurs à ceux testés par Tosca et Masterson (2014) (i.e. 4 à près de 600 pour notre étude versus de 5 à 7 pour l'étude de Tosca et Masterson (2014)). Notre étude couvre ainsi les rapports Mg/Si rencontrés dans les lacs du Mexique (pouvant atteindre 24 en janvier 2012 au nord du lac Atexcac). Enfin, afin de tester l'impact des microorganismes, des synthèses de silicates de magnésium ont été faites en présence de microorganismes.

4.2. Protocole de synthèse de silicates de magnésium abiotiques

Les synthèses ont été réalisées dans des bouteilles en verre de 2 litres en utilisant des solutions synthétiques. Des solutions mères de chlorure de sodium (NaCl - 3M), de sulfate de potassium (K_2SO_4 - 0.5 M), de chlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 2M) et de méta-silicate de sodium hydraté ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ - 0,5 M) ont été réalisées pour ces synthèses. Deux synthèses de silicate de magnésium ont été faites avec le produit TEOS (ortho-silicate de tétraéthyle) également utilisé par Tosca et al. (2011) et Tosca et Masterson (2014), mais cela a conduit à la formation d'un film huileux à la surface de la solution mère rendant impossible l'homogénéisation de la solution. Nous avons ainsi poursuivi les synthèses en utilisant comme source d'acide ortho-silicique du méta-silicate de sodium hydraté ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ - 0,5 M). Le pH des solutions a été mesuré plusieurs fois lors des synthèses : au début de chaque synthèse, un ou deux jours après le début de la synthèse et à la fin de la synthèse au moment où les précipités ont été extraits des bouteilles.

Chaque synthèse a été faite comme suit : dans une bouteille de 2 litres placée sur une balance, 900 ml d'eau milli-Q sont versés dans la bouteille, puis à partir des solutions mères, les espèces NaCl et K_2SO_4 sont ajoutées à la bouteille avec des concentrations identiques pour toutes les synthèses ($[NaCl]$ de 52 mM et $[K_2SO_4]$ de 2 mM). Le méta-silicate de sodium est ensuite ajouté dans la bouteille selon la concentration voulue. A cette étape, la solution est homogénéisée pendant 10 minutes. Le chlorure de magnésium hexahydrate est ensuite ajouté à la bouteille selon la concentration voulue. Le pH des solutions est ensuite ajusté avec du NaOH (0,2 M) ou du HCl (1 M). Enfin, de l'eau milli-Q est ajoutée pour avoir un volume final de solution de 1 litre.

Les précipités de chaque synthèse ont été extraits des bouteilles par la méthode suivante : pour chaque bouteille, la solution est centrifugée pendant 10 minutes à 8500 tours par minute dans de gros pots de 250 mL, puis l'eau résiduelle est mise de côté, filtrée à 0,2 μm , partiellement acidifiée, puis placée à 6°C pour des analyses futures en ICP-AES pour mesurer les ions Mg^{2+} et en colorimétrie à flux continu pour mesurer les concentrations en acide ortho-silicique. La partie solide est rincée à l'eau milli-Q puis rassemblée dans un tube de 50 mL. Après cette étape, trois centrifugations séparées par deux rinçages à l'eau milli-Q ont été nécessaires, avant de laisser les précipités sécher dans un dessiccateur pendant une nuit.

4.3. Conditions expérimentales des synthèses et méthodes d'analyse des précipités

Au total, neuf synthèses abiotiques de silicates de magnésium dans des conditions chimiques différentes et 2 synthèses en présence de biofilms ont été réalisées. Le tableau 2 résume les conditions expérimentales appliquées pour chaque synthèse : les concentrations initiales en magnésium et en acide ortho-silicique, les rapports Mg/Si et les pH initiaux des solutions, les pH mesurés à un temps intermédiaire et à la fin des synthèses, les variations de pH entre le début et la fin des synthèses (Δ pH), les concentrations en acide ortho-silicique des solutions à l'état final, les quantités d'acide ortho-silicique consommées au cours des réactions ainsi que les durées des synthèses. La première synthèse (PR2-2013) s'est déroulée à forte concentration en magnésium (89,6 mM), faible concentration en acide ortho-silicique (0,15 mM) et à fort pH (9,1). Pour comprendre le rôle du magnésium dans la formation de précipités, les trois synthèses : PR1-2014 PR2-2014 et PR3-2014 ont été faites à des concentrations en magnésium différentes (de 33,6 à 3,8 mM). Afin d'observer le rôle du pH dans la formation des précipités de silicate de magnésium, les synthèses : PR4-2014, PR5-2014, PR6-2014, PR7-2014 et PR8-2014 ont été lancées à des pH variant de 8,85 à 8,15. Les activités en magnésium et en acide ortho-silicique ainsi que les indices de saturation pour différents silicates ont été calculés via le logiciel de modélisation géochimique Visual Minteq.

Synthèse	Mg initial	H ₄ SiO ₄ initial	Mg/Si initial	pH initial	pH intermédiaire	pH final	Δ pH	H ₄ SiO ₄ final	H ₄ SiO ₄ consommé	Durée de l'expérience (en jours)
PR2-2013	89,6	0,15	597	9,1	8,8	8,0	1,1	/	/	40
PR1-2014	33,6	0,64	53	8,9	8,5	7,7	1,2	0,47	0,17	97
PR2-2014	9,7	0,95	10	8,8	8,6	7,6	1,2	0,90	0,05	129
PR3-2014	3,8	0,98	4	8,9	8,7	7,6	1,2	0,93	0,05	129
PR4-2014	47,3	0,74	64	8,9	8,4	7,8	1,1	0,49	0,25	129
PR5-2014	48,1	0,79	61	8,6	8,4	7,6	1,0	0,60	0,19	129
PR6-2014	49,9	0,90	55	8,4	8,3	7,6	0,8	0,76	0,14	129
PR7-2014	49,4	0,91	54	8,4	8,35	7,4	0,9	0,79	0,12	129
PR8-2014	49,8	0,98	51	8,2	8,11	7,5	0,7	0,92	0,06	129
BioPR9-2014	50,3	1,00	50	8,1	8,05	7,9	0,2	/	/	129
BioPR1-2014	69,5	0,16	434	8,9	/	8,3	0,6	/	/	12

Tableau 2.

Résumé des conditions expérimentales appliquées à chaque synthèse de silicate de magnésium. Deux synthèses ont été réalisées en présence de biofilm (BioPr1-20140311 et BioPr9-20140807). Les concentrations en magnésium et en silice dissoute sont en mmol/L et ont été mesurées à l'ICP-AES et en colorimétrie à flux continu respectivement.

Afin d'observer le rôle des microorganismes dans la modification des conditions chimiques et ainsi dans la précipitation ou non de silicate de magnésium, une synthèse BioPr9-2014 a été faite dans des conditions chimiques similaires à celles de l'expérience PR8-2014 c'est à dire à un pH faible de 8,1 une concentration en acide ortho-silicique d'environ 1 mM et une concentration en magnésium d'environ 50 mM. De plus on y a ajouté des biofilms de l'aquarium contenant des microbialites du lac Alchichica prélevés en janvier 2012. Cet ajout de biofilms constitue une expérience préliminaire et aucune caractérisation des assemblages microbiens n'a été faite ni taxonomiquement ni fonctionnellement. De plus, une autre synthèse de précipité de silicate de magnésium a été faite en présence de biofilm du même aquarium (BioPR1-2014) à un pH de 8,9, une concentration en acide ortho-silicique faible de 0,16 mM et une concentration en magnésium élevée d'environ 70 mM, dans des conditions chimiques similaires à celles de l'expérience abiotique PR2-2013. Ces bouteilles ont été placées à 22°C dans des conditions d'éclairage de 18 heures de lumière et 6 heures d'obscurité.

Les précipités obtenus pour chaque expérience abiotique ont été observés en microscopie électronique à transmission, pour (1) vérifier la composition chimique des précipités grâce aux analyses semi-quantitatives en EDXS, (2) avoir une information sur le rapport Mg/Si par la quantification semi-quantitative associée aux analyses STEM-EDXS et (3) avoir des informations sur le degré de cristallinité des précipités obtenus par des analyses en diffraction électronique en sélection d'aires (SAED) appliquées sur les particules. Par ailleurs, certains précipités ont été analysés par DRX et FTIR, pour avoir des informations sur le type de phase minérale ayant précipité.

4.4. Résultats et Discussion

Pour l'ensemble des synthèses, des précipités ont été observés au fond des bouteilles dans les 2 heures suivant le début des expériences. Les solutions sont sursaturées par rapport à différents silicates de magnésium mais toujours sous-saturées par rapport à la silice amorphe (Tableau A2, en annexe). Le diagramme représentant le $\log(a(\text{Mg}^{2+})/a(\text{H}^+)^2)$ en fonction du $\log(a(\text{H}_4\text{SiO}_4))$ des solutions illustre les conditions chimiques initiales des synthèses (Fig. 4). Les points rouges correspondent aux conditions chimiques initiales de chaque synthèse abiotique et les 2 synthèses en présence de biofilms sont représentées par des points verts. Par comparaison

avec les expériences abiotiques menées par Tosca et al. (2011) et Tosca et Masterson (2014), plusieurs synthèses ayant conduit à la précipitation de silicates de magnésium sont situées sous la droite de solubilité (nommée ‘Homogeneous nucleation’) déterminée à partir des expériences de ces auteurs. Il s’agit de toutes les synthèses dont les pH sont inférieurs à 8.4 (i.e. les synthèses PR6-2014, PR7-2014 et PR8-2014) mais aussi des synthèses dont les concentrations en magnésium sont les plus faibles, inférieures à 10 mM (i.e. les synthèses PR2-2014 et PR3-2014).

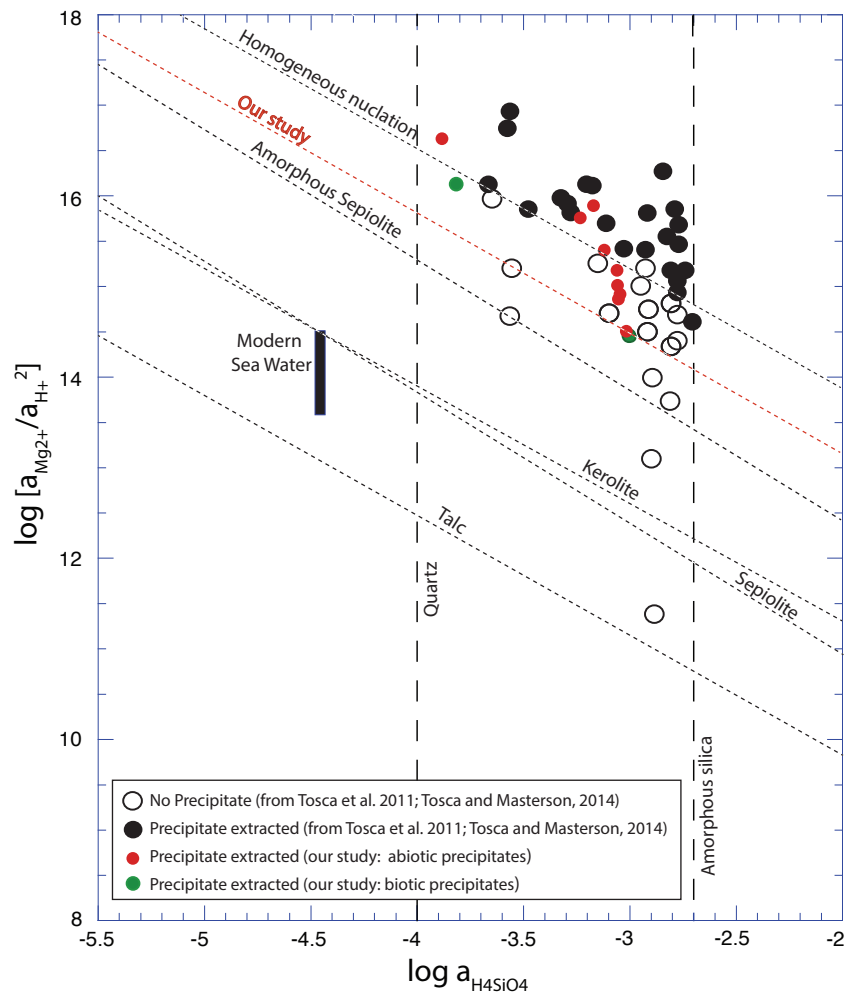


Figure 4.

Diagramme de solubilité représentant les droites de solubilité du talc cristallisé (Jones, 1988), de la kérolite et de la sépiolite (Stoessel, 1988) et de la sépiolite amorphe (Wollast et al. 1968). Les ronds noirs correspondent aux expériences menées par Tosca et al. (2011) et Tosca et Masterson (2014) qui ont conduit à la précipitation de silicate de magnésium, les ronds blancs correspondent aux expériences n’ayant pas conduit à la précipitation de silicate de magnésium. A partir de leurs expériences, une droite de solubilité pour leurs précipités a pu être tracée et nommée ‘homogeneous nucleation’. Les points rouges et verts correspondent aux conditions initiales des synthèses abiotiques et biotiques respectivement, menées lors de ma thèse, ayant toutes conduit à la précipitation de silicates de magnésium. A partir de ces expériences, une nouvelle droite de solubilité, plus basse que celle proposée par Tosca et Masterson (2014), a pu être tracée (en rouge) pour ces précipités.

Dans ce diagramme, nous pouvons ainsi descendre la droite de solubilité établie par Tosca et al. (2011) et Tosca et Masterson (2014) au niveau de la synthèse permettant la précipitation des silicates de magnésium située le plus bas (i.e. PR8-2014) et abaisser ainsi la valeur limite de précipitation des silicates de magnésium à un pH de 8,1. Ce pH est le pH minimum que nous avons testé ce qui signifie qu'à des pH inférieurs à 8,1, la précipitation de silicates de magnésium pourrait potentiellement avoir lieu et ainsi la droite de solubilité pourrait de nouveau être abaissée dans ce diagramme.

Evolution temporelle de la composition chimique des solutions

Le pH de l'ensemble des solutions diminue lors de la réaction (Tableau 2). Cette diminution est vraisemblablement liée à la consommation des ions OH^- lors de la formation des silicates de magnésium. Les pH finaux des expériences abiotiques varient entre 7,4 et 8,0. Plus les pH initiaux et les concentrations en magnésium et en acide ortho-silicique initiales sont élevés, plus les écarts de pH entre les états initiaux et les états finaux des synthèses (ΔpH) sont grands (Tableau 2). Les concentrations en acide ortho-silicique ont été mesurées au début et à la fin des expériences et révèlent une baisse de la concentration de cette espèce avec le temps due à son incorporation dans les précipités. On peut remarquer qu'il n'y a pas de lien entre les concentrations initiales en acide ortho-silicique et le taux d'incorporation de celui-ci dans les précipités (Tableau 2). Cependant, les synthèses ont été faites dans des bouteilles en verre constituées de silicium qui pourrait être libéré dans la solution au cours de l'expérience et ainsi être une source constante d'acide ortho-silicique. Par ailleurs les concentrations en magnésium à la fin des expériences n'ont pas été mesurées (par faute de quantités suffisantes de solutions restantes pour les analyses en ICP-AES), mais l'on pourrait s'attendre à ce que les teneurs en magnésium diminuent également du fait de son incorporation par les silicates. Au vu de l'évolution du pH vers des valeurs plus basses et de la diminution de la concentration en acide ortho-silicique, les indices de saturation des solutions vis à vis des silicates de magnésium tendent à diminuer au cours du temps.

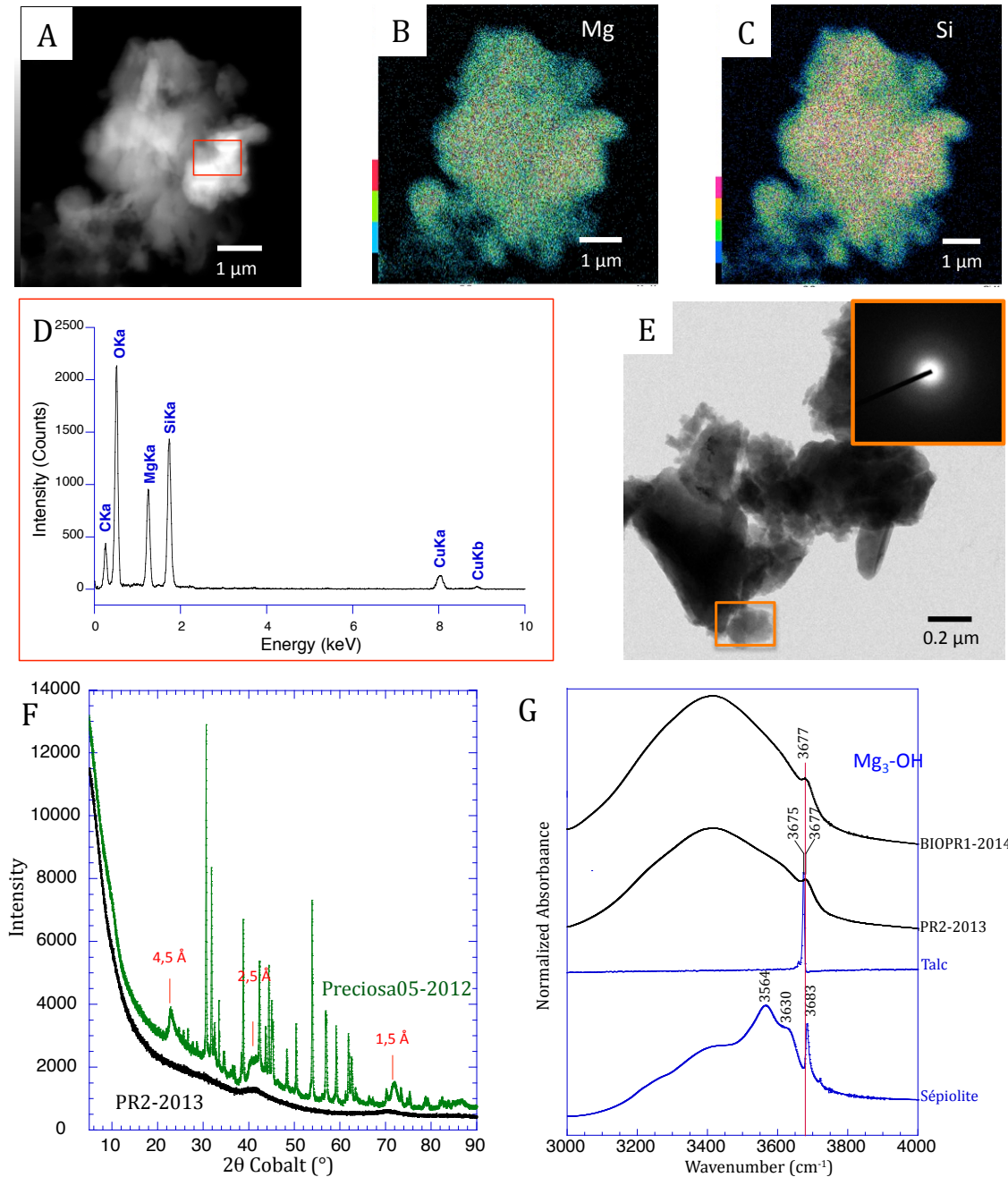


Figure 5.

Analyses en microscopie électronique à transmission, DRX et FTIR du précipité de silicate de magnésium abiotique PR2-2013 et analyse FTIR du précipité biotique BIOPR1-2014. (A) Image prise en mode STEM du précipité obtenu ; (B) et (C) cartographies EDXS en magnésium et silicium de la particule montrée en (A) ; (D) spectre EDXS de la zone encadrée en rouge sur la particule montrée en (A) ; (E) image TEM et cliché de diffraction obtenus sur la zone encadrée en orange montrant un anneau de diffraction diffus ; (F) superposition du diffractogramme d'un microbialite du lac La Preciosa (en bleu) et du diffractogramme du précipité (en noir) ne montrant pas de pics de diffraction mais une large bosse à 2,5 Å, tout comme l'échantillon de microbialite Preciosa05-2012; (G) superposition des spectres FTIR des précipités de silicate de magnésium biotique BIOPR1-2014 et abiotique PR2-2013 (en noir) et des spectres de référence du talc et de la sépiolite (en bleu).

Composition chimique et structure des solides formées dans les synthèses abiotiques

Les observations et analyses STEM-EDXS montrent que les précipités sont majoritairement composés de magnésium et de silicium (Fig. 5A-B-C-D). Les analyses semi-quantitatives de l'ensemble des précipités abiotiques par STEM-EDXS sont présentées dans en annexe dans le tableau A3. Les précipités n'ont pas toujours une composition chimique homogène en Mg et Si. Les rapports atomiques Mg/Si varient de 1/3 jusqu'à presque 1 et l'on pourrait se demander si le précipité ayant parfois un rapport atomique Mg/Si de 1/3 (PR6-2014) est un silicate de magnésium. Les clichés de diffraction obtenus sur les précipités montrent des anneaux diffus suggérant que les précipités sont faiblement cristallisés (Fig. 5E). Le diffractogramme acquis pour l'échantillon PR2-2013 montre de faibles bosses à 2,5 et 1,5 Å confirmant que le précipité est faiblement cristallisé et qu'il a une signature DRX proche de celle observée pour les silicates de magnésium formés dans les microbialites actuels mexicains (Fig. 5F ; ici, l'échantillon de microbialite vivant Preciosa-05-2012 du lac La Preciosa). L'analyse en spectroscopie infrarouge du précipité de la synthèse PR2-2013 montre un pic à 3677 cm⁻¹, également observé sur le spectre de référence du talc et de la sépiolite (à 3675 et 3683 cm⁻¹ respectivement) (Fig. 5G) mais aussi présent sur les échantillons de microbialites contenant des silicates de magnésium. Ce pic est interprété comme résultant des vibrations d'étirements Mg₃-OH, caractéristiques du talc, de la stevensite, de la kérolyte mais aussi de la sépiolite (Wilkins et Ito, 1967 ; Cai et al., 2007 ; Tosca et al., 2011 ; Tosca et Masterson, 2014). Par ailleurs, l'échantillon de sépiolite de Turquie que nous avons analysé montre une signature FTIR différente de celle du talc puisqu'elle présente un pic supplémentaire à 3720 cm⁻¹ ainsi qu'un épaulement à 3630 cm⁻¹. Ni ce pic, ni l'épaulement ne sont retrouvés dans le précipité obtenu dans les expériences ce qui pourrait impliquer que ce précipité est plus proche du talc que de la sépiolite. Cependant l'analyse STEM-EDXS faite sur ce précipité révèle un rapport atomique Mg/Si d'environ 0,65 plus proche de la stœchiométrie de la sépiolite que de celle du talc.

Il n'y a pas de corrélation entre les rapports Mg/Si des solutions et les rapports atomiques Mg/Si des précipités. La nature des silicates de magnésium abiotiques semble être déterminée par les conditions chimiques initiales appliquées (Mg²⁺, H₄SiO₄, pH) comme cela a été démontré par Tosca et Masterson (2014). Mesurés par STEM-EDXS, les rapports atomiques moyens Mg/Si des précipités des synthèses PR4-2014 et PR5-2014 sont de 0,84 et 0,72 respectivement, et sont

sensiblement supérieurs à ceux des autres précipités abiotiques allant de 0,42 à 0,67. Ces synthèses avaient la particularité d'être à la fois caractérisées par de fortes teneurs en magnésium (47,3 et 48,1 mM), mais aussi de fortes concentrations en acide ortho-silicique (0,74 et 0,79 mM) et un pH assez élevé (8,9 et 8,6). Ainsi, d'importantes valeurs de ces trois paramètres favoriseraient une stœchiométrie se rapprochant de celle du talc, de la kérolite ou de la stevensite (rapport Mg/Si de 0,75) plutôt que de la sépiolite (rapport Mg/Si de 2/3). D'autre part, les précipités formés soit à des concentrations en acide ortho-silicique plus faibles (i.e. PR2-2013, PR1-2014), ou bien à des concentrations en magnésium plus faibles (PR2-2014, PR3-2014), ou encore à des pH plus faibles (PR6-2014, PR7-2014, PR8-2014) ont un rapport atomique Mg /Si allant de environ 0,42 à 0,67, plus proche de la stœchiométrie de la sépiolite que du talc ou de la stevensite. Ces observations sont en accord avec celles de Tosca et Masterson (2014) qui avaient montré qu'à de faibles salinités (< 1 mM de NaCl) et à un pH de 8,7 et un rapport Mg/Si faible (env. 0,7) de la sépiolite était observée alors que de la kérolite est observée à un pH plus élevé (9.4) et un rapport Mg/Si de 5-7.

Composition chimique et structure des solides dans les synthèses en présence de microorganismes

Des précipités se sont formés dans les deux synthèses biotiques. De façon intéressante, les pH finaux des solutions des expériences biotiques sont supérieurs à ceux des solutions des expériences abiotiques ayant des conditions chimiques initiales semblables (8,3 (BIOPR1-2014) versus 8,0 (PR2-2013) et 7,9 (BIOPR9-2014) versus 7,5 (PR8-2014)). Ces écarts de pH pourraient résulter de l'effet de l'activité métabolique des microorganismes des biofilms. Dans les deux synthèses biotiques, des précipités associés aux biofilms ont été observés macroscopiquement avec des précipités qui semblent entourer les biofilms. Des observations au MET ont été faites et n'ont pas révélé la présence de microorganismes encrustés par des silicates de magnésium. Par ailleurs, lors des observations en mode STEM, une cartographie EDXS a été faite sur le précipité BioPR1-2014 et a révélé une stœchiométrie particulière du précipité avec un rapport Mg/Si d'environ 0,1 ainsi que la présence de phosphore en faible quantité alors que la synthèse abiotique, conduite dans des conditions chimiques semblables (PR2-2013) est caractérisée par des précipités ayant un rapport Mg/Si de 0,65 proche de la stœchiométrie de la sépiolite et sans P. Cette stœchiométrie particulière des précipités formés en présence de

microorganismes pourrait s'expliquer par une modification de la chimie de la solution, avec une consommation du magnésium par les microorganismes des biofilms ou bien une incorporation plus importante du silicium au sein des précipités due au relargage de silicium des biofilms possiblement par la dissolution de diatomées qui pouvaient être présentes dans les biofilms. L'échantillon avait été analysé en spectroscopie infrarouge et dans l'intervalle 3000-4000 cm^{-1} est caractérisé par un seul pic à 3677 cm^{-1} (Fig. 5G), pic également observé pour les précipités abiotiques et compatible avec le talc, la stevensite et la kérolite. Ainsi l'analyse semi-quantitative faite par STEM-EDXS sur ces précipités biotiques était probablement faite sur un grain ne reflétant pas l'ensemble de l'échantillon.

5. Etude de silicates de magnésium authigènes dans des microbialites lacustres anciens

5.1. Présentation de la formation de Green River

La formation de Green River est située aux USA dans les Etats du Wyoming, de l'Utah et du Colorado. Il s'agit d'une formation sédimentaire déposée dans une série de lacs dont deux principaux nommés Gosiute et Uinta. L'ancien lac Uinta occupait les bassins Uinta et Piceance Creak, tandis que l'ancien lac Gosiute occupait les bassins de Green River (aussi appelé Bridger) et de Washakie (Fig. 6). Ces bassins sont séparés par un ensemble de plis anticlinaux associés à la surrection de chaînes de montagnes. La formation de Green River s'est déposée au début de l'Eocène entre 53 et 48 Ma (Smith et al., 2008). Les roches sédimentaires présentes dans cette formation montrent une grande variété de faciès : des constructions d'insectes, des tufas (végétaux ayant servi de nuclei donnant des formations colonnaires, Fig. 7C), des coquinas (roches sédimentaires formées essentiellement de fragments de coquilles de mollusques ou autres invertébrés), des grainstones oolitiques et 'squelettiques', des mudstones, des sandstones ainsi que des faciès riches en matière organique (Seard et al., 2013). Des faciès de type travertin sont présents dans cette formation (Fig. 7B). Il s'agit de structures dentritiques formées par la circulation d'eau. Les microbialites forment parfois de larges biohermes (Fig. 7A) et sont de type stromatolite (i.e. laminés à l'échelle macroscopique) et thrombolite (i.e. présentant une macro-structure grumeleuse).

La campagne d'échantillonnage a été menée par Gilbert Camoin (CEREGE, Aix en Provence). Les échantillons proviennent de deux sites d'échantillonnage principaux : Little Mesa, situé au Nord de la ville de LaBarge dans le bassin de Green River dans le Wyoming et Douglas Pass, situé dans le Colorado dans le bassin Piceance Creek (Fig. 6). Nous avons choisi d'étudier deux échantillons de stromatolite provenant de la formation Little Mesa nommés M5G (Fig. 7D-E) et M12E (Fig. 7F). Par ailleurs, nous avons choisi d'étudier un échantillon très poreux, de type tufa (végétaux ayant servis de nuclei), nommé D7L (Fig. 7G) provenant de la formation de Douglas Pass.

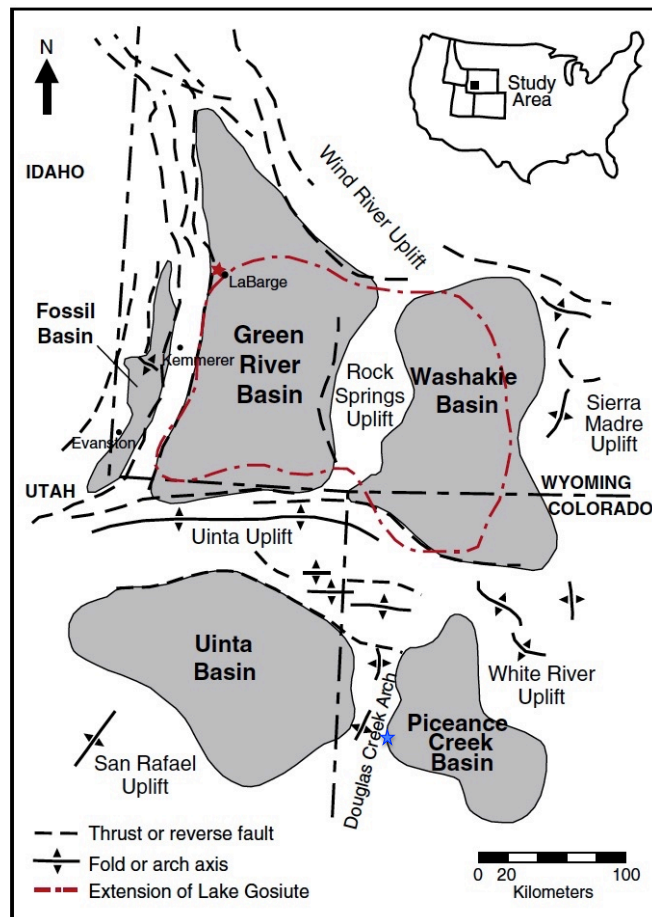


Figure 6. Carte simplifiée tirée de Seard et al. (2013) représentant les bassins déposés à l'Eocène : Green River, Washakie, Uinta et Piceance Creek de la formation de Green River (US). L'ancien lac Gosiute dont les limites sont représentées en traits et points rouges occupait les bassins de Green River et de Washakie. Deux échantillons (M5G et M12E) proviennent de la formation Little Mesa (localisée par une étoile rouge). Un troisième échantillon (D7L) a été échantillonné dans la formation de Douglas Pass (indiquée par une étoile bleue) qui se situe dans le bassin Piceance Creek.

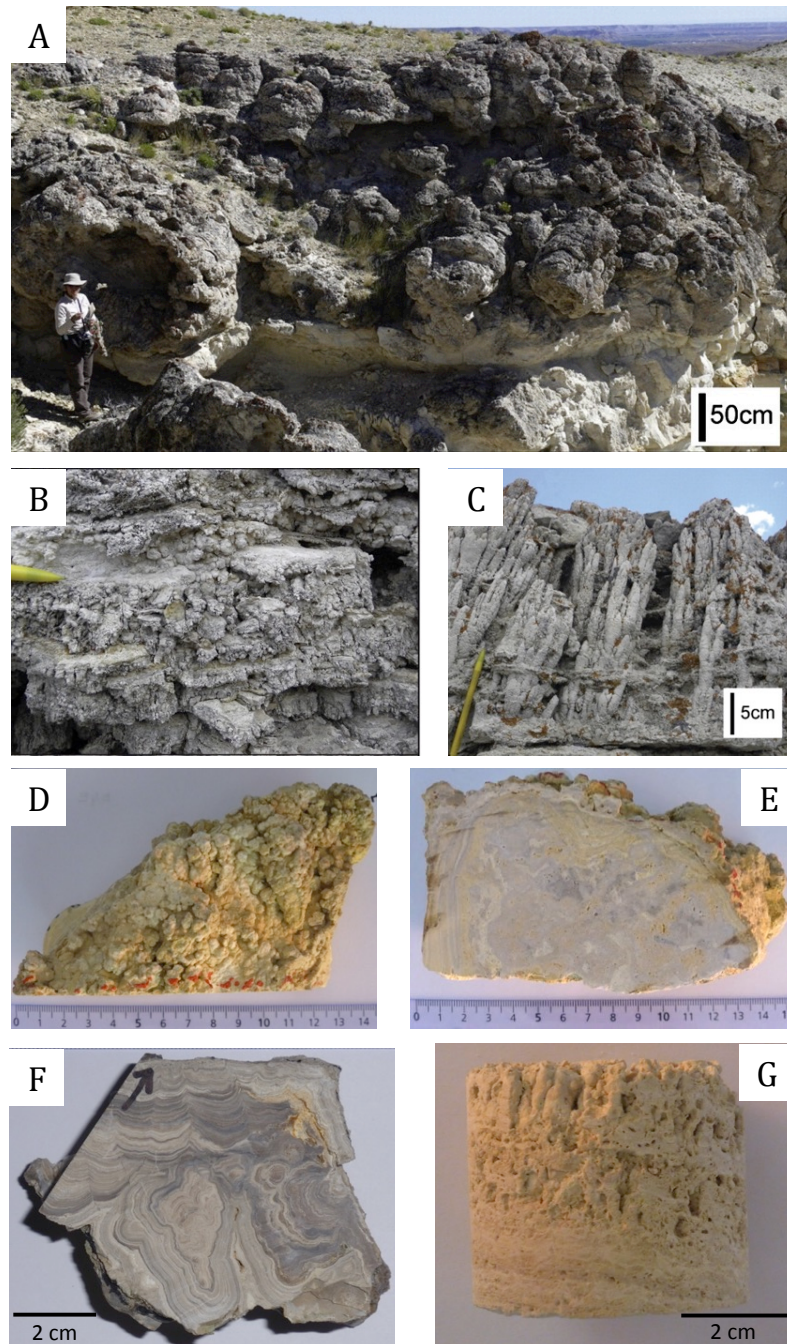


Figure 7.

Photographies des récifs et des échantillons étudiés. Photographies de la formation Little Mesa tirées de Seard et al. (2013) représentant (A) des biohermes formés par des constructions successives verticales et latérales, (B) des dépôts formant des couches d'épaisseur centimétrique et formant des globules se développant vers le bas d, (C) des tufas. Photographie des échantillons étudiés : (D) surface grumeleuse de l'échantillon de type stromatolite M5G, (E) coupe de l'échantillon M5G montrant l'alternance de couches de différentes couleurs allant à de fines couches blanches et beiges à des zones grisées plus étendues, (F) coupe de l'échantillon de stromatolite M12E représentant des laminations assez plates et des globules se développant vers le centre de la cavité (G) échantillon de la formation de Douglas Pass (D7L) formant à sa base des laminations plates et des constructions filliformes caractérisées par de la porosité.

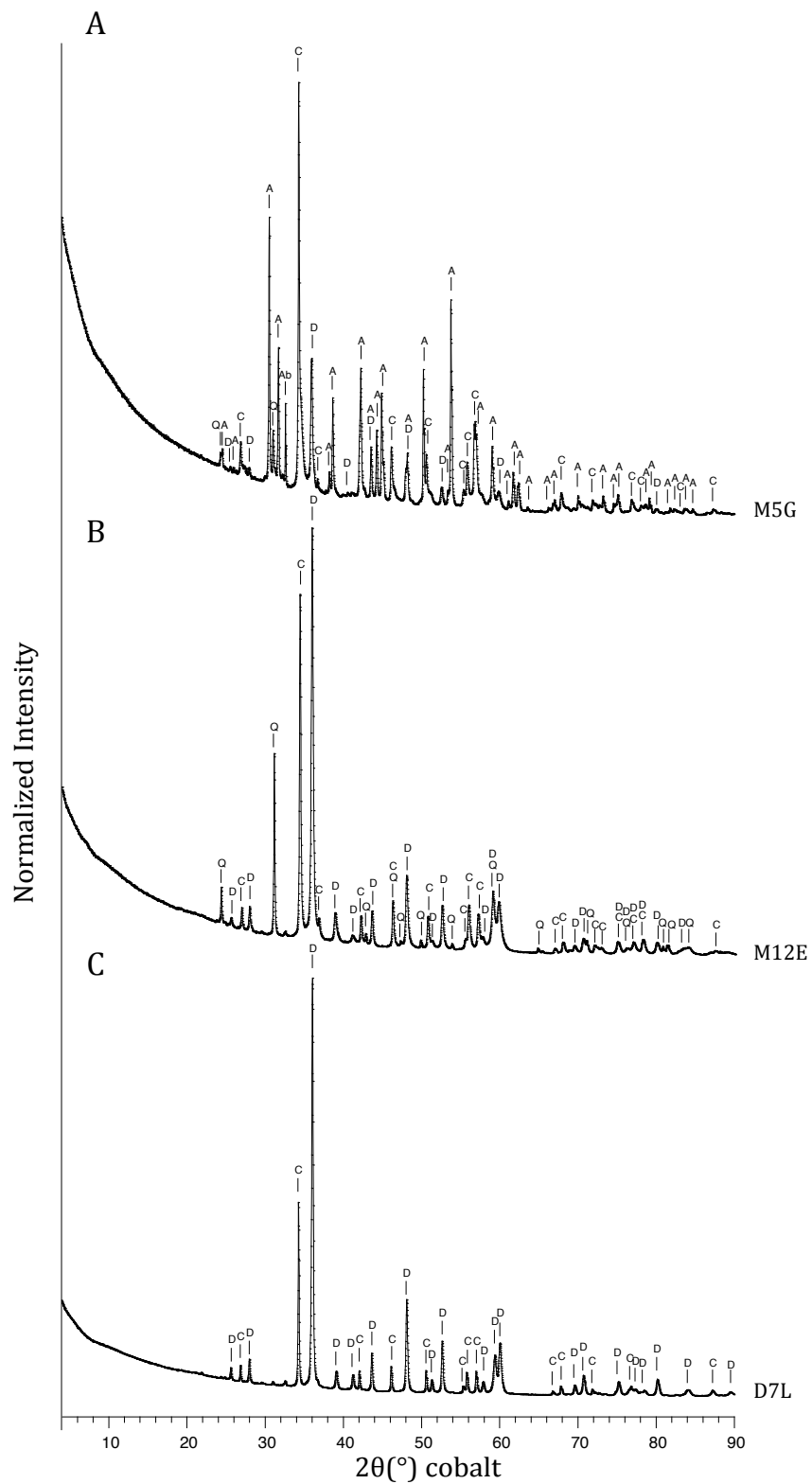


Figure 8. Diffractogrammes obtenus pour les trois échantillons étudiés. De l'aragonite (A), de la calcite (C), de la dolomite (D), du quartz (Q) et de l'albite (Ab) ont été détectés.

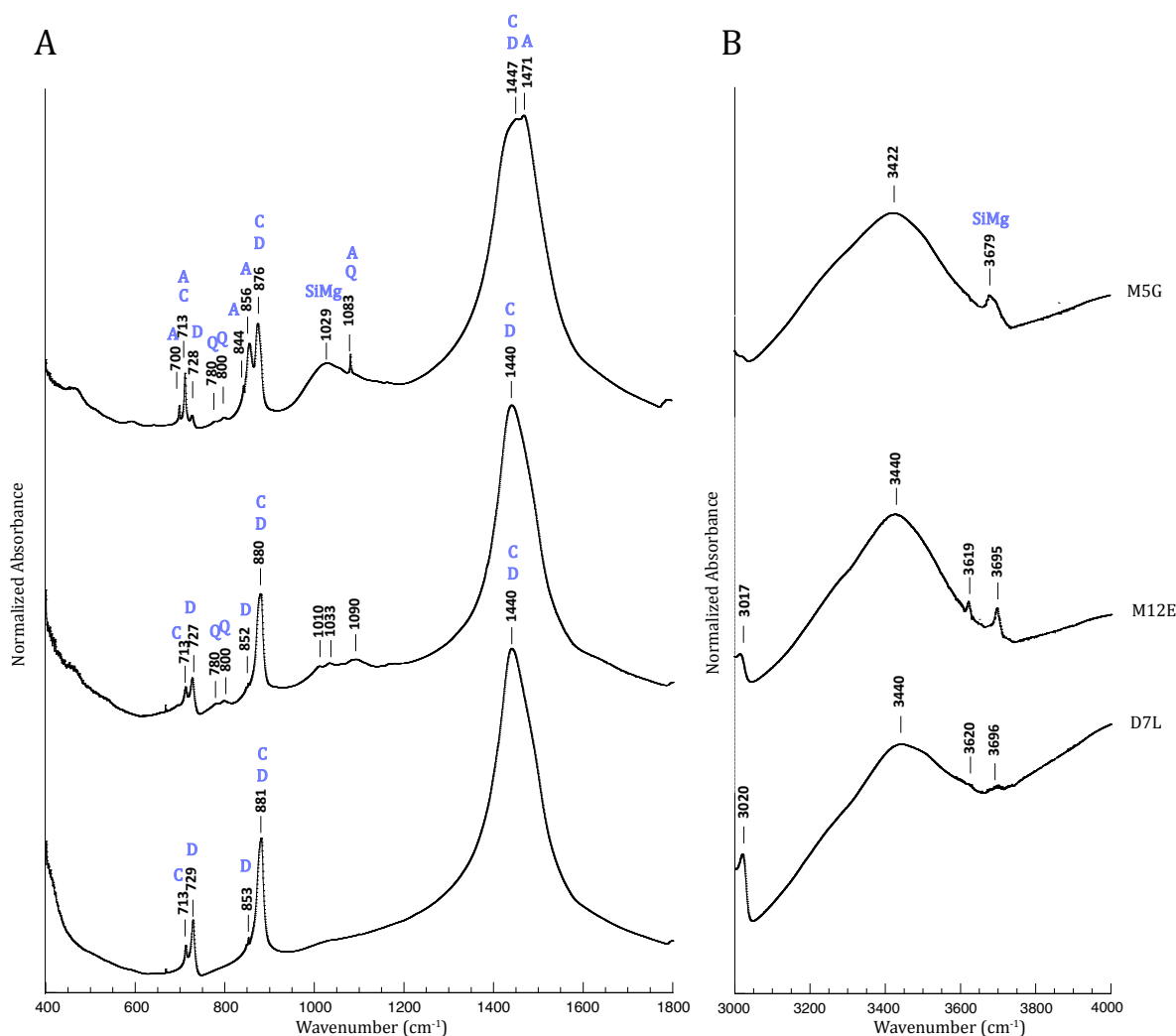


Figure 9.

Spectres infrarouges obtenus pour les trois échantillons étudiés. De l'aragonite (A), de la calcite (C), de la dolomite (D), du quartz (Q) et un silicate de magnésium (SiMg) ont été détectés.

5.2. Caractérisation minéralogique globale par DRX et spectroscopie infrarouge

Les analyses DRX ont permis de déterminer les phases minérales majeures présentes dans les échantillons. Les diffractogrammes ont révélé des compositions minéralogiques différentes entre les échantillons (Fig. 8). L'échantillon M5G est composé majoritairement (par ordre d'abondance) de calcite, d'aragonite et de dolomite (Fig. 8A). Les deux autres échantillons (M12E et D7L) ne contiennent pas d'aragonite et sont majoritairement composés de dolomite et contiennent comme deuxième phase principale de la calcite (Fig. 8B-C). De plus, les échantillons

de type stromatolite (M5G et M12E) contiennent des phases détritiques comme de l'albite et du quartz (Fig. 8A-B).

Les analyses en spectroscopie infrarouge de ces trois échantillons sont en accord avec les analyses DRX (Fig. 9A). Par ailleurs, un pic à 3679 cm^{-1} caractéristique des liaisons $\text{Mg}_3\text{-OH}$ typique des silicates de magnésium tels que la kéroélite, le talc ou la stevensite (Wilkins et Ito, 1967 ; Cai et al., 2007 ; Tosca et al., 2011 ; Tosca and Masterson, 2014) apparaît seulement sur le spectre de l'échantillon de stromatolite M5G (Fig. 9B). Ce pic était présent sur les spectres infrarouges des échantillons de microbialites actuels du Mexique contenant de la kéroélite. Les deux autres échantillons montrent des pics à 3619 et 3695 cm^{-1} pour M12E et 3620 et 3696 cm^{-1} pour D7L correspondant aux vibrations d'étirements des ions OH, attribués dans certaines études à de la kaolinite (Ekosse, 2005) mais dont la signification restera à préciser pour ces échantillons de microbialites.

5.3. Etude des phases minérales par microscopie

Les trois échantillons ont été polis jusqu'au quart de micron, rincés, séchés puis fixés avec du scotch cuivre sur des portoirs en aluminium de 2,5 cm de diamètre (Fig. 10A). Ils ont ensuite été métallisés avec du platine avant d'être observés au microscope électronique à balayage. Des laminations observées macroscopiquement dans les échantillons de type stromatolite M5G et M12E sont retrouvées à l'échelle microscopique (Fig. 10). Ces laminations sont dues à l'alternance de phases minéralogiques variées comme le montrent les analyses EDXS faites sur l'échantillon M5G où l'on peut distinguer l'alternance de carbonates (calcite et aragonite) et de silicates de magnésium pour l'échantillon M5G (Fig. 10C-D-E) mais aussi l'alternance entre une phase riche en calcium (la calcite) et une phase riche en calcium et magnésium (probablement la dolomite détectée en DRX) à proximité d'un grain de quartz dans l'échantillon M12E (Fig. 10F-G).

En accord avec les analyses en spectroscopie infrarouge, du silicate de magnésium a été observé en MEB, uniquement dans l'échantillon M5G (Fig. 9B). Cette phase est minoritaire dans l'échantillon M5G. Peu nombreuses, les lamines riches en silicium et magnésium apparaissent avec un contraste foncé sur les images MEB prises en mode électrons rétrodiffusés (Fig. 10B-C). Lorsque l'on observe l'échantillon de façon macroscopique, les couches riches en silicates de magnésium correspondent à des lamines particulièrement claires (Fig. 10A). Ces lamines ont une

épaisseur régulière allant jusqu'à environ 20 μm et traversent parfois l'échantillon de part et d'autre (Fig. 10A). En plus de la forme laminée sous laquelle les silicates de magnésium sont les plus présents, ces phases minérales peuvent aussi s'organiser comme une matrice entourant des grains de carbonates de calcium (Fig. 11A). Par ailleurs, le silicate de magnésium est distribué sous forme de larges nodules fracturés, mesurant environ 30 μm de diamètre (Fig. 11B). Enfin, le silicate de magnésium a également été observé en association avec de potentiels fossiles de microorganismes (Fig. 11C - D).

L'aragonite est caractérisée par une texture aciculaire dont les baguettes peuvent avoir une taille supérieure à la centaine de microns (Fig. 12A-B). Les cristaux d'aragonite sont parfois entourés par du silicate de magnésium soulignant la forme des cristaux d'aragonite (Fig 12B). Cette taille si importante des cristaux d'aragonite n'avait pas été observée aussi fréquemment dans les microbialites actuels lacustres mexicains.

La dolomite et la calcite sont les phases majeures de l'échantillon D7L et la dolomite a été observée formant des nodules ayant des diamètres d'environ 10 μm , dans de la calcite (Fig. 12C). La dolomite est caractérisée par des cristaux de taille homogène d'environ 5 μm (Fig. 12D). Les cristaux de dolomites sont automorphes avec des limites droites et régulières.

Enfin, des phases riches en fer ont été observées dans un échantillon de Green River (M5G) formant de fins liserés parfois regroupés en anneaux (Fig.13A). Ces formes ont également été observées dans un échantillon de microbialite vivant du lac La Preciosa (Pr2014-09) plus finement étudié par FIB 3D et dont les résultats seront montrés dans le chapitre suivant (Fig. 13B). Un autre type d'objet consistant en un amas de globules riches en fer a été observé dans le même échantillon de Green River (M5G) (Fig. 13C). Des formes similaires sont retrouvées dans un microbialite non vivant du lac Atexcac (ATX2014-02) (Fig. 13D) et les spectres EDXS des deux objets montrent la présence des mêmes éléments chimiques : fer, silicium, magnésium et calcium (Fig. 13C-D, spectres EDXS 1 et 2) selon différents rapports. La phase minérale observée dans l'échantillon de microbialite de la formation de Green River pourrait être un oxyde de fer alors que celle observée dans l'échantillon de microbialite du lac Atexcac pourrait être un silicate porteur du fer.

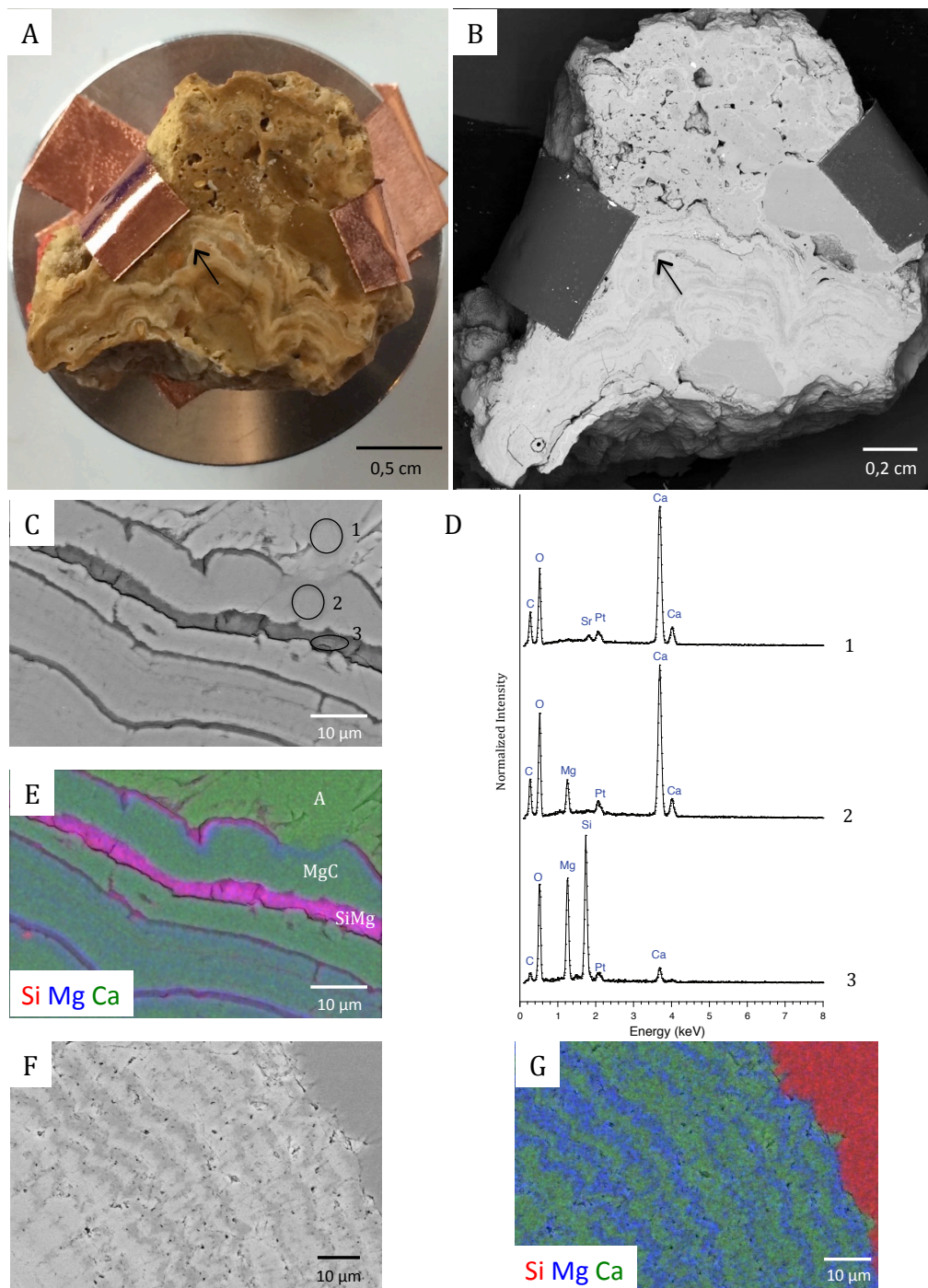


Figure 10.

Des lamines illustrant des variations minéralogiques (A) Section polie de l'échantillon M5G où des alternances entre lamines claires et foncées sont visibles à la base de l'échantillon. (B) Image MEB du même échantillon prise en mode électrons rétrodiffusés. (C) Image MEB plus zoomée prise en mode électrons rétrodiffusés de la zone indiquée par une flèche sur (A) et (B). (D) Spectres EDXS acquis sur les lamines 1, 2, 3 indiquées sur (C) montrant la présence de lamines composées d'aragonite, de calcite magnésienne et de silicate de magnésium. (E) Superpositions des cartographies du silicium (rouge), magnésium (bleu) et calcium (vert). (F) Image prise en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon M12E montrant des alternances minéralogiques. (G) Superpositions des cartographies du silicium (rouge), magnésium (bleu) et calcium (vert).

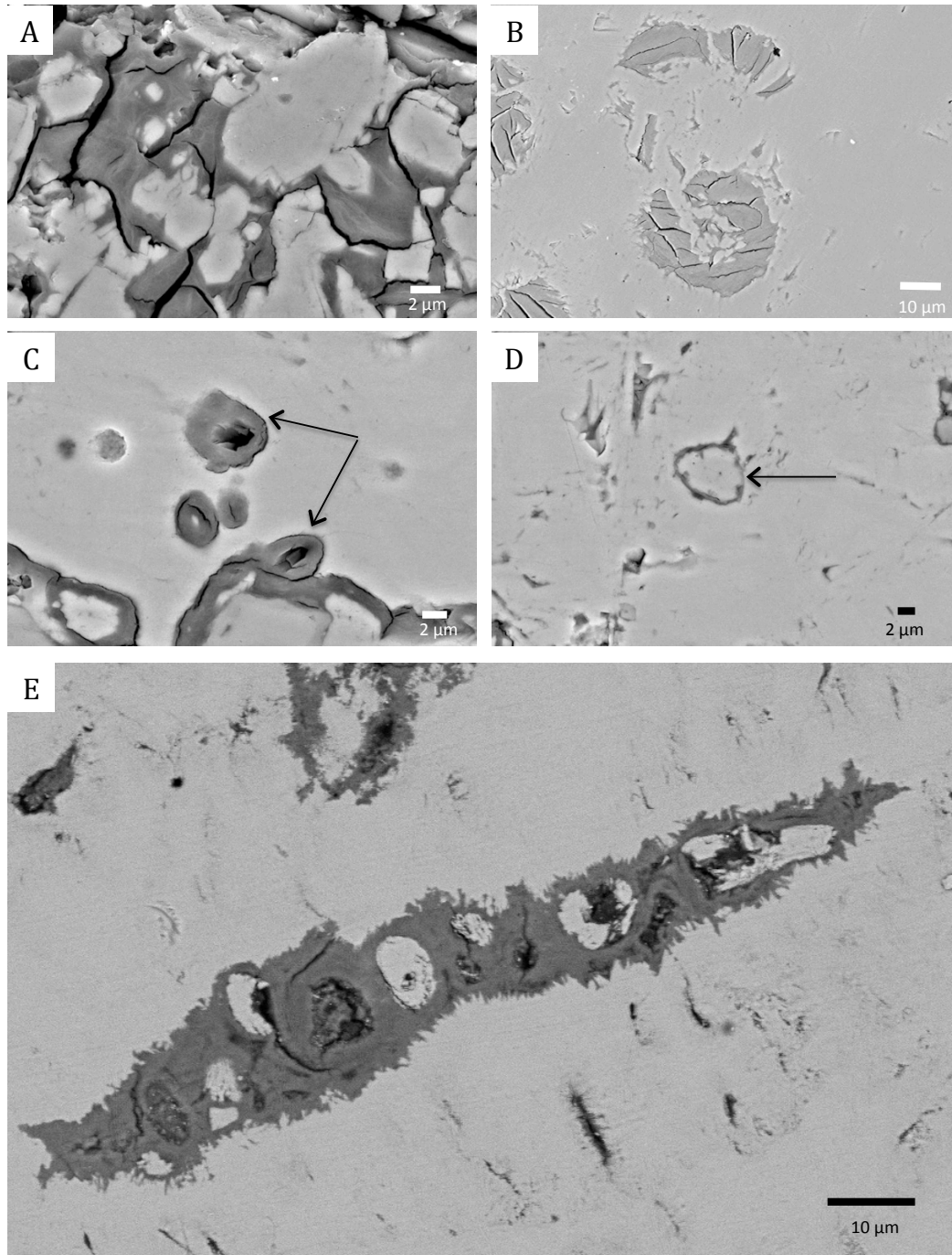


Figure 11.

Distribution du silicate de magnésium dans l'échantillon de stromatolite M5G étudiée par la microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (A) Grains de carbonate de calcium entourés par une matrice de silicate de magnésium. (B) Nodules de silicates de magnésium caractérisés par des fractures remplacés par du carbonate de calcium. (C-D) De supposés microfossiles composés de silicates de magnésium. (E) Image prise en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon de microbialite actuel du lac Atexcac. On peut distinguer le remplacement progressif de la kérolite s'étant formée sur et dans les coccoïdes et la matrice extracellulaire par de l'aragonite.

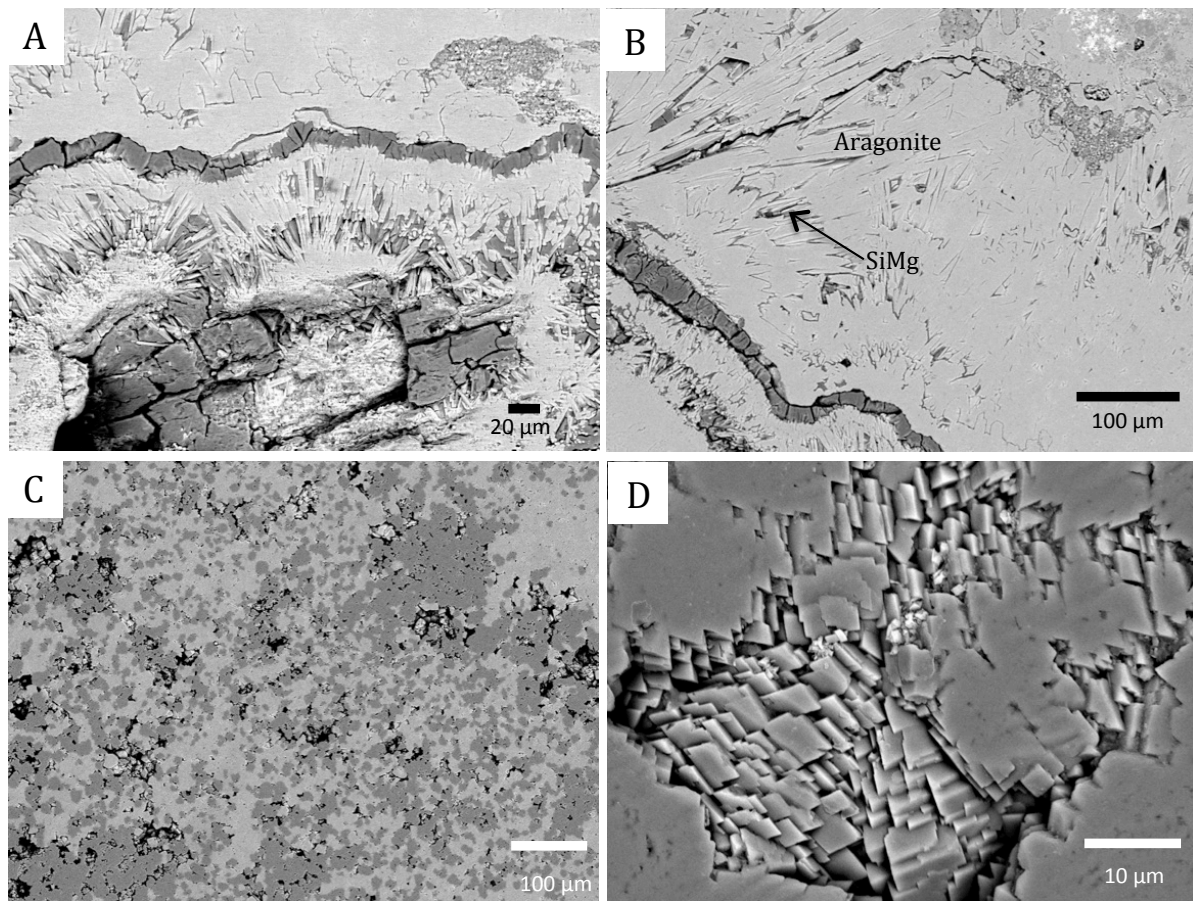


Figure 12.

Distribution spatiale des phases minérales par l'imagerie MEB en mode électrons rétrodiffusés (A-B) Images de l'échantillon M5G montrant la texture aciculaire de l'aragonite formant des baguettes pouvant avoir une taille de plus de 100 µm. On peut distinguer du silicate de magnésium indiqué par une flèche sur (B) comme repoussée autour des cristaux d'aragonite. La lamine plus épaisse correspond aussi à du silicate de magnésium. (C) Image de l'échantillon D7L représentant la calcite en clair et la dolomite distribuée principalement en nodules foncés. La dolomite semble remplacer la calcite. (D) Zoom sur la texture de la dolomite de cet échantillon avec des cristaux automorphes.

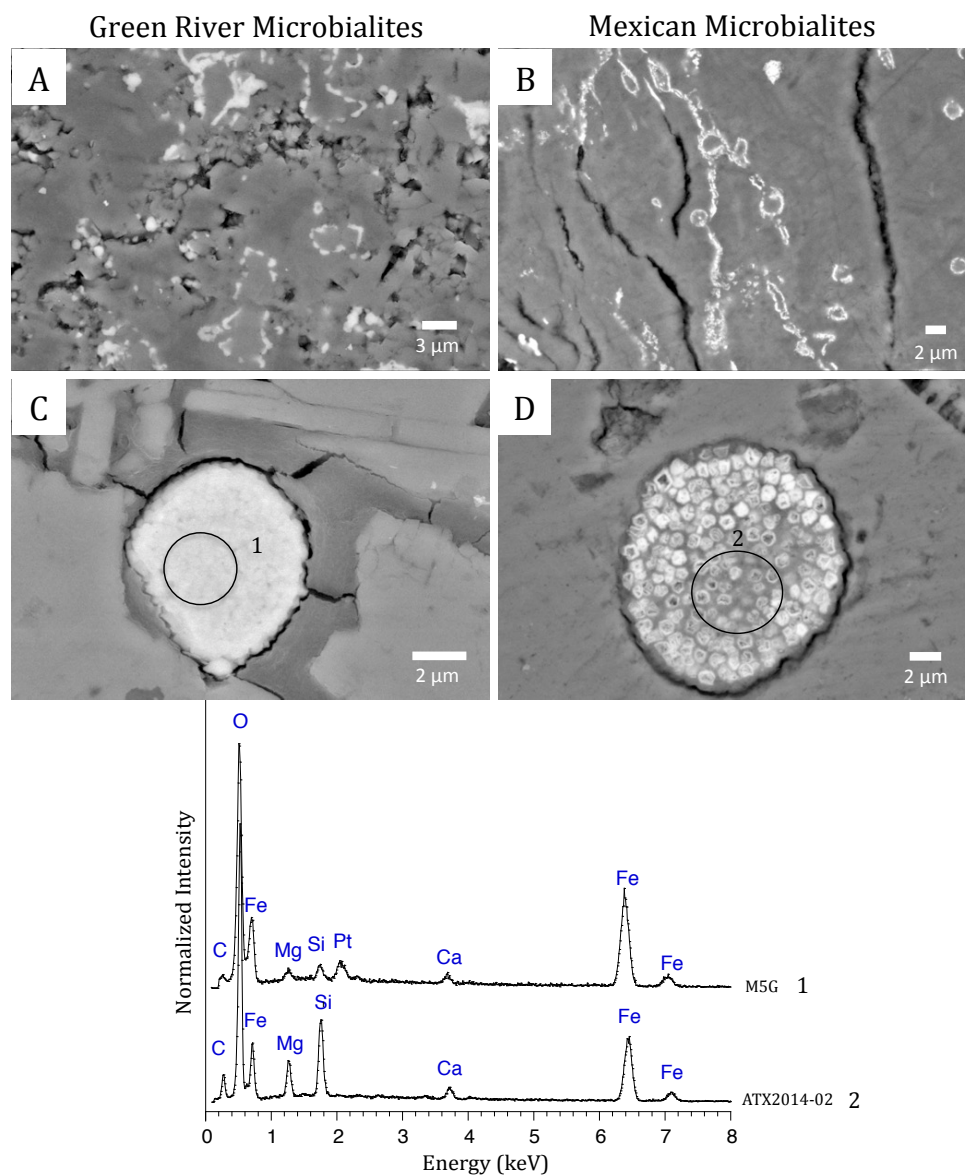


Figure 13.

Présence de phases authigènes riches en fer dans les microbialites de Green River et comparaison avec celles observées dans les microbialites actuelles étudiées par la microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés et les analyses EDXS. (A) Échantillon de stromatolite anciens M5G caractérisé par la présence de fins liserés riches en fer et formant parfois des anneaux, semblables à ceux (B) observés dans l'échantillon de microbialites vivant du lac mexicain La Preciosa (Pr2014-09). (C) Échantillon de stromatolite ancien M5G caractérisé par la présence d'un globule dont l'analyse EDXS (spectre 1) montre la présence de Fe, Mg, Si et Ca (le pic du platine est dû à la métallisation) composé de petites billes. (D) Globule formé de plus petits grains arrondis observé dans l'échantillon de microbialite non-vivant du lac Atexcac (ATX2014-02) dont l'analyse EDXS (spectre 2) montre la présence de Fe, Si, Mg et Ca.

5.4. Etude de la texture et de la cristallinité du silicate de magnésium

Une lame FIB a été extraite dans une zone riche en silicate de magnésium entourée par un carbonate de calcium dans l'échantillon M5G (Fig. 14A-B). La texture du silicate de magnésium est majoritairement lisse et l'on peut aussi distinguer, à quelques endroits de la lame FIB, une alternance de couches lisses et de couches riches en feuillettes dont les tailles varient de 10 à 100 nm (Fig. 14E). Les analyses STEM-EDXS montrent que le silicate de magnésium ne contient pas d'aluminium (Fig. 14F, spectre 2). Les rapports atomiques Mg/Si calculés à partir des analyses semi-quantitatives EDXS sont en moyenne de 0,8, ce qui est proche de la stœchiométrie du talc, de la kérolite ou encore de la stevensite. Un cliché de diffraction acquis sur cette phase montre un anneau diffus illustrant la faible cristallinité de cette phase (Fig. 14G). La zone riche en calcium est caractérisée par de larges cristaux en forme de baguette faisant environ 0,5 μm d'épaisseur (Fig. 15A-B-C). Deux clichés ont été acquis sur le même cristal selon deux orientations différentes, et ces clichés de diffraction révèlent des taches de diffraction caractéristiques de l'aragonite à des distances inter-réticulaires de 4,64, 3,43, 2,33 et 2,10 Å selon l'axe de zone [0 2 1] (Fig. 15D) et selon l'axe de zone [0 1 1] (Fig. 15E).

5.5. Discussion

D'une façon générale, les minéraux présents dans les microbialites lacustres peuvent avoir trois origines possibles : il peut s'agir (1) de minéraux primaires ayant précipité directement dans la colonne d'eau des lacs (appelés authigènes), (2) de minéraux secondaires issus de la diagenèse et enfin (3) de minéraux détritiques transportés dans le lac par différents processus physiques.

Murphy et al. (2014) ont défini des critères pétrographiques pour différencier l'origine des carbonates dans les roches sédimentaires de la formation de Green River. Ainsi, pour identifier des minéraux primaires, ces auteurs listent des critères incluant 1) la présence de polymorphes instables (comme l'aragonite) ; (2) des lamines homogènes composées de cristaux sous la forme de monominéraux ; (3) des cristaux dont la taille est inférieure à 10 μm ; (4) des sous-couches définies par une variation de la taille des cristaux, (5) la comparaison avec des analogues actuels.

Ces auteurs ont également listé des critères pour reconnaître l'origine diagénétique des minéraux incluant : (1) la surcroissance de ciments ; (2) des ciments riches en fer ; (3) des cristaux ayant des tailles hétérogènes ; (4) des cristaux ayant des tailles plus importantes que les

minéraux primaires présents dans une même lamine ; (5) des cristaux ayant une forme régulière aboutissant dans des espaces poreux primaires et enfin (6) une comparaison avec d'autres dépôts lacustres altérés de façon diagénétique.

De la dolomite observée majoritairement dans l'échantillon de la formation de Douglas Pass (D7L) se distribue sous la forme de microcristaux automorphes ayant tous la même taille de grain d'environ 5 μm qui pourrait révéler une origine primaire de la dolomite dans cet échantillon. En effet, de la dolomite interprétée comme primaire par Murphy et al. (2014) avait été observée dans des mudstones et des sandstones des séquences stratigraphiques Wilkins Peak et Laney dans le bassin Bridger de la formation Green River. La dolomite primaire avait été caractérisée comme microcristalline avec des grains non consolidés de taille inférieure à 15 μm . Cependant, de la dolomite est très rarement observée dans les microbialites analogues actuels mexicains étudiés lors de ma thèse. Ainsi, a contrario de l'hypothèse authigénique, la dolomite observée dans les trois échantillons de microbialites de la formation de Green River pourrait être secondaire et résulter de la réaction entre l'aragonite et les silicates de magnésium.

Une taille des cristaux d'aragonite allant jusqu'à 100 μm dans l'échantillon de stromatolite M5G pourrait être liée à une nucléation précoce de l'aragonite dans les silicates de magnésium, puis à la maturation des cristaux par dissolution/recristallisation. Cette croissance importante des cristaux pourrait être à l'origine du remplacement des silicates de magnésium dont les reliques sont observées autour des cristaux d'aragonite dans l'échantillon M5G (Fig. 12B). A plus fine échelle, les observations MET et les cartographies STEM-EDXS montrent que le carbonate de calcium semble croître autour du silicate de magnésium (Fig. 14). En effet, le nodule principal de silicate de magnésium est complètement entouré d'aragonite. Il est ainsi probablement antérieur à cette dernière. En accord avec cette interprétation, nous avons observé des indices texturaux de remplacement de silicates de magnésium par de l'aragonite dans les microbialites actuels des lacs mexicains. Par exemple, dans un échantillon de microbialite vivant du lac Atexcac (ATX-2C1-2012) contenant majoritairement du silicate de magnésium, des observations MEB ont montré que de l'aragonite remplaçait à la fois des coccoïdes ayant des diamètres de l'ordre de 8 μm et initialement composés de silicate de magnésium, mais aussi du silicate de magnésium présent en matrice où l'on distingue la texture aciculaire de l'aragonite remplaçant le silicate de magnésium (Fig. 11E).

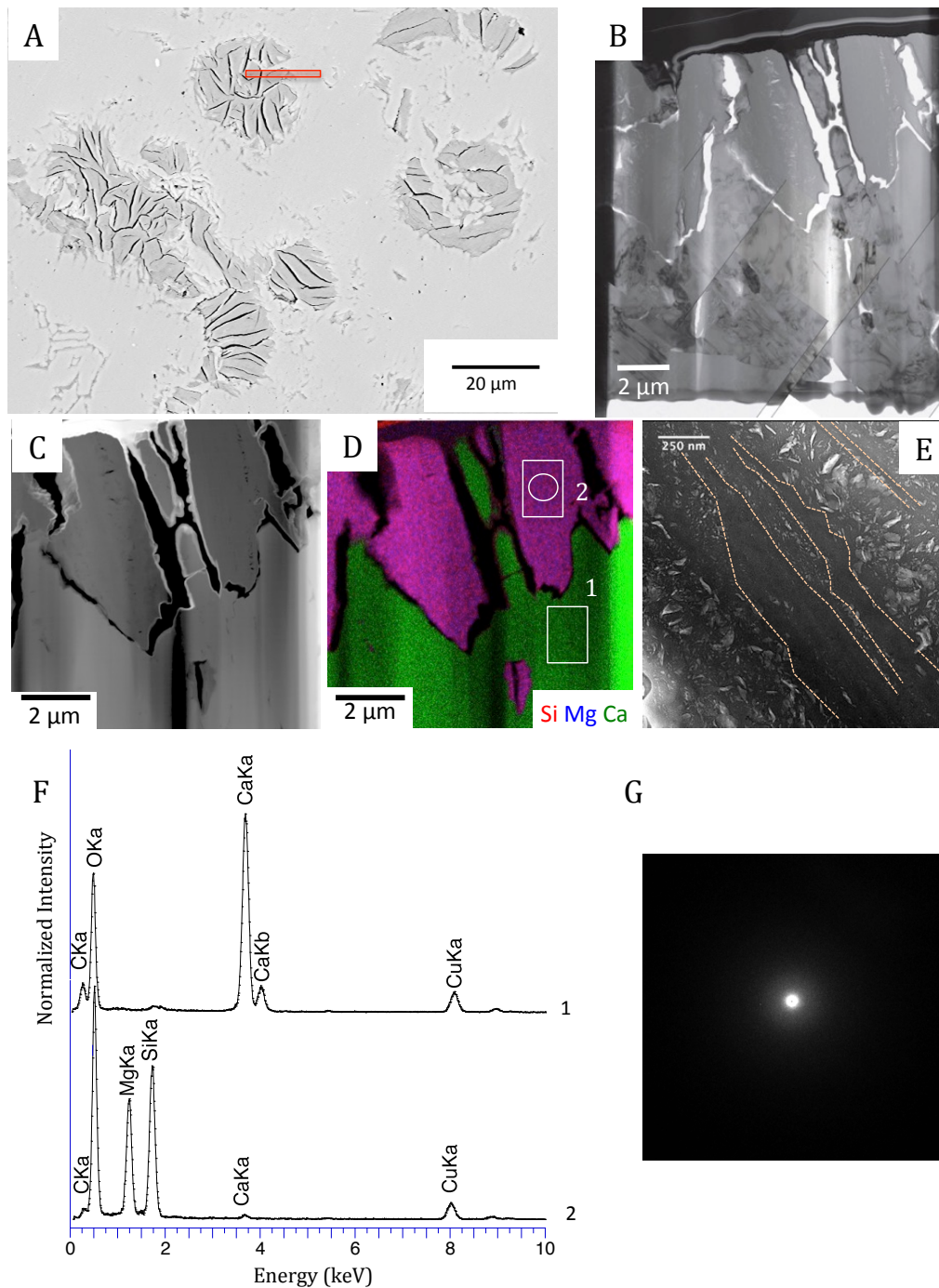


Figure 14.

Etude MET du silicate de magnésium de la formation de Green River. (A) Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés montrant en foncé les silicates de magnésium et en clair le carbonate de calcium (B) Assemblage d'images MET représentant la lame FIB prélevée au niveau du rectangle rouge sur (A), (C) Image STEM montrant un contraste chimique entre le silicate de magnésium en foncée et le carbonate de calcium plus clair, (D) cartographie STEM-EDXS correspondant à l'image (C), (E) Image de la texture fibreuse du silicate de magnésium, (F) Spectres EDXS tirés des zones 1 et 2 représentées sur (D), (G) Cliché de diffraction de la zone 2 représentée sur (D) correspondant au silicate de magnésium caractérisé par un anneau diffus.

A contrario avec cette origine secondaire, Murphy et al. (2014) ont interprété l'aragonite observée dans des mudstones et des sandstones dans la séquence stratigraphique Laney dans le bassin Bridger de la formation Green River comme détritique. En effet, ces auteurs observent que l'aragonite est organisée avec de la calcite et de la dolomite avec des tailles de cristaux variables dans des lamines hétérogènes ayant des épaisseurs variant de 200 μm à quelques centimètres.

Nous avons uniquement observé des silicates de magnésium dans un échantillon de stromatolite de la formation de Green River (Little Mesa). Les silicates de magnésium forment majoritairement des lamines ayant une épaisseur constante. De plus, ces phases forment des matrices entourant des grains de carbonate de calcium. Les analyses EDXS montrent que les silicates de magnésium ne sont pas associés avec de l'aluminium. L'ensemble de ces indices, nous permet de dire que les silicates de magnésium ont une origine authigène dans cet échantillon. D'autres auteurs avaient aussi rapporté la présence de silicates de magnésium (Bradley et Fahey, 1962 ; Bradley et Eugster, 1969 ; Dyni et al., 1976) dans des sédiments de la formation de Green River et avaient également soutenu une origine authigène pour ces phases. Tettenhorst et Moore (1978) ont observé de la stevensite de formule chimique $(\text{Ca},\text{Na})_x(\text{Mg},\text{Fe})_3 \cdot x\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ dans des faciès de type oolites de cette même formation. La faible présence de calcium détectée par des analyses STEM-EDXS sur l'échantillon M5G pourrait suggérer une identité de type stevensite de cette phase minérale. Le spectre infrarouge de l'échantillon global M5G montrait un pic à 3679 cm^{-1} ainsi qu'une large bosse à environ 3422 cm^{-1} compatibles avec la présence de talc mais aussi de stevensite (Fig. 9B). Cependant, une ancienne étude faite sur un échantillon de stevensite provenant de la mine Akatani située au nord-est du Japon, montre que l'échantillon de stevensite est caractérisé par des pics situés à $3430, 3625$ et 3685 cm^{-1} ; lorsque l'échantillon a été chauffé à 225°C , des pics à $3440, 3625$ et 3676 cm^{-1} sont mesurés ; lorsque l'échantillon a été chauffé à 700°C un seul pic est observé à 3672 cm^{-1} et enfin lorsque l'échantillon a été soumis à une température de 1000°C , il n'y a plus aucun pic distinguable (Imai et al., 1970). Par ailleurs, Rhouta et al. (2008) ont étudié la signature en spectroscopie infrarouge de stevensites provenant du bassin de Jbel Rhassoul situé du Maroc et observent un pic à 3621 cm^{-1} , en plus de la large bosse située à 3433 cm^{-1} . La formation de Green River n'a probablement pas subi une température allant jusqu'à 700°C . Par conséquent, si la phase que nous observons dans les échantillons était de la stevensite, nous devrions observer un pic situé autour de 3625 cm^{-1} , attribué aux vibrations d'étirements des ions OH dans les couches intermédiaires (Imai et al.,

1970). Or, la signature spectroscopique du silicate de magnésium observé dans l'échantillon M5G ne montre pas de pic situé autour de 3625 cm^{-1} . De plus, le spectre EDXS correspondant à la zone de silicate de magnésium ne montre pas de pic lié à l'aluminium, qui est un élément chimique souvent observé associé à la stevensite (Rhouta et al., 2008). La présence de sodium, potassium, aluminium et de fer en plus du silicium et du magnésium sont des indicateurs de la présence de stevensite comme observé pour la stevensite du bassin de Jbel Rhassoul (Maroc) où Rhouta et al. (2008) déterminent la formule chimique suivante $(\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,20})(\text{Mg}_{5,04}\text{Al}_{0,37}\text{Fe}_{0,20}\square_{0,21})_{5,61}(\text{Si}_{7,76}\text{Al}_{0,24})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Par des observations MEB, ces auteurs décrivent également la stevensite comme formant des pétales de taille micrométrique (microstructure de type pétaloïde) typiquement observée pour les smectites (Chamley, 1989). L'ensemble de ces indices montre que nous observons probablement du talc ou de la kérolite dans cet échantillon de stromatolite M5G de la formation de Green River. Pour distinguer de manière univoque la stevensite de la kérolite, la dissolution des carbonates et la caractérisation des silicates restant par DRX semble être la meilleure vérification de l'identité de ces silicates authigènes.

Nous n'avons pas détecté de silicates de magnésium en DRX mais Tettenhorst et Moore (1978) avaient fait des attaques acides des échantillons et avaient ainsi pu isoler les silicates et obtenir une signature en DRX. Sur les diffractogrammes, ces auteurs observent des pics à 9,1, 4,5, 3,1 et 2,5 Å, ainsi qu'un déplacement vers les grandes distances du pic à 4,5 vers 5,6 Å en présence d'éthylène glycol, illustrant la présence de stevensite, qui est une smectite gonflante.

Par des observations pétrographiques et microscopiques associées à des analyses EDXS et des analyses minéralogiques (DRX), Tettenhorst et Moore (1978) suggèrent que les oolites faisant 1 à 2 mm de diamètre sont composés de stevensite ayant précipité en premier et entourés d'une matrice composée de calcite sparitique ainsi que de grains de quartz. Comme observé dans les microbialites actuels mexicains, la croissance des cristaux d'aragonite pourrait être liée au remplacement progressif du silicate de magnésium qui est faiblement cristallisé d'après le MET. Récemment, une paragenèse semblable a été montrée pour des microbialites vivants de Great Salt Lake (Utah, USA) (Pace et al., 2016). Par des observations MEB et des analyses de l'activité métabolique des microorganismes composant les biofilms, ces auteurs montrent tout d'abord que du silicate de magnésium précipite dans la matrice organique extracellulaire, puis de l'aragonite se développe en nodules et qu'enfin l'aragonite se fait partiellement remplacer par de la dolomite.

Nous avons observé de possibles fossiles de microorganismes associés directement avec des silicates de magnésium (Fig. 11C-D). L'observation d'autres échantillons permettra de mieux comprendre si ces silicates de magnésium sont associés de façon plus massive à des fossiles de microorganismes et de déterminer si les silicates de magnésium ont pu avoir un rôle important dans les processus de fossilisation des microorganismes comme cela a été observé dans les microbialites lacustres actuels mexicains (Zeyen et al., 2015).

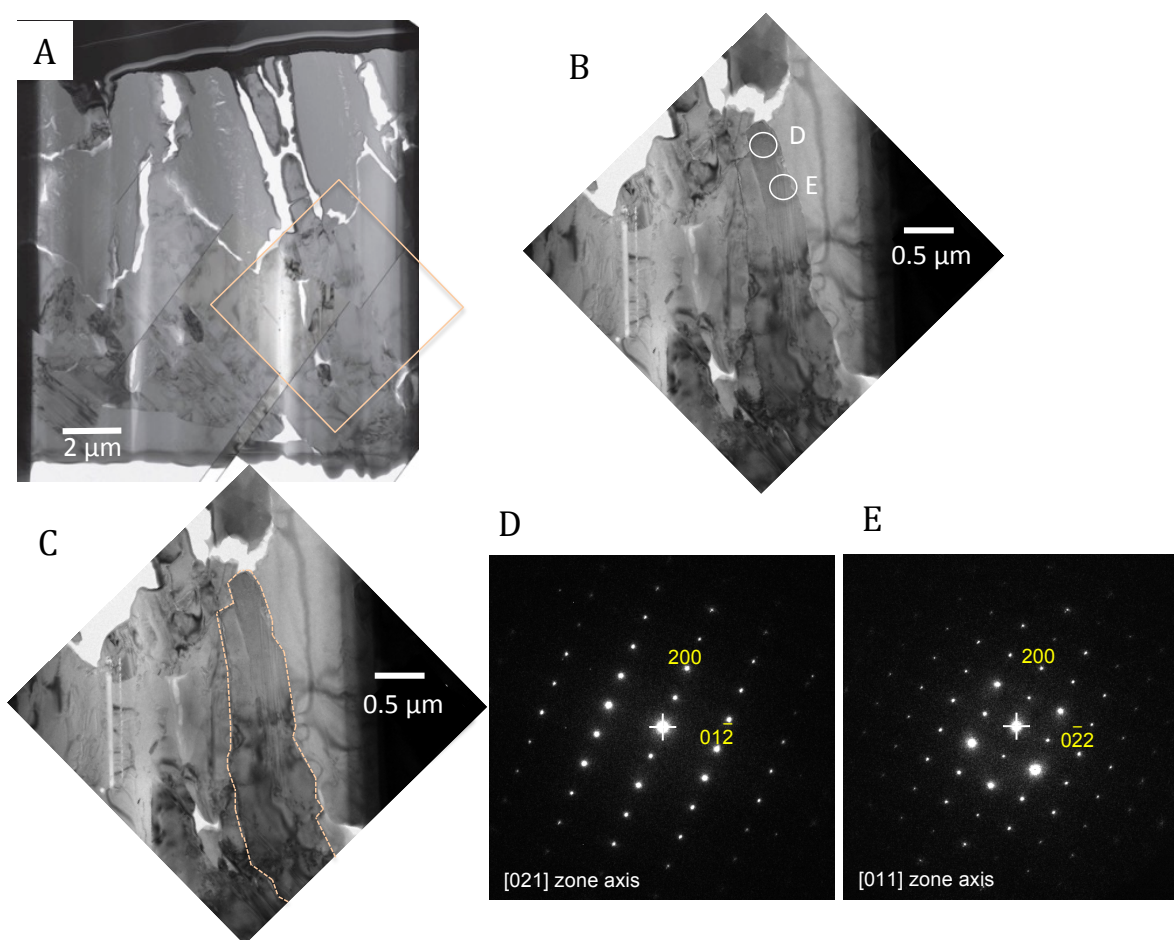


Figure 15.

Analyses MET de l'aragonite de la formation de Green River. (A) Assemblage d'images MET représentant la lame FIB étudiée. (B) Image MET d'une zone marquée par un rectangle sur l'image (A) correspondant au carbonate de calcium, prise en champ clair avec un diaphragme autour du faisceau transmis accentuant le contraste entre les cristaux. (C) Même image MET en champ clair et mettant ainsi en évidence la taille du cristal d'aragonite marqué par des pointillés. (D) Cliché de diffraction obtenu sur la zone représentée par un cercle noté 'D' sur l'image (B) représentant les taches caractéristiques de l'aragonite selon l'axe de zone [0 2 1]. (E) Cliché de diffraction obtenu sur le même cristal sur une zone représentée par un cercle noté 'E' sur l'image (B) représentant les taches de diffraction caractéristiques de l'aragonite selon un autre axe de zone ([0 1 1]).

A une autre échelle, un fossile de 'lézard crocodile' (Squamata, Shinisauria) a été récemment observé dans des roches sédimentaires du bassin de Piceance Creek de la formation de Green River (Conrad et al., 2014). La préservation de la morphologie de cet animal d'environ 50 Ma et en l'occurrence de ses tissus mous est exceptionnelle. Les auteurs précisent que ce fossile est conservé dans un faciès sédimentaire de type calcaire à grains fins. A partir de ces observations, de nos résultats et des résultats publiés dans Iniesto et al. (2015), nous nous demandons si les silicates de magnésium observés dans différents types de faciès sédimentaires dans la formation de Green River pourraient être impliqués dans la préservation de ce type de fossile.

6. Conclusions et Perspectives

6.1. Principales conclusions

Les silicates de magnésium authigènes semblent ainsi être fortement impliqués dans les premiers stades de fossilisation des microorganismes constituant les biofilms associés aux microbialites en développement. Ces phases sont parfois retrouvées abondamment dans les échantillons de microbialites vivants et non vivants des systèmes lacustres mexicains actuels et se caractérisent comme des phases faiblement cristallisées proche de la kérolite. Un fort pH, une forte concentration en magnésium ainsi qu'en acide ortho-silicique sont nécessaires pour la précipitation de silicate de magnésium ayant une stœchiométrie proche de celle de la kérolite. Par ailleurs, des précipités ayant un rapport Mg/Si entre 0,4 et 0,7 se forment à des pH de 8,1 à 8,6, inférieurs au pH minimum de 8,7 définis par Tosca et Masterson (2014).

Le silicate de magnésium est à la fois associé à des fossiles de microorganismes mais se distribue également comme une matrice homogène. Les silicates de magnésium remplissent parfois l'intérieur des microfossiles comme cela est observé pour des diatomées et des cyanobactéries coccoïdes. La précipitation de silicates de magnésium au sein d'un biofilm remplace la matrice organique mais aussi l'intérieur des microorganismes, laissant une porosité au niveau de la surface des cellules. La porosité dessine alors la morphologie de ces microfossiles. Cet ensemble se fait progressivement remplacer par de l'aragonite. Ce remplacement affecte à la fois les pores des microfossiles, l'intérieur des microfossiles et aussi la matrice composée de silicate de magnésium non-associée à des microfossiles. Le remplacement

du silicate de magnésium par de l'aragonite peut être quasi total, altérant la morphologie des microfossiles initiaux dû à la croissance des cristaux d'aragonite.

Nous avons mis en évidence la présence de silicates de magnésium dans un échantillon de stromatolite de l'ancienne formation lacustre Green River (Little Mesa). Les silicates de magnésium sont authigènes, faiblement cristallisés et ont un rapport Mg/Si de 0,8 proche de la stœchiométrie du talc, de la kérolyte ou encore de la stevensite.

Des indices pétrographiques de remplacement de cette phase par de l'aragonite ont également été mis en évidence dans l'échantillon ancien composé de silicates de magnésium. Ainsi, la séquence de précipitation et la présence additionnelle de phases de type dolomite et calcite magnésienne sont similaires à ce qui est observé dans les échantillons de microbialites actuels du Mexique. Les silicates de magnésium authigènes faiblement cristallisés présents dans cet échantillon ancien signent ainsi la préservation de la nature de cette phase sur environ 50 Ma dans ces conditions de préservation.

6.2. Les conditions de formation des silicates de magnésium : vers une exploration plus large des conditions chimiques

Dans le futur, il sera nécessaire de réaliser des expériences de précipitation de silicates de magnésium dans des conditions chimiques différentes. En effet, nous avons établi une limite de précipitation de ces phases dans un diagramme de solubilité (Fig. 4) alors que nous n'avons pas réalisé d'expériences sans précipités formés. Ainsi, la droite de solubilité que nous proposons pourrait être encore abaissée si des synthèses explorant des conditions avec des indices de saturation plus bas étaient testées. Des conditions chimiques avec de plus faibles pH (inférieurs à 8,1) et/ou de plus faibles activités en magnésium (i.e. concentrations inférieures à 3,8 mM) permettraient d'explorer les conditions dans lesquelles les silicates de magnésium ne se forment pas. Dans des conditions chimiques où aucun précipité ne se forme (à plus faible pH par exemple), l'ajout de biofilms permettrait potentiellement de mettre en évidence l'impact des microbes sur la modification de la chimie du milieu et la précipitation de silicates de magnésium. Les synthèses de silicates de magnésium avaient été réalisées dans des bouteilles en verre pouvant potentiellement libérer des quantités non négligeables d'acide ortho-silicique dans les solutions. Pour ne pas influencer le système, il serait ainsi bien de faire les prochaines synthèses dans des bouteilles en plastique.

6.3. Evolution des silicates de magnésium avec le temps

Dans le futur, il serait intéressant d'observer comment ces phases silicatées riches en magnésium observées dans les microbialites actuels évoluent avec la diagenèse et le métamorphisme et quelles informations sur les phases initiales peuvent être retrouvées dans le produit final. Par des expériences conduites en laboratoire, Tosca et al. (2011) ont montré qu'un gel initial riche en silicium et magnésium évolue vers de la kérolite à une température de 180°C pendant 2 à 4 semaines puis que la déshydratation de la kérolite à un couple de température/pression plus élevé (400°C et 1 kbar pendant 3-4 jours) conduit à la précipitation de talc identique à ce que ces auteurs ont observé dans des microbialites marins du Néoproterozoïque (800-700 Ma) (Akademikerbreen Group, Svalbard et Fifteenmile Group, montagnes Olgivie, nord-ouest du Canada). Güven et Carney (1979) montrent quand à eux que la sépiolite évolue en stevensite à des températures de l'ordre de 150-300°C, et que la température est le facteur le plus important dans la conversion de la sépiolite en stevensite. De façon intéressante, Whitney et Eberl (1982) ont montré qu'après une transformation par diagenèse, un gel ayant un rapport Mg/Si de 3/4, soumis à des températures entre 200 et 550 °C et 1 kbar pendant 7, 30, 50, 120 et enfin 200 jours, évoluait progressivement vers un talc puis une smectite de type stevensite, et enfin se transformait en une phase parfaitement ordonnée en couches de mélange stevensite/chlorite semblable à de la corrensite. Une telle transformation implique l'incorporation d'aluminium présent dans les mélanges stevensite/chlorite et initialement absent du gel et du talc qui pourrait ainsi provenir de la vaisselle utilisée dans les expériences de ces auteurs (Whitney et Eberl, 1982). Dans les systèmes naturels, la source d'aluminium est inconnue et pourrait provenir de la participation de fluides particuliers composés d'aluminium. La chlorite a été décrite dans les stromatolites lacustres anciens de la formation de Tumbiana (Australie, 2,7 Ga) par Lepot et al. (2008). Cette phase pourrait ainsi résulter de la transformation au cours de la diagenèse et du métamorphisme d'une phase silicatée authigène. Afin de tester cela, il serait pertinent d'envisager des expériences de vieillissement des microbialites actuels mexicains dans lesquelles des silicates de magnésium ont été observés. Les échantillons pourront être placés quelques jours dans des sceaux en teflon qui seront eux-mêmes dans des bombes en acier, le tout dans une étuve à des températures allant jusqu'à 200 °C et une pression induite jusqu'à la dizaine de bars. Le produit de transformation sera notamment analysé par microscopie électronique, spectroscopie infrarouge

(FTIR), DRX et STXM au seuil K du carbone. A partir de ces analyses, il sera alors intéressant d'identifier les signatures conservées de l'authigenèse, indicateurs qui pourraient être les possibles restes de matière organique révélés par la spectro-microscopie STXM au seuil K du carbone.

Afin de mieux caractériser les silicates de magnésium composant les roches sédimentaires de la formation Green River, des dissolutions des carbonates en suivant le protocole de Tettenhorst et Moore, (1978) permettront d'isoler les silicates de magnésium et de mieux les caractériser par DRX ce qui permettrait de trancher sur leur identité en faisant des analyses DRX en présence d'éthylène glycol qui permettraient de vérifier ou non le caractère gonflant des argiles. Une plus grande diversité de roches sédimentaires de la formation ancienne lacustre de Green River devra également être caractérisée. Cette ancienne formation lacustre a la particularité d'être composée de différents types de microbialites : mamelonnés, laminaires, thrombolitiques, laminaires silicifiés, en colonnettes et colonnaires. Il serait aussi intéressant d'étudier des calcaires oolithiques, des calcaires micritiques et des calcaires à ooïdes et oncoïdes dans lesquelles des silicates de magnésium ont été mis en évidence dans de précédentes études (Tettenhorst et Moore, 1978). Enfin, des analyses en spectromicroscopie STXM au seuil K du carbone sur des lames FIB prélevées au niveau des silicates de magnésium permettront de vérifier si ces phases sont associées ou non à des polymères organiques comme observé dans les microbialites mexicains actuels.

**Chapitre III. Abondance, distribution et
spéciation du fer dans des
microbialites lacustres actuels et
anciens**

1. Introduction

Le cycle biogéochimique du fer dans les écosystèmes naturels tels que les sols, les aquifères et les lacs implique la participation de nombreuses populations microbiennes (Ghiorse, 1984 ; Konhauser, 1998 ; Fortin et Langley, 2005 ; Kappler et Straub, 2005 ; Weber et al., 2006). Le cycle du fer est contrôlé par des réactions d'oxydo-réduction pouvant faire intervenir des bactéries ferri-réductrices, oxydant le carbone organique et réduisant le Fe^{3+} (Lovley, 1991) et des bactéries ferroxydantes, ces dernières pouvant être photosynthétiques (Ehrenreich et Widdel, 1994 ; Kappler et Newman, 2004) ou non (e.g., réduisant les nitrates par exemple, Kappler et al., 2005a ; Miot et al., 2009). Le fer peut être ainsi utilisé par les communautés vivantes comme donneur ou accepteur d'électrons. Le fer est aussi utilisé comme un cofacteur pour certaines enzymes et peut être aujourd'hui un élément limitant pour la biosphère dans certains environnements comme les océans (Martin et al., 1992).

Les microbialites lacustres actuels sont formés par des communautés microbiennes très diversifiées (Saghaï et al., 2015) et le rôle du fer dans la dynamique des communautés a été assez peu abordé à notre connaissance malgré l'importance de cet élément chimique. Les plus anciens stromatolites sont datés à 3,7 Ga (Nutman et al., 2016). Ils couvrent ainsi une grande partie de l'histoire de la Terre et constituent des objets d'étude permettant potentiellement de décrire les environnements passés. Les stromatolites anciens, formés avant l'oxydation de l'atmosphère (great oxydation event, GOE) datée entre $\sim 2,45$ et $\sim 2,32$ Ga (Farquhar et al., 2000), étaient formés dans des solutions alors riches en ions Fe^{2+} . Des teneurs en fer assez importantes ont été mesurées dans des stromatolites anciens (Von Blanckenbourg et al., 2008) : 1,2 poids % pour un échantillon de stromatolite provenant de la formation Strelley Pool datée entre 3,34 et 3,47 Ga (craton de Pilbara, Australie) ; 1,5 poids % pour un échantillon de stromatolite colonnaire de la formation Gamohaana datée à 2,52 Ga (Campbellrand, craton de Kaapval, Afrique du Sud) ont été mesurées. Ces quantités de fer non négligeables décrites dans des stromatolites anciens amènent la question de l'impact des métabolismes microbiens sur la dynamique redox du fer mais également sur la formation de phases ferreuses/ferriques et sur la possibilité que ces phases aient pu enregistrer cette activité microbienne passée.

Le fer a été utilisé comme un indicateur du degré d'oxydation de l'environnement dans lequel se sont formés certains stromatolites. Des stromatolites colonnaires datés à 1,9 Ga

provenant de la formation de Biwabik (bassin de Animikie, Minnesota, US) sont riches en fer et dans l'objectif de comprendre les différents environnements redox que les microorganismes ont pu créer, Brotton et al. (2007) ont étudié les variations spatiales des rapports $\text{Fe(III)/Fe}_{\text{tot}}$ au niveau de lamines dont l'origine est probablement biogénique et ont comparé les résultats avec les rapports $\text{Fe(III)/Fe}_{\text{tot}}$ obtenus sur des roches sédimentaires alentours formées de façon abiotique. Il en résulte un gradient positif entre les deux lamines avec des valeurs de $\text{Fe(III)/Fe}_{\text{tot}}$ de 0,3 dans une lamine biologique et jusqu'à 0,5 dans la région abiotique. Ces auteurs proposent que ce gradient soit dû à la combinaison de l'activité biologique passée et des processus de diagenèse récents. Par ailleurs, la spéciation du fer a été considérée comme un proxy pour décrire les variations de conditions redox de certains environnements. Hu et al. (2005) ont étudié le fer contenu dans des roches carbonatées formées dans des environnements caractérisés par des suintements de fluides riches en hydrocarbures. Ces auteurs ont notamment étudié des roches carbonatées provenant du golfe du Mexique, principalement composées d'aragonite, et ont proposé que ces carbonates ont été formés dans des conditions variables, anoxiques à oxygénées. Ces auteurs ont ainsi décrit des carbonates de type ankérite ou sidérite reflétant la présence de fer ferreux, en parallèle de niveaux avec des anomalies négatives en césium, attribuées à des épisodes oxygénés de l'environnement. Enfin, la composition isotopique en fer de stromatolites a été utilisée pour décrire la chimie de la solution dans laquelle ces roches ont pu se former (Von Blanckenburg et al., 2008). Ces auteurs ont notamment montré qu'une signature isotopique en $\delta^{56}\text{Fe}$ plus appauvrie est caractéristique de stromatolites anciens formés à l'Archéen et composés de phases réduites telles que la pyrite ou encore la sidérite.

Des microbialites constitués de fer, formés à des âges plus récents, ont également été rapportés par exemple dans des séquences sédimentaires datant du Jurassique (175 à 168 Ma) dans la partie suisse du Jura (Burkhalter, 1995). La présence de fer dans ces roches formées alors que l'atmosphère était oxygénée (après le GOE) est étonnante et pose la question de l'environnement de formation de ces roches constituées de fer alors que le fer est très peu soluble dans de telles conditions (Schwertmann, 1991).

Des microbialites actuels non carbonatés, composés de phases riches en fer de type goethite, schwertmannite et pyrite, ont principalement été observés et étudiés dans des environnements de type drainages miniers acides où les pH sont autour de 2-3 (Leblanc et al., 1996 ; Caraballo et al., 2011) et où le fer est ainsi plus soluble que dans les milieux alcalins. En

revanche, l'importance du fer a été moins évoquée concernant les microbialites actuels carbonatés du fait de la disponibilité limitée de cet élément en particulier dans des environnements alcalins où le fer est très peu soluble. Pourtant, le fer est un élément nécessaire aux communautés microbiennes participant à la formation des microbialites et des quantités de fer parfois importantes ont été détectées dans certains échantillons de microbialites étudiés ici.

Notre étude a ainsi eu pour objectif d'identifier les porteurs minéralogiques du fer, de comprendre où et comment ces phases se forment et éventuellement d'expliquer les associations avec des microorganismes. Cette étude nous offrira des pistes pour discuter de la signification paléo-environnementale et paléo-biologique des phases riches en fer observées dans les microbialites plus anciens. Nous avons pour cela étudié des microbialites plus ou moins riches en fer de plusieurs lacs mexicains et avons mené une approche analytique selon différentes échelles de caractérisation, en couplant à la fois des analyses globales en DRX, spectroscopie infrarouge et XANES/EXAFS au seuil K du fer avec des analyses microscopiques en microfluorescence des rayons x, MEB ainsi que des analyses MET et STXM (au seuil K du carbone et L_{2,3} du fer) à l'échelle nanométrique de lames FIB.

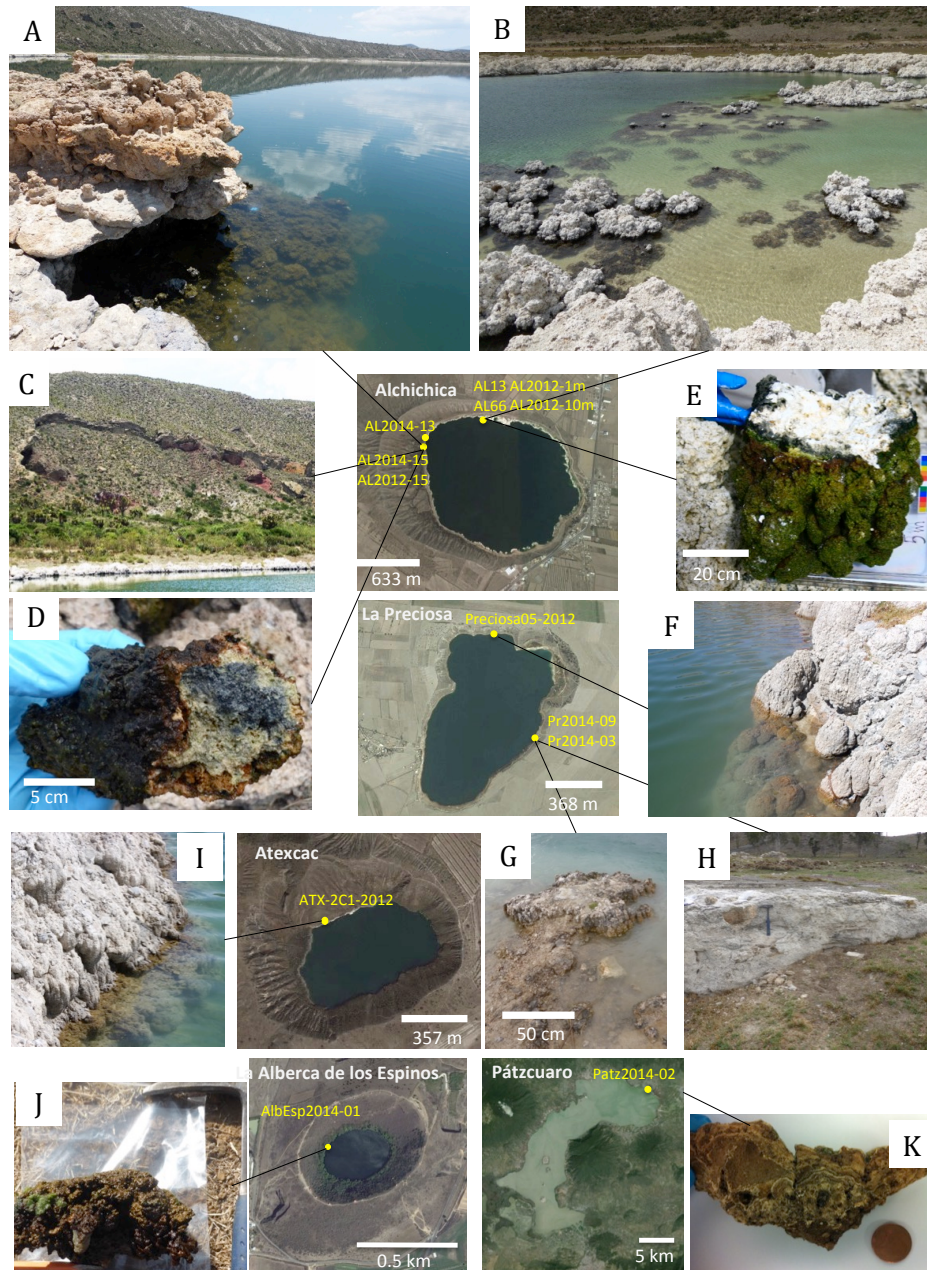


Figure 1.

Localisation et description des échantillons étudiés. (A) Microbialites situés à l'ouest du lac Alchichica caractérisés par des couleurs marron. (B) Microbialites situés au nord du lac Alchichica caractérisé par une couleur blanche. (C) Paroi pentue caractérisée par un décrochement et des carrières riches en hématites à l'ouest du lac Alchichica. (D) Echantillon de microbialite vivant (AL2014-15) prélevé à l'ouest du lac Alchichica, caractérisé par une croûte externe marron et l'intérieur vert à noir. (E) Microbialite vivant prélevé au nord du lac et caractérisé par une couleur blanche et un biofilm à sa surface. (F) Microbialites formant des dômes isolés constituant les parois au nord lac La Preciosa. (G) Microbialites vivants isolés à l'est du lac La Preciosa formant de petits massifs formés de colonnes plongeant dans le lac. (H) Microbialites non vivants du lac La Preciosa frangeant des bancs consolidés. (I) Parois pentues au nord du lac Atexcac constituées de microbialites. (J) Microbialite vivant provenant du nord du lac Alberca de Los Espinos formé de petites colonnes noires et d'éponges à sa surface. (K) Microbialite vivant provenant du nord-est du lac Pátzcuaro caractérisé par l'alternance de couches marron et de fines lamines blanches.

2. Matériels et Méthodes

2.1. Description des systèmes étudiés

Nous avons étudié les microbialites de 5 lacs : Alchichica, La Preciosa, Atexcac, Alberca de Los Espinos et Patzcuaro.

Comme cela a été décrit dans le premier chapitre, les lacs Alchichica, La Preciosa et Atexcac sont situés dans la ceinture Trans-mexicaine à environ 200 km à l'Est de la ville de Mexico. Ces lacs sont situés à seulement quelques kilomètres de distance l'un de l'autre dans un bassin hydrologique fermé nommé *Cuenca de Oriental*. Le lac Alchichica est caractérisé par la présence de microbialites formant une couronne tout autour du lac (Fig. 1B). Les microbialites de ce lac sont généralement blancs mais peuvent également être caractérisés par des couleurs plus foncées (orange à marron). Cela est particulièrement visible à l'ouest du lac (Fig. 1A). Dans cette partie du lac, le cratère est caractérisé par une paroi particulièrement pentue, mais également par des affleurements dégagés de couleur marron/orangé, ayant possiblement été exploités (Fig. 1C). Dans la partie nord du lac, nous avons étudié plus particulièrement deux échantillons vivants prélevés en juin 2007 à environ 0,1 et 4 mètres de profondeur et nommés AL13 et AL66, respectivement. Ces deux échantillons sont caractérisés par une couleur blanche à l'intérieur et par des biofilms verts développés à leur surface (Fig. 1E). D'autres échantillons vivants ont été prélevés en janvier 2012 dans cette même zone : il s'agit des échantillons nommés AL2012-1m et AL2012-10m prélevés à 1 et 10 mètres de profondeur, respectivement. A l'ouest du lac Alchichica, nous avons étudié en détail un échantillon vivant prélevé en mai 2014 et caractérisé par une croûte externe marron et l'intérieur vert et noir (AL2014-15) (Fig. 1D) et le comparerons avec un échantillon non vivant (émergé) situé dans la même zone et présentant de manière similaire une croûte externe marron et l'intérieur vert (AL2012-15).

Les rives nord du lac La Preciosa abritent des microbialites non vivants formant des biohermes apparaissant sous forme de murs ou de parois (Fig. 1F). Un échantillon nommé Preciosa05-2012 a été prélevé en janvier 2012. Il est caractérisé par une couleur beige et de la porosité partiellement remplie par une phase grise. Au sud-est du lac, des microbialites vivants forment de petits massifs isolés (Fig. 1G). L'échantillon Pr2014-09 a été prélevé à cet endroit. Par ailleurs, dans cette zone du lac, des biohermes situés à quelques dizaines de mètres du lac sont composés de microbialites non vivants. Ces structures peuvent atteindre 2 mètres de

hauteurs et sont caractérisées par des microbialites frangeant (Fig. 1H). La partie interne de ces microbialites a été échantillonnée (Pr2014-03).

Le lac Atexcac est situé dans un cratère avec des parois particulièrement pentues (Fig. 1I). Ces parois basaltiques sont recouvertes de microbialites s'étageant jusqu'à environ une dizaine de mètres au-dessus du niveau actuel du lac. En 2012, un échantillon vivant de microbialite (ATX-2C1-2012) avait été prélevé au niveau de la paroi située au nord du lac.

Le lac Alberca de Los Espinos est un lac de cratère situé au centre de la ceinture volcanique Trans-mexicaine. Ce lac est caractérisé par des parois pentues et une végétation dense tout autour du lac. Les microbialites n'y sont pas abondants comme dans les précédents lacs. En effet, nous n'avons observé des microbialites vivants que dans une seule zone à l'ouest du lac où l'échantillon AlbEsp2014-01 a été échantillonné (Fig. 1J). Ce microbialite est constitué de petites colonnes noires et sa surface avait la particularité d'être recouverte d'éponges.

Enfin, le lac Patzcuaro n'est pas un lac de cratère mais un bassin formé par des coulées de lave (lava-dammed basin) dans lequel le lac Pátzcuaro s'est développé. Nous avons étudié un échantillon de type stromatolite échantillonné au nord-est du lac (Patz2014-02) et caractérisé par une couleur principale marron et de fines lamines blanches visibles macroscopiquement (Fig. 1K).

2.2. Méthodes d'analyse

Le tableau 1 présente les techniques d'analyse appliquées aux échantillons de microbialites.

2.2.1. Analyses chimiques globales des microbialites

Les concentrations en fer total des échantillons de microbialites ont été mesurées par le service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy, France). Une quantité d'environ 2 grammes d'échantillon de microbialites a été utilisée pour chaque échantillon pour ces analyses. Le fer total a été analysé par ICP-AES avec l'instrument ICap 6500 (Thermo-Fischer) après fusion alcaline des échantillons avec du LiBO_2 suivis de la dissolution dans du HNO_3 . L'incertitude des mesures est comprise entre 2 et 5 % et est liée à la concentration en fer des échantillons. Les échantillons Preciosa05-2012 ;

Pr2014-09, ATX-2C1-2012, AL2012-1m, AL2012-10m, AL2014-15, AlbEsp2014-01 et Patz2014-02 ont été analysés. Les échantillons AL13 et AL66 n'ont pas été analysés mais sont comparables à l'échantillon AL2012-1m prélevé à 1 mètre de profondeur au même endroit au nord du lac Alchichica.

Echantillon	Localisation	Chimie bulk	DRX	FTIR	XAS	M. Optique	MEB	μXRF	Découpes FIB	MET	STXM
AL13	nord du lac Alchichica			x	x		x	x	lames	x	x
AL66	nord du lac Alchichica			x	x		x	x	lame	x	x
AL2012-1m	nord du lac Alchichica	x	x			x	x				
AL2012-10m	nord du lac Alchichica	x	x			x	x				
AL2014-13	ouest du lac Alchichica	x	x			x	x				
AL2012-15	ouest du lac Alchichica	x	x	x		x	x				
AL2014-15	ouest du lac Alchichica	x	x	x	x	x	x		lames	x	x
Preciosa05-2012	nord du lac La Preciosa	x	x	x	x	x	x				
Pr2014-09	sud-est du lac La Preciosa	x	x	x		x	x		excavations		
Pr2014-03	sud-est du lac La Preciosa		x		x	x					
ATX-2C1-2012	nord du lac Atexcac	x	x	x	x	x	x				
AlbEsp2014-01	ouest du lac Alberca de Los Espinos	x	x	x	x	x	x				
Patz2014-02	nord-est du lac Pátzcuaro	x	x	x	x	x	x				

Tableau 1.

Résumé des techniques appliquées aux échantillons pour décrire le fer dans les microbialites.

2.2.2. Synthèses expérimentales de phases riches en fer

Dans le but d'obtenir des composés de référence pour les analyses en EXAFS (x-ray absorption fine structure) et XANES (x-ray absorption near-edge structure), DRX et FTIR, des synthèses expérimentales de phases riches en fer (talc et hydrotalcite) ont été faites selon les protocoles décrits ci-dessous.

Synthèses de talcs Fe (II) et Fe(III)

Des synthèses de talc ont été faites au laboratoire à partir du protocole décrit par Juillot et al. (2006) afin d'obtenir des talcs ayant la stœchiométrie suivante : $\text{Fe}_{0,05}\text{Mg}_{2,95}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Dans un premier temps, nous avons préparé une solution de 200 ml de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1M). Ensuite, pour la synthèse de talc Fe(III), nous avons homogénéisé un mélange de $\text{Fe(III)Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(0,01M) et de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,29M) dans une fiole jaugée de 50 ml. Puis dans un grand b cher de 200 ml, nous avons tout d'abord vers  le mélange Fe/Mg de 50 ml, puis vers  les 200 ml de méta-silicate de sodium. Le pH a été ajusté avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir un pH autour de 10,9 et la solution a ensuite été homog nis e pendant 30 minutes. Quatre centrifugations à 8000 tours/minute et lavages à l'eau milli-Q ont été nécessaires avant de séparer les précipités dans 8 flacons à sertir bien scellés contenant 0,5 g de précipité et 100 ml d'eau, flacons placés pendant 2 jours et demi à l'étuve à 80 C. Enfin, les solutions ont été centrifug es à 8000 tours/minutes et lav es à l'eau milli-Q, quatre fois de suite avant de placer les précipités à sécher au dessiccateur pendant une nuit.

Pour la synthèse de talc Fe(II), le protocole a été le même que celui décrit précédemment sauf que la synthèse a été r alis e en boîte à gants, en utilisant comme source de Fe(II) du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Synthèses d'hydrotalcite Fe(III)

Une autre synthèse a été faite au laboratoire afin d'obtenir un type d'hydrotalcite Fe(III) ayant la stœchiométrie suivante : $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,24}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,01}\text{OH}_2(\text{CO}_3)_{0,125}$. Pour cela, des solutions mères de 100 ml de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,06M), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0,01M), $\text{Fe(III)Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0008M), de NaOH (1,6M) et de Na_2CO_3 (0,1 M) ont été faites. Dans une fiole jaug e de 100 ml contenant environ 10 ml d'eau milli-Q, sous agitation, nous avons ajouté 1,220 g de la solution mère $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,06 M), puis 0,021 g de la solution mère $\text{Fe(III)Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0008 M). Nous avons bien homog nis , ajouté 0,6664 g de la solution mère de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0,01M), puis complété avec de l'eau milli-Q jusqu'à 100 ml. A ce stade, le pH de la solution était de 3,17. Nous avons ensuite mélangé les solutions mères de NaOH (1,6 M) et de Na_2CO_3 (0,1 M) et ajouté ce mélange à la solution par pas de 200 μl afin d'atteindre un pH d'environ 10. Après l'ajout de 17,5 ml de la solution NaOH (1,6M)/ Na_2CO_3 (0,1M) le pH de la solution a atteint 10, et 10 minutes après homog nisation et 150 μl de ce même mélange, le pH est stabilisé à 9,93. Une heure après homog nisation et un ajout de 50 μl , le pH est devenu stable à 9,98. Une heure supplémentaire d'agitation est nécessaire avant de procéder à quatre cycles de centrifugations à 8000 tours/minute et lavages à l'eau milli-Q et de placer le précipité au dessiccateur pendant une nuit.

2.2.3. Analyses minéralogiques globales des microbialites

Diffraction des rayons X

Les compositions minéralogiques globales des microbialites et des composés de référence ont été déterminées par diffraction des rayons X. Une quantité d'environ 1 gramme de chaque échantillon a été broyée dans un mortier en agate et la poudre a été déposée sur un porte-échantillon circulaire en aluminium. Nous avons utilisé un diffractomètre Panatical X-Pert équipé d'une anode en cobalt (Co-K α). Les données ont été enregistrées à 45 kV et 35 mA selon un mode continu entre 4 et 120° (2 θ) avec un pas de 0,0084° et un temps d'acquisition d'environ 4 heures par échantillon. Les diffractogrammes ont ensuite été analysés en utilisant le logiciel de traitement PANalytical X'Pert Highscore qui a permis la soustraction de la ligne de base (background), la recherche des pics, et la comparaison des pics avec la base de données de références de l'ICSD (the International Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany ; US Institute of Standards and Technology, USA).

Spectroscopie infrarouge

Les microbialites et les composés de référence ont aussi été analysés par spectroscopie FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). Une quantité de 2,5 mg d'échantillon et 300 mg de bromure de potassium (KBr) ont été mélangés et broyés dans un mortier en agate. Ce mélange a ensuite été mis dans une presse sous vide sous 8 tonnes de pression pendant 1 minute. La pastille formée a été placée toute une nuit dans une étuve à 95°C pour éliminer la vapeur d'eau absorbée puis la pastille a été pressée une seconde fois juste avant d'être placée dans le spectromètre. Les spectres en transmission ont été acquis entre 400 et 4000 cm⁻¹, avec une résolution de 1 cm⁻¹ en utilisant un spectromètre Nicolet 6700.

Spectroscopie d'absorption des rayons x (XAS)

Des analyses EXAFS (x-ray absorption fine structure) et XANES (x-ray absorption near-edge structure) ont été faites au seuil K du fer sur la ligne BM23 (ESRF, France) en utilisant un monochromateur double cristal. Les échantillons de microbialites AL2014-15, AL66, AL13, Preciosa05-2012, Pr2014-03, ATX-2C1-2012, AlbEsp2014-01 et Patz2014-02 ont été analysés

ainsi que les composés de référence tels que les précipités de talc Fe(II) et Fe(III) et d'hydrotalcite synthétisés. Les données ont été acquises en utilisant le mode de détection en fluorescence. Dans le but de préserver l'état d'oxydation du fer lors de ces analyses, les échantillons ont été fixés sur un porte échantillon, puis sur une canne dans un sac à gant anoxique situé à proximité de la ligne et l'ensemble a été rapidement plongé dans un bain d'azote liquide avant d'être introduit dans le cryostat. Pour chaque échantillon, entre 2 et 10 scans ont été nécessaires pour obtenir des spectres exploitables selon les concentrations en fer des échantillons variant de 0,31 % à 2,24 % (en poids). Les données ont été moyennées et normalisées en utilisant le logiciel ATHENA (Ravel et Newville, 2005). Les spectres ont été comparés avec de nombreux spectres de références contenant du fer, tels qu'une illite, une ferrihydrite 2-L, une goethite et une sidérite.

2.2.4. Analyses microscopiques et spectroscopiques des microbialites

Microscopie électronique à balayage

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été faites sur l'instrument Zeiss Ultra 55 FEG à l'IMPMC. Les échantillons ont été préparés selon deux méthodes : l'une consistant à les inclure dans de la résine puis les polir et les scier avec une scie polisseuse Leica TXP et l'autre à directement scier les échantillons à la scie diamant en section épaisse (0,5 à 1 cm) puis à les polir jusqu'au quart de micron avec de la pâte diamant. Les sections polies ont ensuite été placées dans un dessiccateur sous vide, puis fixées sur des plots de 2,5 cm de diamètre avec du scotch cuivre et enfin métallisées au carbone (ou au platine) avant d'être observées. Les images ont été prises en mode électrons rétrodiffusés en utilisant un détecteur AsB à une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail d'environ 7,5 mm.

Micro-fluorescence des rayons x

Des analyses en micro-fluorescence des rayons x (μ XRF) ont été faites par Sam Webb sur la ligne 2-3 du synchrotron SSRL (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, USA) en utilisant la procédure décrite par Mayhew et al. (2011). Les sections polies des échantillons AL66 et AL13 ont été analysées dans l'objectif de localiser à l'échelle de l'échantillon les phases riches en fer. Un double cristal monochromateur de silicium (111) réglé à 12 keV a été utilisé pour

sélectionner l'énergie incidente. La taille du faisceau a été réglée à $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ en utilisant des miroirs Kirkpatrick-Baez (Xradia, Inc.). Les échantillons ont été analysés avec un angle d'incidence de 45° , en utilisant une taille de pixel de $2,5 \mu\text{m}$ et un temps d'acquisition de 100 ms par pixel. Un mode balayage en continu en utilisant un détecteur SII NanoTechnologyUSAInc a été utilisé pour générer les cartographies élémentaires des éléments Ca, Fe et Mn.

Découpes FIB (focused ion beam)

Dans l'objectif d'obtenir davantage de caractéristiques morphologiques de certains fossiles supposés de microorganismes observés au MEB, une excavation selon la profondeur a été faite à l'intérieur d'une section polie d'un échantillon de microbialite vivant (Pr2014-09) provenant du lac La Preciosa. L'excavation de l'échantillon par un faisceau d'ions Ga^+ a été couplée avec l'imagerie haute résolution par un faisceau d'électrons. Un dépôt de platine de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur a tout d'abord été déposé à la surface de l'échantillon pour protéger l'échantillon des contaminations en gallium. Une face d'intérêt a été dégagée par l'action des ions Ga^+ , puis un lissage de la face d'intérêt a été nécessaire afin de faire une meilleure imagerie des objets. Les analyses ont été faites sur un instrument Zeiss Neon40EsB CrossBeam à l'IMPMC. L'imagerie a été faite en utilisant un détecteur des électrons rétrodiffusés (ESB) à une tension d'accélération de 2 kV. Des analyses EDXS ont été faites sur la face d'intérêt à une distance de travail de 5 mm.

D'autre part, huit lames FIB ont été extraites dans des zones riches en fer des échantillons de sections polies des microbialites : quatre lames FIB ont été extraites de l'échantillon AL2014-15, deux lames FIB de l'échantillon AL13, une lame FIB de l'échantillon AL66, une lame FIB dans l'échantillon ATX-2C1-2012. Ces lames FIB ont été extraites par David Troadec (IEMN, Lille) en utilisant un instrument FEI Strata Dual-beam 235 opérant à 30 kV et 5 nA en suivant la méthode décrite par Bernard et al. (2010).

Microscopie électronique à transmission

Les lames FIB ont été analysées à l'IMPMC par un JEOL 2100F opérant à 200 kV. Ce microscope est équipé d'un canon à effet de champ (FEG). Les images ont été prises dans les modes TEM (transmission electron microscopy) et STEM (scanning transmission electron microscopy) permettant une imagerie de contraste chimique grâce au mode HAADF (high angle

annular dark field). Les cartographies élémentaires ont été faites en utilisant un détecteur EDXS dans le mode STEM. Les cartographies ont été traitées par le logiciel de JEOL, Analysis Station. Des clichés de diffraction à sélection d'aire (SAED) ont été faits pour analyser la cristallinité et la nature des phases minérales. Ces clichés ont ensuite été traités par le logiciel ImageJ afin de les centrer, de mesurer les distances inter-réticulaires notées $dhkl$ (en Å) et de les indexer.

Microscopie X (STXM)

Appliquée sur des échantillons composés à la fois de phases organiques et minérales, la technique du STXM (scanning transmission x-ray microscopy) permet de faire des cartographies de distribution des éléments chimiques et d'avoir une information sur leur spéciation à l'échelle nanométrique. Il s'agit d'une microscopie en transmission utilisant comme source de lumière un faisceau de rayons x obtenu par rayonnement synchrotron. Quatre lames FIB ont été analysées par STXM au seuil K du carbone (C K-edge) et aux seuils $L_{2,3}$ du fer (Fe $L_{2,3}$ -edges). Les analyses ont été faites sur la ligne 11.0.2.2 de l'Advanced Light Source (Berkeley, USA) avec une résolution spectrale de 0,1 eV et une résolution spatiale de 25 nm. Les données sont sous forme d'images, et de séries d'images desquels les spectres XANES (x-ray absorption near edge structure) ont été extraits. Les données ont été traitées avec le logiciel Axis2000 développé par Hitchcock (2012).

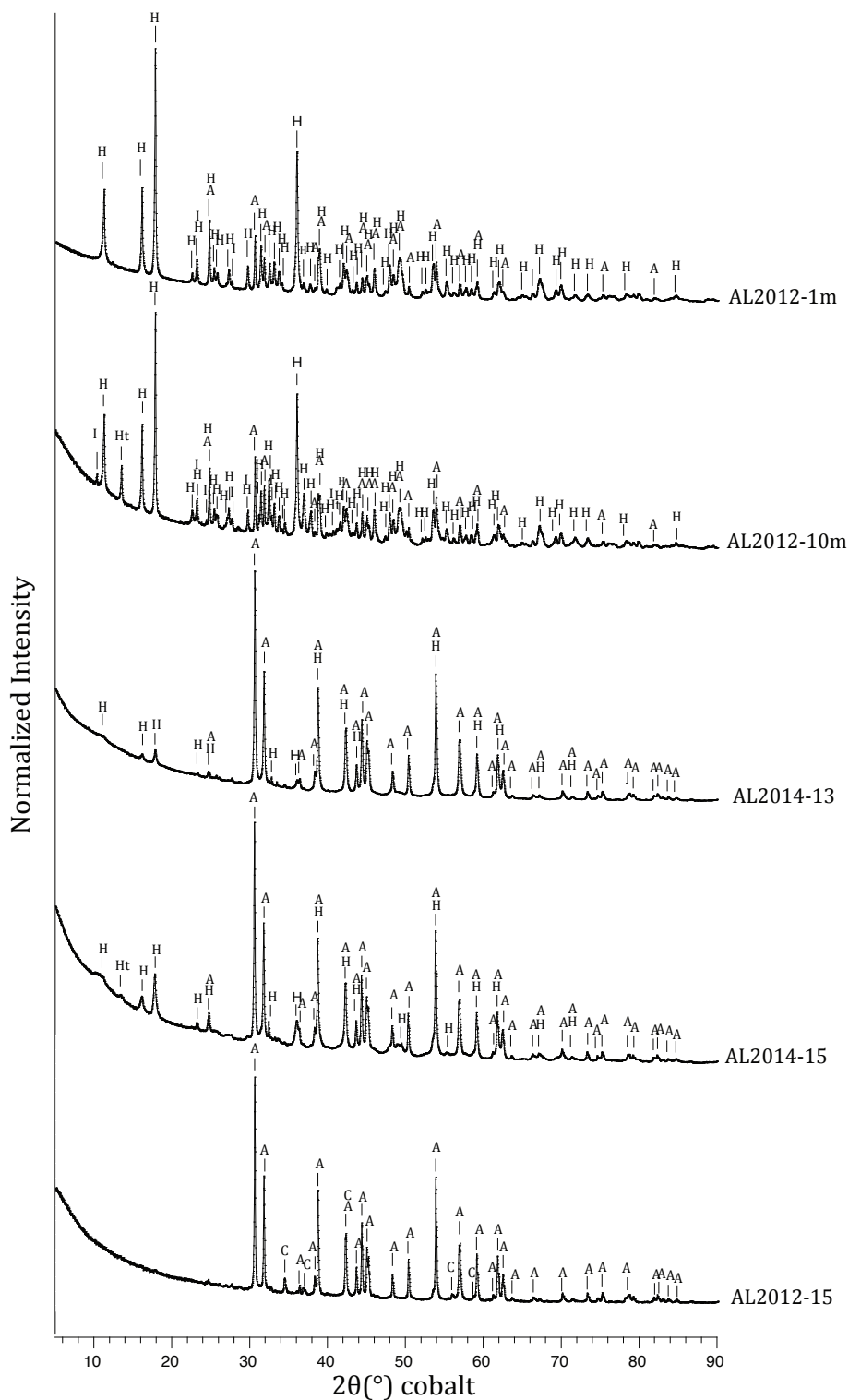


Figure 2.

Diffractionnogrammes des échantillons de microbialites situés au nord (AL2012-1m et AL2012-10m) et à l'ouest (AL2014-13, AL2014-15 et AL2012-15) du lac Alchichica. Phases minérales présentes : hydromagnésite (H), aragonite (A), illite (I), hydrotalcite (Ht) et calcite (C).

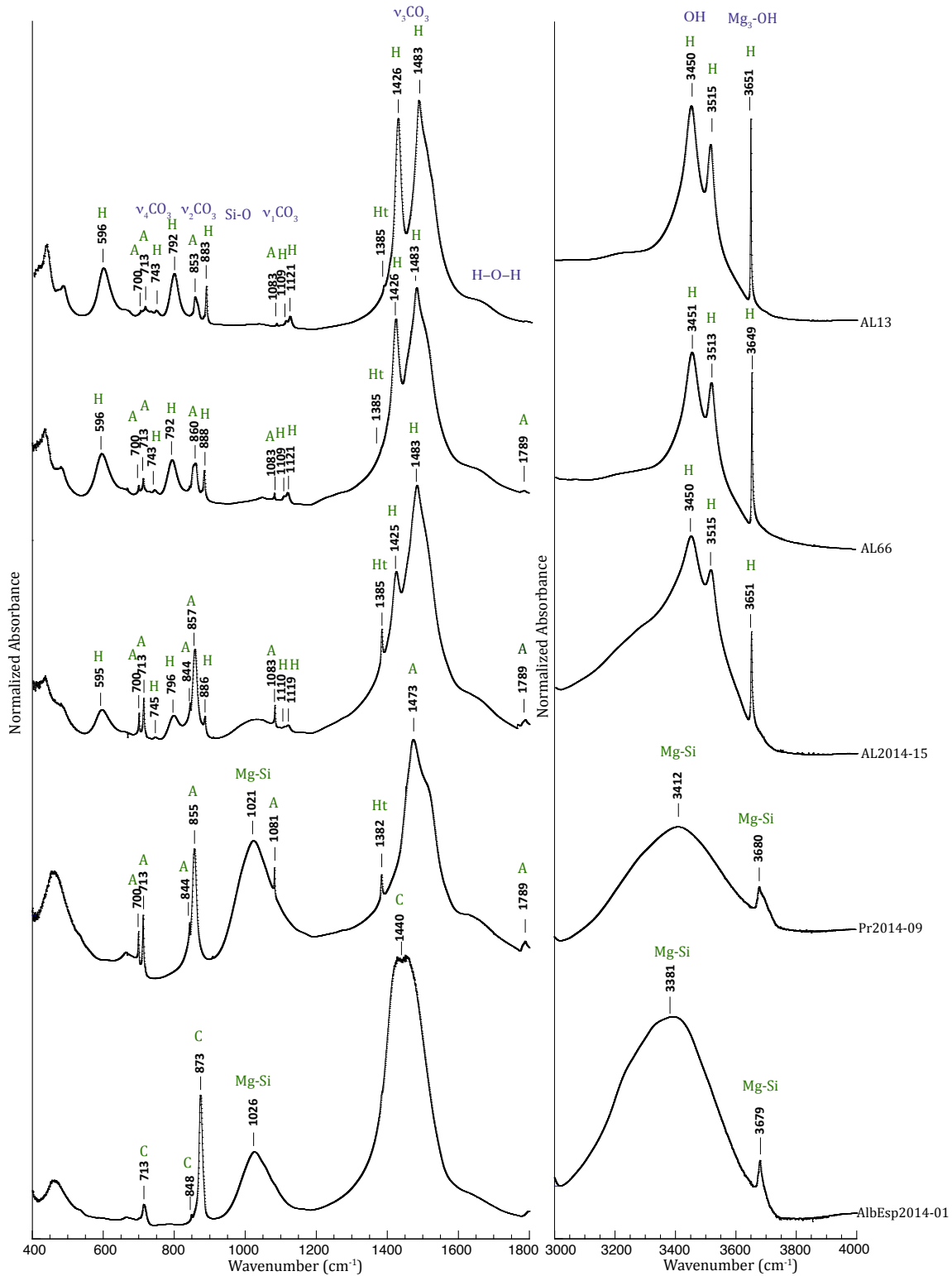
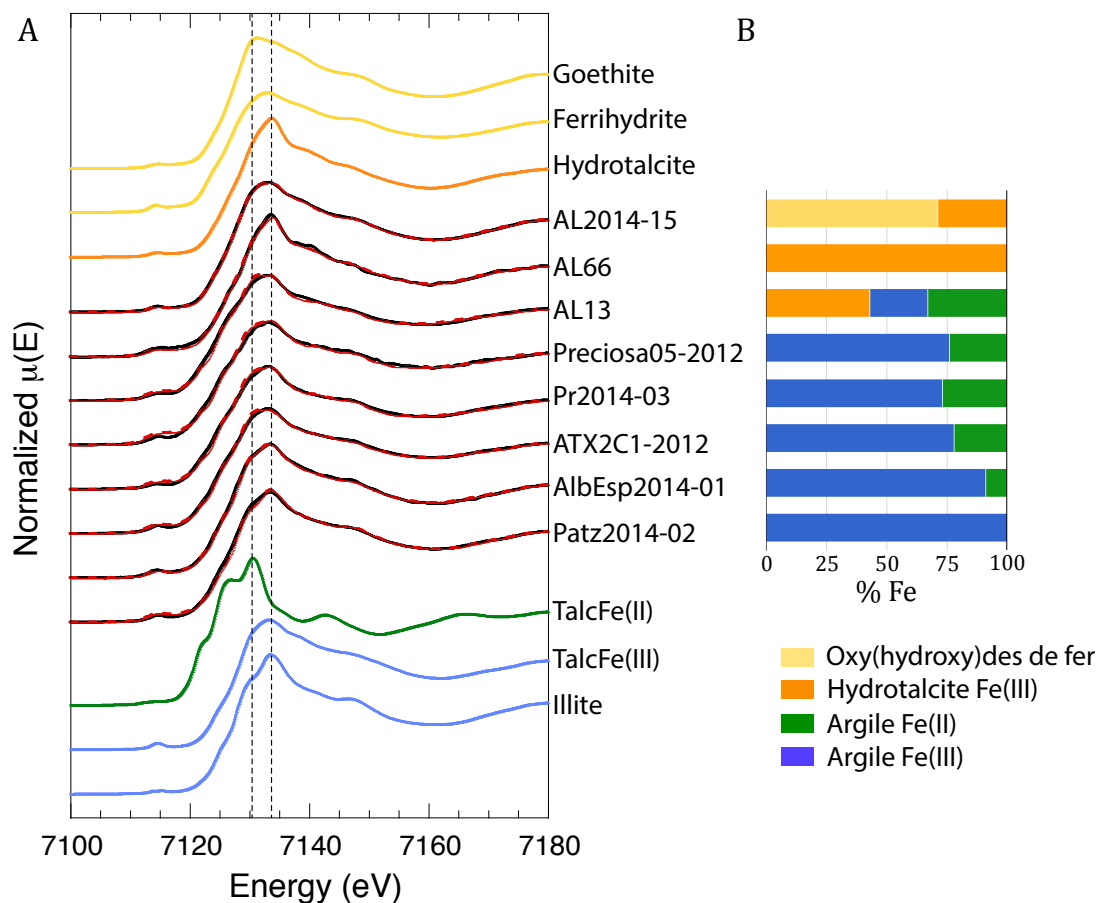


Figure 3. Spectres infrarouges des microbialites vivants situés au nord (AL13 et AL66) et à l’ouest (AL2014-15) du lac Alchichica, d’un microbialite vivant du lac La Preciosa (LP2014-09) et d’un microbialite vivant du lac La Alberca de Los Espinos (AlbEsp2014-01). Phases minérales présentes : hydromagnésite (H), aragonite (A), hydrotalcite (Ht), calcite (C) et silicates de magnésium (Mg-Si).

**Figure 4.**

(A) Spectres XANES normalisés, au seuil K du fer des microbialites des lacs Alchichica (AL2014-15, AL66, AL13) du lac La Preciosa (Preciosa05-2012, Pr2014-03) du lac Atexcac (ATX2C1-2012), Alberca de Los Espinos (AlbEsp2014-01) et Pátzcuaro (Patz2014-02). Les spectres de référence de goethite, ferrihydrite, hydrotalcite, talcFe(II), talcFe(III) et illite sont montrés pour comparaison. Les lignes rouges en pointillés correspondent aux résultats des fits des échantillons avec des combinaisons linéaires des composés de référence. (B) Diagramme à barres montrant les proportions des composantes normalisées aux concentrations totales en fer, pour chaque échantillon. Quatre groupes de phases peuvent décrire les échantillons : les oxy(hydroxy)des de fer, l'hydrotalcite, les argiles Fe(II) et les argiles Fe(III).

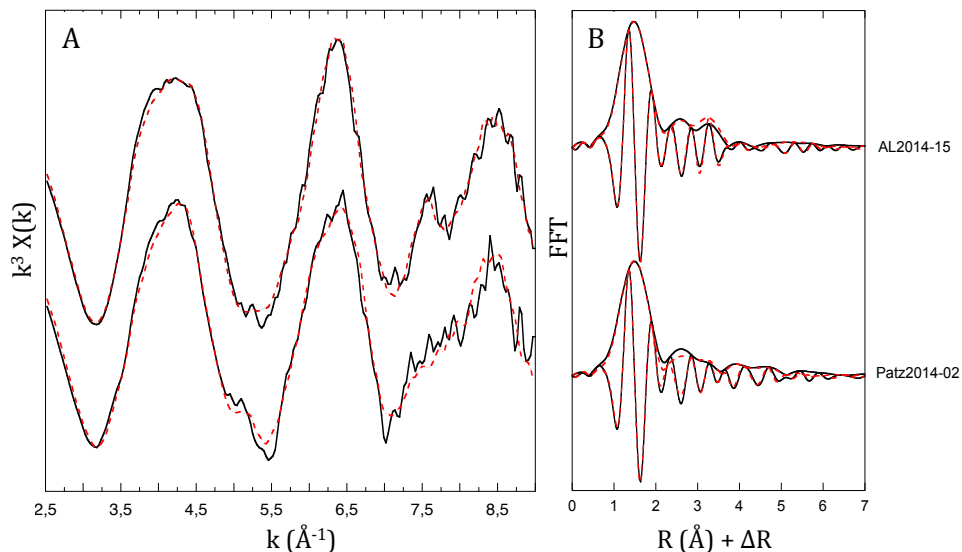


Figure 5.

(A) Spectres EXAFS expérimentaux (lignes noires solides) et calculés à partir de composés de référence (lignes rouges en pointillées) et (B) les transformées de Fourier correspondantes des échantillons de microbialites vivants de l'ouest du lac Alchichica (AL2014-15) et du nord-est du lac Pátzcuaro (Patz2014-02).

3. Résultats

3.1. Concentrations en fer et compositions minéralogiques des microbialites

Les microbialites actuels étudiés contiennent des quantités variables de fer allant de $0,08 \pm 0,01$ poids % de fer pour l'échantillon de microbialite vivant du sud-est du lac La Preciosa (Pr2014-09) à $2,24 \pm 0,06$ poids % pour l'échantillon de microbialite vivant situé à l'ouest du lac Alchichica (AL2014-15) (tableau 2). Au sein du lac Alchichica, les microbialites ont des proportions en fer très différentes selon l'endroit où ils sont localisés. A l'ouest du lac, dans une zone particulière située en aval de la paroi du cratère très pentue, un microbialite non vivant marron (AL2012-15) et un microbialite vivant ayant une croûte marron et dont l'intérieur est noir et vert (AL2014-15) sont caractérisés par de très fortes concentrations en fer de $1,69 \pm 0,05$ et $2,24 \pm 0,06$ poids %, respectivement. Les microbialites de couleur blanche retrouvés tout autour du lac Alchichica sont caractérisés par des concentrations en fer beaucoup plus basses. Par exemple, l'échantillon prélevé au nord du lac à environ 1 mètre de profondeur (AL2012-1m) a une concentration en fer de $0,09 \pm 0,01$ poids %. Le microbialite vivant prélevé dans la même zone mais à une profondeur de 10 mètres (AL2012-10m) a une concentration en fer légèrement plus importante de $0,17 \pm 0,01$ poids %. De plus, un microbialite vivant prélevé à l'ouest du lac

Alchichica proche des microbialites de couleur marron présente une couleur grise et est caractérisé par une faible concentration en fer de $0,15 \pm 0,01$ poids %. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de corrélation entre les concentrations en fer et l'aluminium des microbialites (tableau 2).

Microbialites	Fe (poids %)	Al (poids %)
AL2012-1m	0,09 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02
AL2012-10m	0,17 \pm 0,01	1,0 \pm 0,1
AL2014-13	0,15 \pm 0,01	0,15 \pm 0,02
AL2012-15	1,69 \pm 0,05	0,26 \pm 0,02
AL2014-15	2,24 \pm 0,06	0,12 \pm 0,02
Preciosa05-2012	0,31 \pm 0,02	0,64 \pm 0,05
Pr2014-09	0,08 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
ATX-2C1-2012	0,54 \pm 0,04	0,28 \pm 0,02
AlbEsp2014-01	0,38 \pm 0,03	0,06 \pm 0,01
Patz2014-02	0,62 \pm 0,04	0,35 \pm 0,03

Tableau 2.

Résultats des analyses chimiques globales en fer et aluminium pour certains échantillons de microbialites.

Comme cela a été montré dans le premier chapitre, les compositions minéralogiques des microbialites sont diversifiées au sein d'un même lac et entre les lacs. Ainsi, le nord du lac Alchichica est caractérisé par des microbialites (pauvres en fer) majoritairement composés d'hydromagnésite avec de l'aragonite en faible proportion alors que les microbialites situés à l'ouest du lac sont majoritairement composés d'aragonite et contiennent de faibles proportions d'hydromagnésite comme cela est illustré par les diffractogrammes des échantillons du lac Alchichica (Fig. 2). La présence importante d'aragonite dans un échantillon n'est pas corrélée avec la forte teneur en fer comme le montre l'échantillon AL2014-13 prélevé à l'ouest du lac. Celui-ci est principalement composé d'aragonite et présente une concentration en fer de $0,15 \pm 0,01$ poids %, relativement faible par rapport aux fortes teneurs des microbialites marrons ($1,69 \pm 0,05$ poids % et $2,24 \pm 0,06$ poids %) eux aussi composés principalement d'aragonite.

Les lacs Atexcac et La Preciosa présentent des microbialites majoritairement composés d'aragonite et de silicates de magnésium comme montré dans l'article du chapitre 2 (Zeyen et al., 2015). Le microbialite vivant du lac La Alberca de Los Espinos est composé de calcite magnésienne, de monohydrocalcite et de silicates de magnésium et enfin le microbialite du lac

Pátzcuaro présente la même composition minéralogique que le microbialite vivant du lac Alberca de Los Espinos, avec en plus la présence d'aragonite (chapitre 2).

En plus de ces phases, des phases potentiellement porteuses du fer ont été détectées en DRX dans plusieurs microbialites comme pour l'échantillon AL2012-10m où de l'illite ($K_4Al_{16}Si_8O_{48}$) a été détectée sur le diffractogramme à des angles de 10,3, 23,0 et 27,6°(2 θ) (Fig. 2). D'autre part, de l'hydrotalcite, un hydroxyde double lamellaire de formule chimique $Mg_{0,75}Al_{0,25-x}Fe^{III}_xOH_2(CO_3)_{0,125};nH_2O$ a été détecté en DRX pour les échantillons AL2012-10m et AL2014-15 du lac Alchichica (Fig. 2). Cette phase est caractérisée par un pic majeur à 13,5° (2 θ). Par ailleurs, des analyses en spectroscopie infrarouge ont mis en évidence le fait que plusieurs échantillons de microbialites (AL13, AL2014-15, Pr2014-09) sont caractérisés par un pic à 1383 cm^{-1} pouvant être attribué à de l'hydrotalcite comme le suggère la comparaison avec le composé de référence (Figs. 3 et A1). Par ailleurs les échantillons ATX-2C1-2012 et Preciosa05-2012 sont également caractérisés par un pic à 1385 et 1385 cm^{-1} , respectivement (Zeyen et al., 2015). Ce pic n'a pas été observé pour les références de carbonates analysées : hydromagnésite, aragonite, calcite et dolomite (Fig. A3, en annexe). Des analyses d'hydrotalcite en spectroscopie infrarouge, faites par Kannan et Swamy (1997) et Parida et Das (2000), avaient elles aussi mis en évidence la présence d'un pic intense à 1383 cm^{-1} correspondant aux vibrations ν_3 des anions CO_3^{2-} . L'échantillon AL66 ne montre pas ce pic mais présente tout de même une légère bosse située autour de 1385 cm^{-1} (Fig. 3), tout comme l'échantillon Patz2014-02 (Fig. 3 du chapitre1). Seul l'échantillon AlbEsp2014-01 étudié en spectroscopie infrarouge dans ce chapitre ne présente ni de pic ni de bosse à 1383 cm^{-1} .

3.2. Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons x de la spéciation du fer

Dans l'objectif d'avoir plus d'informations sur l'identité des phases minérales porteuses du fer et du degré d'oxydation du fer dans les microbialites, des spectroscopies XANES et EXAFS ont été réalisées au seuil K du fer sur les échantillons de microbialites AL2014-15, AL66, AL13, Preciosa05-2012, Pr2014-03, ATX-2C1-2012, AlbEsp2014-01 et Patz2014-02. Les spectres ont été ajustés par combinaison linéaire des composés de références. Il résulte des analyses XANES/EXAFS que les microbialites peuvent être comparés à quatre groupes de composés : des oxy(hydroxy)des de fer (goethite et ferrihydrite), de l'hydrotalcite Fe(III), des

argiles Fe(II) (talc Fe(II)) et des argiles Fe(III) (talc Fe(III) et illite). Les données des proportions des composés obtenues à partir du XANES et de l'EXAFS sont représentées dans les tableaux A4 et A5 en annexe. Nous avons pris en compte les résultats en XANES pour l'estimation des proportions des composantes et des rapports Fe(III)/Fe_{tot} résumés dans le tableau 3 et sur la figure 4 : le spectre XANES de l'échantillon AL2014-15 situé à l'ouest du lac Alchichica est une combinaison linéaire des spectres de goethite, ferrihydrite et d'hydrotalcite avec des proportions de 71 % d'oxy(hydroxy)des de fer et de 29 % d'hydrotalcite (χ^2 réduit de 0,000336). Le spectre XANES de l'échantillon AL66 se compare assez bien à celui de l'hydrotalcite (χ^2 réduit de 0,00235). Le spectre de l'échantillon AL13 est une combinaison linéaire d'hydrotalcite (43%), de talc Fe(II) (33%) et d'illite (24%) (χ^2 réduit de 0,00396). Pour rappel, la présence d'hydrotalcite dans les échantillons AL2014-15, AL66 et AL13 est confirmée par les analyses en spectroscopie infrarouge mais aussi par la DRX pour l'échantillon AL2014-15. Cependant la goethite et la ferrihydrite n'ont été détectées ni en DRX ni en spectroscopie infrarouge.

Echantillon	Oxy(hydroxy)des	Hydrotalcite	Argile Fe(II)	Argile Fe(III)	χ^2 réduit	Fe (III)/Fetot
AL2014-15	71 (9)	29 (3)	-	-	0,0003	1,0
AL66	-	100 (1)	-	-	0,0024	1,0
AL13	-	43 (19)	33 (3)	24 (18)	0,0040	0,7
Preciosa05-2012	-	-	24 (3)	76 (3)	0,0057	0,8
Pr2014-03	-	-	27 (2)	73 (2)	0,0033	0,7
ATX-2C1-2012	-	-	22 (2)	78 (21)	0,0021	0,8
AlbEsp2014-01	-	-	9 (1)	91 (17)	0,0015	0,9
Patz2014-02	-	-	-	100 (24)	0,0031	1,0

Tableau 3.

Résultats de l'estimation des proportions des composantes principales (oxyhydroxydes, hydrotalcite, argileFe(II) et argile Fe(III)) obtenue par combinaisons linéaires entre des composés de références expliquant le mieux possible les spectre XANES des échantillons. Les erreurs sur les estimations (calculées comme 2σ) sont notées entre parenthèses. Le chi2 réduit de chaque simulation est donné. Les rapports globaux Fe(III)/Fetotal sont déterminés à partir des proportions des composantes principales.

Les microbialites étudiés des lacs La Preciosa, Atexcac et Alberca de Los Espinos ont des spectres XANES se comparant bien avec les groupes des argiles Fe(II) et des argiles Fe(III) avec une dominance d'argiles Fe(III) selon des proportions similaires. Enfin, l'échantillon de microbialite du lac Pátzcuaro, présente un spectre se comparant bien avec des argiles Fe (III) (χ^2 réduit de 0,00312). Les rapports Fe(III)/Fe_{tot} ont pu être calculés à partir des combinaisons linéaires faites pour les spectres XANES. Il résulte que les microbialites AL2014-15, AL66 et

Patz2014-02 sont totalement composés de Fe(III) et que les microbialites AL13, Preciosa05-2012, Pr2014-2012, ATX-2C1-2012 et AlbEsp2014-01 sont principalement composés de Fe(III) avec des rapports Fe(III)/Fe_{tot} variant de 0,7 pour les microbialites AL13 et Preciosa05-2012 à 0,9 pour le microbialite provenant du lac Alberca de Los Espinos (Tableau 3). Les résultats STXM aux seuils L_{2,3} du fer acquis sur une lame FIB préparée dans ATX-2C1-2012 montrent que le rapport Fe(III)/Fe_{tot} est de 66 % (Zeyen et al., 2015) ce qui corrèle bien avec les données XANES de l'échantillon pour lequel le rapport global Fe(III)/Fe_{tot} a été estimé à environ 80 %. Cette différence de rapport Fe(III)/Fe_{tot} peut notamment s'expliquer par la contribution d'une phase détritique porteuse du fer(III) (l'illite) dans l'échantillon global, détectée par XANES/EXAFS.

Les spectres EXAFS ainsi que les transformées de Fourier des échantillons AL2014-15 et Patz2014-02 sont représentés sur la figure 5. En accord avec les spectres XANES, l'échantillon AL2014-15 correspond aux pôles oxy(hydro)xyde et hydrotalcite et l'échantillon Patz2014-02 représente le pôle argile Fe(III).

3.3. Analyses par microscopie optique, MEB et micro-fluorescence x de la distribution des phases riches en fer dans les microbialites

La microscopie optique, les analyses en micro-fluorescence des rayons x et les observations et analyses en MEB/EDXS montrent que le fer est distribué de façon hétérogène dans les échantillons de microbialites et qu'il est concentré dans des phases minérales distinctes. En se basant sur la couleur brune des lames minces couplées avec les teneurs en fer des échantillons, les observations en microscopie optique ont permis de localiser les zones enrichies en fer des échantillons ayant de fortes concentrations en cet élément (Fig. 6). C'est le cas pour les échantillons AL2014-15 ($2,24 \pm 0,06$ poids % de Fe) et Patz2014-02 ($0,62 \pm 0,04$ poids % de Fe). Il apparaît, dans l'échantillon AL2014-15, que le fer est présent dans de larges zones mesurant jusqu'à 1 mm ou bien s'organise en fines lamines allant de 5 à 20 μm d'épaisseur (Fig. 6A-B-C-D-E). Dans l'échantillon Patz2014-02, le fer est distribué dans de larges lamines distinctes faisant environ 50 à 200 μm d'épaisseur (Fig. 6F-G-H). Dans certaines zones de cet échantillon, de possibles fossiles de microorganismes sont observés dans des phases riches en fer (Fig. 6I-J). En regardant les propriétés d'extinction des phases riches en fer, on observe par exemple pour l'échantillon AL2014-15 que certaines de ces phases sont cristallisées et que d'autres ne le sont pas et que pour l'échantillon Patz2014-02, les phases porteuses du fer sont amorphes. La couleur

brune observée pouvant également être liée à la présence de matière organique maturée associée aux phases minérales, les observations de ces phases riches en fer ont ensuite été confirmées par des observations en MEB couplées à des analyses EDXS.

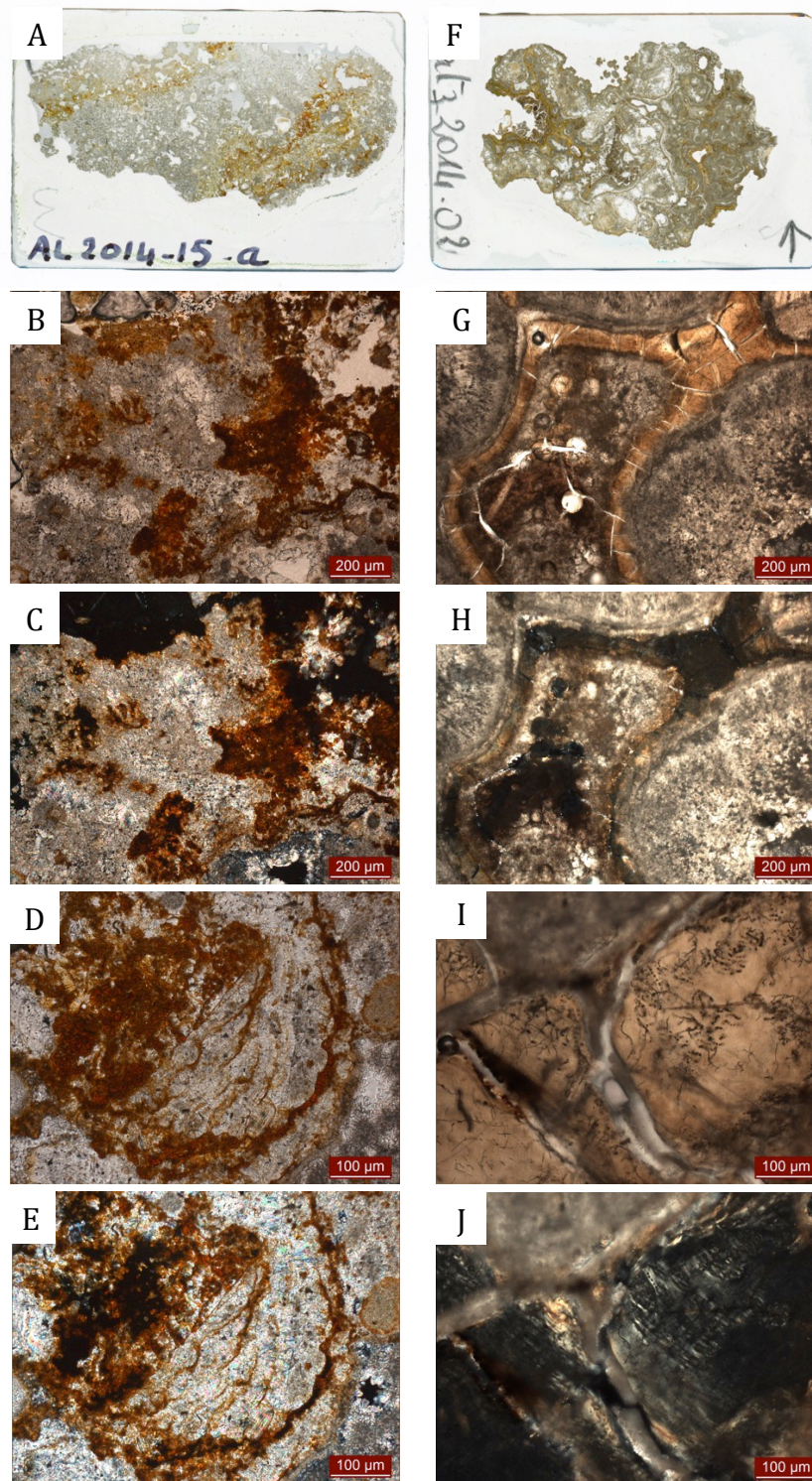


Figure 6.

Description des échantillons par la microscopie optique. (A) Scan de la lame pétrographique AL2014-15. (B) Image prise en lumière polarisée non analysée montrant des zones riches en fer dans l'échantillon AL2014-15. (C) Image prise en lumière polarisée analysée correspondant à l'image (B), montrant des extinctions partielles des phases riches en fer. (D) Image en lumière polarisée non analysée montrant des lamines distinctes riches en fer dans l'échantillon AL2014-15. (E) Scan de la lame pétrographique Patz2014-02. (F) Image prise en lumière polarisée non analysée montrant de larges lamines riches en fer dans l'échantillon Patz2014-02. (G) Image prise en lumière polarisée analysée correspondant à l'image (F), montrant une extinction au niveau de la lamine riche en fer signe d'une faible cristallinité de la phase. (H) Image prise en lumière polarisée non analysée montrant une phase minérale potentiellement associée à du fer entourant des objets noirs formant des embranchements.

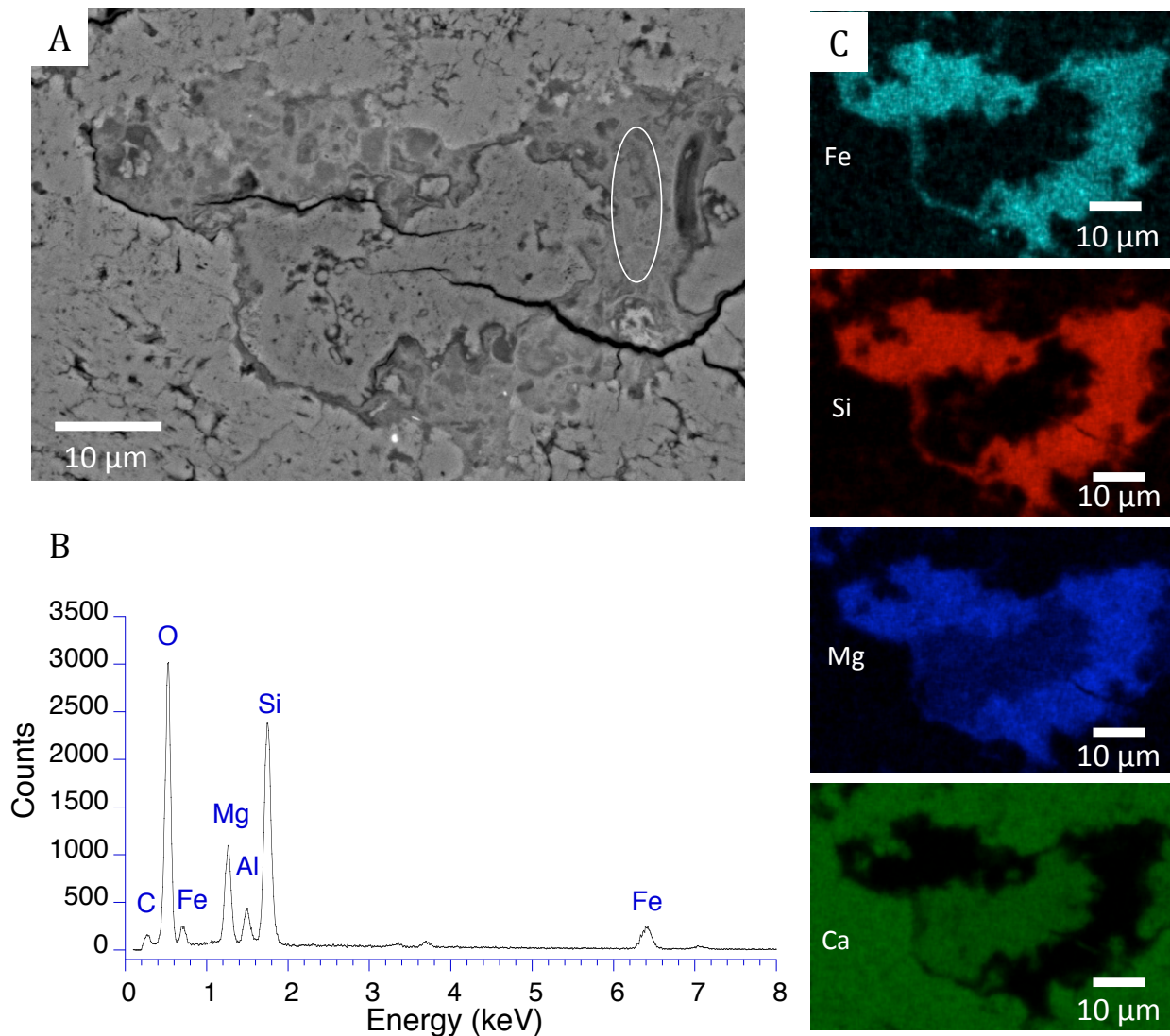


Figure 7.

Observation de phases silicatées riches en fer dans l'échantillon Patz2014-02 par MEB. (A) Image prise en mode électrons rétrodiffusés d'une zone riche en possibles microfossiles de microorganismes. (B) Spectre EDXS de la zone marquée par un cercle sur (A). (C) Cartographie du fer (bleu turquoise), silicium (rouge), magnésium (bleu marine) et calcium (vert) montrant que Fe, Si et Mg sont anticorrélés à Ca.

Les observations MEB de l'échantillon Patz2014-02 ont montré que le fer était associé à des silicates de magnésium avec la présence d'aluminium (Fig. 7). Par ailleurs, de larges zones riches en fer allant jusqu'à la centaine de micromètres de longueur ont été observées par MEB dans l'échantillon AL2014-15 (Fig. 8A). Des phases porteuses du fer ont également été observées en inclusion dans de l'hydromagnésite (Fig. 8B-C). De façon intéressante, ces phases riches en fer sont associées à des fossiles de cellules coccoïdes mesurant de 5 à 8 micromètres de diamètres (Fig. 8A), mais aussi à d'autres objets formant notamment des anneaux d'environ 10 micromètres de diamètre (Fig. 8B-C).

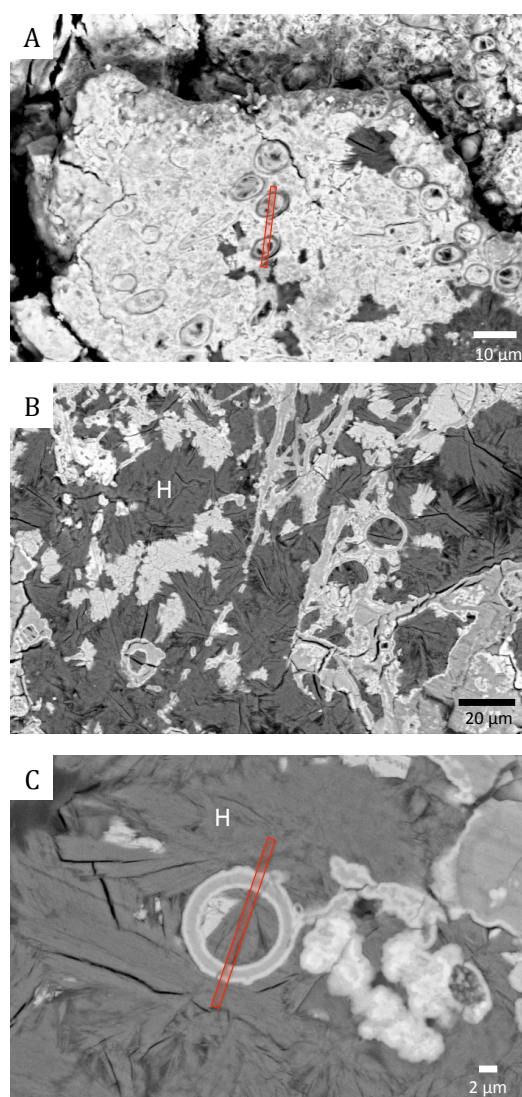


Figure 8.

Description des phases riches en fer de l'échantillon AL2014-15 par MEB. Images prises en mode électrons rétrodiffusés. (A) Plusieurs coccoïdes faisant 5 à 8 micromètres de diamètre et composés de fer sont observés dans une matrice riche en fer. (B-C) Des anneaux riches en fer sont inclus dans une matrice composée d'hydromagnésite (H). Les marques rouges correspondant aux zones où des lames FIB ont été prélevées.

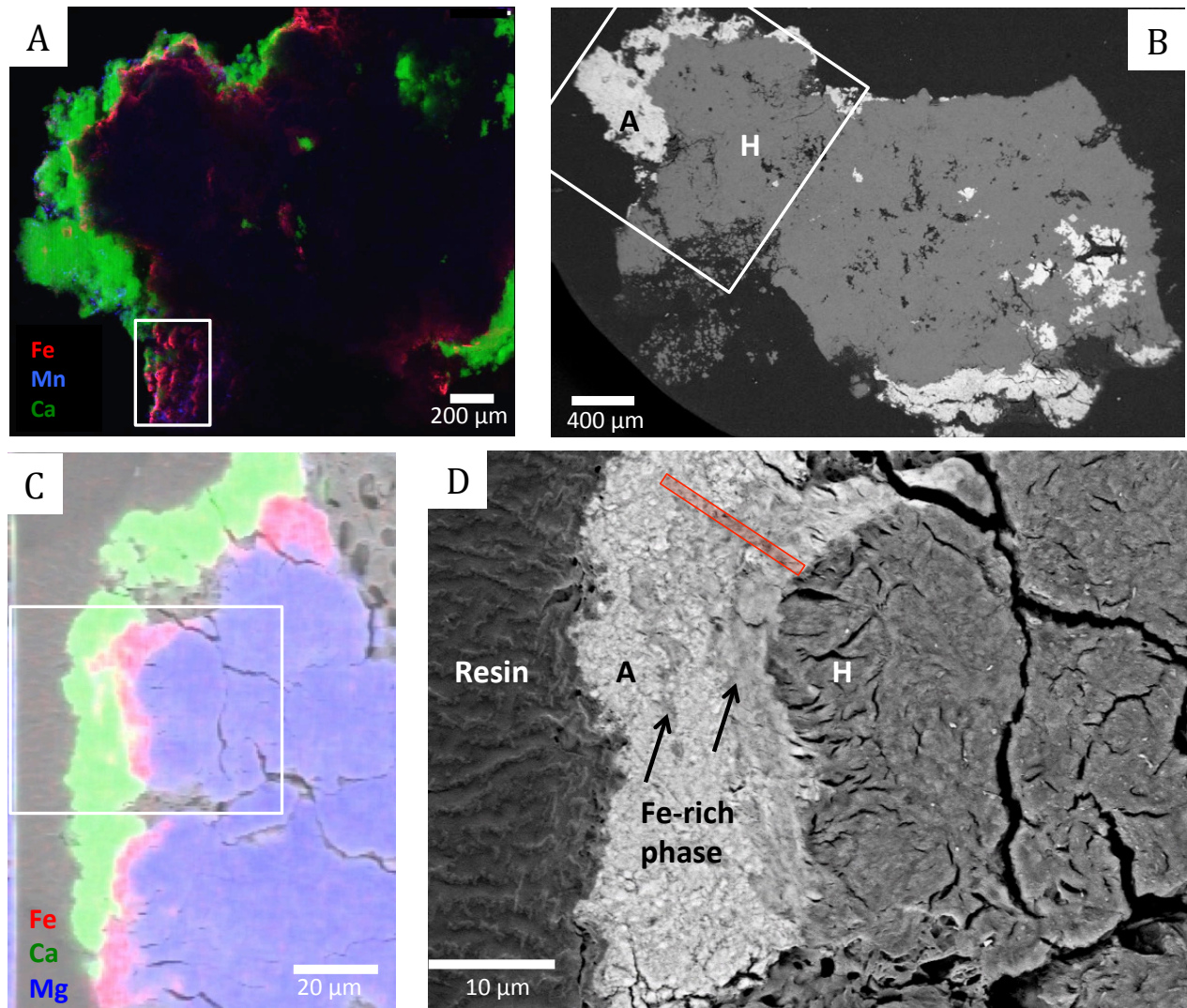


Figure 9 .

Localisation des phases riches en fer dans les échantillons faiblement concentrés en cet élément (ici la section polie AL66) par des analyses synchrotron en micro-fluorescence des rayons x couplées à des analyses EDXS. **(A)** Cartographie obtenue par micro-fluorescence des rayons x de la zone marquée par un rectangle blanc sur **(B)** représentant le fer en rouge, le manganèse en bleu et le calcium en vert où l'on peut observer que le fer est principalement distribué à proximité des zones riches en calcium sur les bords de l'échantillon. **(B)** Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés de l'ensemble de l'échantillon où l'on peut bien distinguer l'hydromagnésite (H) et l'aragonite principalement présente sur les bords de l'échantillon. **(C)** Cartographie MEB-EDXS du fer, calcium et magnésium de la zone marquée par un rectangle blanc sur **(A)** où l'on peut voir que les phases riches en fer forment des lamines de taille micrométrique. **(D)** Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés de la zone marquée par un rectangle blanc sur **(C)** où l'on peut voir que la phase porteuse du fer apparaît avec un contraste clair proche de celui de l'aragonite. La marque rouge correspond à la zone sur laquelle une lame FIB a été prélevée.

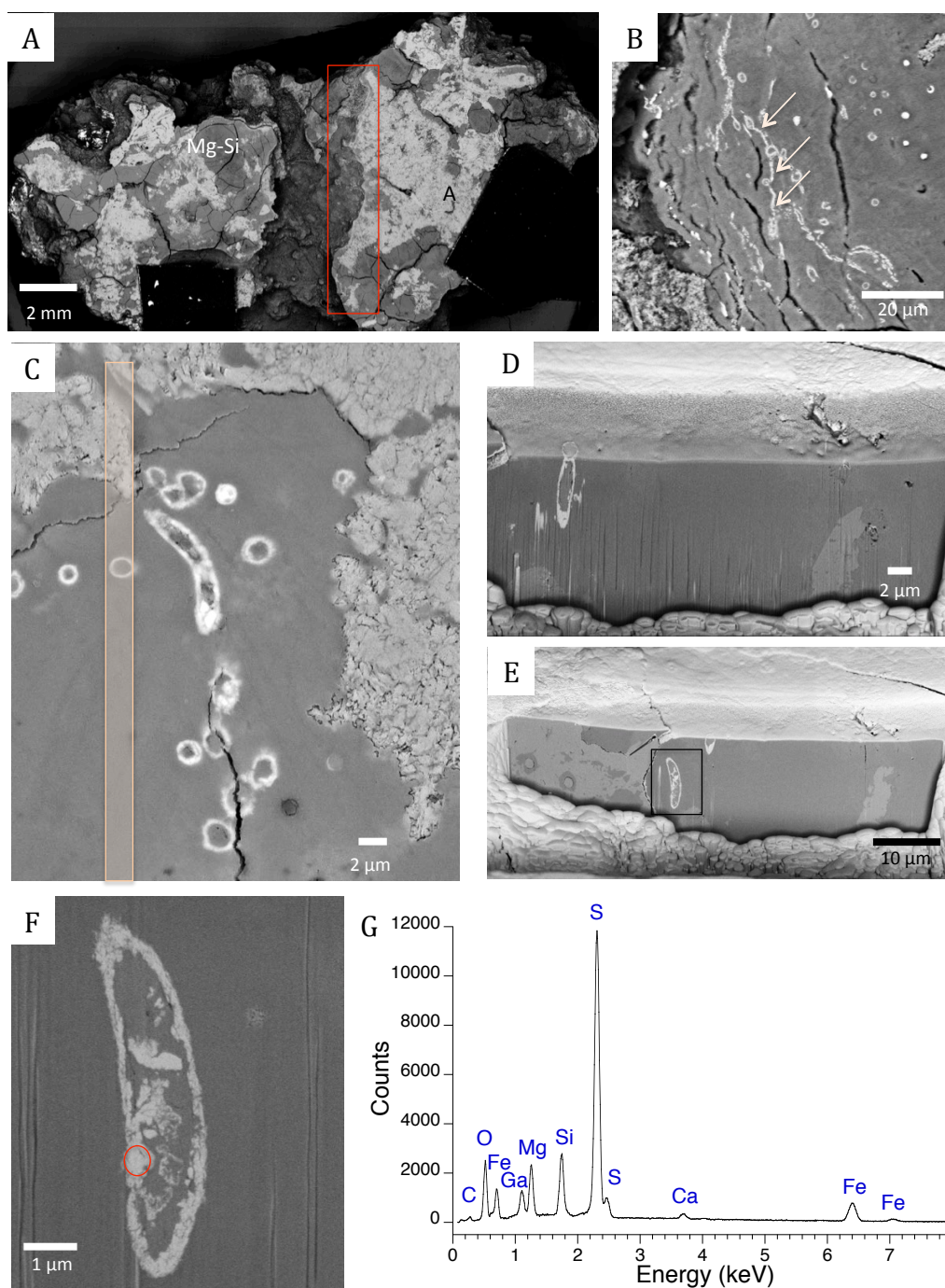


Figure 10.

Description en profondeur des microfossiles riches en fer observés dans un microbialite vivant du lac La Preciosa (Pr2014-09) par découpes FIB. (A) Image MEB globale de l'échantillon prise en mode électrons rétrodiffusés où l'on peut observer la présence de l'aragonite (A) marquée par un contraste chimique clair et des silicates de magnésium (Mg-Si) affectés d'un contraste foncé. Le rectangle rouge localise grossièrement la zone assez étendue où des microfossiles riches en fer ont été observés, zone correspondant à un bord proche d'un large creux interne. (B) Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés où l'on peut distinguer des objets riches en fer formant des anneaux reliés par des liserés riches en fer dans une matrice de silicate de magnésium. (C) Image MEB prise en mode électron rétrodiffusés de fossiles riches en fer où la marque orange correspond à la zone d'intérêt pour les

découpes FIB. **(D)** Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés montrant la paroi verticale excavée par les ions gallium arrivant perpendiculaires à la surface de l'échantillon où l'on peut voir que le fossile circulaire en surface a une forme cylindrique en profondeur. **(E)** Image prise en mode électrons rétrodiffusés montrant une autre excavation où un fossile peut être distingué (encadré en noir), **(F)** Image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés représentant le fossile observé sur (E) où l'on peut voir que la forme du fossile est soulignée par la phase riche en fer et qu'il est constitué à la fois de grains riches en fer et de silicates de magnésium. **(G)** Spectre EDXS acquis sur la zone marquée en rouge sur (F) où l'on peut voir la prédominance du soufre et la présence de fer. Le silicium et le magnésium peuvent être associés au silicate de magnésium entourant et constituant le microfossile et ne pas être associés à la phase riche en soufre et en fer. La présence de gallium s'explique par la découpe FIB.

Pour les échantillons AL66 et AL13, dont les concentrations en fer n'ont pas été mesurées mais qui peuvent être comparables à l'échantillon AL2012-1m prélevé dans la même zone que ces deux échantillons (i.e. au nord du lac), les concentrations en fer sont plus faibles que pour les échantillons situés à l'ouest du lac Alchichica ($0,09 \pm 0,01$ poids % de Fe pour AL2012-1m versus $1,69 \pm 0,05$ et $2,24 \pm 0,06$ poids % de Fe pour AL2012-15 et AL2014-15, respectivement), les zones riches en fer, très peu nombreuses, ont tout d'abord été localisées par des analyses en micro-fluorescence des rayons x (Fig. 9A). Ces analyses ont permis d'identifier de fines couches de phases riches en fer, préférentiellement distribuées près de la surface de l'échantillon AL66 (Fig. 9A). Ces analyses de la distribution des éléments chimiques à grande échelle (sur des sections polies faisant environ 0,5 cm sur 0,2 cm) ont ensuite permis de diriger les observations MEB et analyses EDXS sur ces zones particulières (Fig. 9B-C-D). L'hydromagnésite est la phase minérale majeure de ces échantillons. Elle présente un contraste plutôt foncé sur les images prises en mode électrons rétrodiffusés et est distribuée au cœur de l'échantillon alors que l'aragonite, distribuée plutôt en surface de l'échantillon, présente un contraste chimique clair (Fig. 9B-D). Les observations et analyses MEB-EDXS montrent que pour ces deux échantillons, des zones particulièrement riches en fer apparaissent sous la forme de lamines de taille micrométrique, à l'interface entre l'aragonite et l'hydromagnésite (Fig. 9C-D). Dans ces deux échantillons, les phases porteuses du fer ne sont pas associées à des fossiles supposés de microorganismes.

Des observations et analyses MEB-EDXS ont révélé qu'un échantillon de microbialite vivant dans le lac La Preciosa (Pr2014-09) composé principalement d'aragonite et de silicates de magnésium (Fig. 10A) contient de nombreux fossiles supposés de microorganismes riches en fer (Fig. 10B-C). Ces fossiles sont regroupés dans une matrice de kérolite sur un bord interne de l'échantillon. Certains de ces objets riches en fer ont une section circulaire avec un diamètre variant de 1 à 2 μm et sont parfois reliés entre eux par de fins bâtonnets (composés de fer) d'environ 0,5 μm d'épaisseur (marqués par des flèches sur la figure 10B). D'autres morphologies

sont fusiformes avec des longueurs pouvant environ atteindre 10 μm (Fig. 10B-C). Afin de décrire en profondeur la morphologie de ces objets, plusieurs découpes FIB ont été faites dans une zone avec ces fossiles formant des sections circulaires (Fig. 10C-D-E). Ces découpes confirment que les objets formant des sections circulaires sont en profondeur fusiformes et qu'ainsi nous observons les mêmes objets mais selon différentes orientations (Fig. 10D-E-F). L'image MEB prise en mode électrons rétrodiffusés de l'objet fusiforme montre que ce dernier est constitué d'une paroi et de grains internes ayant un même contraste chimique clair par rapport à la matrice de silicate de magnésium foncée entourant et remplissant l'objet. Les analyses EDXS faites sur cet objet (Fig. 10G) montrent que la paroi et les grains internes clairs ont la même composition chimique et qu'ils sont majoritairement composés de soufre et de façon moins abondante de silicium, magnésium, fer et calcium. La présence de silicium et magnésium sur le spectre peut être liée à la contribution de la kéroélite présente autour et partiellement à l'intérieur des objets. Ainsi on peut en conclure que ces phases sont constituées de soufre élémentaire et pourraient correspondre à de la pyrite (FeS_2).

3.4. Analyses par FIB, MET et STXM des phases riches en fer à l'échelle nanométrique

Afin de mieux caractériser les phases porteuses du fer mises en évidence, des lames FIB ont été prélevées dans les échantillons de microbialites du lac Alchichica, AL66, AL13 et AL2014-15.

La lame FIB prélevée dans l'échantillon AL66 à l'endroit indiqué sur la figure 9D, montre une texture fibreuse, avec des fibres pouvant mesurer 4 à 5 micromètres de longueur (Fig. 11A-B). Les analyses EDXS faites sur ces fibres montrent que les fibres sont principalement composées de magnésium, de chlore et de fer (Fig. 11C-D-E). Cette phase fibreuse porteuse de fer est entourée par de l'aragonite dont le cliché de diffraction montre des taches correspondant à des distances inter-réticulaires de 3,35, 2,70, 1,78 et 1,39 Å (Fig. 11, cliché 2). Un cliché de diffraction acquis sur la phase fibreuse porteuse de fer montre des taches diffuses liées à la texture de fibres de la phase minérale. Deux distances peuvent tout de même être mesurées à 2,65 et 1,55 Å (Fig. 11, cliché 1), distances compatibles avec celles de l'hydrotalcite, en accord avec les analyses XANES au seuil K du fer pour l'échantillon AL66 (Fig. 4).

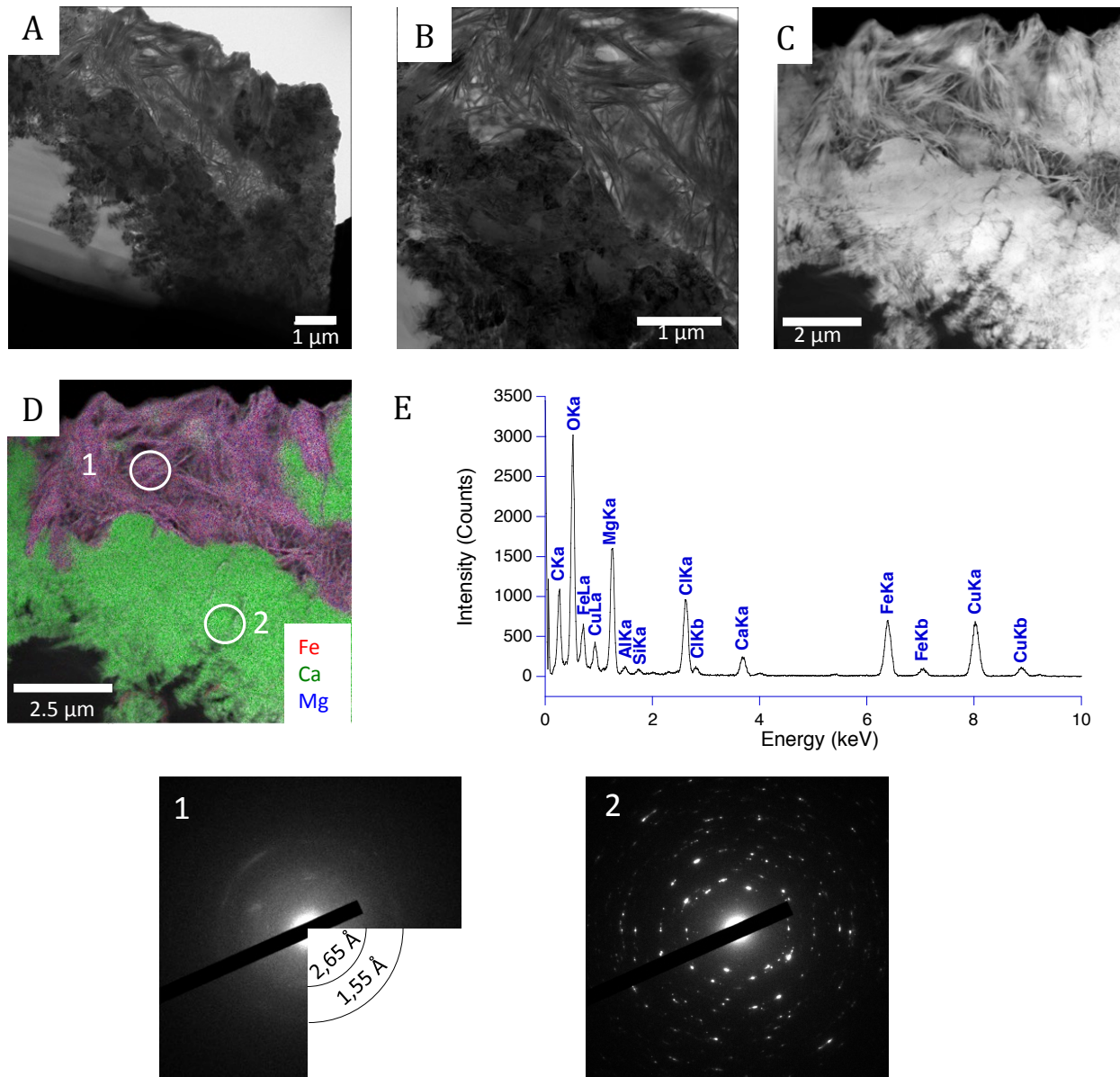


Figure 11.

Description des textures et cristallinité des phases riches en fer. **(A)** Image MET de la lame FIB AL66. **(B)** Image MET montrant la texture fibreuse de la phase riche en fer. **(C)** Image STEM montrant un contraste chimique similaire entre la phase riche en fer et l'aragonite. **(D)** Cartographie STEM-EDXS du fer (rouge), calcium (vert) et magnésium (bleu) de la même zone. **(E)** Spectre EDXS de la zone 1 sur **(D)** montrant la présence de magnésium, chlore et fer. **(1)** Cliché de diffraction obtenu sur la phase fibreuse riche en fer montrant des taches diffuses liées à la texture de fibre, où l'on peut distinguer des distances à 2,65 et 1,55 Å. **(2)** Cliché de diffraction correspondant à l'aragonite.

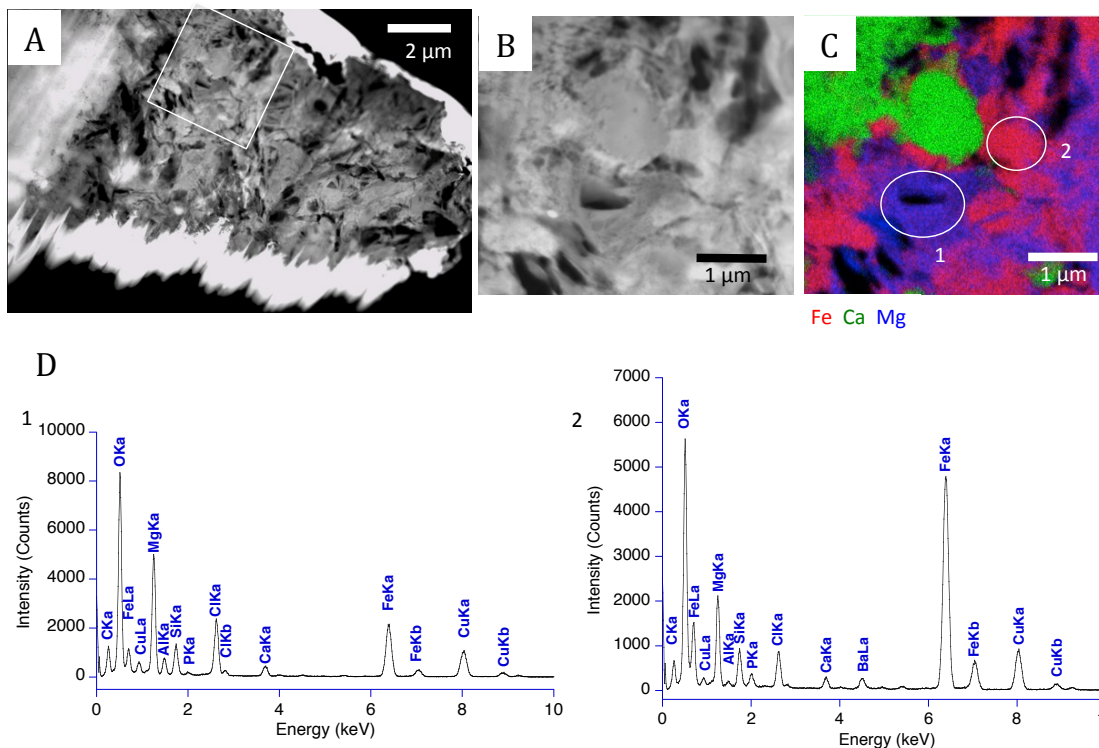


Figure 12.

Les lamines riches en fer sont associées selon différentes proportions avec du chlore et du magnésium. (A) Image STEM montrant une des deux lames FIB prélevées dans l'échantillon (AL13). (B) Zoom sur la zone marquée par un rectangle sur (A). (C) Cartographie STEM-EDXS du fer, calcium et magnésium. (D) Spectres EDXS (1) et (2) correspondant aux zones entourées sur (C).

Deux lames FIB ont été prélevées dans l'échantillon AL13. La première lame montre l'existence de deux phases porteuses du fer ayant des stœchiométries et des textures différentes (Fig. 12). Les observations MET montrent que l'une des phases est assez lisse alors que l'autre l'est moins. Les analyses STEM-EDXS montrent que la phase lisse est principalement composée de magnésium, chlore, fer et silicium (Fig. 12C-D1) dont la composition chimique est similaire à celle de l'hydrotalcite de l'échantillon AL66 avec en plus la présence de silicium, et qu'il pourrait ainsi s'agir d'hydrotalcite. La phase moins lisse est majoritairement composée de fer, de magnésium, de silicium et de chlore (Fig. 12C-D2) et il pourrait s'agir d'un oxy(hydroxy)de fer comme suggéré par les analyses XANES/EXAFS. La seconde lame FIB de cet échantillon montre la présence d'une phase faiblement cristallisée, riche en fer, ayant une texture très lisse et composée principalement de magnésium et de fer, puis de chlore et silicium (Fig. 13A-B-C-D). Le spectre EDXS est proche de celui correspondant à la phase lisse observée dans la première lame FIB de cet échantillon (Fig. 12D1) et de celui de la phase fibreuse de l'échantillon AL66

(Fig. 11E), il pourrait donc vraisemblablement s'agir d'hydrotalcite. Des analyses STXM faites au seuil K du carbone montrent que cette phase riche en fer, contient des carbonates (pic à 290,3 eV), mais est aussi associée à des polymères organiques tels que des groupements aromatiques et/ou oléfiniques illustrés par des transitions électroniques $1s \rightarrow \pi^*$ du carbone à 284,9 eV par exemple (Fig.13F-spectre2). L'aragonite entourant cette fine lamine d'environ 1 μm d'épaisseur est également associée à des polymères organiques (Fig.13F-spectre1).

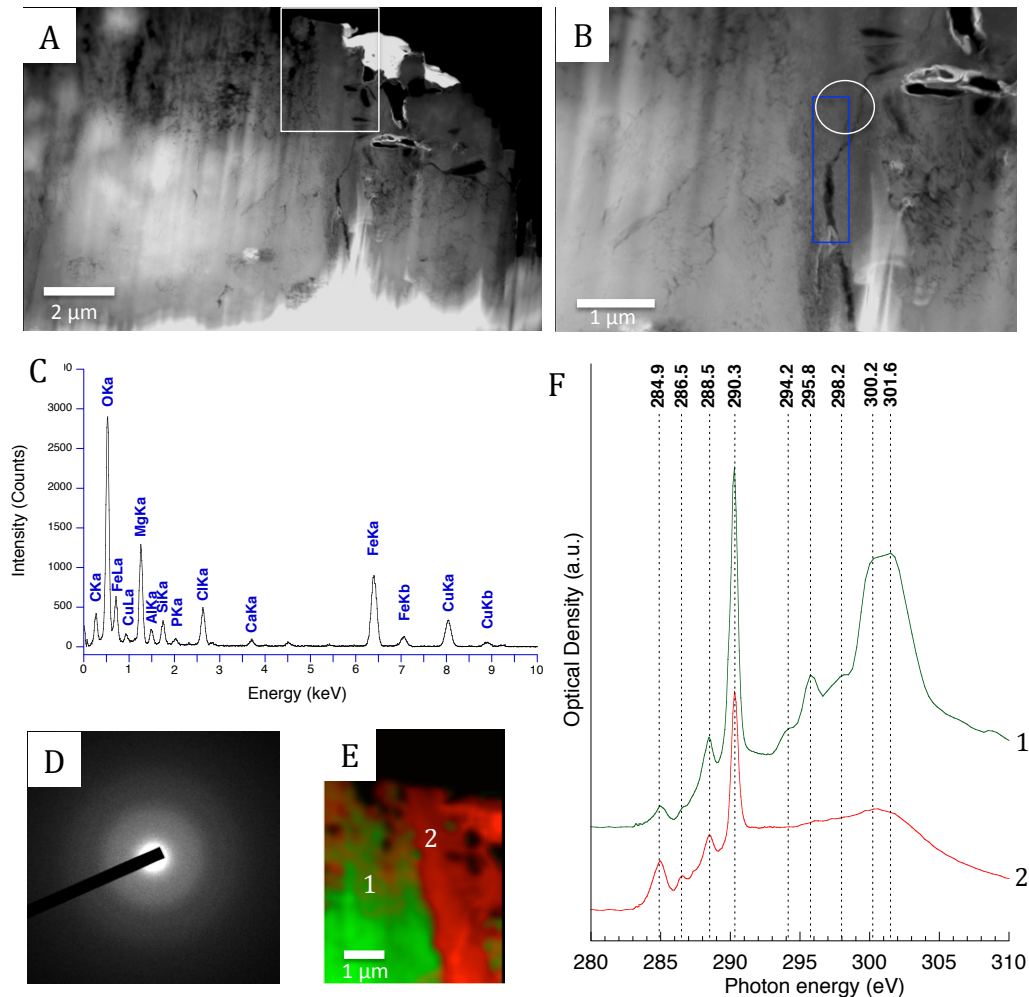


Figure 13.

Les lamines riches en fer de l'échantillon AL13 sont associées avec des polymères organiques. (A) Image STEM de la seconde lame FIB prélevée dans AL13. (B) Image plus zoomée représentant la lamine riche en fer faisant environ 1 μm d'épaisseur, ayant une texture lisse à cette échelle et enfin apparaissant avec un contraste chimique légèrement plus foncé par rapport à l'aragonite. (C) Spectre EDXS correspondant à la zone riche en fer marquée par un rectangle bleu sur (B) où l'on peut voir la présence principale de magnésium, fer et chlore. (D) Cliché de diffraction acquis sur la phase riche en fer au niveau du cercle blanc marqué sur (B) montrant un anneau diffus signe d'une faible cristallinité de la phase. (E) Cartographie STXM au seuil K du carbone de la zone marquée par un rectangle sur (A) représentant l'aragonite (vert) et la phase riche en fer (rouge) de la zone marquée par un rectangle blanc sur (A). (F) Spectres XANES au seuil K du carbone correspondant à l'aragonite (1) et à la phase riche en fer (2). Les deux phases sont associées à des polymères organiques.

Les cartographies du fer des lames FIB AL13 et AL66 aux seuils $L_{2,3}$ du fer ont été obtenues par soustraction d'une image convertie en densité optique prise à 700 eV d'une autre image prise 710 eV (Fig. 14A-B). Les spectres XANES correspondant aux zones riches en fer des lames FIB montrent quatre principaux pics : deux pics à 707,9 eV (L_{3a}) et 709,5 ou 709,7 eV (L_{3b}) au seuil L_3 et deux pics à 721,1 ou 721,0 eV (L_{2a}) et 723,0 ou 722,9 eV (L_{2b}) au seuil L_2 . De plus, un épaulement est observé à 724,1 eV sur le spectre XANES de l'échantillon AL66. Les intensités relatives entre les pics montrent que le fer présent dans ces phases est plutôt oxydé, ce qui se corrèle bien avec les données globales XANES/EXAFS au seuil K du fer.

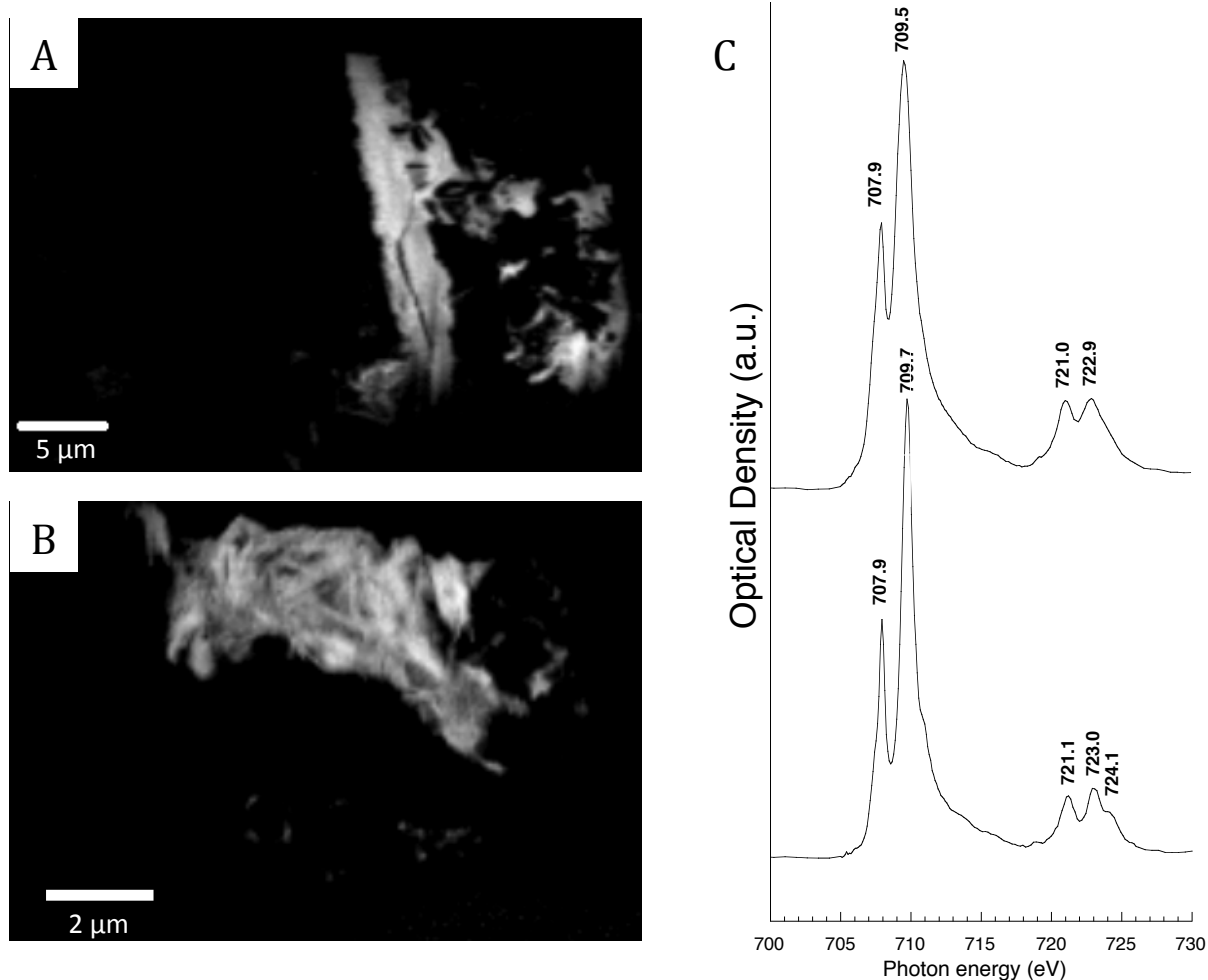


Figure 14.

Analyses en spectromicroscopie STXM au seuil $L_{2,3}$ du fer des lames FIB d'AL13 et AL66 montrant que les phases riches en fer sont principalement composées de Fe(III). (A-B) Cartographie du fer des lames FIB AL13 et AL66 respectivement, obtenues en soustrayant une image convertie en densité optique à 704 eV (avant le seuil) d'une autre prise à 709,7 eV (au pic d'absorption le plus intense du fer dans ces échantillons). (C) Spectres XANES correspondant aux zones riches en fer des deux lames FIB.

Une lame FIB prélevée dans deux coccoïdes de l'échantillon AL2014-15 montre l'existence de plusieurs phases composant les deux coccoïdes (Fig. 15A-B). En effet, les bords des deux coccoïdes sont composés d'une phase fibreuse dont la texture est similaire à celle observée pour la lame FIB de l'échantillon AL66 correspondant à de l'hydrotalcite (Fig. 15A-B-C-D). Cependant les analyses STEM-EDXS montrent des différences d'intensité des éléments détectés, entre les deux phases fibreuses observées dans les échantillons AL2014-15 et AL66. En effet, la phase fibreuse de AL2014-15 est riche en fer, puis en silicium et magnésium (Fig. 15, spectre1) alors que la phase fibreuse de AL66 est riche en magnésium, chlore et fer avec un pic du silicium ayant une faible intensité (Fig. 11E). Par ailleurs, ces deux phases fibreuses ne présentent pas les mêmes clichés de diffraction. Le cliché de diffraction acquis sur la phase fibreuse composant les bords des coccoïdes de l'échantillon AL2014-15 présente deux taches diffuses liées à la texture de fibre de la phase minérale qui est nano-cristallisée avec des distances inter-réticulaires de 2,36 et 1,49 Å (Fig 15D-cliché de diffraction 2), alors que la phase fibreuse de l'échantillon AL66 est caractérisée par des distances inter-réticulaires compatibles avec l'hydrotalcite. Les distances de 2,36 et de 1,49 Å ne sont compatibles ni avec l'hydrotalcite, ni avec des oxy(hydroxy)des de fer tels que la goethite et la ferrihydrite, d'après les références répertoriées dans le livre de Schwertmann et Cornell (2000). Ces deux distances sont compatibles avec les plans hkl (420) et (611) de l'akaganéite, un oxyhydroxyde de fer, de formule chimique $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})$, également noté $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ (Schwertmann et Cornell, 2000). Mis à part leurs bords, les deux coccoïdes ne sont pas composés par les mêmes phases minérales. L'un est principalement composé de carbonate de calcium dont le cliché de diffraction informe qu'il s'agit d'aragonite (Fig. 15A-cliché de diffraction 1). Les grains d'aragonite y sont séparés par une phase apparaissant sous la forme de rubans lisses faisant 200 nm à 1 μm d'épaisseur. Le second coccoïde est intégralement composé de cette même phase organisée en rubans lisses (Fig. 15B-D). Le cliché de diffraction acquis sur les rubans montre des taches de diffraction se superposant parfaitement avec celles d'une référence d'hydrotalcite bien cristallisée avec des distances inter-réticulaires de 2,66, 1,55 et 1,30 Å. Les analyses EDXS montrent que cette phase lisse rubanée est principalement riche en magnésium puis fer et chlore en cohérence avec l'interprétation d'hydrotalcite (Fig. 15, spectre 2). La présence d'hydrotalcite dans cet échantillon avait aussi été suggérée par les analyses bulk en DRX, spectroscopie infrarouge et XANES-EXAFS (Figs. 2, 3, 4, 5).

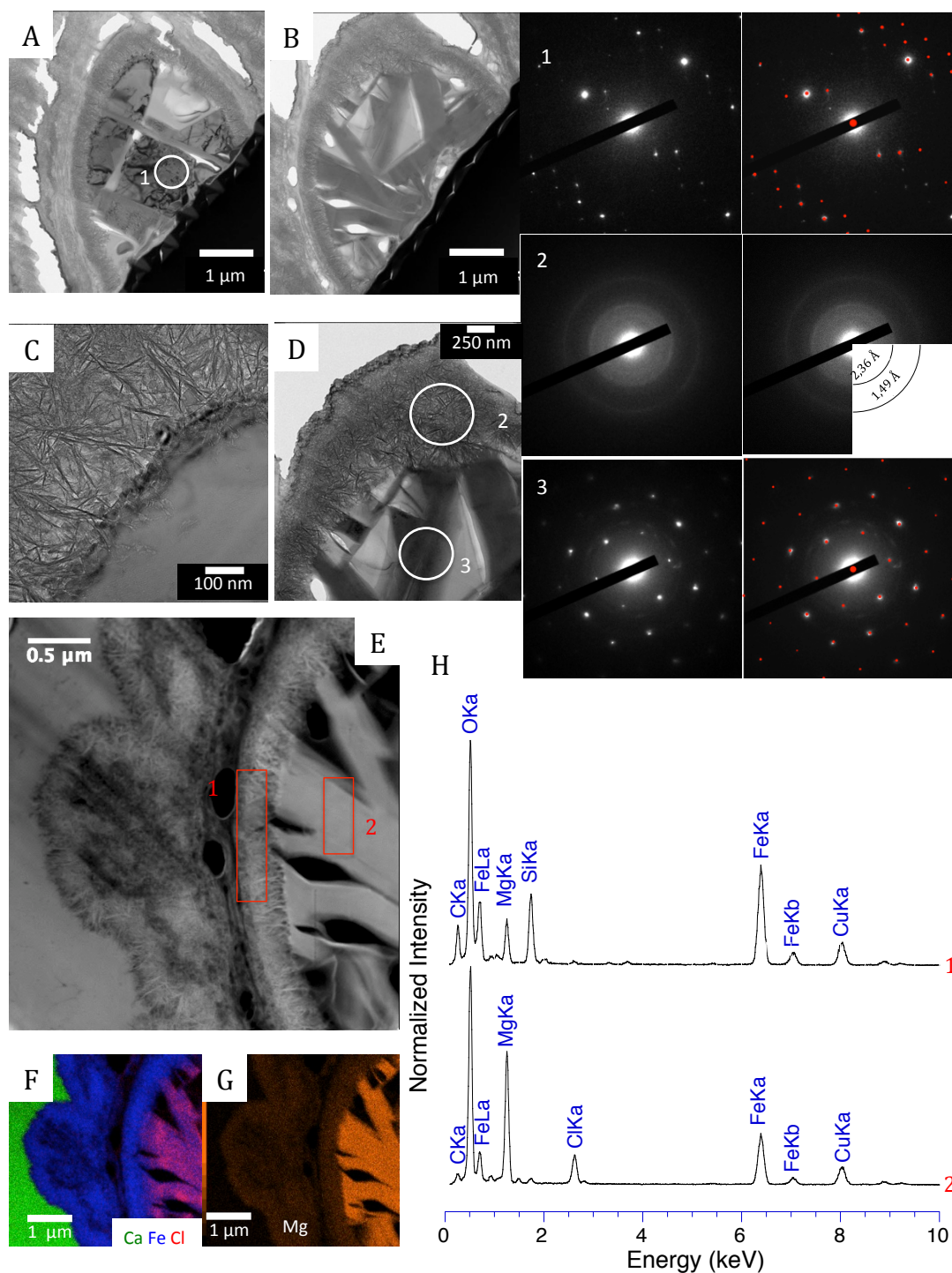


Figure 15.

Description d'une lame FIB composée par des fossiles de coccoïdes observés dans l'échantillon AL2014-15. (A-B) Images MET représentant les deux coccoïdes. (C) Zoom sur la texture fibreuse des bords des coccoïdes (image MET). (D) Zoom sur la texture fibreuse caractérisant également l'extrémité du deuxième coccoïde et sur une phase formant des rubans particulièrement constituant majoritairement l'un des coccoïdes. (1) Cliché de diffraction acquis sur la zone encerclé sur (A) et montrant des taches de diffraction compatibles avec l'aragonite. (2) Cliché de diffraction acquis sur l'extrémité fibreuse de l'un des coccoïdes zone 2 cerclée sur (D) montrant des anneaux diffus à des distances de 2,36 et 1,49 Å. (3) Cliché de diffraction acquis sur la zone 3 cerclée sur (D) les rubans constituant

majoritairement l'un des deux coccoïdes montrant des taches de diffraction à 2,66, 1,55 et 1,30 Å caractéristiques de l'hydrotalcite. (E) Image STEM montrant l'interface entre un coccoïde et l'aragonite. (F) Cartographie STEM-EDXS du calcium (vert), fer (bleu) et chlore (rouge) montrant que le chlore est particulièrement associé à l'hydrotalcite (G) Cartographie STEM-EDXS du magnésium montrant que le magnésium est particulièrement associé à l'hydrotalcite. (F) Spectres EDXS correspondant à la zone fibreuse 1 et à l'hydrotalcite 2 marquées sur (E).

Le tableau 4 résume la composition minéralogique des microbialites et la nature des phases authigènes porteuses du fer identifiées. Les analyses globales XANES-EXAFS ont montré que pour les échantillons de microbialites du lac Alchichica (AL13, AL66, AL2014-15), le fer est porté par au moins trois types de phases non détritiques : de l'hydrotalcite, des oxy(hydroxy)des et des silicates de magnésium.

Echantillon	Type	Localisation	Minéralogie	Phases observées porteuses du fer (non détritiques)
AL13	vivant	nord	H - A - Ht	hydrotalcite - oxy(hydroxy)de
AL66	vivant	nord	H - A - Ht	hydrotalcite
AL2012-1m	vivant	nord	H - A	fer non observé
AL2012-10m	vivant	nord	H - A - Ht - I	hydrotalcite
AL2014-13	vivant	ouest	A - H	sulfures
AL2012-15	non vivant	ouest	A - C	?
AL2014-15	vivant	ouest	A - H - Ht	hydrotalcite - oxy(hydroxy)de
Preciosa05-2012	non vivant	nord	A - MgSi - Ht	silicate de magnésium
Pr2014-03	non vivant	sud-est	MgC - D - A - MgSi	pas d'observations
Pr2014-09	vivant	sud-est	A - MgSi - Ht	sulfures
ATX-2C1-2012	vivant	nord	MgSi - A - C - H - Ht	silicates de magnésium
AlbEsp2014-01	vivant	ouest	MgC - MC - MgSi	fer non observé
Patz2014-02	vivant	nord-est	MgC - A - MC - MgSi - Ht	silicates de magnésium

Tableau 4.

Résumé des échantillons de microbialites étudiés, de leurs nature (vivant ou non au moment du prélèvement) et de la minéralogie globale déterminée par le couplage entre la DRX, la spectroscopie infrarouge et les observations en microscopie optique et électronique. La dernière colonne résume les identités des phases authigènes porteuses du fer déterminé par le couplage entre les observations et analyses XAS, MEB, MET et STXM. MgC : calcite magnésienne, C : calcite, MC : Monohydrocalcite, A : aragonite, H : hydromagnésite, MgSi : silicate de magnésium, Ht : hydrotalcite ; I : illite.

Les observations de plusieurs lames FIB de microbialites provenant du lac Alchichica montrent que les phases porteuses du fer ont soit une texture fibreuse soit une texture lisse. L'hydrotalcite est la phase observée composée de Mg, Cl, Fe et parfois Si. L'hydrotalcite présente les deux micro-textures : lisse ou fibreuse. L'hydrotalcite est cristallisée puisque des taches de diffraction ou des taches diffuses liées à la texture de fibres de la phase minérale sont observées sur les clichés de diffraction. Par ailleurs, des phases plus riches en fer ont été

observées notamment au niveau des parois des coccoïdes, ces phases sont caractérisées par des textures fibreuses et il pourrait s'agir d'akaganéite. D'autre part, de nombreux micro-fossiles particulièrement riches en soufre et contenant de façon moins abondante du fer, phases qui pourraient correspondre à de la pyrite (FeS_2) ont été observés très localement sur un bord interne d'un échantillon de microbialite vivant du lac La Preciosa. Les microbialites des lacs Atexcac et La Preciosa sont quant à eux caractérisés par de fortes teneurs en kérolite qui porterait le fer (Zeyen et al., 2015). Enfin l'échantillon de microbialite du lac Pátzcuaro est caractérisé par de larges zones de silicates de magnésium enrichies en fer.

4. Discussion

4.1. Richesse en fer des microbialites étudiés

D'après Von Blanckenbourg et al. (2008), les stromatolites archéens des formations de Strelley Pool (craton de Pilbara, Australie) de Mushandike (ceinture de greenstones de Masvingo, craton du Zimbabwe, Afrique), de Gamohaam, Kogelbeen et de Boomplaas (craton du Kaapvaal, Afrique du Sud) ont des concentrations en fer s'étalant de 0,02 à 1,20 poids %. Les stromatolites et thrombolites provenant des formations de Canning (ouest de l'Australie), Pitkin (Arkansas, USA) et Gudman (Queensland, Australie) datés du Dévonien jusqu'au milieu du Carbonifère (416-318 Ma) ont des concentrations en fer comprises entre 0,02 et 0,40 poids %. Enfin, les concentrations en fer de microbialites actuels marins de la formation Heron Reef (Australie) ont des concentrations en fer très faibles, inférieures à 0,05 poids % (Von Blanckenbourg et al., 2008). Par ailleurs, des stromatolites datés du milieu du Jurassique situés dans les montagnes suisses du Jura, montrent d'importantes quantités en fer comme l'atteste les phases majeures qui les constituent : la goethite et la chamosite, un silicate de fer et d'aluminium hydraté (Burkhalter, 1995). Dans notre étude, nous avons donc mesuré des concentrations en fer supérieures à celle de stromatolites formés dans des milieux anoxiques avant le GOE (i.e. 2,2 poids % pour AL2014-15 versus 1,2 poids % pour un stromatolite de Strelley Pool). Ainsi, dans des conditions environnementales oxygénées et à fort pH comme les lacs mexicains étudiés, les microbialites peuvent être particulièrement riches en fer. Il est ainsi possible que l'on enregistre ici des conditions anoxiques même si l'environnement de formation est globalement oxygéné. Ainsi on peut se demander ce qu'enregistre le fer que nous observons dans les microbialites.

4.2. Nature des phases minérales porteuses du fer dans les microbialites actuels

Afin de déterminer la nature des phases porteuses du fer dans les microbialites actuels, nous avons combiné des analyses à différentes échelles de caractérisation, en commençant par décrire les compositions chimiques et minéralogiques globales des microbialites par ICP-AES, DRX, FTIR et XANES/EXAFS au seuil K du fer ; puis par caractériser à « grande » échelle par microscopie optique, micro-fluorescence des rayons x et MEB les phases minérales ; et enfin par étudier les microbialites à l'échelle du nanomètre par MET-STEM et STXM au seuil K du carbone et $L_{2,3}$ du fer. La combinaison de ces techniques nous a permis de localiser les phases porteuses du fer dans les microbialites et de décrire la spéciation du fer dans ces phases.

Le fer n'est pas distribué de façon homogène dans les microbialites mais se concentre dans quelques phases minérales : un hydroxyde de fer (hydrotalcite), des oxy(hydroxy)des, des silicates de magnésium et des sulfures. Ces phases minérales ne sont pas les mêmes, ou leur abondance relative varie selon les lacs et également selon l'emplacement des microbialites dans le lac Alchichica. Les clichés de diffraction obtenus sur les phases riches en fer du lac Alchichica montrent que les phases minérales sont faiblement cristallisées excepté pour l'hydrotalcite.

Dans le lac Alchichica, le fer n'est ni incorporé dans l'hydromagnésite ni dans l'aragonite. Nous avons observé que pour les échantillons AL13 et AL66, les phases contenant le fer forment de fines lamines distribuées entre l'hydromagnésite et l'aragonite. Kazmierczak et al. (2011) avaient émis l'hypothèse que les microbialites de ce lac étaient dans un premier temps formés par la précipitation d'aragonite et que dans un deuxième temps l'aragonite se transformait en hydromagnésite. Or, nos observations de phases riches en fer marquant une discontinuité chimique entre la couche d'aragonite et la couche d'hydromagnésite, suggèrent que la transformation d'aragonite en hydromagnésite n'est pas envisageable et que les variations minéralogiques seraient plutôt dues à des variations temporelles de compositions chimiques des lacs et/ou en lien avec la présence de communautés bactériennes spécifiques impliquant la précipitation de certaines phases par rapport à d'autres (Couradeau et al., 2013 ; Saghai et al., 2015). De plus Kazmierczak et al. (2011) associent la couleur marron observée pour les microbialites situés à l'ouest du lac à une présence majeure d'aragonite alors que les microbialites blancs sont majoritairement composés d'hydromagnésite. Cela est en partie vrai, mais il faut ajouter à cette description qu'il existe un troisième type de microbialite de couleur

grise dont la concentration en fer est relativement basse et dont la phase majeure est l'aragonite, ce qui signifie que l'aragonite n'est pas une phase spécifiquement associée à des microbialites riches en fer.

Lorsque les lacs sont sursaturés par rapport à des silicates de magnésium (Atexcac, La Preciosa, La Alberca de Los Espinos, Pátzcuaro), le fer est porté par des silicates. Il est connu que les phyllosilicates trioctaédrique 2:1 tels que la kérolite ou encore la stevensite peuvent incorporer des cations comme le fer à l'intérieur de leur structure par des substitutions entre le magnésium et le fer (Forbes, 1971 ; Corona et al., 2015). Des études portant sur des BIFs métamorphisés consacrées à l'incorporation du fer dans des talcs ont montré que la proportion de fer dans un talc, définie comme $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$, se trouve généralement dans une gamme de valeurs entre 0,3 et 0,45 et qu'une proportion de fer supérieure à cette gamme n'a jamais été observée ce qui indique probablement une limite structurale à l'incorporation de fer dans les talcs (Coey et al., 1991 ; Angerer et al., 2012). En accord avec cette étude, les quantifications semi-élémentaires faites par STEM-EDXS sur une lame FIB contenant des silicates de magnésium riches en fer dans l'échantillon ATX-2C1-2012 (Zeyen et al., 2015) ont montré des proportions de fer $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ allant de 0,36 à 0,44.

Nous n'avons pas observé de corrélation positive entre l'aluminium et le fer des microbialites (chapitre I). En effet, certains microbialites sont caractérisés par une grande richesse en fer et par ailleurs ne présentent pas de fortes teneurs en aluminium. L'aluminium est un élément généralement associé à des phases détritiques, constituant une fraction terrigène. A partir de nos observations des phases riches en fer par exemple associées à des fossiles de microorganismes, nous pouvons confirmer que les phases riches en fer que nous observons ne sont pas détritiques mais qu'elles sont issues de la précipitation dans la colonne d'eau des lacs ou bien qu'elles se sont formées en amont des lacs et sont apportées dans le lac comme fraction allochimique par des circulations de fluides.

Ainsi différents types de phases porteuses du fer ont été mis en évidence dans cette étude. Une étude passée avait montré que c'était finalement la composition géochimique du microenvironnement entourant les biofilms, plus précisément les concentrations des espèces anioniques en solutions (i.e. sulfates, sulfures, phosphates, carbonates, silicates) qui déterminent la nature des phases minérales riches en fer, plus que la nature des microorganismes présents dans les biofilms (Beveridge et al., 1983). Cela se vérifie dans les microbialites des lacs étudiés

ici. En effet, les lacs Atexcac et La Preciosa sont des lacs ayant d'importantes concentrations en acide ortho-silicique (i.e. concentrations de 1,1 et 0,6 mM, respectivement) et ce sont dans ces lacs que de la kérolite a été observée associée avec du fer. Par ailleurs, les analyses XANES-EXAFS des échantillons de microbialites des lacs Alberca de Los Espinos et de Pátzcuaro ont r ev el es que le fer était port e par des argiles Fe(II) et Fe(III) pour le premier et par uniquement des argiles Fe(III) pour le second. Des observations MEB montrent pour ces échantillons que le fer (et le manganèse pour le lac La Alberca de los Espinos) est port e par des silicates de magnésium. De façon cohérente, ces deux lacs sont riches en acide ortho-silicique (0,9 et 0,4 mM pour La Alberca de los Espinos et Pátzcuaro respectivement). Par ailleurs, le lac Alchichica qui présente des concentrations très faibles en acide ortho-silicique (inférieures à 0,03 mM) et qui est sous-satur e vis à vis des silicates de magnésium ne présente pas de fer port e par des silicates mais par des hydroxydes (hydrotalcite).

4.3. Possibles origines du fer dans les lacs

Il est surprenant d'observer la présence de phases minérales très riches en fer dans des microbialites de surface form es dans des lacs caract eris es par des pH  lev es et une fugacité d'oxygène élevée, conditions dans lesquelles le fer a une faible solubilité (Schwertmann, 1991).

Plusieurs origines avaient été proposées pour expliquer les sources du fer dans des formations sédimentaires riches en fer. Le fer pourrait être issu de l'activité volcanique d'un environnement (Dreesen, 1982; Stuesson et al., 2000). Ainsi, la présence de fluides hydrothermaux, la dissolution de cendres volcaniques et la rapide altération chimique de roches volcaniques fraîches, sont des hypothèses qui ont été proposées pour expliquer la présence d'ooïdes riches en fer sur l' le volcanique indonésienne Mahengetang (Stuesson et al., 2000). Comme propos e dans ces études ainsi que décrit précédemment dans Zeyen et al. (2015), trois hypothèses pourraient expliquer les concentrations en fer élevées dans les microbialites actuels form es à des profondeurs superficielles. (i) Les lacs  tudi es sont monomictiques ce qui signifie qu'ils se mélangent une fois par an. Ce mélange saisonnier de la colonne d'eau des lacs en hiver pourrait apporter de l'eau profonde anoxique chargée en ions Fe²⁺ vers la surface des lacs. (ii) Des apports ponctuels de roches volcaniques riches en fer, roches abondantes au bord des lacs, qui lors de la saison des pluies pourraient apporter de grandes quantités de mati erels sous forme de transport particulaire se dissolvant rapidement à fort pH et libérant de fortes quantités de fer à

la surface des lacs. (iii) L'infiltration locale d'eau souterraine anoxique pourrait libérer de fortes concentrations de fer à des profondeurs superficielles des lacs.

Si l'on se penche sur la première hypothèse du mélange saisonnier des eaux des lacs, ce mécanisme ne suffirait pas à expliquer nos observations de microbialites particulièrement riches en fer à l'ouest du lac Alchichica, puisque le mélange des eaux d'un lac se fait généralement de façon homogène sur l'ensemble d'un lac. D'autre part, l'hypothèse suggérant comme source de fer, un transport particulière lié à l'apport de roches volcaniques riches en minéraux porteurs de fer divalent (feldspath, pyroxène...) impliquerait de la même façon la présence de microbialites riches en fer sur des zones plus importantes. L'hypothèse d'infiltration d'eau souterraine chargée en ions Fe^{2+} semble être la plus appropriée. La présence de carrières de basaltes altérés situées à l'ouest du lac pourrait illustrer la présence d'arrivées d'eau souterraines anoxiques expliquant un apport localisé des ions Fe^{2+} à des profondeurs superficielles des lacs. Ces ions pourraient réagir avec l'oxygène moléculaire et former des phases insolubles telles que des oxyhydroxydes de fer (ferryhydrite) ou encore des oxydes de fer (goethite) comme suggéré par les analyses XANES-EXAFS. Il a été montré que l'altération de roches basaltiques par des fluides hydrothermaux peuvent former des phases d'altération riches en fer (Eggleton et al., 1987). Il est ainsi possible que ces phases d'altération des basaltes soient transportées comme fraction allochimique jusqu'au lac Alchichica et soient incorporées dans les microbialites.

De façon similaire, le lac La Preciosa présente des microbialites dont le fer n'est pas porté par les mêmes phases suivant l'emplacement dans le lac. En effet, un microbialite prélevé au niveau d'une paroi pentue sur la rive nord du lac est caractérisé par une forte teneur en fer ($0,64 \pm 0,05$ poids %) porté principalement par de la kérolite alors qu'un microbialite isolé sur la partie plane au sud-est du lac présente une concentration faible en fer de $0,08 \pm 0,01$ poids % et où de la kérolite a été observée mais sans fer et où des microfossiles riches en sulfures de fer ont par ailleurs été décrits. Ainsi, dans ce lac, comme dans les lacs Atexcac et Alchichica, l'altération de basaltes constitutifs des parois par des fluides pourrait également être une source de fer importante pour les microbialites.

Les analyses globales XANES-EXAFS au seuil K du fer montrent que le fer est majoritairement trivalent mais qu'il reste, pour certains échantillons, une partie du fer qui est divalent (AL13, Preciosa05-2012, Pr2014-03, ATX-2C1-2012 et AlbEsp2014-01). Plusieurs possibilités pourraient expliquer la présence de fer divalent dans les microbialites. Il est possible

que le fer soit initialement sous forme de Fe^{2+} qui lors de la précipitation résulte en Fe(II) et qu'il se soit ensuite oxydé à l'intérieur des phases en contact avec l'eau contenant du dioxygène. Le Fe^{2+} pourrait partiellement être oxydé par des bactéries ferroxydantes conduisant à la précipitation de Fe(III) . Le fer trivalent que nous détectons à la fois en STXM et en XANES-EXAFS dans les microbialites pourrait donc être un signe de l'oxydation après la formation de la phase lors du développement des microbialites ou bien lors du prélèvement, du stockage ou encore de la préparation des échantillons, ou encore lié à l'activité de bactéries ferroxydantes. D'autre part, l'activité de métabolismes tels que les bactéries ferri-réductrices pourrait expliquer un redox majoritairement de Fe(III) mais également de Fe(II) dans les microbialites.

4.4. L'hydrotalcite

De nombreux échantillons de microbialites de ces lacs sont caractérisés, en spectroscopie infrarouge, par un pic (ou une bosse) à environ 1383 cm^{-1} , compatible avec la présence d'hydrotalcite (i.e. AL66, AL13, AL2014-15, Pr2014-09, Preciosa05-2012 ATX-2C1-2012 et Patz2014-02). Dans les microbialites du lac Alchichica, nous avons observé de l'hydrotalcite à la fois dans des échantillons faiblement riches en fer situés au nord du lac mais également dans des échantillons riches en fer de l'ouest du lac. Cette phase a une texture rubanée aussi bien que fibreuse. Cette phase se distribue dans de fines lamines entre l'aragonite et l'hydromagnésite, sur de larges zones mais également dans la partie interne de cellules coccoïdes, associée ou non avec de l'aragonite. Cette phase a la particularité d'être composée de magnésium, chlore et de fer (avec parfois la présence de silicium) et d'être bien cristallisée.

L'hydrotalcite contrôle la mobilité des métaux de l'environnement aussi bien qu'elle est un catalyseur pour des réactions chimiques (Cavani et al., 1991 ; Bellotto et al., 1996 ; Kumbhar et al., 2000). Cette phase est ainsi abondamment utilisée dans l'industrie comme produit chimique spécifique pour piéger les métaux. L'hydrotalcite montre une large variété de compositions et de structures. En effet, elle peut contenir un nombre important de cations (Mn(II) , Mg(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Fe(II) , Al(III) , Fe(III) and Cr(III)) et d'anions (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) (Cavani et al., 1991 ; Allada et al., 2006).

L'hydrotalcite est une phase minérale qui a déjà été observée dans les spéléothèmes de la grotte El Soplao, situées au nord de l'Espagne (Lozano et al., 2012). Dans cette formation, l'hydrotalcite est de type zaccagnaite, une hydrotalcite riche en Zn et Al qui se développe sur des

stromatolites ayant environ 1Ma. Ces auteurs postulent que cette phase est issue de la transformation diagénétique d'oxydes de fer et manganèse riches en zinc et aluminium constituant les stromatolites.

Par ailleurs, des expériences passées ont révélé que l'interaction entre de l'eau de mer et des verres basaltiques à 50 °C conduisent à la formation rapide de cristaux d'hydrotalcite (Crovisier et al., 1982). Sous l'effet de l'altération des verres basaltiques, ces auteurs observent par MET une pellicule d'altération formée d'hydrotalcite (dans les trente premiers jours). Au fil des mois, trois couches se distinguent : une zone interne (proche du verre basaltique) fibreuse très riche en fer de nature probablement argileuse selon les auteurs, une zone intermédiaire composée d'hydrotalcite et une zone externe (proche de l'eau de mer), amorphe dont la composition silico-alumino-magnésienne évolue avec le temps (480 jours) vers une phase silicatée de type saponite. Lors de l'altération, ces auteurs observent également que l'hydrotalcite se charge progressivement en aluminium et silicium. Dans la continuité de l'étude précédente, une étude plus poussée a également mis en évidence la formation d'hydrotalcite à partir de l'altération chimique de verres basaltiques et confirme la présence de saponite comme phase secondaire d'altération (Abdelouas et al., 1993).

Par ailleurs, de l'hydrotalcite a été décrite dans des séquences sédimentaires d'un ancien système lacustre : le bassin de Kozani situé dans le nord de la Grèce dans la Macédoine (Hall et Stamatakis, 2000). Ces auteurs y observent plusieurs lithologies dont deux caractérisées pour la première par des mudstones marqués par l'alternance de couches de smectites magnésiennes et d'argiles amorphes et pour la seconde des mudstones composés d'hydrotalcite et d'argiles amorphes fortement magnésiennes. Dans les zones contenant de l'hydrotalcite, ces auteurs observent des grains remplis d'hydrotalcite et entourés d'argiles. Ces auteurs observent les mêmes morphologies de grains dans les cendres volcaniques et dans les mudstones contenant l'hydrotalcite et proposent ainsi que l'hydrotalcite pourrait être formée par dissolution de ces cendres volcaniques.

L'hydrotalcite que nous observons dans les microbialites du lac Alchichica pourrait ainsi être issue de l'altération des basaltes via les fluides souterrains en amont du lac et constituer une fraction allochimique transportée par ces fluides avant d'être incorporée aux microbialites de ce lac.

Par ailleurs, nous avons observé pour l'échantillon AL2014-15 un coccoïde composé d'hydrotalcite et dont les extrémités sont riches en une phase fibreuse faiblement cristallisée riche en fer, silicium et magnésium et qui pourrait être de l'akaganéite. Cette phase fibreuse pourrait être également de la même nature que celle observée par Crovisier et al. (1982) lors de l'altération des verres basaltiques, puisqu'ils la décrivent comme amorphe, fibreuse, riche en fer et de nature probablement argileuse.

Ainsi, l'hydrotalcite que nous observons dans les microbialites du lac Alchichica pourrait être un précurseur des phases fibreuses faiblement cristallisées riches en fer, silicium et magnésium, associées à l'hydrotalcite dans les lames FIB des microbialites du lac Alchichica. L'hydrotalcite pourrait également être un précurseur des silicates de magnésium de type kérolite que nous observons plus généralement dans de nombreux lacs mexicains (Atexcac, La Preciosa, Quechulac, Pátzcuaro, Tecuitlapa, Alberca de Los Espinos et Alberca de Guadalupe). Tous ces lacs sont caractérisés par la présence de roches volcaniques constitutives des parois des cratères et /ou distribuées autour des lacs. L'hydrotalcite (n'étant pas toujours constituée de fer) pourrait directement réagir avec l'acide ortho-silicique de la colonne d'eau des lacs (dont les concentrations sont particulièrement importantes dans ces lacs) et former les silicates de magnésium faiblement cristallisés de type kérolite.

4.5. Rôle du vivant dans la formation des phases riches en fer

Il a été suggéré que l'activité microbienne jouait un rôle central dans la formation de grains riches en fer et des microbialites riches en fer (Kretzschmar, 1982 ; Dahanayake et Krumbein, 1986 ; Burkhalter, 1995 ; Préat et al., 2000 ; Mamet et Préat, 2006 ; Salama et al., 2013). Par exemple, certains auteurs ont étudié des microbialites du milieu de l'Eocène, composés principalement de goethite de la formation de Bahariya (Egypte) et ont montré par spectroscopie Raman, la présence de restes de composés organiques tels que des lipides, des carbohydrates et des caroténoïdes associés à la goethite (Salama et al., 2013). D'autre part, des stromatolites riches en fer de la formation de Bayeux (Normandie, France) datant du milieu du Jurassique (Bajocien) ont été étudiés par Préat et al. (2000). Des observations pétrographiques ainsi que par microscopie électronique à balayage ont permis aux auteurs d'identifier des filaments composés d'hématite et de proposer une origine biologique pour cette phase. Plusieurs études se sont intéressées au fer dans des stromatolites anciens comme indicateurs paléo-

environnementaux et paléo-biologiques (Salama et al., 2013 ; Shapiro et Konhauser, 2015). Par l'étude de stromatolites datés à 1,8 Ga des formations de Biwabik et Gunflint (Minnesota et Ontario, USA) Shapiro et Konhauser (2015) postulent que l'hématite observée en association avec de supposés fossiles de microorganismes est due à la réaction de fluides réduits provenant de sources souterraines riches en fer se propageant dans les stromatolites et réagissant avec des restes de cellules préservées après la diagenèse des stromatolites. Ces auteurs proposent ainsi que l'hématite n'est pas un bon indicateur de la présence de bactéries ferroxydantes.

De fortes concentrations en fer observées dans les phases authigènes porteuses du fer dans les microbialites mexicains étudiés ici indiquent que les lacs contenaient des concentrations en fer élevées lorsque la précipitation a eu lieu. Les microorganismes peuvent changer les conditions redox, et par conséquent la solubilité du fer par leur activité métabolique au sein des biofilms mais le fer doit tout d'abord atteindre les biofilms. Ainsi, la présence de phases minérales riches en fer indique de prime abord un changement dans la composition chimique de l'eau.

Dans l'échantillon très riche en fer situé à l'ouest du lac Alchichica (i.e. AL2014-15), de nombreux microfossiles ont été observés associés à des phases riches en fer dont de l'hydrotalcite. Par ailleurs, les analyses STXM faites au seuil K du carbone montrent que les fines couches riches en fer dans les microbialites situés au nord du lac Alchichica sont caractérisées par la présence de polymères organiques. L'ensemble de ces résultats suggère que les microorganismes ont potentiellement un rôle dans la précipitation de ces phases riches en fer.

Les concentrations en fer relativement importantes dans certains microbialites pourraient potentiellement permettre le développement d'une microflore particulière avec des métabolismes utilisant le fer comme donneur et/ou accepteur d'électrons. L'oxydation du fer ferreux peut être catalysée par l'activité d'une grande diversité de microorganismes (phototrophes, organotrophes). Il est difficile de mettre en évidence la présence de ces bactéries par des approches moléculaires. La culture de ces types de bactéries et la caractérisation des précipités associés à ces microorganismes par TEM et STXM semblent être une meilleure approche pour mieux identifier ces microorganismes dans des échantillons naturels tels que les microbialites. Par exemple, par des analyses, principalement en STXM (au seuil K du carbone) et en TEM, d'échantillons aussi bien naturels qu'issus de cultures de bactéries ferro-oxydantes (*Gallionella*), des auteurs montrent que ces bactéries particulières produisent des polysaccharides contenant des groupements d'acides carboxyliques caractérisés par des transitions électroniques $1s \rightarrow \pi^*$ du carbone se traduisant par

un pic à 288,5 eV, polysaccharides intimement liés avec des minéraux de type oxyhydroxydes de fer (Chan et al., 2009).

5. Conclusion

Notre étude montre principalement que des environnements anoxiques permanents ne sont pas des conditions nécessaires pour que des microbialites s'enrichissent en fer globalement et localement dans un lac. Nous proposons que l'altération des basaltes constitutifs des parois des cratères, par des fluides souterrains semble être responsable de la précipitation d'hydrotalcite en amont des lacs. L'hydrotalcite pourrait être transportée comme fraction allochimique jusqu'à la colonne d'eau du lac et être incorporée aux microbialites. Cette phase pourrait évoluer vers une phase argileuse très riche en fer et être ainsi un précurseur des phases faiblement cristallisées de silicates de magnésium abondamment observées dans les microbialites lacustres actuels étudiés ici. En comprenant les processus conduisant à la précipitation de fer dans les microbialites actuels nous avancerons ainsi sur la signification de la signature redox du fer dans les microbialites anciens.

6. Etude d'un microbialite du Messinien de la formation d'Oued Amroun

6.1. La formation d'Oued Amroun

La formation d'Oued Amroun s'est déposée au Messinien, il y a environ 6 Ma. Cette formation est située en Tunisie dans la péninsule du Cap Bon, cette dernière étant subdivisée en deux formations : Beni Khiar et Oued el Bir (Bédir et al., 1996) (Fig. 16A-B). La formation d'Oued El Bir (aussi appelée Oued bel Khedim) consiste en l'alternance de sable, grès et argile, argile contenant ponctuellement du gypse (Moissette et al., 2010). La formation d'Oued Amroun constitue la partie inférieure de la formation d'Oued el Bir. Cette partie est constituée de dépôts sableux et argileux dans la plupart des cas laminés (Moissette et al., 2010). Moissette et al. (2010) proposent un environnement de type lagunaire au moment du dépôt de cette formation. En effet, la rareté de la faune, la présence de microorganismes d'environnement marin-ouvert, de quelques lits laminés de gastropodes continentaux, de restes de plantes carbonisées, de gypse, de peloïdes,

d'ooïdes, de paléosols et de boue fracturée (mudcrack) indiquent un environnement restreint superficiel de type lagunaire, avec de rares épisodes de connections marines dans un environnement principalement continental.

La campagne d'échantillonnage a été menée dans cette formation par Jean-Paul Saint Martin (MNHN, Paris). Nous avons choisi d'étudier un échantillon de la formation d'Oued Amroun, car elle s'est potentiellement déposée dans un environnement non marin comme décrit précédemment. L'échantillon que nous étudions est un stromatolite, nommé OA2.

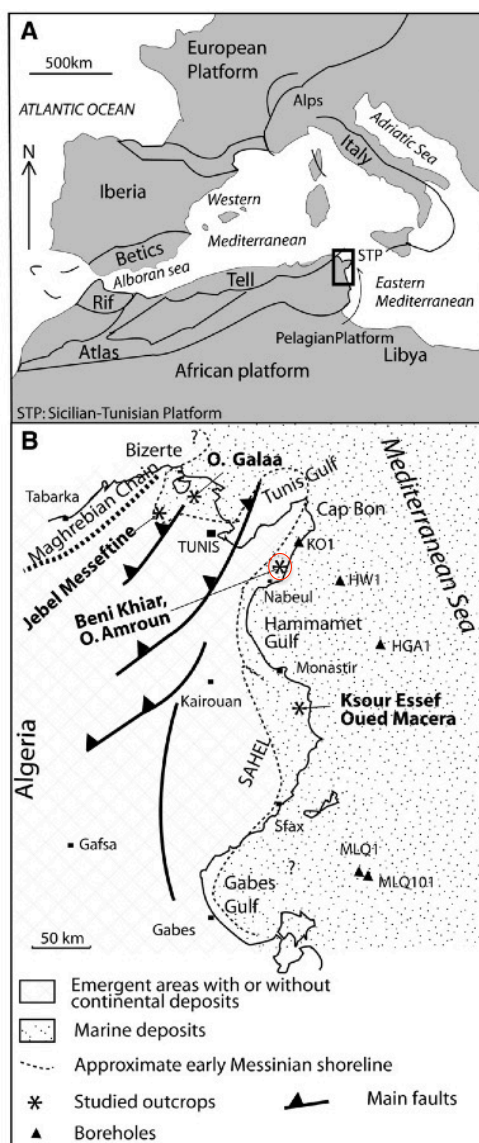


Figure 16.

Localisation géographique de la formation d'Oued Amroun (tirée de Moissette et al., 2010) (A) Carte représentant les principales unités structurales liées présentes dans le bassin méditerranéen. La région étudiée en Tunisie est indiquée par un rectangle noir. (B) Carte paléogéographique au Messinien où la formation de Oued Amroun est indiquée par un cercle rouge.

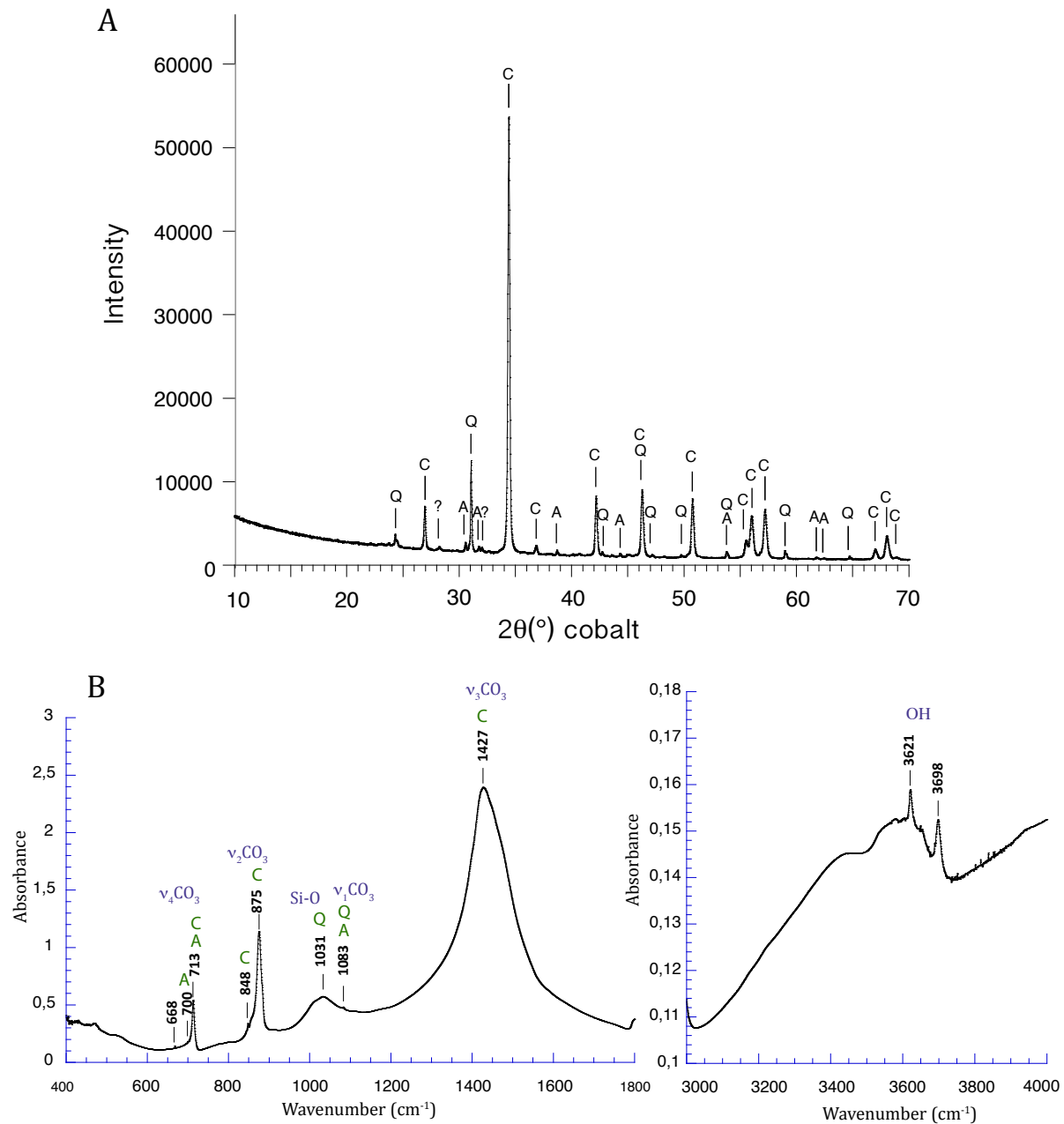


Figure 17.

Composition minéralogique d'un échantillon de stromatolite du Messinien (6 Ma) nommé OA2 et provenant de la formation de Oued Amroun (Tunisie). (A) Diffractogramme révélant la présence de calcite (C), quartz (Q) et aragonite (A) par ordre d'abondance. (B) Spectre infrarouge de l'échantillon.

6.2. Principaux résultats

Les analyses en DRX montrent que le stromatolite OA2 est principalement composé de calcite, quartz et aragonite (Fig. 17A). Le spectre infrarouge confirme les analyses DRX, avec la présence de calcite caractérisée par des pics à 713, 848, 875, 1427 cm^{-1} , de quartz par une bosse à

1031 cm^{-1} et un pic à 1083 cm^{-1} et d'aragonite par des pics à 700, 713 et 1083 cm^{-1} (Fig. 17B). Deux autres pics situés à 3621 et 3698 cm^{-1} sont également observés (Fig. 17B). Les observations MEB et analyses EDXS révèlent que la calcite est magnésienne. Des objets riches en fer ont été observés par microscopie électronique à balayage (Fig. 18). Ces objets apparaissent comme des sections sphériques et parfois plus anguleuses allant de 2 μm à la dizaine de μm de diamètre. Ces objets entourent parfois des grains de quartz ayant des diamètres de l'ordre de 100 μm (Fig. 18A), mais aussi de larges zones arrondies ayant des diamètres de l'ordre de 100 μm , composées de silicate de magnésium et fer (Fig. 18B-C). Ces microfossiles peuvent également être isolés et inclus dans la matrice de calcite magnésienne (Fig. 18D). Quatre lames FIB ont été coupées à travers ces objets pour des études au MET.

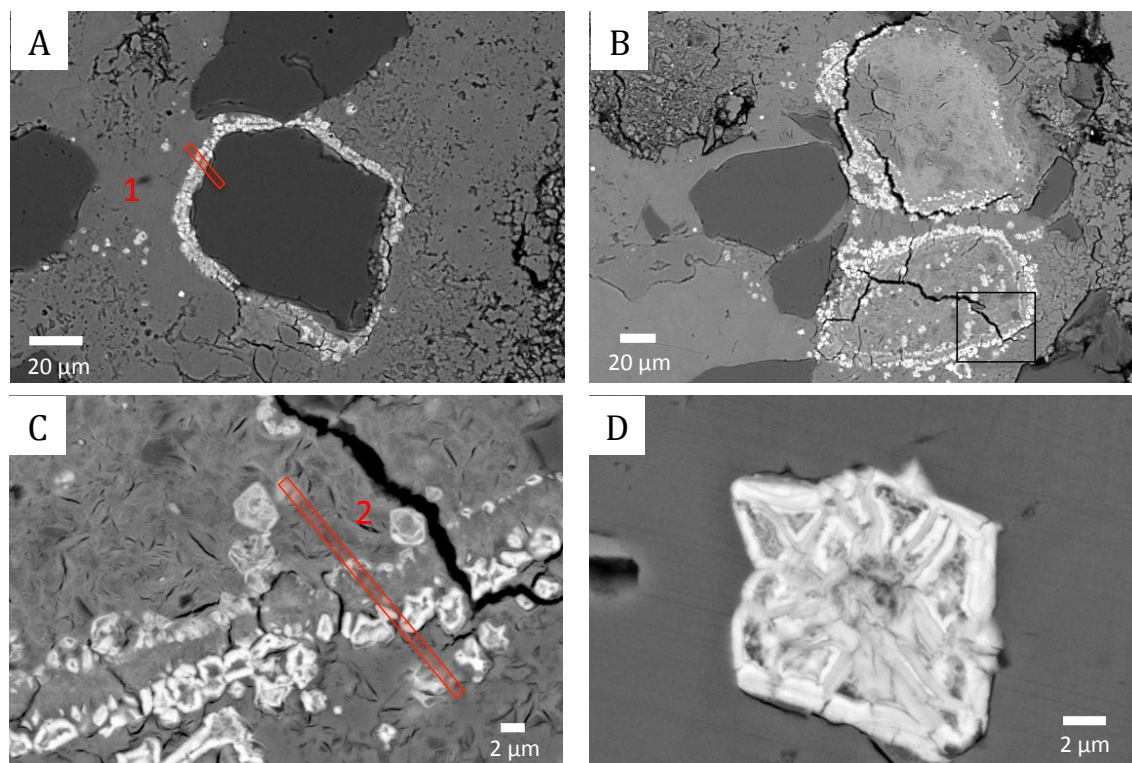


Figure 18.

Etude des phases riches en fer d'un échantillon de stromatolite ancien. Images MEB prises en mode électrons rétrodiffusés. (A) Grain de quartz entouré par des microfossiles riches en fer le tout inclus dans une matrice composée de calcite magnésienne. (B) Zones silicatées entourées par des microfossiles riches en fer. (C) Zoom de la zone marquée par un rectangle sur (B) montrant l'interface entre les rangées de microfossiles riches en fer et les phases silicatées. (D) Microfossiles riches en fer inclus dans la calcite magnésienne. Les rectangles rouges correspondant aux emplacements de prélèvement des lames FIB 1 et 2.

L'étude de la première lame FIB coupées à travers l'interface entre le grain de quartz, deux rangées d'objets riches en fer et la calcite magnésienne montre que les objets riches en fer forment plusieurs rangées également en profondeur et que chaque microfossile est constitué de couches ayant différentes textures, chimies et cristallinités. (Fig. 19). Un cœur interne, une couche intermédiaire fibreuse et une paroi externe entourée d'une matrice fibreuse caractérisent deux de ces objets (Fig. 19C). Des quantifications ont été faites à partir des spectres EDXS de ces différentes couches en prenant en compte les éléments suivants : Fe, Si, Al, Ca, Mg et Na. Les cœurs des fossiles sont particulièrement riches en fer comme le montrent d'une part les images prises en mode STEM (les phases riches en fer apparaissent claires) et d'autre part les analyses semi-quantitatives STEM-EDXS faites sur ces objets où le cœur de l'un des fossiles a une concentration en fer de 80 % at. et est composé par de minimes quantités de silicium (6 % at.), aluminium (10 % at.) et magnésium (4 % at.) (Fig. 19C-D-spectre4). Un cliché de diffraction acquis sur ce cœur interne de l'objet montre des anneaux de diffraction typiques d'un diagramme de poudres correspondant à une orientation aléatoire des cristallites dont le profil radial indique des distances inter-réticulaires à 3,56, 2,60, 2,43, 2,13, 1,77, 1,63 et 1,39 Å. (Fig. 19E correspondant au cliché 4). Les distances de 1,39, 1,63 et 2,43 Å sont compatibles avec les plans hkl (212), (121) et (410) de la lépidocrocite (FeO(OH)) ; la distance observée à 1,77 Å est compatible avec le plan hkl (411) de la goethite (FeO(OH)) ; enfin, la distance à 2,60 Å est compatible avec le plan hkl (400) de l'akaganéite (β -FeOOH) (Schwertmann et Cornell, 2000). La couche intermédiaire fibreuse est un silicate, avec un pic du silicium plus intense que celui du fer ; cette phase contient également de l'aluminium et dans une moindre mesure du sodium, du magnésium et du chlore (Fig. 19C-D-spectre3). Un cliché de diffraction acquis sur cette phase révèle un anneau diffus signe de la faible cristallinité de la phase fibreuse. La paroi externe de l'objet apparaît avec un contraste clair en STEM, et les analyses EDXS montrent que cette partie est composée majoritairement de fer (69 % at.) avec du silicium (16 % at.) et de l'aluminium (9 % at.) (Fig. 19C-D-spectre2). Cette paroi externe présente ainsi le même type de composition chimique que celle du cœur interne de l'objet avec une concentration en fer relative légèrement inférieure. Un cliché de diffraction acquis sur cette partie montre quelques taches de diffraction à 2,5 et 1,4 Å compatibles avec les plans hkl (410) et (212) de la lépidocrocite (Fig. 19C-cliché2) qui corrélerent avec les taches observées sur le cliché de diffraction du cœur interne de l'objet. Dans le cœur interne, la phase a une cristallinité plus élevée que dans la couche intermédiaire.

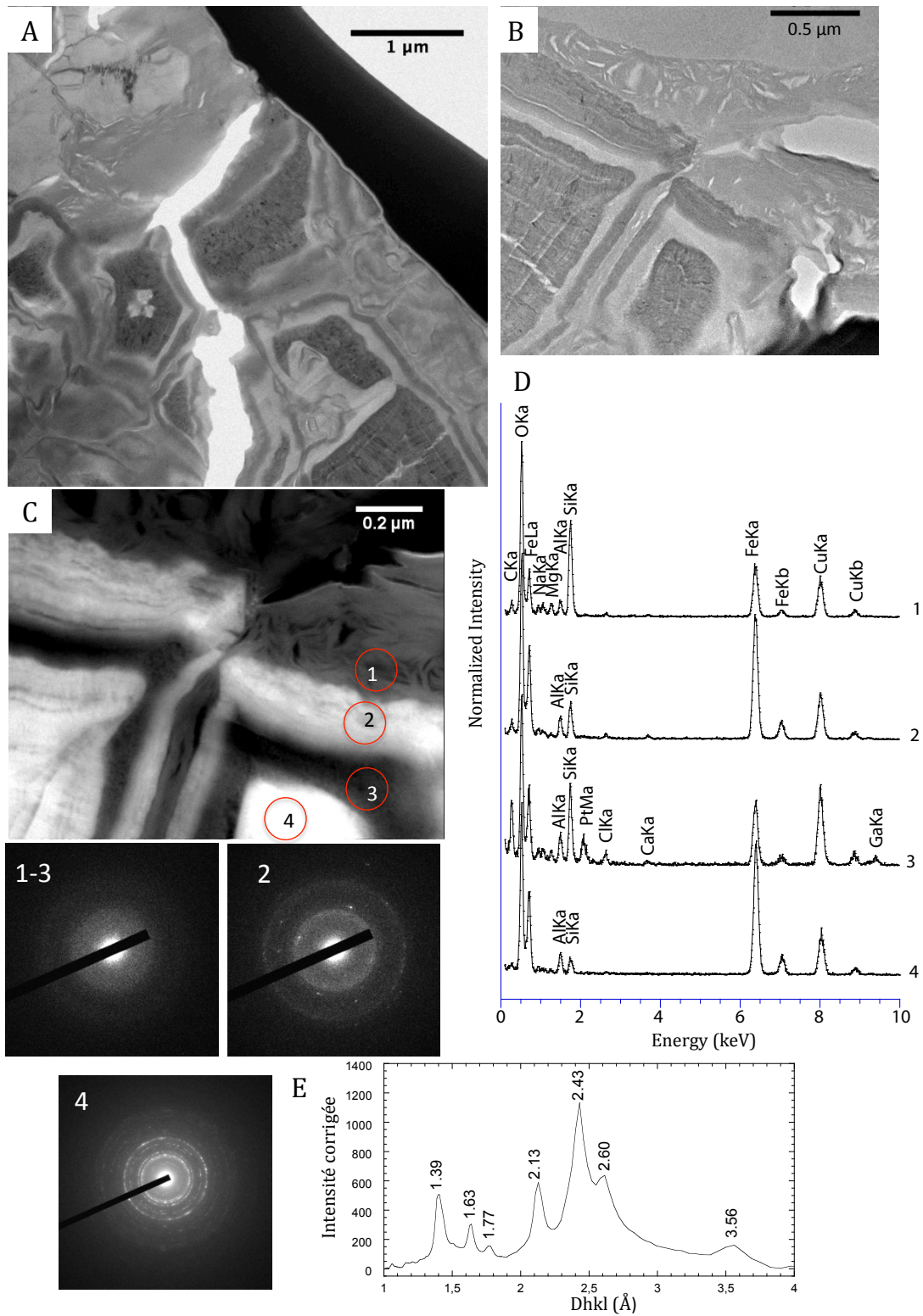


Figure 19.

Etude de la lame FIB 1 prélevée dans l'échantillon OA2 à l'interface entre du quartz, des fossiles riches en fer et de la calcite magnésienne (marquée par un rectangle rouge sur la figure 17A). (A) Image TEM de la lame FIB. (B)

Image TEM zoomant sur des microfossiles. (C) Image STEM de ces mêmes microfossiles montrant des contrastes chimiques entre les cœurs internes très clairs, une couche intermédiaire sombre et une enveloppe externe claire entourée par une phase fibreuse sombre. (D) Spectres EDXS des zones 1, 2, 3, 4 cerclées sur (C). (1-2-3-4) Clichés de diffraction montrant des anneaux diffus pour les zones 1 et 3 correspondant aux couches les moins riches en fer, alors que pour les parties riches en fer, les clichés présentent quelques taches pour l'enveloppe externe 2, signe d'une faible cristallinité et un diagramme de poudres correspondant à une orientation aléatoire des cristallites. (E) Profil radial déterminé avec le logiciel Image J montrant les distances inter-réticulaires de la diffraction 4.

Enfin, la matrice fibreuse entourant les objets présente une composition chimique semblable à la phase située dans la couche intermédiaire : un pic du silicium (48 % at.) plus intense que celui du fer (31 % at.); de l'aluminium (7 % at.) et dans une moindre mesure du sodium (4% at.) et du magnésium (7% at.) (Fig. 19C-D-spectre 1). La phase externe et la phase située dans la couche intermédiaire ont des rapports atomiques de Fe/Si de 0,65 et 0,95. De plus, deux clichés de diffraction acquis dans ces deux zones révèlent un anneau diffus signe de la faible cristallinité de ces phases fibreuses (Fig. 19C-cliché1-3).

Une seconde lame FIB, coupée à l'endroit indiqué sur la figure 18C, montre des objets particulièrement riches en fer semblables à ceux décrits précédemment (Fig. 20A). Les analyses STEM-EDXS faites sur cette lame FIB montrent des fossiles très riches en fer avec un rapport Fe/Si de 4,4 (Fig. 20B-C-D-spectre1), une phase interne entre les deux rangées de fossiles caractérisée par du silicium et du fer avec un rapport Fe/Si de 0,8 (Fig. 20A-B-C-D-spectre2), une phase externe correspondant aux larges grains arrondies faisant environ 100 μm de diamètre entourés par les fossiles riches en fer et dont les analyses STEM-EDXS montrent qu'elle est riche en silicium (56 %at.), fer (24 %at.), aluminium (10 %at.), magnésium (6 %at.) et sodium (2 %at.) avec un rapport Fe/Si de 0,4 (Fig. 20B-C-D-spectre3). Cette dernière phase contient des petits grains faisant entre 0,1 et 1 μm de diamètre composés de carbonate de calcium et magnésium contenant du silicium, manganèse et fer en faibles proportions (Fig. 20B-C-D-spectre4). Une cartographie du fer présent sur la lame FIB a été faite par STXM par soustraction d'une image prise à 702 eV avant le seuil du fer à une image prise à 709,9 eV (au seuil du fer), les deux images préalablement converties en densité optique (Fig. 21A). Trois zones distinctes ayant des signatures XANES semblables au seuil L_3 du fer ont pu être mises en évidence (Fig. 21B-C). L'une, représentée en bleue, correspond à la zone silicatée externe de la lame FIB dont les analyses STEM-EDXS montrent qu'il s'agit d'une phase silicatée riche en fer. Le spectre vert correspond à la phase silicatée interne située entre les deux rangées de fossiles. Enfin, en rouge sont représentés les objets particulièrement riches en fer formant les deux rangées et ayant des

rapports Fe/Si pouvant atteindre 10. Les intensités relatives entre les pics montrent que le fer présent dans ces phases est principalement sous forme Fe(III).

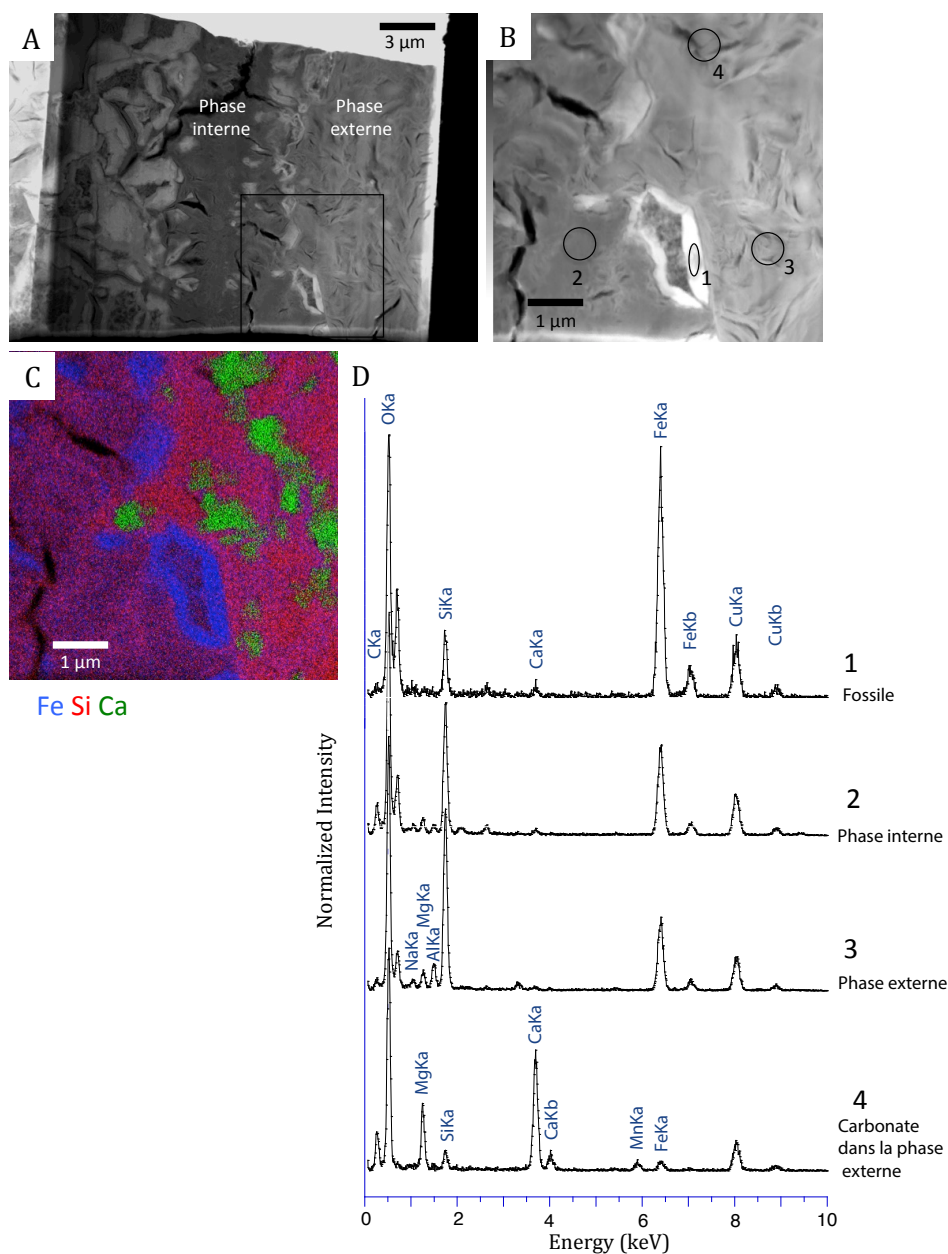


Figure 20.

Etude de la lame FIB 2 prélevée dans l'échantillon OA2 à l'interface entre une phase formant des grains d'environ 100 μm de diamètre, deux rangées de fossiles riches en fer et la calcite magnésienne (emplacement marquée par un rectangle rouge sur la figure 17A). (A) Image TEM de la lame FIB. (B) Image STEM zoomant sur la zone marquée par un rectangle sur (A). (C) Cartographie STEM correspondant à l'image (B), du fer (bleu) silicium (rouge) et calcium (vert) montrant que la phase interne séparant les deux rangées de microfossiles est moins riche en silicium que la phase externe silicatée incluant des grains riches en calcium. (D) Spectres EDXS des zones 1, 2, 3, 4 marquées par des cercles sur (B).

Afin de déterminer l'identité des phases minérales et de montrer l'existence de polymères organiques associés avec les phases minérales, des analyses STXM au seuil K du carbone ont été faites sur cette même lame FIB. Une cartographie représentant une image prise avant le seuil du carbone à 280 eV a été soustraite à une image prise à 290,3 eV correspondant à la transition électronique $1s \rightarrow \pi^*$ dans le carbone d'un groupement carbonate (Fig. 21D). Cette cartographie montre la distribution des phases absorbant à 290,3 eV dont les carbonates de calcium et magnésium non associés à du fer inclus dans la matrice silicatée sur la partie externe de la lame FIB. Trois signatures XANES au seuil K du carbone ont été observées sur cette lame FIB. L'une correspond aux carbonates inclus dans la partie externe de la lame FIB avec un pic à 290,3 eV bien marqué (Fig. 21E zones vertes – F spectre vert). Une deuxième signature correspond à la matrice silicatée interne (Fig. 19E zones bleues – F spectre bleu). Une troisième signature se caractérise par un pic associé aux carbonates moins intense. Cette signature correspond aux objets particulièrement riches en fer et à la matrice externe de la lame FIB. (Fig. 21F zones rouges – G spectre rouge).

6.3. Implications sur l'évolution des phases riches en fer avec la diagenèse et le métamorphisme

En résumé, les observations d'un échantillon de microbialite ancien du Messinien ont donc révélé la présence de nombreux supposés microfossiles riches en fer. Ces fossiles sont composés d'une alternance de deux types de phases. L'une est un silicate riche en fer faiblement cristallisé, et l'autre semble être un oxy(hydroxy)de de fer davantage cristallisé. La texture fibreuse des silicates observés dans l'échantillon de microbialite ancien est semblable à celle des phases riches en fer observées dans les microbialites actuels du lac Alchichica. Les principales différences chimiques entre les phases observées dans les échantillons actuels et anciens sont la faible proportion de magnésium dans les phases porteuses du fer de l'échantillon ancien alors que les phases porteuses du fer des microbialites actuels contiennent de plus fortes concentrations en magnésium. Une autre particularité porte sur une différence de concentrations en aluminium qui est plus importante pour les phases porteuses du fer (silicates et oxy(hydroxy)des) du microbialite ancien alors que les microbialites actuels du lac Alchichica ne contiennent pas ou peu d'Al.

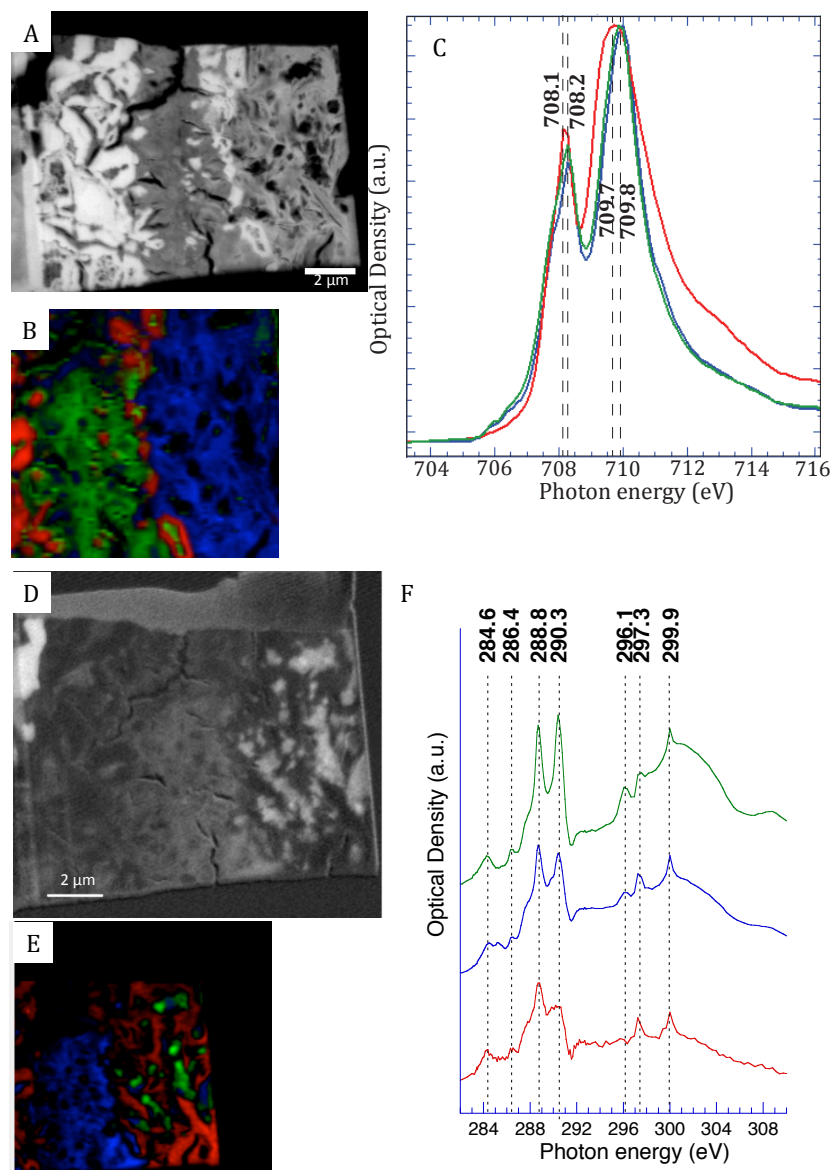


Figure 21.

Analyses STXM d'une lame FIB prélevée à l'interface matrice silicatée et microfossiles riches en fer dans l'échantillon OA2. (A) Cartographie STXM du fer obtenue par la soustraction d'une image convertie en densité optique prise à 702 eV (avant le seuil du fer) d'une image convertie en densité optique prise à 709,9 eV (au niveau du seuil d'absorption). (B) Cartographie STXM du fer montrant plusieurs zones caractérisées par des signatures spectrales différentes au seuil $L_{2,3}$ du fer. (C) Spectres normalisés par rapport au deuxième pic L_{3b} à 709,7-709,8 eV, correspondant aux 3 zones distinctes montrées en vert, rouge et bleu sur (C). (D) Cartographie STXM des carbonates obtenue par la soustraction d'une image convertie en densité optique prise à 280 eV (avant le seuil du carbone) à une autre prise à 290.3 (le pic d'absorption des carbonates) où l'on peut voir que les carbonates sont inclus dans une matrice sur la partie droite de la lame FIB. (E) Cartographie STXM au seuil K du carbone montrant 3 composantes (rouge, vert, bleu) caractérisées par des signatures spectrales différentes. (F) Spectres XANES au seuil K du carbone montrant la présence de polymères organiques associés à ces phases mais également d'un pic des carbonates très prononcé pour les phases incluses dans la matrice sur la droite de la lame FIB, et un pic des carbonate moins intense pour le reste de la lame FIB.

Des silicates authigènes riches en fer et pauvres en aluminium ont été décrits dans des études passées. Par exemple, de la greenalite de formule chimique $(\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ a été observée dans d'anciens sédiments riches en fer tels que les formations rubanées riches en fer (Kaufman, 1996; Konhauser et al., 2007). De la minnesotaitite $((\text{Fe},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ (Kaufman, 1996) ainsi que de la grunerite $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (Nayak et al., 2011) sont d'autres phases qui pourraient résulter de la transformation de la greenalite sous l'effet de la diagenèse et du métamorphisme. L'hydrotalcite abondamment observée dans l'un des échantillons du lac Alchichica (i.e. AL2014-15) et dont la présence est suggérée par les analyses en spectroscopie infrarouge dans de nombreux échantillons de microbialites de différents lacs pourrait être un précurseur des silicates de magnésium faiblement cristallisés (de type kérolite). Ces silicates parfois riches en fer et en magnésium que nous observons principalement dans les échantillons de microbialites des lacs Atexcac, La Preciosa et Pátzcuaro pourraient être les précurseurs des phases de type minnesotaites ou grunerite observées dans des formations sédimentaires anciennes.

7. Perspectives

7.1. Vers une meilleure compréhension des conditions de précipitation de l'hydrotalcite

Appuyé par la DRX, la spectroscopie infrarouge, les analyses XANES/EXAFS et le MET, nous avons mis en évidence que de l'hydrotalcite riche en fer est présente dans les microbialites du lac Alchichica. La présence d'hydrotalcite est également suggérée par les données en spectroscopie infrarouge des microbialites de nombreux lacs étudiés : Atexcac, La Preciosa, Quechulac, Pátzcuaro, Aljojuca et Alberca de Guadalupe.

Plusieurs questions se posent quand à la présence d'hydrotalcite (riche en fer ou non) dans les microbialites ainsi que de la possible transformation de cette phase en silicates de magnésium. Dans le chapitre précédent, nous avons proposé que les silicates de magnésium de type kérolite se forment dans la colonne d'eau et ont ainsi une origine authigène/primaire. Si cette phase peut être issue de la transformation de l'hydrotalcite, cette vision doit être modifiée. La présence de silicates de magnésium et/ou d'hydrotalcite dans les microbialites pourrait tracer des conditions chimiques différentes des solutions telle que par exemple des concentrations variables en acide

ortho-silicique. Il serait ainsi intéressant de déterminer les conditions chimiques permettant la précipitation d'hydrotalcite par des expériences de synthèse selon différentes conditions chimiques (pH, H_4SiO_4 , Cl...). La réactivité de l'hydrotalcite avec l'acide ortho-silicique pourrait être testée au laboratoire. Des précipités de synthèse d'hydrotalcite pourraient ainsi être mis en solution avec différentes concentrations d'acide ortho-silicique typiquement observées dans les lacs mexicains afin de simuler la réaction de l'hydrotalcite dans ces environnements particuliers à forts pH et fortes concentrations en acide ortho-siliciques. Des caractérisations postérieures des produits de transformations de l'hydrotalcite pourraient être réalisés par des analyses bulk (DRX, FTIR) et minéralogiques (MEB, MET).

7.2. Etude des sulfures de fer authigènes des microbialites

De nombreux microfossiles per-minéralisés par une phase principalement composée de soufre et de fer ont été observés dans un échantillon de microbialite vivant provenant du lac mexicain La Preciosa. Ces objets pourraient illustrer l'activité de bactéries sulfato-réductrices, métabolisme capable de réduire les ions sulfates (SO_4^{2-}) en HS^- ou H_2S . Ces espèces réduites du soufre peuvent ensuite réagir avec les ions ferreux présents dans les solutions pour former des sulfures de fer de type pyrite. De futures investigations sont prévues pour mieux caractériser ces phases minérales riches en soufre et en fer, afin de comprendre le rôle des microorganismes dans la précipitation de ces phases et d'identifier de possibles signatures de la sulfato-réduction à l'échelle du nanomètre.

Ce projet sera porté par Johanna Marin-Carbonne (Université de Saint-Etienne) et s'inscrira dans l'étude à nano-échelle de sulfures de fer observés dans l'un des échantillons du lac La Preciosa mais aussi dans un échantillon du lac Atexcac où les sulfures de fer ont été observés très localement dans l'échantillon non associé à des fossiles potentiels de microorganismes. Ce projet couplera la caractérisation minéralogique, texturale et chimique de ces phases à l'échelle du nanomètre par la découpe de lames FIB dans les précipités de sulfures de fer et des observations MET avec des analyses isotopiques du soufre en NanoSIMS (Museum).

7.3. Des bactéries produisant des anneaux extracellulaires de silicates riches en fer et manganèse dans la colonne d'eau du lac mexicain La Preciosa

Lors de notre mission au Mexique en mai 2014, de l'eau de chaque lac avait été filtrée, et les filtres ont été observés à notre retour de mission par microscopie électronique à balayage. Des précipités particuliers observés sur un filtre correspondant à la colonne d'eau du lac La Preciosa, ont retenu notre attention (Fig. 22A). Ces précipités sont organisés sous forme de petites particules sphériques distribuées en anneaux d'environ 1 μm de diamètre et de façon intéressante, ces anneaux ont la particularité d'encercler certaines bactéries au niveau de leur zone de division (septum, Fig. 22B). Ces anneaux sont constitués de sphères mesurant 200 nm de diamètre et parfois par des amas de plus petites sphères faisant une cinquantaine de nm de diamètre (Fig. 22C-D). Les clichés de diffraction obtenus sur ces précipités montrent un anneau diffus, signe de la faible cristallinité de cette phase minérale. Un spectre EDXS acquis sur l'un des anneaux montre que ces précipités sont composés majoritairement de silicium, fer, manganèse et magnésium (Fig. 22F-G). Ces analyses, faites sur 18 zones d'analyses, montrent que ces précipités ont des compositions chimiques assez homogènes et sont constitués de $26,4 \pm 3,0$ at% de fer, de $14,6 \pm 4,5$ at% de manganèse, de $7,4 \pm 1,4$ at% de magnésium et de $30,7 \pm 3,6$ at% de silicium (Fig. 22G). Ce type de bactéries n'avait jamais été observé auparavant mis à part par Hindák (1983) qui avait décrit des cyanobactéries (*Cyanocatena planctonica*) entourées par des particules qu'il nomme des granules.

L'observation de ce type de bactéries ouvre de grandes questions quant aux mécanismes de biominéralisation de ces précipités extracellulaires. De plus, la localisation de ces anneaux au niveau du septum de division des bactéries nous fait suggérer que la précipitation de ces anneaux pourrait potentiellement être liée aux mécanismes de division cellulaire des bactéries. L'observation de ces bactéries pose des questions plus spécifiques relatives à la présence de ces particules riches en fer et manganèse. Si l'origine de ces particules est authigène, cela signifie que du fer et du manganèse sont disponibles dans la colonne d'eau du lac La Preciosa. Ces deux éléments pourraient provenir de l'apport de particules externes détritiques se dissolvant dans le lac et libérant le fer et le manganèse en solution. Des molécules organiques pourraient complexer le fer et le manganèse et transporter ces éléments dans la colonne d'eau du lac oxygéné et à pH élevé.

De futures mises en cultures de ces bactéries permettront de mieux décrire les mécanismes biogéochimiques associées à la formation de ces précipités.

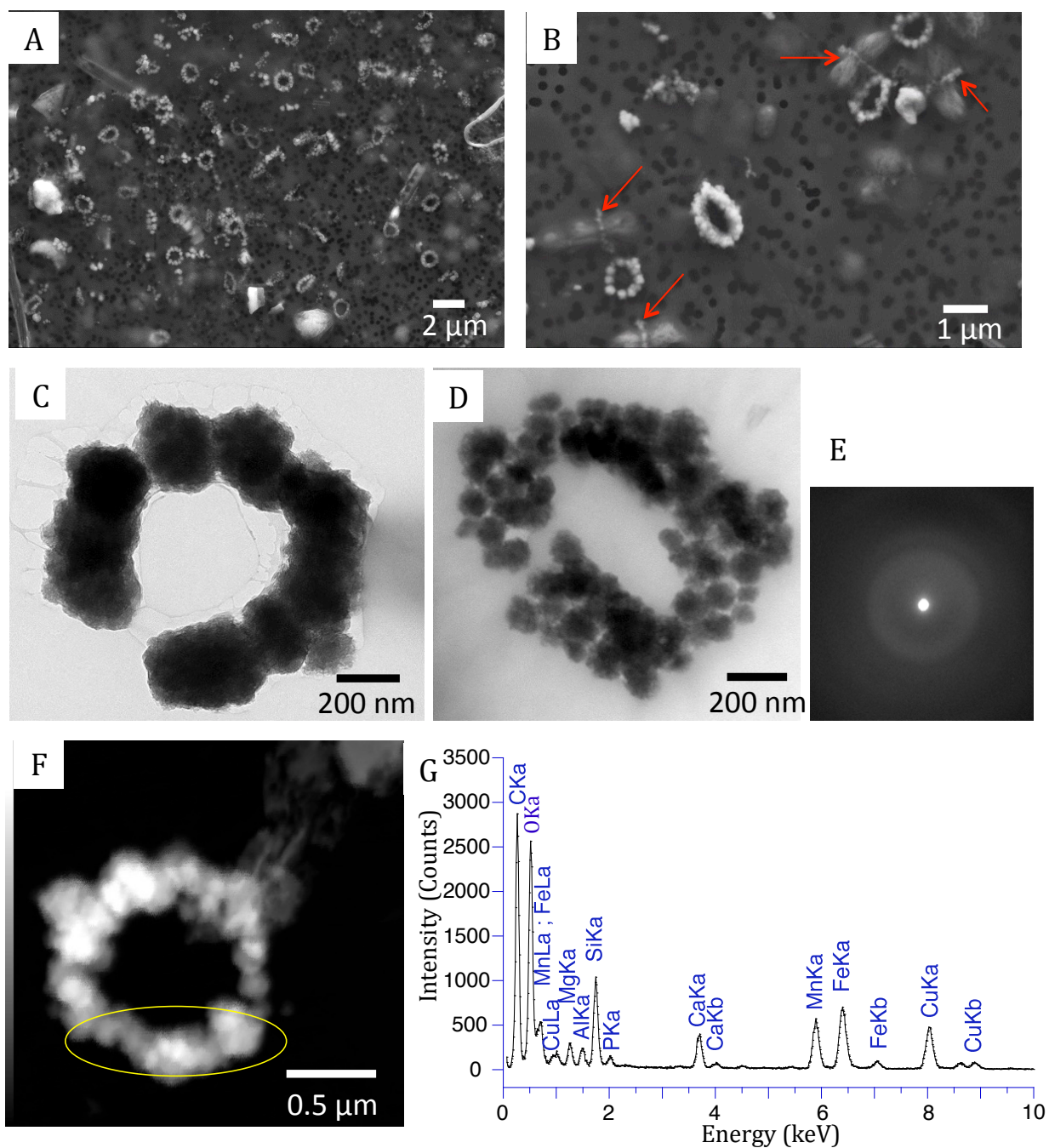


Figure 22.

Des bactéries formant des anneaux composés de silicates de fer, manganèse et magnésium. (A-B) Filtres de l'eau du lac La Preciosa observé par MEB en mode électrons rétrodiffusés où l'on peut distinguer une grande abondance d'anneaux ayant un contraste chimique clair et entourant parfois des bactéries au niveau de leur centre. (C-D) Images TEM des anneaux où chaque anneau est composé de sphères ayant des tailles variant de quelques dizaines de nm à environ 200 nm de diamètre. (E) Un cliché de diffraction acquis sur l'un des précipités montre un anneau diffus signe d'une faible cristallinité de ces précipités. (F) Image prise en mode STEM. (G) Spectre EDXS acquis sur la zone entourée en jaune sur (F) où l'on peut distinguer les pics du silicium, fer et manganèse et dans une moindre mesure ceux du calcium, magnésium, aluminium et phosphore.

Conclusions et Perspectives Générales

L'étude de microbialites actuels provenant de différents systèmes lacustres mexicains a permis de répondre à plusieurs questions soulevées initialement. La caractérisation chimique des lacs mexicains abritant (ou non) des microbialites a permis de définir des corrélations entre les paramètres chimiques des lacs, eux-mêmes corrélés avec le degré de développement et/ou la minéralogie des microbialites. Nous avons proposé qu'une valeur minimale d'alcalinité est nécessaire pour que les microbialites puissent se former. Par ailleurs, le rapport Mg/Ca des lacs contrôle la minéralogie des carbonates composant les microbialites. En parallèle, la concentration en acide ortho-silicique apparaît comme un paramètre clé (avec la saturation) pour expliquer la présence ou l'absence de silicates de magnésium dans les microbialites. Une corrélation positive a été mise en évidence entre la salinité des lacs et leur alcalinité. Ces paramètres sont aussi qualitativement corrélés avec la taille/quantité des microbialites. Ainsi, nous avons proposé une histoire commune de l'ensemble des lacs ayant atteint différents degrés d'évaporation et/ou d'altération chimique des silicates alentours. Les microbialites apparaissent à un certain moment de cette série évolutive avec une évolution de leur minéralogie selon les rapports Mg/Ca et les concentrations en acide ortho-silicique des lacs. Les règles que nous établissons ici nécessiteront d'être vérifiées pour d'autres systèmes lacustres.

Nous avons montré la quasi omniprésence des silicates de magnésium dans les microbialites actuels étudiés. L'étude des microbialites des lacs Atexcac, La Preciosa et Quechulac, a montré que pour ces lacs, l'identité de cette phase faiblement cristallisée se rapprocherait de la kérolite, un talc hydraté de formule chimique $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. La kérolite fossilise de façon exceptionnelle les microorganismes dans les premiers stades de minéralisation et est systématiquement associée à de la matière organique jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres (Zeyen et al., 2015). L'étude d'un microbialite lacustre ancien de la formation de Green River a révélé la présence de silicate de magnésium faiblement cristallisé dont la stœchiométrie pourrait être celle de la kérolite ou de la stevensite. Ces silicates de magnésium montrent ainsi des caractéristiques similaires à celles des microbialites actuels et n'ont ainsi pas été fortement modifiés par le vieillissement. De plus, la séquence de précipitation avec le remplacement des silicates de magnésium par de l'aragonite et la présence additionnelle de phases de type calcite magnésienne et dolomite sont similaires à ce qui est observé dans les échantillons de microbialites actuels mexicains. L'ensemble de ces résultats encourage ainsi à

s'appuyer sur les microbialites actuels pour interpréter les microbialites anciens, affectés par des processus de vieillissement (la diagenèse voire le métamorphisme).

Nous avons observé de fortes teneurs en fer dans certains échantillons de microbialites actuels, ce qui peut paraître surprenant pour ces lacs alcalins et oxygénés. Dans ces microbialites, différentes phases sont porteuses du fer (i.e. des oxy(hydroxy)des, hydroxydes, silicates de magnésium et sulfures). Certaines de ces phases semblent authigènes (les silicates de magnésium et les sulfures). Nous avons précédemment discuté les mécanismes pouvant expliquer la mobilisation du fer dans ces lacs. Une autre question concerne l'impact de l'activité des microorganismes sur le fer et de celui du fer sur les microorganismes. De manière tout à fait nouvelle, nos observations ont révélé la présence d'hydrotalcite, un hydroxyde double lamellaire, qui est présente, parfois de façon abondante, dans les microbialites du lac Alchichica. Nos résultats ainsi que les nombreuses études ayant porté sur l'hydrotalcite ont permis de proposer que cette dernière pourrait être issue de l'altération des basaltes constitutifs des parois des lacs via la circulation de fluides souterrains. L'hydrotalcite serait ainsi une phase formée en amont des lacs et constituerait une fraction allochimique transportée par des fluides souterrains. Plus largement, nous proposons que cette phase puisse être un précurseur des silicates de magnésium abondamment observés dans les microbialites actuels ce qui pourrait nous faire réviser notre interprétation authigène des silicates de magnésium.

Au total, l'étude des microbialites de ces systèmes lacustres a révélé une certaine variabilité concernant plusieurs aspects : la nature des minéraux formant les microbialites, les quantités de fer et les phases porteuses de cet élément et également les chimies des solutions dans lesquelles les microbialites se forment. On peut s'attendre à ce que cette variabilité concerne également les microbialites anciens qui, même sur un site donné, enregistrent souvent différentes époques et qui en même temps ont subi du vieillissement. Cette variabilité observée pour les microbialites actuels devra ainsi, à l'avenir, être plus intégrée à l'interprétation des microbialites anciens.

Une des grandes questions de cette thèse a reposé sur le rôle des microorganismes versus de l'environnement sur la formation des microbialites. A partir des résultats obtenus dans cette thèse, nous pouvons dire que cela dépend de l'échelle à laquelle on se place. En effet, à l'échelle d'un lac, nous avons observé que la minéralogie des microbialites est principalement expliquée par la chimie de l'environnement et notamment par certains paramètres clés (i.e. Mg/Ca, H_4SiO_4).

Cependant, certaines variabilités minéralogiques des microbialites ont localement été observées. Cette variabilité minéralogique concerne des zones particulières des lacs. Des apports détritiques et/ou le relargage possible de fluides souterrains dans le lacs induisant des modifications locales de la chimie de l'eau pourraient expliquer cette variabilité. La présence de microorganismes particuliers favorisant la précipitation de certains minéraux par rapport à d'autres pourrait également expliquer cette variabilité minéralogique. Ce sont ainsi dans ces zones "atypiques" que le rôle des microorganismes pourrait être révélé.

Des perspectives spécifiques à chaque sujet développé dans cette thèse ont été présentées à la fin de chaque chapitre. Dans l'objectif de comprendre le rôle respectif des microorganismes et des conditions environnementales dans la formation des microbialites actuels, une perspective plus générale pourrait viser à intégrer les résultats obtenus sur la géochimie et la minéralogie des microbialites actuels, avec la diversité microbienne des microbialites actuels étudiés ici. Lors de la mission de terrain de mai 2014 où nous avons échantillonné les microbialites et les eaux d'une dizaine de lacs, les biofilms de microbialites vivants ont parallèlement été échantillonnés par des membres de l'équipe Diversité, Ecologie et Evolution Microbienne dirigée par Purificación López-García (Laboratoire Ecologie, Systématique, Evolution ; Université Paris-Sud) dans le but de caractériser la diversité microbienne des microbialites par des analyses métagénomiques. Les diversités microbiennes associées aux microbialites vivants des différents lacs pourront alors être comparées avec les résultats de minéralogie et de chimie des eaux et des corrélations pourraient potentiellement être mises en évidence dans cette synthèse des trois composantes des microbialites (i.e. minéralogie, chimie des eaux et activité microbienne). Quoiqu'il en soit, les microorganismes sont connus comme étant des catalyseurs des réactions chimiques, conduisant pour certaines à la précipitation de minéraux. Il est clair que l'identification des potentialités fonctionnelles des écosystèmes associés aux microbialites permettra de mieux comprendre les natures des activités biologiques qui pourraient influencer leur formation et de déterminer les groupes de microorganismes appartenant à ces potentialités. Nous pourrions savoir s'il existe des fonctions communes entre les microbialites qui pourraient de façon "universelle" favoriser leur formation. A contrario il pourrait aussi y avoir des fonctions différentes dans des microbialites différents et il sera alors intéressant de comprendre les facteurs influençant ces différences.

Bibliographie Générale

- Abdelouas, A., Crovisier, J.L., Lutze, W., Müller, R., Bernotat, W., 1993. Hydrotalcite Formed by Alteration of R7T7 Nuclear Waste Glass and Basaltic Glass in Salt Brine at 190°C. MRS Online Proceedings Library Archive 333. doi:10.1557/PROC-333-513
- Abell, P.I., Awramik, S.M., Osborne, R.H., Tomellini, S., 1982. Plio-pleistocene lacustrine stromatolites from lake Turkana, Kenya: Morphology, stratigraphy and stable isotopes. *Sedimentary Geology* 32, 1–26. doi:10.1016/0037-0738(82)90011-2
- Aldroubi, A., Fritz, B., Gac, J., Tardy, Y., 1980. Generalized Residual Alkalinity Concept - Application to Prediction of the Chemical Evolution of Natural-Waters by Evaporation. *Am. J. Sci.* 280, 560–572.
- Allada, R.K., Peltier, E., Navrotsky, A., Casey, W.H., Johnson, C.A., Berbeco, H.T., Sparks, D.L., 2006. Calorimetric determination of the enthalpies of formation of hydrotalcite-like solids and their use in the geochemical modeling of metals in natural waters. *Clays and Clay Minerals* 54, 409–417. doi:10.1346/CCMN.2006.0540401
- Allwood, A.C., Walter, M.R., Kamber, B.S., Marshall, C.P., Burch, I.W., 2006. Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature* 441, 714–718. doi:10.1038/nature04764
- Anadón, P., Utrilla, R., 1993. Sedimentology and isotope geochemistry of lacustrine carbonates of the Oligocene Campins Basin, north-east Spain. *Sedimentology* 40, 699–720.
- Andersen, D.T., Sumner, D.Y., Hawes, I., Webster-Brown, J., Mckay, C.P., 2011. Discovery of large conical stromatolites in Lake Untersee, Antarctica: Large conical stromatolites. *Geobiology* 9, 280–293. doi:10.1111/j.1472-4669.2011.00279.x
- Angerer, T., Hagemann, S.G., Danyushevsky L.V., 2012. Geochemical evolution of the banded iron formation-hosted high-grade iron ore system in the Koolyanobbing Greenstone Belt, Western Australia. *Econ Geol* 107, 599–644
- Armenta, M.A., Vilaclara, G., De la Cruz-Reyna, S., Ramos, S., Cenicerros, N., Cruz, O., Aguayo, A., Arcega-Cabrera, F., 2008. Water chemistry of lakes related to active and inactive Mexican volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 178, 249–258. doi:10.1016/j.jvolgeores.2008.06.019
- Arp, G., 1995. Lacustrine bioherms, spring mounds, and marginal carbonates of the Ries-impact-crater (Miocene, Southern Germany). *Facies* 33, 35–89. doi:10.1007/BF02537444
- Arp, G., Hofmann, J., Reitner, J., 1998. Microbial fabric formation in spring mounds (“Microbialites”) of alkaline salt lakes in the Badain Jaran Sand Sea, PR China. *Palaios* 13, 581–592. doi:10.2307/3515349
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 1999a. Calcification in cyanobacterial biofilms of alkaline salt lakes. *European Journal of Phycology* 34, 393–403.
- Arp, G., Thiel, V., Reimer, A., Michaelis, W., Reitner, J., 1999b. Biofilm exopolymers control microbialite formation at thermal springs discharging into the alkaline Pyramid Lake, Nevada, USA. *Sedimentary Geology* 126, 159–176.
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 2001. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science* 292, 1701–1704.
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., 2003. Microbialite formation in seawater of increased alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. *Journal of Sedimentary Research* 73, 105–127.

- Arp, G., 2006. Sediments of the Ries crater lake (Miocene, southern Germany). *Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 45, 213–236.
- Arredondo, F.J., Borrego, R.L.C., Valladolid, M., 1983. Batimetría y morfometría de los lagos “maars” de la Cuenca de Oriental, Puebla, Mexico. *Biótica*, 8 (1), 31–47.
- Awramik, S. M., 1971. Precambrian columnar stromatolite diversity: reflection of metazoan appearance. *Science* 1974, 825–827.
- Awramik, S. M., 1984. Ancient stromatolites and microbial mats. In: Y. Cohen, R. W.
- Awramik, S., Riding, R., 1988. Role of Algal Eukaryotes in Subtidal Columnar Stromatolite Formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 85, 1327–1329. doi:10.1073/pnas.85.5.1327
- Awramik, S.M. and Sprinkle, J., 1999. Proterozoic stromatolites: The first marine evolutionary biota. *Historical Biology* 13, 241–253.
- Awramik, S.M., Buchheim, H.P., 2009. A giant, Late Archean lake system: The Meentheena Member (Tumbiana Formation; Fortescue Group), Western Australia. *Precambrian Research* 174, 215–240. doi:10.1016/j.precamres.2009.07.005
- Badger, M.R., Price, G.D., 2003. CO₂ concentrating mechanisms in cyanobacteria: molecular components, their diversity and evolution. *J. Exp. Bot.* 54, 609–622. doi:10.1093/jxb/erg076
- Bahniuk, A., McKenzie, J.A., Perri, E., Bontognali, T.R.R., Vogeli, N., Rezende, C.E., Rangel, T.P., Vasconcelos, C., 2015. Characterization of environmental conditions during microbial Mg-carbonate precipitation and early diagenetic dolomite crust formation: Brejo do Espinho, Rio de Janeiro, Brazil. *Geological Society, London, Special Publications* 418, 243–259. doi:10.1144/SP418.11
- Barabesi, C., Galizzi, A., Mastromei, G., Rossi, M., Tamburini, E., Perito, B., 2007. *Bacillus subtilis* Gene Cluster Involved in Calcium Carbonate Biomineralization. *Journal of Bacteriology* 189, 228–235. doi:10.1128/JB.01450-06
- Bartley, J.K., Kah, L.C., Frank, T.D., Lyons, T.W., 2014. Deep-water microbialites of the Mesoproterozoic Dismal Lakes Group: microbial growth, lithification, and implications for coniform stromatolites. *Geobiology* 13, 15–32. doi:10.1111/gbi.12114
- Batchelor, M.T., Burne, R.V., Henry, B.I., Jackson, M.J., 2004. A case for biotic morphogenesis of coniform stromatolites. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 337, 319–326. doi:10.1016/j.physa.2004.01.065
- Battison, L., Brasier, M.D., 2012. Remarkably preserved prokaryote and eukaryote microfossils within 1Ga-old lake phosphates of the Torridon Group, NW Scotland. *Precambrian Research* 196–197, 204–217. doi:10.1016/j.precamres.2011.12.012
- Bédir, M., Tlig, S., Bobier, C., Aissaoui, N., 1996. Sequence stratigraphy, basin dynamics, and petroleum geology of the Miocene from eastern Tunisia. *AAPG Bulletin* 80 (1), 63–81.
- Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., Elkaim, E., 1996. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 8527–8534.

- Benzerara, K., Menguy, N., López-García, P., Yoon, T.-H., Kazmierczak, J., Tyliszczak, T., Guyot, F., Brown, G.E., 2006. Nanoscale detection of organic signatures in carbonate microbialites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, 9440–9445.
- Benzerara, K., Meibom, A., Gautier, Q., Kazmierczak, J., Stolarski, J., Menguy, N., Brown, G.E., 2010. Nanotextures of aragonite in stromatolites from the quasi-marine Satonda crater lake, Indonesia. *Geological Society, London, Special Publications* 336, 211–224. doi:10.1144/SP336.10
- Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H.-M., Schreiber, A., Wirth, R., Anh Vu, T.T., Perssen, F., Könitzer, S., Volk, H., Sherwood, N., Fuentes, D., 2010. Multi-scale detection of organic and inorganic signatures provides insights into gas shale properties and evolution. *Chemie der Erde - Geochemistry, Geoenergy: From Visions to Solutions* 70, Supplement 3, 119–133. doi:10.1016/j.chemer.2010.05.005
- Bertani, R.T., Carozzi, A.V., 1985. Lagoa Feia formation (lower Cretaceous), Campos Basin, Offshore Brazil: rift valley stage lacustrine carbonate reservoirs-I. *Journal of Petroleum Geology* 8, 37–58.
- Bertrand-Sarfati, J., Moussine-Pouchkine, A., 1983. Platform-to-basin facies evolution; the carbonates of late Proterozoic (Vendian) Gourma (West Africa). *Journal of Sedimentary Research* 53, 275–293. doi:10.1306/212F81A7-2B24-11D7-8648000102C1865D
- Beveridge, T.J., Meloche, J.D., Fyfe, W.S. and Murray, R.G., 1983. Diagenesis of metals chemically complexed to Bacteria: laboratory formation of metal phosphates, sulfides and organic condensates in artificial sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 45, 1094– 1108.
- Birgel, D., Thiel, V., Hinrichs, K.-U., Elvert, M., Campbell, K.A., Reitner, J., Farmer, J.D., Peckmann, J., 2006. Lipid biomarker patterns of methane-seep microbialites from the Mesozoic convergent margin of California. *Organic Geochemistry* 37, 1289–1302. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.02.004
- Birgel, D., Meister, P., Lundberg, R., Horath, T.D., Bontognali, T.R.R., Bahniuk, A.M., de Rezende, C.E., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., 2015. Methanogenesis produces strong ¹³C enrichment in stromatolites of Lagoa Salgada, Brazil: a modern analogue for Palaeo-/Neoproterozoic stromatolites? *Geobiology* 13, 245–266. doi:10.1111/gbi.12130
- Bischoff, J.L., Stine, S., Rosenbauer, R.J., Fitzpatrick, J.A., Stafford Jr, T.W., 1993. Ikaite precipitation by mixing of shoreline springs and lake water, Mono Lake, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3855–3865.
- Bode, H. B., B. Zeggel, et al. 2003. Steroid biosynthesis in prokaryotes: identification of myxobacterial steroids and cloning of the first bacterial 2,3(S)-oxidosqualene cyclase from the myxobacterium *Stigmatella aurantiaca*. *Mol. Microbiol.* 47(2), 471–481.
- Bouton, A., Vennin, E., Mulder, T., Pace, A., Bourillot, R., Thomazo, C., Brayard, A., Goslar, T., Buoncristiani, J.-F., Désaubliaux, G., Visscher, P.T., 2016. Enhanced development of lacustrine microbialites on gravity flow deposits, Great Salt Lake, Utah, USA. *Sedimentary Geology* 341, 1–12. doi:10.1016/j.sedgeo.2016.05.004
- Bradley, W.H., Faheh, J.J., 1962. Occurrence of stevensite in the Green River formation of Wyoming. *Am. Mineral.* 47, 996–998.
- Bradley, W.H., Eugster H.P., 1969. Geochemistry and paleolimnology of the trona deposits and associated authigenic minerals of the Green River Formation of Wyoming. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 496B, 71p.
- Braithwaite, C.J.R., Zedef, V., 1994. Living hydromagnesite stromatolites from Turkey. *Sedimentary Geology* 92, 1–

5.

- Brasier, M. D., O. R. Green, et al. 2002. Questioning the evidence for Earth's oldest fossils. *Nature* 416(6876), 76–81
- Brasier, M. D., O. R. Green, et al. 2005. Critical testing of earth's oldest putative fossil assemblage from the similar to 3.5 Ga Apex Chert, Chinaman Creek, western Australia. *Precambrian Res.* 140(1-2), 55–102.
- Bréhéret, J.-G., Fourmont, A., Macaire, J.-J., Négrel, P., 2008. Microbially mediated carbonates in the Holocene deposits from Sarliève, a small ancient lake of the French Massif Central, testify to the evolution of a restricted environment. *Sedimentology* 55, 557–578. doi:10.1111/j.1365-3091.2007.00912.x
- Breitbart, M., Hoare, A., Nitti, A., Siefert, J., Haynes, M., Dinsdale, E., Edwards, R., Souza, V., Rohwer, F., Hollander, D., 2009. Metagenomic and stable isotopic analyses of modern freshwater microbialites in Cuatro Ciénegas, Mexico. *Environmental Microbiology* 11, 16–34. doi:10.1111/j.1462-2920.2008.01725.x
- Bristow, T.F., Kennedy, M.J., Derkowski, A., Droser, M.L., Jiang, G., Creaser, R.A., 2009. Mineralogical constraints on the paleoenvironments of the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106, 13190–13195.
- Bristow, T.F., Kennedy, M.J., Morrison, K.D., Mrofka, D.D., 2012. The influence of authigenic clay formation on the mineralogy and stable isotopic record of lacustrine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90, 64–82. doi:10.1016/j.gca.2012.05.006
- Bristow, T.F., Milliken, R.E., 2011. Terrestrial perspective on authigenic clay mineral production in ancient Martian lakes. *Clays and Clay Minerals* 59, 339–358. doi:10.1346/CCMN.2011.0590401
- Brocks, J.J., Logan, G.A., Buick, R., Summons, R.E., 1999. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science* 285, 1033–1036.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A., 2003. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4321–4335. doi:10.1016/S0016-7037(03)00209-6
- 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. doi:10.1038/nature04068
- Brotton, S.J., Shapiro, R., van der Laan, G., Guo, J., Glans, P.-A., Ajello, J.M., 2007. Valence state fossils in Proterozoic stromatolites by L-edge X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Geophysical Research* 112, G03004, doi:10.1029/2006JG000185
- Burkhalter, R.M., 1995. Ooidal ironstones and ferruginous microbialites: origin and relation to sequence stratigraphy (Aalenian and Bajocian, Swiss Jura mountains). *Sedimentology* 42, 57–74.
- Buick, R., Dunlop, J.S.R., Groves, D.I., 1981. Stromatolite recognition in ancient rocks: an appraisal of irregularly laminated structures in an Early Archaean chert-barite unit from North Pole, Western Australia. *Alcheringa: An Australasian Journal of Palaeontology* 5, 161–181. doi:10.1080/03115518108566999
- Burne, R. V. and L. S. Moore 1987. Microbialites; organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaios* 2(3), 241–254.

- Burkhalter, R.M., 1995. Ooidal ironstones and ferruginous microbialites: origin and relation to sequence stratigraphy (Aalenian and Bajocian, Swiss Jura mountains). *Sedimentology* 42, 57–74.
- Burne, R.V., Moore, L.S., Christy, A.G., Troitzsch, U., King, P.L., Carnerup, A.M., Hamilton, P.J., 2014. Stevensite in the modern thrombolites of Lake Clifton, Western Australia: A missing link in microbialite mineralization? *Geology* 42, 575–578. doi:10.1130/G35484.1
- Byerly, G.R., Lower, D.R., Walsh, M.M., 1986. Stromatolites from the 3,300–3,500-Myr Swaziland Supergroup, Barberton Mountain Land, South Africa. *Nature* 319, 489–491. doi:10.1038/319489a0
- Cai, Y., Xue, J., Polya, D.A., 2007. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66, 282–288. doi:10.1016/j.saa.2006.02.053
- Callow, R.H.T., Battison, L., Brasier, M.D., 2011. Diverse microbially induced sedimentary structures from 1Ga lakes of the Diabaig Formation, Torridon Group, northwest Scotland. *Sedimentary Geology* 239, 117–128. doi:10.1016/j.sedgeo.2011.06.002
- Calvo, J.P., Blanc-Valleron, M.M., Rodríguez-Arandía, J.P., Rouchy, J.M., Sanz, M.E., 2009. Authigenic Clay Minerals in Continental Evaporitic Environments, in: Thiry, M., Simon-Coinçon, R. (Eds.), *Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 129–151.
- Cam, N., Benzerara, K., Georgelin, T., Jaber, M., Lambert, J-F., Poinso, M., Skouri-Panet, F., Moreira, D., López-García, P., Raimbault, E., Cordier, L., Jézéquel, D., (soumis à *Geobiology*). Cyanobacterial formation of intracellular Ca-carbonates in undersaturated solutions.
- Camoin, G., Casanova, J., Rouchy, J.M., BlancValleron, M.M., Deconinck, J.F., 1997. Environmental controls on perennial and ephemeral carbonate lakes: the central palaeo-Andean Basin of Bolivia during late Cretaceous to early Tertiary times. *Sediment. Geol.* 113, 1–26. doi:10.1016/S0037-0738(97)00052-3
- Cangemi, M., Bellanca, A., Borin, S., Hopkinson, L., Mapelli, F., Neri, R., 2010. The genesis of actively growing siliceous stromatolites: Evidence from Lake Specchio di Venere, Pantelleria Island, Italy. *Chemical Geology* 276, 318–330. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.06.017
- Caraballo, M.A., Sarmiento, A.M., Sánchez-Rodas, D., Nieto, J.M., Parviainen, A., 2011. Seasonal variations in the formation of Al and Si rich Fe-stromatolites in the highly polluted acid mine drainage of Agua Agria Creek (Tharsis, SW Spain). *Chemical Geology* 284, 97–104. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.012
- Carroll, A.R., Bohacs, K.M., 1999. Stratigraphic classification of ancient lakes: Balancing tectonic and climatic controls. *Geology* 27, 99–102.
- Casanova, J., 1986. East African Rift stromatolites. *Geological Society, London, Special Publications* 25, 201–210. doi:10.1144/GSL.SP.1986.025.01.17
- Casanova, J., Hillaire-Marcel, C., 1992. Late holocene hydrological history of Lake Tanganyika, East Africa, from isotopic data on fossil stromatolites. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 91, 35–48. doi:10.1016/0031-0182(92)90030-9
- Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today* 11, 173–301.

- Centeno, C.M., Legendre, P., Beltrán, Y., Alcántara-Hernández, R.J., Lidström, U.E., Ashby, M.N., Falcón, L.I., 2012. Microbialite genetic diversity and composition relate to environmental variables. *FEMS Microbiology Ecology* 82, 724–735. doi:10.1111/j.1574-6941.2012.01447.x
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer, Berlin, 623 p.
- Chan, C.S., Fakra, S.C., Edwards, D.C., Emerson, D., Banfield, J.F., 2009. Iron oxyhydroxide mineralization on microbial extracellular polysaccharides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 3807–3818. doi:10.1016/j.gca.2009.02.036
- Chidsey, T.C., Vanden Berg, M.D., Eby, D.E., 2015. Petrography and characterization of microbial carbonates and associated facies from modern Great Salt Lake and Uinta Basin's Eocene Green River Formation in Utah, USA. *Geological Society, London, Special Publications* 418, 261–286. doi:10.1144/SP418.6
- Coey, J.M.D., Bakas, T., Guggenheim, S., 1991. Mössbauer spectra of minnesotaite and ferrous talc. *Am. Mineral.* 76, 1905–1909
- Cohen, A.S., Talbot, M.R., Awramik, S.M., Dettman, D.L., Abell, P., 1997. Lake level and paleoenvironmental history of Lake Tanganyika, Africa, as inferred from late Holocene and modern stromatolites. *Geological Society of America Bulletin* 109, 444–460.
- Cohen, A.S., Thouin, C., 1987. Nearshore carbonate deposits in Lake Tanganyika. *Geology* 15, 414–418.
- Cole, J.M., Rasbury, E.T., Montañez, I.P., Pedone, V.A., Lanzirrotti, A., Hanson, G.N., 2004. Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA: Uranium-rich tufa deposits, California. *Sedimentology* 51, 433–453. doi:10.1111/j.1365-3091.2004.00631.x
- Conrad, J.L., Head, J.J., Carrano, M.T., 2014. Unusual Soft-Tissue Preservation of a Crocodile Lizard (Squamata, Shinisauria) From the Green River Formation (Eocene) and Shinisaur Relationships: Eocene Shinisaur Skin From Colorado. *The Anatomical Record* 297, 545–559. doi:10.1002/ar.22868
- Corkeron, M., Webb, G.E., Moulds, J., Grey, K., 2012. Discriminating stromatolite formation modes using rare earth element geochemistry: Trapping and binding versus in situ precipitation of stromatolites from the Neoproterozoic Bitter Springs Formation, Northern Territory, Australia. *Precambrian Research* 212–213, 194–206. doi:10.1016/j.precamres.2012.04.019
- Corona, J.C., Jenkins, D.M., Dyar, M.D., 2015. The experimental incorporation of Fe into talc: a study using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 170. doi:10.1007/s00410-015-1180-1
- Coshell, L., Rosen, M.R., Mcnamara, K.J., 1998. Hydromagnesite replacement of biomineralized aragonite in a new location of Holocene stromatolites, Lake Walyungup, Western Australia. *Sedimentology* 45, 1005–1018. doi:10.1046/j.1365-3091.1998.00187.x
- Council, T.C., Bennett, P.C., 1993. Geochemistry of ikaite formation at Mono Lake, California: Implications for the origin of tufa mounds. *Geology* 21, 971–974. doi:10.1130/0091-7613(1993)021<0971:GOIFAM>2.3.CO;2
- Couradeau, E., Benzerara, K., Gérard, E., Estève, I., Moreira, D., Tavera, R., López-García, P., 2013. Cyanobacterial calcification in modern microbialites at the submicrometer scale. *Biogeosciences* 10, 5255–5266. doi:10.5194/bg-10-5255-2013
- Couradeau, E., Benzerara, K., Moreira, D., Gérard, E., Kaźmierczak, J., Tavera, R., López-García, P., 2011.

- Prokaryotic and Eukaryotic Community Structure in Field and Cultured Microbialites from the Alkaline Lake Alchichica (Mexico). *PLoS ONE* 6, e28767. doi:10.1371/journal.pone.0028767
- Crovisier, J.L., Eberhart, J.P., Thomassin, J.H., Juteau, T., Touray, J.C., Ehret, G., 1982. Seawater Basaltic Glass Interaction at 50°C. Formation of Hydroxy-carbonate, Amorphous silicate product (Mg,Al) and Poorly Crystalline Silicate (Fe, Mg, Al). An Electron Microscopy and Photoelectrons Spectrometry (E.S.C.A.) Study. *ResearchGate* 294, 989–994.
- Dahanayake, K., Krumbein, W.E., 1986. Microbial structures in ooidal iron formations. *Minerium Deposita* 21, 85–94.
- Das, S.S., Tripathi, M.K., 2009. Trace fossils from Talchir carbonate concretions, Giridih basin, Jharkhand. *Journal of earth system science* 118, 89–100.
- Davison, I., Anderson, L., Nuttall, P., 2012. Salt deposition, loading and gravity drainage in the Campos and Santos salt basins. *Geological Society, London, Special Publications* 363, 159–174. doi:10.1144/SP363.8
- De Yoreo, J.J., Vekilov, P.G., 2003. Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 54, 57–93.
- Deocampo, D.M., 2004. Authigenic clays in East Africa: Regional trends and paleolimnology at the Plio–Pleistocene boundary, Olduvai Gorge, Tanzania. *Journal of Paleolimnology* 31, 1–9.
- Deocampo, D.M., 2004. Hydrogeochemistry in the Ngorongoro Crater, Tanzania, and implications for land use in a World Heritage Site. *Applied Geochemistry* 19, 755–767. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.10.006
- Deocampo, D.M., 2005. Evaporative evolution of surface waters and the role of aqueous CO₂ in magnesium silicate precipitation: Lake Eyasi and Ngorongoro Crater, northern Tanzania. *South African Journal of Geology* 108, 493–504.
- Desnues, C., Rodriguez-Brito, B., Rayhawk, S., Kelley, S., Tran, T., Haynes, M., Liu, H., Furlan, M., Wegley, L., Chau, B., Ruan, Y., Hall, D., Angly, F.E., Edwards, R.A., Li, L., Thurber, R.V., Reid, R.P., Siefert, J., Souza, V., Valentine, D.L., Swan, B.K., Breitbart, M., Rohwer, F., 2008. Biodiversity and biogeography of phages in modern stromatolites and thrombolites. *Nature* 452, 340–343. doi:10.1038/nature06735
- Domagalski, J.L., Orem, W.H., Eugster, H.P., 1989. Organic geochemistry and brine composition in Great Salt, Mono, and Walker Lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2857–2872. doi:10.1016/0016-7037(89)90163-4
- Dreesen, R., 1982. *Oolitic ironstones as event-stratigraphical marker beds within the Upper Devonian of the Ardenno-Rhenish Massif*. In: Young, TP and Taylor, W.E.G. (eds) *Phanerozoic Ironstones*, Geological Society, London, Special Publication, 46, 65–78.
- Dunagan, S.P., Turner, C.E., 2004. Regional paleohydrologic and paleoclimatic settings of wetland/lacustrine depositional systems in the Morrison Formation (Upper Jurassic), Western Interior, USA. *Sedimentary Geology* 167, 269–296. doi:10.1016/j.sedgeo.2004.01.007
- Dunn, S.R., Valley, J.W., 1992. Calcite–graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada. *Journal of Metamorphic Geology* 10, 487–501.
- Dupraz, C., Fowler, A., Tobias, C., Visscher, P.T., 2013. Stromatolitic knobs in Storr’s Lake (San Salvador, Bahamas): a model system for formation and alteration of laminae. *Geobiology* 11, 527–548.

- Dupraz, C., Visscher, P.T., Baumgartner, L.K., Reid, R.P., 2004. Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas): Microbe-mineral interactions, Eleuthera Island, Bahamas. *Sedimentology* 51, 745–765. doi:10.1111/j.1365-3091.2004.00649.x
- Dupraz, C., Pattisina, R., Verrecchia, E.P., 2006. Translation of energy into morphology: Simulation of stromatolite morphospace using a stochastic model. *Sedimentary Geology* 185, 185–203. doi:10.1016/j.sedgeo.2005.12.012
- Dupraz, C., Reid, R.P., Braissant, O., Decho, A.W., Norman, R.S., Visscher, P.T., 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews* 96, 141–162. doi:10.1016/j.earscirev.2008.10.005
- Dyni, J. R., 1976. Trioctahedral smectite in the Green River Formation, Duchesne County, Utah: U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 967, 14 p.
- Ehrenreich, A., Widdel, F., 1994. Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new-type of phototrophic metabolism. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 4517–4526.
- Ekosse, G.-I.E., 2005. Fourier transform infrared spectrophotometry and X-ray powder diffractometry as complementary techniques in characterizing clay size fraction of kaolin.
- Elser, J.J., Schampel, J.H., Garcia-Pichel, F., Wade, B.D., Souza, V., Eguiarte, L., Escalante, A., Farmer, J.D., 2005. Effects of phosphorus enrichment and grazing snails on modern stromatolitic microbial communities. *Freshwater Biology* 50, 1808–1825. doi:10.1111/j.1365-2427.2005.01451.x
- Farías, M.E., Contreras, M., Rasuk, M.C., Kurth, D., Flores, M.R., Poiré, D.G., Novoa, F., Visscher, P.T., 2014. Characterization of bacterial diversity associated with microbial mats, gypsum evaporites and carbonate microbialites in thalassic wetlands: Tebenquiche and La Brava, Salar de Atacama, Chile. *Extremophiles* 18, 311–329. doi:10.1007/s00792-013-0617-6
- Farías, M.E., Rascovan, N., Toneatti, D.M., Albarracín, V.H., Flores, M.R., Poiré, D.G., Collavino, M.M., Aguilar, O.M., Vazquez, M.P., Polerecky, L., 2013. The Discovery of Stromatolites Developing at 3570 m above Sea Level in a High-Altitude Volcanic Lake Socompa, Argentinean Andes. *PLoS ONE* 8, e53497. doi:10.1371/journal.pone.0053497
- Farquhar, J., 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* 289, 756–758. doi:10.1126/science.289.5480.756
- Farquhar, J., Zerkle, A.L., Bekker, A., 2011. Geological constraints on the origin of oxygenic photosynthesis. *Photosynthesis Research* 107, 11–36. doi:10.1007/s11120-010-9594-0
- Fedorchuk, N.D., Dornbos, S.Q., Corsetti, F.A., Isbell, J.L., Petryshyn, V.A., Bowles, J.A., Wilmeth, D.T., 2016. Early non-marine life: Evaluating the biogenicity of Mesoproterozoic fluvial-lacustrine stromatolites. *Precambrian Research* 275, 105–118. doi:10.1016/j.precamres.2016.01.015
- Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V., Manea, M., 2012. The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics* 522–523, 122–149. doi:10.1016/j.tecto.2011.09.018
- Ferris, F.G., Thompson, J.B., Beveridge, T.J., 1997. Modern freshwater microbialites from Kelly Lake, British Columbia, Canada. *PALAIOS* 12, 213–219. doi:10.2307/3515423

- Forbes, W.C., 1971. Iron content of talc in the system, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2-Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$. *J Geol* 79, 63–74.
- Fortin, D., Langley, S., 2005. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Science Reviews* 72, 1–19. doi:10.1016/j.earscirev.2005.03.002
- Foster, J.S., Green, S.J., 2011. Microbial Diversity in Modern Stromatolites, in: Tewari, V., Seckbach, J. (Eds.), *STROMATOLITES: Interaction of Microbes with Sediments*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 383–405.
- Frantz, C.M., Petryshyn, V.A., Marengo, P.J., Tripathi, A., Berelson, W.M., Corsetti, F.A., 2014. Dramatic local environmental change during the Early Eocene Climatic Optimum detected using high resolution chemical analyses of Green River Formation stromatolites. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 405, 1–15. doi:10.1016/j.palaeo.2014.04.001
- Gac, J.Y., Droubi, A., Fritz, B., Tardy, Y., 1977. Geochemical behaviour of silica and magnesium during the evaporation of waters in Chad. *Chemical Geology* 19, 215–228. doi:10.1016/0009-2541(77)90016-X
- Gac, J.-Y., Tardy, Y., 1980. Géochimie d'un paysage tropical, le bassin du lac Tchad. *Geochimie des Interactions entre les Eaux, les Minéraux et les Roches*.
- Gallagher, K.L., Kading, T.J., Braissant, O., Dupraz, C., Visscher, P.T., 2012. Inside the alkalinity engine: the role of electron donors in the organomineralization potential of sulfate-reducing bacteria. *Geobiology* 10, 518–530. doi:10.1111/j.1472-4669.2012.00342.x
- Galvez, M.E., Beyssac, O., Martinez, I., Benzerara, K., Chaduteau, C., Malvoisin, B., Malavieille, J., 2013. Graphite formation by carbonate reduction during subduction. *Nature Geoscience* 6, 473–477. doi:10.1038/ngeo1827
- Garcia-Pichel, F., Al-Horani, F. A., Farmer, J. D., Ludwig R., Wade, B. D., 2003. Balance between microbial calcification and metazoan bioerosion in modern stromatolitic oncolites. *Geobiology* 2, 49–57.
- Garcia-Ruiz, J. M., A. Carnerup, et al., 2002. Morphology: an ambiguous indicator of biogenicity. *Astrobiology* 2(3), 353–69.
- Garcia-Ruiz, J. M., S. T. Hyde, et al., 2003. Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils. *Science* 302(5648), 1194–1197.
- Gérard, E., Ménez, B., Couradeau, E., Moreira, D., Benzerara, K., Tavera, R., López-García, P., 2013. Specific carbonate–microbe interactions in the modern microbialites of Lake Alchichica (Mexico). *The ISME journal* 7, 1997–2009.
- Ghiorse, W. C., 1984. Biology of iron-depositing and manganese-depositing bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.* 38, 515–550.
- Ghosh, P., Bhattacharya, S.K., Chakrabarti, A., 2001. Stable isotopic studies of microbial carbonates from Talchir sediments of east-central India. *CURRENT SCIENCE-BANGALORE*- 80, 1326–1330.
- Gischler, E., Gibson, M.A., Oschmann, W., 2008. Giant Holocene Freshwater Microbialites, Laguna Bacalar, Quintana Roo, Mexico: Freshwater microbialites, Bacalar, Mexico. *Sedimentology* 55, 1293–1309. doi:10.1111/j.1365-3091.2007.00946.x
- Giuffrè, A.J., Hamm, L.M., Han, N., Yoreo, J.J.D., Dove, P.M., 2013. Polysaccharide chemistry regulates kinetics of calcite nucleation through competition of interfacial energies. *PNAS* 110, 9261–9266.

doi:10.1073/pnas.1222162110

- Glunk, C., Dupraz, C., Braissant, O., Gallagher, K.L., Verrecchia, E.P., Visscher, P.T., 2011. Microbially mediated carbonate precipitation in a hypersaline lake, Big Pond (Eleuthera, Bahamas): Microbially mediated carbonate precipitation. *Sedimentology* 58, 720–736. doi:10.1111/j.1365-3091.2010.01180.x
- Golubic, S., Seong-Joo, L., 1999. Early cyanobacterial fossil record: preservation, palaeoenvironments and identification. *European Journal of Phycology* 34, 339–348. doi:10.1080/09670269910001736402
- Gomez, F.J., Kah, L.C., Bartley, J.K., Astini, R.A., 2014. Microbialites in a high-altitude Andean lake: multiple controls on carbonate precipitation and lamina accretion. *Palaios* 29, 233–249. doi:10.2110/palo.2013.049
- Grotzinger, J. P., 1989. Facies and Evolution of Precambrian carbonate deposition systems: Emergence of the modern platform archetype. In Crevello P. D., Wilson J. L., Sarg J. F. and Read J. F. (eds.): Controls on carbonate Platform and Basin Development, 79-106. Society of economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication 44.
- Grotzinger, J. P., 1990. Geochemical model for Proterozoic stromatolite decline. *American Journal of Science* 290-A, 80–243.
- Grotzinger, J.P., Knoll, A.H., 1999. Stromatolites in Precambrian carbonates: evolutionary mileposts or environmental dipsticks? *Annual review of earth and planetary sciences* 27, 313–358.
- Guido, A., Mastandrea, A., Tosti, F., Russo, F., 2011. Importance of Rare Earth Element Patterns in Discrimination Between Biotic and Abiotic Mineralization, in: *Advances in Stromatolite Geobiology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 453–462.
- Guo, X., Chafetz, H.S., 2012. Large tufa mounds, Searles Lake, California. *Sedimentology* 59, 1509–1535. doi:10.1111/j.1365-3091.2011.01315.x
- Güven, N., Carney, L.L., 1979. The hydrothermal transformation of sepiolite to stevensite and the effect of added chlorides and hydroxides. *Clays and Clay Minerals* 27, 253–260.
- Hall, J. D., 1883. *Cryptozoon (proliferum) N. G. (an sp)*. New York State Mus. Ann Rept. 36.
- Hall, A., Stamatakis, M.G., 2000. Hydrotalcite and an amorphous clay mineral in high-magnesium mudstones from the Kozani Basin, Greece. *Journal of Sedimentary Research* 70, 549–558.
- Harris, N.B., 2000. AAPG Memoir 73, Chapter 24: Toca Carbonate, Congo Basin: Response to an Evolving Rift Lake.
- Harris, P.M., Ellis, J., Purkis, S.J., 2013. Assessing the extent of carbonate deposition in early rift settings. *AAPG Bulletin* 97, 27–60. doi:10.1306/06121212003
- Havemann, S.A., Foster, J.S., 2008. Comparative Characterization of the Microbial Diversities of an Artificial Microbialite Model and a Natural Stromatolite. *Applied and Environmental Microbiology* 74, 7410–7421. doi:10.1128/AEM.01710-08
- Hindák, F., 1983. Morphological variability and taxonomy of some coccoid blue-green algae (Cyanophyta). *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie* 45, 311–320.

- Hitchcock, A., 2012. aXis 2000 – Analysis of X-ray Images and Spectra. Available at: <<http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>> [accessed February 16, 2012].
- Hu, Y., Feng, D., Chen, L., Zheng, G., Peckmann, J., Chen, D., 2015. Using iron speciation in authigenic carbonates from hydrocarbon seeps to trace variable redox conditions. *Marine and Petroleum Geology* 67, 111–119. doi:10.1016/j.marpetgeo.2015.05.001
- Imai, N., Otsuka, R., Nakamura, T., Tsunashima, A., 1970. Stevensite from the Akatani Mine, Niigata Prefecture, northeastern Japan. *Clay Science* 4, 11–29.
- Iniesto, M., Zeyen, N., López-Archilla, A.I., Bernard, S., Buscalioni, Á.D., Guerrero, M.C., Benzerara, K., 2015. Preservation in microbial mats: mineralization by a talc-like phase of a fish embedded in a microbial sarcophagus. *Frontiers in Earth Science* 3. doi:10.3389/feart.2015.00051
- Jahnert, R. J., Collins, L.B., 2012. Characteristics, distribution and morphogenesis of subtidal microbial systems in Shark Bay, Australia. *Marine Geology* 303–306, 115–136.
- Jahnke, L.L., Eder, W., Huber, R., Hope, J.M., Hinrichs, K.-U., Hayes, J.M., Des Marais, D.J., Cady, S.L., Summons, R.E., 2001. Signature Lipids and Stable Carbon Isotope Analyses of Octopus Spring Hyperthermophilic Communities Compared with Those of Aquificales Representatives. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 5179–5189. doi:10.1128/AEM.67.11.5179-5189.2001
- Jones, B., Renaut, R.W., 1995. Noncrystallographic calcite dendrites from hot-spring deposits at Lake Bogoria, Kenya. *Journal of Sedimentary Research* 65, 154–169. doi:10.1306/D4268059-2B26-11D7-8648000102C1865D
- Jones, B.F., Naftz, D.L., Spencer, R.J., Oviatt, C.G., 2009. Geochemical Evolution of Great Salt Lake, Utah, USA. *Aquatic Geochemistry* 15, 95–121. doi:10.1007/s10498-008-9047-y
- Juillot, F., Morin, G., Ildefonse, P., Calas, G., Brown, G.E., 2006. EXAFS signature of structural Zn at trace levels in natural and synthetic trioctahedral 2:1 phyllosilicates. *American Mineralogist* 91, 1432–1441. doi:10.2138/am.2006.1923
- Kalkovsky, E., 1908. Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 60, 68–125, 4–11.
- Kah, L.C., Grotzinger, J.P., 1992. Early Proterozoic (1.9 Ga) Thrombolites of the Rocknest Formation, Northwest Territories, Canada. *PALAIOS* 7, 305. doi:10.2307/3514975
- Kamber, B.S., Bolhar, R., Webb, G.E., 2004. Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research* 132, 379–399. doi:10.1016/j.precamres.2004.03.006
- Kannan, S., Swamy, C.S., 1997. Effect of trivalent cation on the physicochemical properties of cobalt containing anionic clays. *Journal of materials science* 32, 1623–1630.
- Kappler, A., Newman, D., K., 2004. Formation of Fe(III)- minerals by Fe(II)-oxidizing phototrophic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1217–1226.
- Kappler, A., Schink, B., Newman, D., K., 2005a. Fe(III) mineral formation and cell encrustation by the nitrate-dependent Fe(II)- oxidizer strain BoFeN1. *Geobiology* 3, 235–245.

- Kappler, A., Straub, K.L., 2005b. Geomicrobiological cycling of iron. *Mol. Geomicrobiol. Rev. Mineral. Geochem.* 59, 85–108.
- Kardar, M., Parisi, G., Zhang, Y.-C., 1986. Dynamic Scaling of Growing Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* 56, 889–892. doi:10.1103/PhysRevLett.56.889
- Kaufman, A.J., 1996. Geochemical and mineralogic effects of contact metamorphism on banded iron-formation: An example from the Transvaal Basin, South Africa. *Precambrian Res.* 79, 171–194. doi:10.1016/0301-9268(95)00093-3
- Kaźmierczak, J., Kempe, S., Kremer, B., López-García, P., Moreira, D., Tavera, R., 2011. Hydrochemistry and microbialites of the alkaline crater lake Alchichica, Mexico. *Facies* 57, 543–570. doi:10.1007/s10347-010-0255-8
- Kempe, S., Kaźmierczak, J., 1990. Chemistry and stromatolites of the sea-linked Satonda Crater Lake, Indonesia: A recent model for the Precambrian sea? *Chemical Geology* 81, 299–310.
- Kempe, S., Kazmierczak, J., Landmann, G., Konuk, T., Reimer, A., Lipp, A., 1991. Largest Known Microbialites Discovered in Lake Van, Turkey. *Nature* 349, 605–608. doi:10.1038/349605a0
- Khodadad, C.L.M., Foster, J.S., 2012. Metagenomic and Metabolic Profiling of Nonlithifying and Lithifying Stromatolitic Mats of Highborne Cay, The Bahamas. *PLoS One* 7, e38229. doi:10.1371/journal.pone.0038229
- Knoll, A.H., Fairchild, I.J., Swett, K., 1993. Calcified microbes in Neoproterozoic carbonates; implications for our understanding of the Proterozoic/Cambrian transition. *PALAIOS* 8, 512–525. doi:10.2307/3515029
- Knoll, A.H., Carroll, S.B., 1999. Early animal evolution: emerging views from comparative biology and geology. *Science* 284, 2129–2137.
- Konhauser, K. O., 1998. Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth Sci. Rev.* 43, 91–121.
- Konhauser, K.O., Amskold, L., Lalonde, S.V., Posth, N.R., Kappler, A., Anbar, A., 2007. Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 258, 87–100. doi:10.1016/j.epsl.2007.03.026
- Kremer, B., Kazmierczak, J., Łukomska-Kowalczyk, M., Kempe, S., 2012. Calcification and Silicification: Fossilization Potential of Cyanobacteria from Stromatolites of Niuafo“ou”s Caldera Lakes (Tonga) and Implications for the Early Fossil Record. *Astrobiology* 12, 535–548. doi:10.1089/ast.2011.0742
- Kretzschmar, M., 1982. Fossile Pilze in Eisen-Stromatolithen von Warstein (Rheinisches Schiefergebirge). *Facies* 7, 237–260.
- Kumbhar, P.S., Sanchez-Valente, J., Millet, J.M.M., Figueras, F., 2000. Mg–Fe Hydrotalcite as a Catalyst for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate. *Journal of Catalysis* 191, 467–473. doi:10.1006/jcat.2000.2827
- Last, F.M., Last, W.M., Halden, N.M., 2010. Carbonate microbialites and hardgrounds from Manito Lake, an alkaline, hypersaline lake in the northern Great Plains of Canada. *Sedimentary Geology* 225, 34–49. doi:10.1016/j.sedgeo.2010.01.006
- Last, F.M., Last, W.M., Halden, N.M., 2012. Modern and late Holocene dolomite formation: Manito Lake,

- Saskatchewan, Canada. *Sedimentary Geology* 281, 222–237. doi:10.1016/j.sedgeo.2012.09.012
- Last, F.M., Last, W.M., Fayek, M., Halden, N.M., 2013. Occurrence and significance of a cold-water carbonate pseudomorph in microbialites from a saline lake. *J Paleolimnol* 50, 505–517. doi:10.1007/s10933-013-9742-6
- Laval, B., Cady, S.L., Pollack, J.C., McKay, C.P., Bird, J.S. Grotzinger, J.P., Ford, D.C., Bohm, H.R., 2000. Modern freshwater microbialite analogues for ancient dendritic reef structures. *Nature* 407, 626–629.
- Leblanc, M., Achard, B., Ben Othman, D., Luck, J.M., Bertrand-Sarfati, J., Personné, J.C., 1996. Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied Geochemistry* 11, 541–554. doi:10.1016/0883-2927(96)00010-8
- Lepot, K., Benzerara, K., Brown, G.E., Philippot, P., 2008. Microbially influenced formation of 2,724-million-year-old stromatolites. *Nature Geoscience* 1, 118–121. doi:10.1038/ngeo107
- Lepot, K., Benzerara, K., Rividi, N., Cotte, M., Brown, G.E., Philippot, P., 2009. Organic matter heterogeneities in 2.72Ga stromatolites: Alteration versus preservation by sulfur incorporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6579–6599. doi:10.1016/j.gca.2009.08.014
- Léveillé, R.J., Fyfe, W.S., Longstaffe, F.J., 2000a. Unusual Secondary Ca-Mg-Carbonate-Kerolite Deposits in Basaltic Caves, Kauai, Hawaii. *The Journal of Geology* 108, 613–621.
- Léveillé, R.J., Fyfe, W.S., Longstaffe, F.J., 2000b. Geomicrobiology of carbonate–silicate microbialites from Hawaiian basaltic sea caves. *Chemical Geology* 169, 339–355. doi:10.1016/S0009-2541(00)00213-8
- Léveillé, R.J., Longstaffe, F.J., Fyfe, W.S., 2002. Kerolite in carbonate-rich speleothems and microbial deposits from basaltic caves, Kauai, Hawaii. *Clays and clay minerals* 50, 514–524.
- Li, D., Peng, M., Murata, T., 1999. Coordination and local structure of magnesium in silicate minerals and glasses: Mg K-edge XANES. *The Canadian Mineralogist* 37, 199–206.
- Lim, D.S.S., Laval, B.E., Slater, G., Antoniadou, D., Forrest, A.L., Pike, W., Pieters, R., Saffari, M., Reid, D., Schulze-Makuch, D., Andersen, D., McKay, C.P., 2009. Limnology of Pavilion Lake, B. C., Canada – Characterization of a microbialite forming environment. *Fundamental and Applied Limnology / Archiv für Hydrobiologie* 173, 329–351. doi:10.1127/1863-9135/2009/0173-0329
- Lindqvist, J.K., 1994. Lacustrine Stromatolites and Oncoids: Manuherikia Group (MIOCENE), New Zealand, in: Bertrand-Sarfati, J., Monty, C. (Eds.), *Phanerozoic Stromatolites II*. Springer Netherlands, pp. 227–254. doi:10.1007/978-94-011-1124-9_9
- Link, M.H., Osborne, R.H., Awramik, S.M., 1978. Lacustrine stromatolites and associated sediments of the Pliocene Ridge Route Formation, Ridge Basin, California. *Journal of Sedimentary Research* 48, 143–157. doi:10.1306/212F7414-2B24-11D7-8648000102C1865D
- Logan, B., 1961. Cryptozoon and Associate Stromatolites from the Recent, Shark Bay, Western-Australia. *J. Geol.* 69, 517–533.
- López-García, P., Kazmierczak, J., Benzerara, K., Kempe, S., Guyot, F., Moreira, D., 2005. Bacterial diversity and carbonate precipitation in the giant microbialites from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Extremophiles* 9, 263–274. doi:10.1007/s00792-005-0457-0

- Lowe, D.R., 1994. Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga. *Geology* 22, 387–390.
- Lovley, D.R., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol Rev* 55, 259–287.
- Lozano, R.P., Rossi, C., La Iglesia, A., Matesanz, E., 2012. Zaccagnaite-3R, a new Zn-Al hydrotalcite polytype from El Soplao cave (Cantabria, Spain). *American Mineralogist* 97, 513–523. doi:10.2138/am.2012.3908
- Lundberg, J., McFarlane, D.A., 2012. Post-speleogenetic biogenic modification of Gomantong Caves, Sabah, Borneo. *Geomorphology* 157–158, 153–168. doi:10.1016/j.geomorph.2011.04.043
- Mackey, T.J., Sumner, D.Y., Hawes, I., Jungblut, A.D., Andersen, D.T., 2015. Growth of modern branched columnar stromatolites in Lake Joyce, Antarctica. *Geobiology* 13, 373–390. doi:10.1111/gbi.12138
- Mamet, B., Préat, A., 2006. Iron-bacterial mediation in Phanerozoic red limestones: state of the art. *Sedimentary Geology* 185, 147–157.
- Martin, J.H., 1992. Iron as a Limiting Factor in Oceanic Productivity, in: Falkowski, P.G., Woodhead, A.D., Vivirito, K. (Eds.), *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*, Environmental Science Research. Springer US, pp. 123–137. doi:10.1007/978-1-4899-0762-2_8
- Marvasi, M., Visscher, P.T., Perito, B., Mastromei, G., Casillas-Martinez, L., 2010. Physiological requirements for carbonate precipitation during biofilm development of *Bacillus subtilis* etfA mutant. *FEMS Microbiol Ecol* 7, 341–350.
- Mayhew, L.E., Webb, S.M., Templeton, A.S., 2011. Microscale imaging and identification of Fe speciation and distribution during fluid-mineral reactions under highly reducing conditions. *Environmental Science and Technology* 45, 4468–4474.
- Miehé-Brendlé, J., Tuilier, M.-H., Marichal, C., Gallego, J.-C., Reinholdt, M., 2010. Mg Environments in the Octahedral Sheet of 2:1 Talc-Like Hybrid Phyllosilicates: A Comparative XAFS Study. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2010, 5587–5591. doi:10.1002/ejic.201000221
- Miller, A.G., Colman, B., 1980. Evidence for HCO₃⁻ Transport by the Blue-Green Alga (Cyanobacterium) *Coccochloris peniocyctis*. *Plant Physiol.* 65, 397–402. doi:10.1104/pp.65.2.397
- Milroy, P.G., Wright, V.P., 2002. Fabrics, facies control and diagenesis of lacustrine ooids and associated grains from the Upper Triassic, southwest England. *Geological Journal* 37, 35–53. doi:10.1002/gj.901
- Miot, J., Benzerara, K., Morin, G., Kappler, A., Bernard, S., Obst, M., Féraud, C., Skouri-Panet, F., Guigner, J.-M., Posth, N., Galvez, M., Brown, G.E., Guyot, F., 2009. Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 696–711. doi:10.1016/j.gca.2008.10.033
- Moissette, P., Cornée, J.-J., Mannaï-Tayech, B., Rabhi, M., André, J.-P., Koskeridou, E., Méon, H., 2010. The western edge of the Mediterranean Pelagian Platform: A Messinian mixed siliciclastic-carbonate ramp in northern Tunisia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 285, 85–103. doi:10.1016/j.palaeo.2009.10.028
- Moore, L., 1987. Water chemistry of the coastal saline lakes of the Clifton-Preston Lakeland system, south-western Australia, and its influence on stromatolite formation. *Mar. Freshwater Res.* 38, 647–660.
- Murphy, J.T., Lowenstein, T.K., Pietras, J.T., 2014. Preservation of primary lake signatures in alkaline earth carbonates of the Eocene Green River Wilkins Peak-Laney Member transition zone. *Sedimentary Geology*

314, 75–91. doi:10.1016/j.sedgeo.2014.09.005

- Myshrall, K.L., Mobberley, J.M., Green, S.J., Visscher, P.T., Havemann, S.A., Reid, R.P., Foster, J.S., 2010. Biogeochemical cycling and microbial diversity in the thrombolitic microbialites of Highborne Cay, Bahamas: Geomicrobiology of modern marine thrombolites. *Geobiology* 8, 337–354. doi:10.1111/j.1472-4669.2010.00245.x
- Nayak, P.K., Mohapatra, B.K., Singh, P.P., Martha, R.K., 2011. Cobalt-Bearing Grunerite in the Metamorphosed Banded Iron Formation in Orissa, India: Cobalt bearing grunerite in BIF, Orissa. *Resource Geology* 61, 281–289. doi:10.1111/j.1751-3928.2011.00164.x
- Neilan, B.A., Burns, B.P., Relman, D.A., Lowe, D.R., 2002. Molecular identification of cyanobacteria associated with stromatolites from distinct geographical locations. *Astrobiology* 2, 271–280.
- Nutman, A.P., Bennett, V.C., Friend, C.R.L., Van Kranendonk, M.J., Chivas, A.R., 2016. Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*. doi:10.1038/nature19355
- Osborne, R.H., Licari, G.R., Link, M.H., 1982. Modern lacustrine stromatolites, Walker Lake, Nevada. *Sedimentary Geology* 32, 39–61.
- Pace, A., Bourillot, R., Bouton, A., Vennin, E., Galaup, S., Bundeleva, I., Patrier, P., Dupraz, C., Thomazo, C., Sansjofre, P., Yokoyama, Y., Franceschi, M., Anguy, Y., Pigot, L., Virgone, A., Visscher, P.T., 2016. Microbial and diagenetic steps leading to the mineralisation of Great Salt Lake microbialites. *Scientific Reports* 6, 31495. doi:10.1038/srep31495
- Pache, M., Reitner, J., Arp, G., 2001. Geochemical evidence for the formation of a large Miocene “travertine” mound at a sublacustrine spring in a soda lake (Wallerstein Castle Rock, Nördlinger Ries, Germany). *Facies* 45, 211–230.
- Parida, K., Das, J., 2000. Mg/Al hydrotalcites: preparation, characterisation and ketonisation of acetic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 151, 185–192. doi:10.1016/S1381-1169(99)00240-X
- Pedone, V.A., Folk, R.L., 1996. Formation of aragonite cement by nannobacteria in the Great Salt Lake, Utah. *Geology* 24, 763–765. doi:10.1130/0091-7613(1996)024<763:FOACBN>2.3.CO;2
- Pedro, G., Carmouze, J.P., Velde, B., 1978. Peloidal nontronite formation in Recent sediments of Lake Chad. *Chemical Geology* 23, 139–149. doi:10.1016/0009-2541(78)90071-2
- Petrash, D.A., Gingras, M.K., Lalonde, S.V., Orange, F., Pecoits, E., Konhauser, K.O., 2012. Dynamic controls on accretion and lithification of modern gypsumdominated thrombolites, Los Roques, Venezuela. *Sedimentary Geology*, 245, 29–47.
- Petryshyn, V.A., Corsetti, F.A., 2011. Analysis of growth directions of columnar stromatolites from Walker Lake, western Nevada. *Geobiology* 9, 425–435.
- Petryshyn, V.A., Corsetti, F.A., Berelson, W.M., Beaumont, W., Lund, S.P., 2012. Stromatolite lamination frequency, Walker Lake, Nevada: Implications for stromatolites as biosignatures. *Geology* 40, 499–502.
- Polgári, M., Hein, J.R., Bíró, L., Gyollai, I., Németh, T., Sajgó, C., Fekete, J., Schwark, L., Pál-Molnár, E., Hámor-Vidó, M., Vigh, T., 2016. Mineral and chemostratigraphy of a Toarcian black shale hosting Mn-carbonate microbialites (Úrkút, Hungary). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 459, 99–120. doi:10.1016/j.palaeo.2016.06.030

- Power, I.M., Wilson, S.A., Dipple, G.M., Southam, G., 2011. Modern carbonate microbialites from an asbestos open pit pond, Yukon, Canada: Modern carbonate microbialites from an asbestos open pit pond. *Geobiology* no-no. doi:10.1111/j.1472-4669.2010.00265.x
- Préat, A., Mamet, B., De Ridder, C., Boulvain, F., Gillan, D., 2000. Iron bacterial and fungal mats, Bajocian stratotype (Mid-Jurassic, northern Normandy, France). *Sedimentary Geology* 137, 107–126.
- Radke, L.C., Howard, K.W.F., Gell, P.A., 2002. Chemical diversity in southeastern Australian saline lakes. I: geochemical causes. *Marine and Freshwater Research*, 53(6), 941–959.
- Ravel, B., Newville, M., 2005. Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using Ifeffit. *J. Synchrotron Radiat.* 12, 537–541.
- Reid, R.P., James, N.P., Macintyre, I.G., Dupraz, C.P., Burne, R.V., 2003. Shark Bay stromatolites: microfabrics and reinterpretation of origins. *Facies* 49, 299–324.
- Reitner, J., Arp, G., Thiel, V., Gautret, P., Galling, U., Michaelis, W., 1997. Organic matter in Great Salt Lake ooids (Utah, USA) - First approach to a formation via organic matrices. *Facies* 36, 210–219.
- Reitner, J., Paul, J., Arp, G., Hause-Reitner, D., 1996. Lake Thetis domal microbialites. *Globale und regionale Steuerungsfaktoren biogener Sedimentation*.
- Rhouta, B., Kaddami, H., Elbarqy, J., Amjoud, M., Daoudi, L., Maury, F., Senocq, F., Maazouz, A., Gerard, J.-F., 2008. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. *Clay Minerals* 43, 393–403. doi:10.1180/claymin.2008.043.3.05
- Riding, R., 1991. Classification of microbial carbonates. In: Riding R (ed) *Calcareous Algae and Stromatolites*. Springer-Verlag, Berlin, 21–51
- Riding, R., 2006. Cyanobacterial calcification, carbon dioxide concentrating mechanisms, and Proterozoic? Cambrian changes in atmospheric composition. *Geobiology*, b 4, 299–316. doi:10.1111/j.1472-4669.2006.00087.x
- Riding, R., 2006. Microbial carbonate abundance compared with fluctuations in metazoan diversity over geological time. *Sedimentary Geology* 185, 229–238. doi:10.1016/j.sedgeo.2005.12.015
- Rippka, R., Deruelles, J., Waterbury, J.B., Herdman, M., Stanier, R.Y., 1979; Generic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. *J Gen Microbiol* 111, 1–61.
- Risacher, F., Fritz, B., 1991. Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, central Altiplano, Bolivia. *Chemical Geology* 90, 211–231.
- Rosen, M.R., Arehart, G.B., Lico, M.S., 2004. Exceptionally fast growth rate of < 100-yr-old tufa, Big Soda Lake, Nevada: Implications for using tufa as a paleoclimate proxy. *Geology* 32, 409–412.
- Russell, J.A., Brady, A.L., Cardman, Z., Slater, G.F., Lim, D.S.S., Biddle, J.F., 2014. Prokaryote populations of extant microbialites along a depth gradient in Pavilion Lake, British Columbia, Canada. *Geobiology* 12, 250–264. doi:10.1111/gbi.12082
- Russell, M.J., Ingham, J.K., Zedef, V., Maktav, D., Sunar, F., Hall, A.J., Fallick, A.E., 1999. Search for signs of ancient life on Mars: expectations from hydromagnesite microbialites, Salda Lake, Turkey. *J. Geol. Soc.*

156, 869–888. doi:10.1144/gsjgs.156.5.0869

- Saghaï, A., Zivanovic, Y., Zeyen, N., Moreira, D., Benzerara, K., Deschamps, P., Bertolino, P., Ragon, M., Tavera, R., López-Archilla, A.I., López-García, P., 2015. Metagenome-based diversity analyses suggest a significant contribution of non-cyanobacterial lineages to carbonate precipitation in modern microbialites. *Frontiers in Microbiology* 6. doi:10.3389/fmicb.2015.00797
- Saghaï, A., Zivanovic, Y., Moreira, D., Benzerara, K., Bertolino, P., Ragon, M., Tavera, R., López-Archilla, A.I., López-García, P., 2016. Comparative metagenomics unveils functions and genome features of microbialite-associated communities along a depth gradient: Comparative metagenomics of microbialites from Lake Alchichica. *Environmental Microbiology*. doi:10.1111/1462-2920.13456
- Salama, W., El Aref, M.M., Gaupp, R., 2013. Mineral evolution and processes of ferruginous microbialite accretion - an example from the Middle Eocene stromatolitic and ooidal ironstones of the Bahariya Depression, Western Desert, Egypt. *Geobiology* 11, 15–28. doi:10.1111/gbi.12011
- Sánchez del Río, M., Suárez, M., García Romero, E., Alianelli, L., Felici, R., Martinetto, P., Dooryhée, E., Reyes-Valerio, C., Borgatti, F., Doyle, B., Giglia, A., Mahne, N., Pedio, M., Nannarone, S., 2005. Mg K-edge XANES of sepiolite and palygorskite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 238, 55–60. doi:10.1016/j.nimb.2005.06.018
- Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P., García Del Cura, M.A., 2008. Dolomite-silica stromatolites in Miocene lacustrine deposits from the Duero Basin, Spain: the role of organotemplates in the precipitation of dolomite: Dolomite-silica stromatolites in Miocene lacustrine deposits. *Sedimentology* 55, 729–750. doi:10.1111/j.1365-3091.2007.00919.x
- Schidlowski, M., 2001. Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept. *Precambrian Research* 106, 117–134.
- Schneider, D., Arp, G., Reimer, A., Reitner, J., Daniel, R., 2013. Phylogenetic Analysis of a Microbialite-Forming Microbial Mat from a Hypersaline Lake of the Kiritimati Atoll, Central Pacific. *PLoS One* 8. doi:10.1371/journal.pone.0066662
- Schopf, J. W. and B. M. Packer, 1987. Early Archean (3.3-Billion to 3.5-Billion-Year-Old) Microfossils from Warrawoona Group, Australia. *Science* 237(4810), 70–73.
- Schopf, J. W., A. B. Kudryavtsev, et al., 2002. Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils. *Nature* 416(6876), 73–76.
- Schopf, J. W., A. B. Kudryavtsev, et al., 2010. Precambrian microbe-like pseudofossils: A promising solution to the problem. *Precambrian Res.* 179(1-4), 191–205.
- Schopf, J.W., 2011. The paleobiological record of photosynthesis. *Photosynth Res* 107, 87–101. doi:10.1007/s11120-010-9577-1
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil* 130, 1–25. doi:10.1007/BF00011851
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Seard, C., Camoin, G., Rouchy, J.-M., Virgone, A., 2013. Composition, structure and evolution of a lacustrine carbonate margin dominated by microbialites: Case study from the Green River formation (Eocene; Wyoming, USA). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 381–382, 128–144.

doi:10.1016/j.palaeo.2013.04.023

- Semikhatov, M.A., Gebelein, C.D., Cloud, P., Awramik, S.M., Benmore, W.C., 1979. Stromatolite morphogenesis – progress and problems. *Canadian Journal of Earth Science* 16, 992–1015
- Shapiro, R.S., Konhauser, K.O., 2015. Hematite-coated microfossils: primary ecological fingerprint or taphonomic oddity of the Paleoproterozoic? *Geobiology* 13, 209–224. doi:10.1111/gbi.12127
- Shih, P.M., Wu, D., Latifi, A., Axen, S.D., Fewer, D.P., Talla, E., Calteau, A., Cai, F., de Marsac, N.T., Rippka, R., others, 2013. Improving the coverage of the cyanobacterial phylum using diversity-driven genome sequencing. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 1053–1058.
- Smith, M.E., Carroll, A.R., Singer, B.S., 2008. Synoptic reconstruction of a major ancient lake system: Eocene Green River Formation, western United States. *GSA Bulletin* 120, 54–84. doi:10.1130/B26073.1
- Solari, M.A., Hervé, F., Le Roux, J.P., Airo, A., Sial, A.N., 2010. Paleoclimatic significance of lacustrine microbialites: A stable isotope case study of two lakes at Torres del Paine, southern Chile. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297, 70–82. doi:10.1016/j.palaeo.2010.07.016
- Sorin, L., Anton, V., Miryam, B.-M., Roi, P., Amos, F., 2010. Late Pleistocene palaeoclimatic and palaeoenvironmental reconstruction of the Dead Sea area (Israel), based on speleothems and cave stromatolites. *Quaternary Science Reviews* 29, 1201–1211. doi:10.1016/j.quascirev.2010.01.018
- Souza-Egipsy, V., Wierzchos, J., Ascaso, C., Neelson, K.H., 2005. Mg–silica precipitation in fossilization mechanisms of sand tufa endolithic microbial community, Mono Lake (California). *Chemical Geology* 217, 77–87. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.12.004
- Souza-Egipsy, V., García Del Cura, M.A., Ascaso, C., De Los Ríos, A., Wierzchos, J., González-Martín, J.A., 2006. Interaction between Calcite and Phosphorus in Biomineralization Processes in Tufa Carbonates. *International Review of Hydrobiology* 91, 222–241. doi:10.1002/iroh.200510845
- Spadafora, A., Perri, E., McKenzie, J.A., Vasconcelos, C., 2010. Microbial biomineralization processes forming modern Ca:Mg carbonate stromatolites: Biomineralization processes forming stromatolites. *Sedimentology* 57, 27–40. doi:10.1111/j.1365-3091.2009.01083.x
- Steel, J. H., 1825. A description of the olitic formation lately discovered in the Country of Sratoga and State of New York. *Am. J. Sci.* 9, 16-19
- Stüeken, E.E., Buick, R., Schauer, A.J., 2015. Nitrogen isotope evidence for alkaline lakes on late Archean continents. *Earth and Planetary Science Letters* 411, 1–10. doi:10.1016/j.epsl.2014.11.037
- Sturesson, U., Heikoop, J.M., Risk, M.J., 2000. Modern and Palaeozoic iron ooids—a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology* 136, 137–146.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M., Logan, G.A., N., 1999. Molecular fossils for cyanobacteria recording a geological history of oxygenic photosynthesis. *Nature* 400, 554–557.
- Swainson, I.P., 2008. The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler and Lake Fellmongery, South Australia. *American Mineralogist* 93, 1014–1018. doi:10.2138/am.2008.2825
- Takahashi, Y., Châtellier, X., Hattori, K.H., Kato, K., Fortin, D., 2005. Adsorption of rare earth elements onto

- bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology* 219, 53–67. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.02.009
- Tank, R.W., 1972. Clay minerals of the Green River Formation (Eocene) of Wyoming. *Clay Minerals* 9, 297–308.
- Taylor, G., 1975. Occurrence of Monohydrocalcite in 2 Small Lakes in Southeast of South-Australia. *Am. Miner.* 60, 690–697.
- Tettenhorst, R., Moore Jr, G.E., 1978. Stevensite oolites from the Green River Formation of central Utah. *Journal of Sedimentary Research* 48.
- Theisen, C.H., Sumner, D.Y., Mackey, T.J., Lim, D.S.S., Brady, A.L., Slater, G.F., 2015. Carbonate fabrics in the modern microbialites of Pavilion Lake: two suites of microfabrics that reflect variation in microbial community morphology, growth habit, and lithification. *Geobiology* n/a-n/a. doi:10.1111/gbi.12134
- Thomazo, C., Pinti, D.L., Busigny, V., Ader, M., Hashizume, K., Philippot, P., 2009. Biological activity and the Earth's surface evolution: Insights from carbon, sulfur, nitrogen and iron stable isotopes in the rock record. *Comptes Rendus Palevol* 8, 665–678. doi:10.1016/j.crpv.2009.02.003
- Thomazo, C., Ader, M., Philippot, P., 2011. Extreme ^{15}N -enrichments in 2.72-Gyr-old sediments: evidence for a turning point in the nitrogen cycle: Extreme ^{15}N -enrichments in 2.72-Gyr-old sediments. *Geobiology* 9, 107–120. doi:10.1111/j.1472-4669.2011.00271.x
- Thompson, J.B., Ferris, F.G., 1990. Cyanobacterial precipitation of gypsum, calcite, and magnesite from natural alkaline lake water. *Geology* 18, 995–998.
- Thompson, D.L., Stilwell, J.D., Hall, M., 2015. Lacustrine carbonate reservoirs from Early Cretaceous rift lakes of Western Gondwana: Pre-Salt coquinas of Brazil and West Africa. *Gondwana Research* 28, 26–51. doi:10.1016/j.gr.2014.12.005
- Tosca, N.J., Macdonald, F.A., Strauss, J.V., Johnston, D.T., Knoll, A.H., 2011. Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions. *Earth and Planetary Science Letters* 306, 11–22. doi:10.1016/j.epsl.2011.03.041
- Tosca, N.J., Masterson, A.L., 2014. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals* 49, 165–194. doi:10.1180/claymin.2014.049.2.03
- Trcera, N., Cabaret, D., Rossano, S., Farges, F., Flank, A.-M., Lagarde, P., 2009. Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals* 36, 241–257. doi:10.1007/s00269-008-0273-z
- Van Kranendonk, M.J., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2003. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean. *Geobiology* 1, 91–108.
- Van Kranendonk, M., Philippot, P., Lepot, K., Bodorkos, S., Pirajno, F., 2008. Geological setting of Earth's oldest fossils in the ca. 3.5Ga Dresser Formation, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research* 167, 93–124. doi:10.1016/j.precamres.2008.07.003
- Van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J.C.F., McKenzie, J.A., 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiologia* 485, 35–49.

- Van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C., Mckenzie, J.A., 2003. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. *Geobiology* 1, 71–79.
- Verrecchia, E., Freydet, P., Verrecchia, K., Dumont, J., 1995. Spherulites in Calcrete Lamina Crusts - Biogenic CaCO₃ Precipitation. *J. Sediment. Res. Sect. A-Sediment. Petrol. Process.* 65, 690–700.
- Verrecchia, E.P., 1996. Morphometry of microstromatolites in calcrete laminar crusts and a fractal model of their growth. *Mathematical geology* 28, 87–109.
- Visscher, P.T., Stolz, J.F., 2005. Microbial mats as bioreactors: populations, processes, and products. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 219, 87–100. doi:10.1016/j.palaeo.2004.10.016
- Von Blanckenburg, F., Mamberti, M., Schoenberg, R., Kamber, B.S., Webb, G.E., 2008. The iron isotope composition of microbial carbonate. *Chemical Geology* 249, 113–128. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.12.001
- Wacey, D., Gleeson, D., Kilburn, M.R., 2010. Microbialite taphonomy and biogenicity: new insights from NanoSIMS: Microbialite taphonomy and biogenicity. *Geobiology* 8, 403–416. doi:10.1111/j.1472-4669.2010.00251.x
- Wacey, D., Kilburn, M.R., Saunders, M., Cliff, J., Brasier, M.D., 2011. Microfossils of sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia. *Nature Geoscience* 4, 698–702. doi:10.1038/ngeo1238
- Wacey, D., Saunders, M., Roberts, M., Menon, S., Green, L., Kong, C., Culwick, T., Strother, P., Brasier, M.D., 2014. Enhanced cellular preservation by clay minerals in 1 billion-year-old lakes. *Scientific Reports* 4. doi:10.1038/srep05841
- Walter, M.R., Buick, R., Dunlop, J.S.R., 1980. Stromatolites 3,400–3,500 Myr old from the North Pole area, Western Australia. *Nature* 284, 443–445. doi:10.1038/284443a0
- Walter, M.R., Grotzinger, J.P., Schopf, J.W., 1992. Proterozoic stromatolites. In: Schopf JW, Klein C (eds) *The Proterozoic Biosphere, A multidisciplinary study*. Cambridge Univ Press, Cambridge, 254
- Wattinne, A., Vennin, E., De Wever, P., 2003. Evolution d'un environnement carbonaté lacustre à stromatolithes, par l'approche paléo-écologique (carrière de Montaigu-le-Blin, bassin des Limagnes, Allier, France). *Bull. Soc. Géol. Fr.* 174 (3), 243–260.
- Weber, K.A., Achenbach, L.A., Coates, J.D., 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nat Rev Micro* 4, 752–764. doi:10.1038/nrmicro1490
- Webster, D.M., 1994. *Paleoenvironmental Implications of Lacustrine Clay Minerals from the Double Lakes Formation, Southern High Plains, Texas*.
- White III, R.A., Power, I.M., Dipple, G.M., Southam, G., Suttle, C.A., 2015. Metagenomic analysis reveals that modern microbialites and polar microbial mats have similar taxonomic and functional potential. *Front. Microbiol* 6. doi:10.3389/fmicb.2015.00966
- Whitney, G., Eberl, D.D., 1982. Mineral paragenesis in a talc-water experimental hydrothermal system. *American Mineralogist* 67, 944–949.
- Wilkins, R., Ito, J., 1967. Infrared Spectra of Some Synthetic Talcs. *Am. Miner.* 52, 1649–1660.
- Wollast, R., Mackenzie, F.T., Bricker, O.P., 1968. Experimental Precipitation and Genesis of Sepiolite at Earth-

- Surface Conditions. *Am. Miner.* 53, 1645–1661.
- Wright, D.T., Wacey, D., 2005. Precipitation of dolomite using sulphate-reducing bacteria from the Coorong Region, South Australia: significance and implications. *Sedimentology* 52, 987–1008. doi:10.1111/j.1365-3091.2005.00732.x
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. Geological Society, London, Special Publications 418, SP418.3. doi:10.1144/SP418.3
- Yuretich, R.F., Cerling, T.E., 1983. Hydrogeochemistry of Lake Turkana, Kenya: Mass balance and mineral reactions in an alkaline lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1099–1109.
- Zamarreño, I., Anadón, P., Utrilla, R., 1997. Sedimentology and isotopic composition of Upper Palaeocene to Eocene non-marine stromatolites, eastern Ebro Basin, NE Spain. *Sedimentology* 44, 159–176.
- Zavala, C., Ponce, J.J., Arcuri, M., Drittanti, D., Freije, H., Asensio, M., 2006. Ancient Lacustrine Hyperpycnites: A Depositional Model from a Case Study in the Rayoso Formation (Cretaceous) of West-Central Argentina. *Journal of Sedimentary Research* 76, 41–59. doi:10.2110/jsr.2006.12
- Zeyen, N., Benzerara, K., Li, J., Groleau, A., Balan, E., Robert, J.-L., Estève, I., Tavera, R., Moreira, D., López-García, P., 2015. Formation of low-T hydrated silicates in modern microbialites from Mexico and implications for microbial fossilization. *Frontiers in Earth Science* 3. doi:10.3389/feart.2015.00064

Annexes

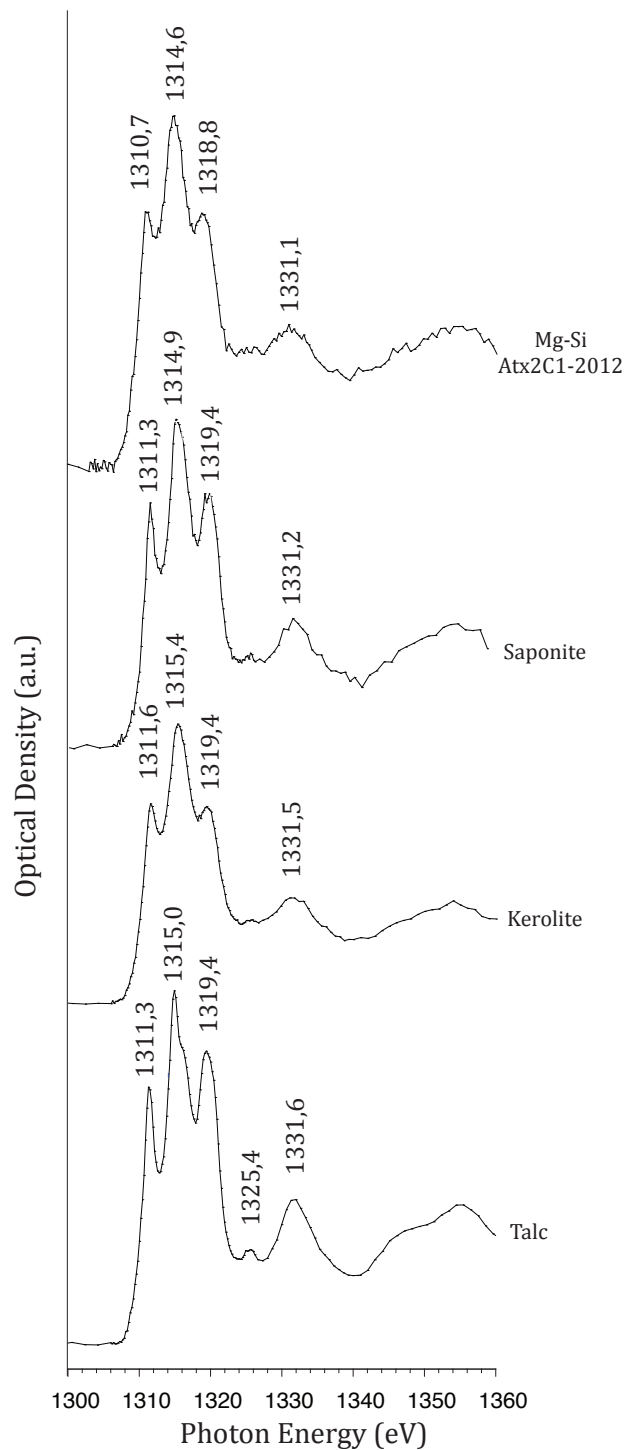


Figure A1.

Signatures spectroscopiques STXM au seuil K du magnésium d'une lame FIB prélevée dans une diatomée composée à la fois d'hydromagnésite et de silicate de magnésium mais dont le spectre XANES a été extrait de la zone silicatée de l'échantillon de microbialite vivant ATX-2C1-2012. Spectres XANES de références de silicates de magnésium (saponite, kérolite et talc).

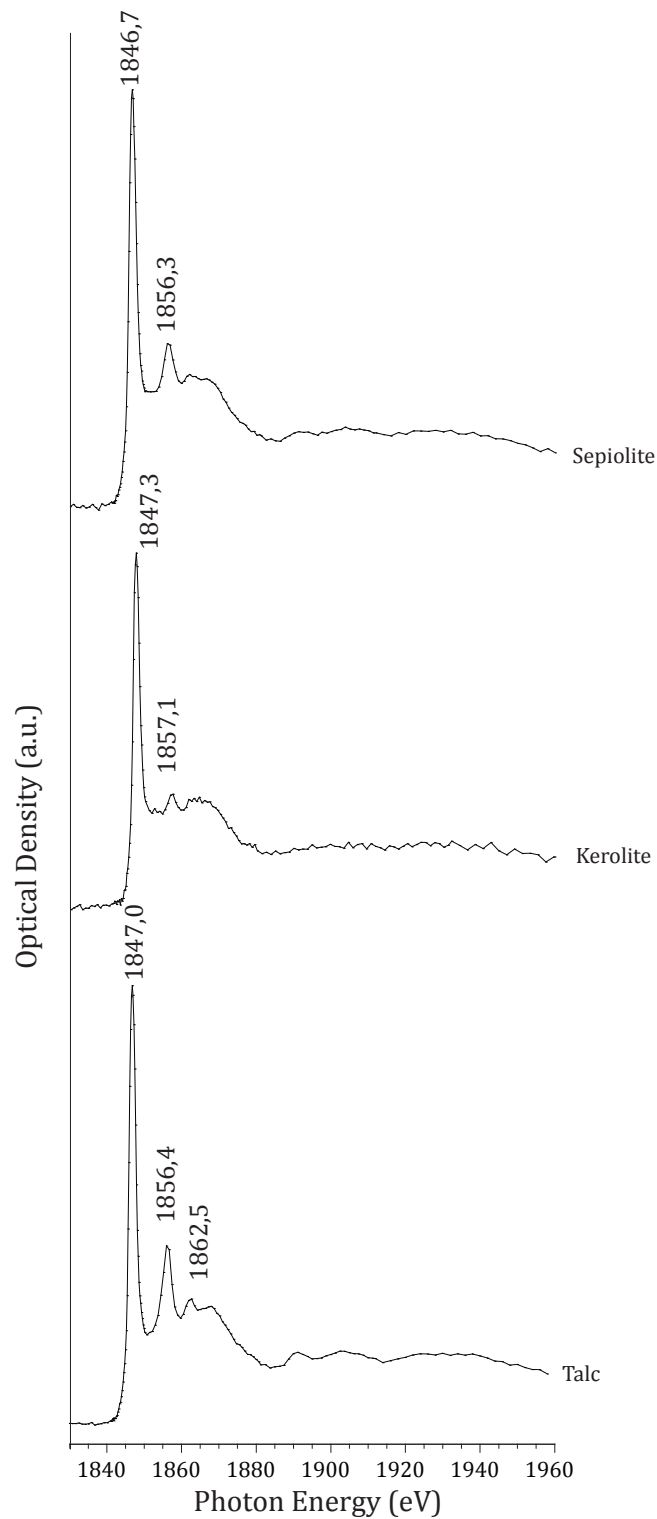


Figure A2.

Signatures spectroscopiques STXM au seuil K du silicium d'une lame FIB (de l'échantillon de microbialite ATX-2C1-2012) prélevée dans une diatomée composée à la fois d'hydromagnésite et de silicate de magnésium mais dont le spectre XANES a été extrait de la zone silicatée de la diatomée. Spectres XANES de référence de silicates de magnésium (sepiolite, kérolite et talc).

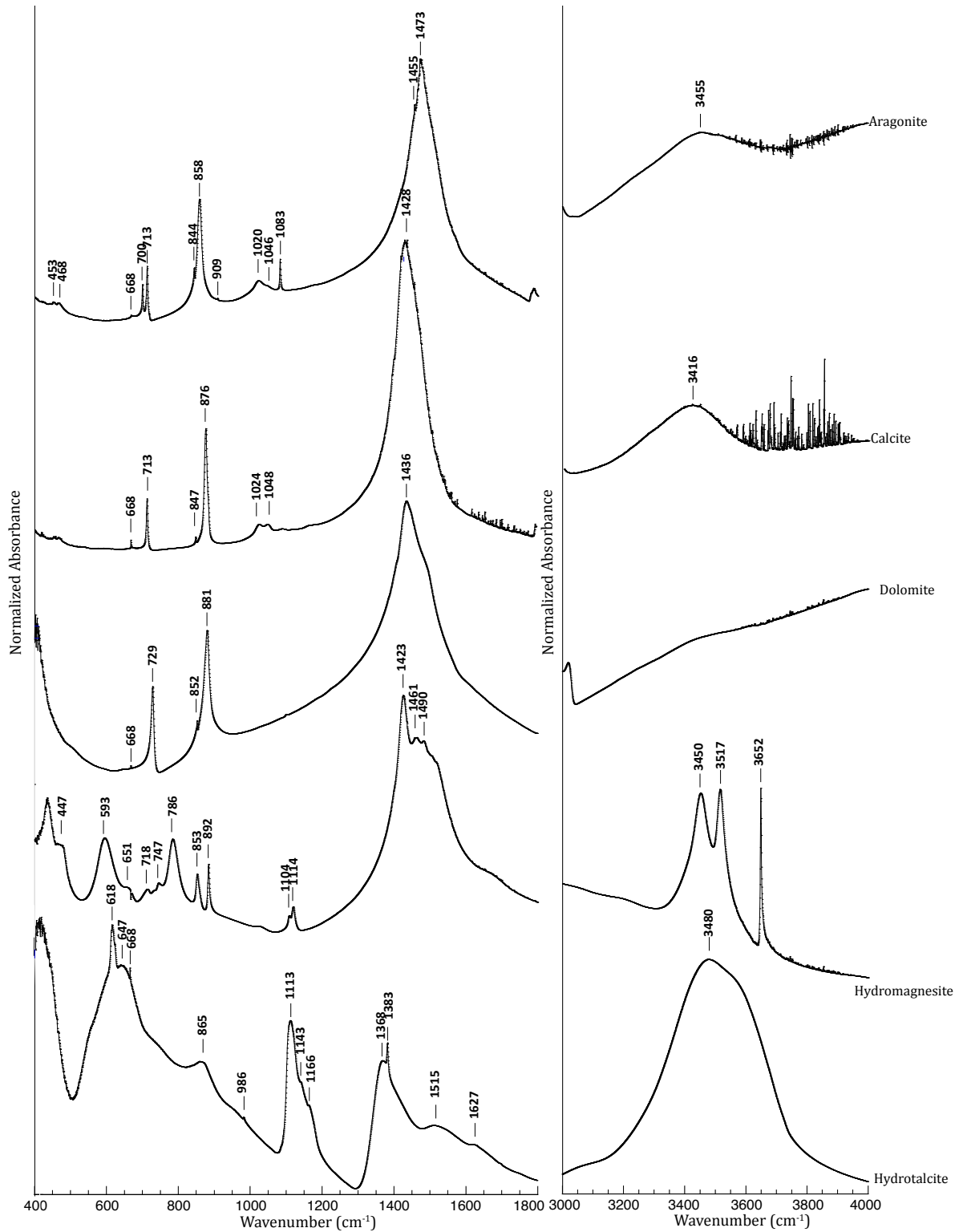


Figure A3.

Spectres infrarouges de référence de différents carbonates : aragonite, calcite, dolomite, hydromagnésite et hydrotalcite.

Références	Formules chimiques	Mg/Si théoriques	Mg/Si EDXS	Mg/Si STXM	Types de détermination
Montmorillonite	$\text{Na}_{0,4}(\text{Al}_{1,7}\text{Mg}_{0,4})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,1	NA	0,6	I
				10	II
				/	III
				4,7	IV
Sépiolite	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,67	0,5	0,5	I
				2,8	II
				0,4	III
				0,9	IV
Kérolite	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,75	NA	0,85	I
				2,8	II
				0,37	III
				1,2	IV
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,75	NA	0,76	I
				2,5	II
				0,22	III
				0,74	IV
Saponite	$\text{Na}_{0,4}\text{Mg}_3(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{3,6})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,83	0,7	0,5	I
				3,5	II
				0,22	III
				0,9	IV
Forstérite	Mg_2SiO_4	2	1,8	2,2	I
				2,2	II
				2,1	III
				2,1	IV

Tableau A1.

Listes des références de silicates de magnésium étudiées avec leurs formules chimiques respectives, les rapports Mg/Si (1) théoriques à partir de la stœchiométrie des minéraux, (2) mesurés par STEM-EDXS et (3) déterminés par STXM avec quatre type de détermination différents. (I) mapMg(1)/mapMg(1), (II) mapMg(1)/mapMg(2), (III) mapMg(2)/mapMg(1), (IV) mapMg(2)/mapMg(2). Avec, mapMg(1) : OD_{1315,5 eV} – OD_{1302 eV} ; mapMg(2) : OD_{1325,6 eV} – OD_{1302 eV} ; mapSi(1) : OD_{1847 eV} – OD_{1834 eV} ; mapSi(2) : OD_{1911 eV} – OD_{1834 eV}. Les échantillons de montmorillonite, talc et de kérolite n'ont pas été analysés (NA) en STEM-EDXS.

Synthèse	Sépiolite	Sépiolite amorphe	Kérolite	Talc	Silice amorphe
PR2-2013	5,48	2,81	8,53	11,30	-1,12
PR1-2014	5,70	3,02	8,53	11,30	-0,47
PR2-2014	5,08	2,40	7,51	10,28	-0,30
PR3-2014	4,49	1,81	6,61	9,38	-0,29
PR4-2014	6,15	3,47	9,17	11,95	-0,41
PR5-2014	5,32	2,64	7,90	10,67	-0,36
PR6-2014	4,74	2,06	7,00	9,77	-0,29
PR7-2014	4,55	1,87	6,70	9,48	-0,29
PR8-2014	3,87	1,19	5,67	8,44	-0,25
BioPR9-2014	3,83	1,15	5,60	8,37	-0,24
BioPR1-2014	4,69	2,01	7,30	10,08	-1,06

Tableau A2.

Calculs des indices de saturation des solutions initiales des synthèses pour différents silicates de magnésium et pour la silice amorphe, calculés via le logiciel Visual Minteq.

Synthèses	Ca (en %at)	Mg (en %at)	Si (en%at)	P (en%at)	Mg/Si	Mg/Si Moyen
PR2-2013	-	39	60	-	0,64	
PR2-2013	16	31	53	-	0,60	0,65
PR2-2013	-	41	57	-	0,71	
PR1-2014	-	40	60	-	0,67	
PR1-2014	-	40	60	-	0,67	
PR1-2014	-	37	63	-	0,59	0,59
PR1-2014	-	37	63	-	0,59	
PR1-2014	-	30	70	-	0,43	
PR2-2014	-	36	64	-	0,56	
PR2-2014	-	25	75	-	0,33	
PR2-2014	-	42	58	-	0,72	0,53
PR2-2014	-	30	70	-	0,43	
PR2-2014	-	40	60	-	0,67	
PR2-2014	-	32	68	-	0,47	
PR3-2014	-	41	59	-	0,69	
PR3-2014	-	38	62	-	0,61	0,57
PR3-2014	-	28	72	-	0,39	
PR4-2014	-	42	58	-	0,72	
PR4-2014	-	49	51	-	0,96	0,84
PR5-2014	-	42	58	-	0,72	0,72
PR6-2014	-	25	76	2	0,33	
PR6-2014	-	26	73	2	0,36	0,42
PR6-2014	-	35	62	3	0,56	
PR7-2014	-	37	63	-	0,59	
PR7-2014	-	37	63	-	0,59	0,59
PR8-2014	-	40	60	-	0,67	0,67
BioPR1-2014	-	8	90	2	0,09	0,09

Tableau A3.

Résultats des analyses semi-quantitatives STEM-EDXS faites sur les précipités obtenus.

		Echantillons							
		AL2014-15	AL66	AL13	Preciosa05-2012	Pr2014-03	ATX-2C1-2012	AlbEsp2014-01	Patz2014-02
Références	Fe-Goethite	47 (4)	-	-	-	-	-	-	-
	Fe-Ferrihydrite	24 (5)	-	-	-	-	-	-	-
	Fe-Hydrotalcite	29 (3)	93 (1)	36 (19)	-	-	-	-	-
	Fe-TalcFe(II)	-	-	27 (3)	18 (3)	22 (2)	19 (2)	9 (1)	-
	Fe-TalcFe(III)	-	-	-	-	-	43 (11)	46 (9)	26 (13)
	Fe-illite	-	-	20 (19)	56 (3)	60 (2)	23 (11)	41 (9)	59 (12)
	Fe-Cellulose-plastique	1 (1)	10 (1)	19 (3)	28 (3)	15 (3)	16 (3)	8 (2)	16 (2)
Somme des composantes		101	103	102	102	97	101	104	101
χ^2 réduit		0,000336	0,00235	0,00396	0,00565	0,00326	0,00209	0,00152	0,00312
Références sans la cellulose	% Fe-Goethite	47 (4)	-	-	-	-	-	-	-
	% Fe-Ferrihydrite	24 (5)	-	-	-	-	-	-	-
	% FeIII-Hydrotalcite	29 (3)	100 (1)	43 (19)	-	-	-	-	-
	% TalcFe(II)	-	-	33 (3)	24 (3)	27 (2)	22 (2)	9 (1)	-
	% TalcFe(III)	-	-	-	-	-	51 (11)	48 (9)	31 (13)
	% Fe-illite	-	-	24 (18)	76 (3)	73 (2)	27 (11)	43 (8)	69 (12)
Composantes (%)	Oxy(hydroxy)des	71 (9)	-	-	-	-	-	-	-
	Hydrotalcite	29 (3)	100 (1)	43 (19)	-	-	-	-	-
	Argile Fe(II)	-	-	33 (3)	24 (3)	27 (2)	22 (2)	9 (1)	-
	Argile Fe(III)	-	-	24 (18)	76 (3)	73 (2)	78 (21)	91 (17)	100 (24)
Fe (III)/Fetot		1,0	1,0	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9	1,0

Tableau A4.

Détail des traitements de données des spectres XANES. Les estimations des proportions de différentes références présentes dans les microbialites ont été faites par combinaison de ces composés et par comparaison avec les spectres XANES des microbialites. La cellulose et le porte-échantillon ont systématiquement été pris en compte dans les simulations car ils ont un léger impact sur le signal XANES. Le chi 2 réduit est donné. Les proportions des composés de référence sans la cellulose ont ensuite été calculées, rapportées en pourcentage puis groupées dans quatre composantes principales : les oxy(hydroxy)des, l'hydrotalcite, les argiles Fe(II) et les argiles Fe(III). Les rapports Fe(III)/Fetot ont été calculés à partir de l'estimation des proportions de ces composantes.

		Echantillons							
		AL2014-15	AL66	AL13	Preciosa05-2012	Pr2014-03	ATX-2C1-2012	AlbEsp2014-01	Patz2014-02
Références	Fe-Goethite	24 (8)	–	–	–	–	–	–	–
	Fe-Ferrihydrite	44 (9)	–	–	–	–	–	–	–
	Fe-Hydrotalcite	35 (23)	100 (0)	33 (20)	–	–	–	–	–
	Fe-TalcFe(II)	–	–	15 (14)	18 (5)	<10	<10	<10	–
	Fe-TalcFe(III)	–	–	–	–	21 (15)	37 (28)	14 (13)	43 (11)
	Fe-Ilite	–	–	34 (20)	54 (4)	52 (11)	38 (23)	76 (11)	43 (9)
	Fe-Cellulose-plastique	–	–	–	–	–	–	–	–
Somme des composantes		101	103	100	82	72	73	75	90
χ^2 réduit		0,000336	1,18	1,74	8,03	1,06	3,32	7,79	1,67
Références sans la cellulose	% Fe-Goethite	23(8)	–	–	–	–	–	–	–
	% Fe-Ferrihydrite	43 (9)	–	–	–	–	–	–	–
	% FeIII-Hydrotalcite	34 (23)	100 (0)	40 (24)	–	–	–	–	–
	% TalcFe(II)	–	–	18 (17)	25 (6)	<10	<10	<10	–
	% TalcFe(III)	–	–	–	–	29 (20)	49 (37)	16 (15)	50 (13)
	% Fe-Ilite	–	–	41 (24)	75 (6)	71 (16)	51 (31)	84 (12)	50 (10)
Composantes (%)	Oxy(hydroxy)des	66 (17)	–	–	–	–	–	–	–
	Hydrotalcite	34 (23)	100 (0)	40 (24)	–	–	–	–	–
	Argile Fe(II)	–	–	18 (17)	25 (6)	<10	<10	<10	–
	Argile Fe(III)	–	–	41 (24)	75 (6)	100 (36)	100 (68)	100 (27)	100 (23)
	Fe (III)/Fetot	1,0	1,0	1,0	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0

Tableau A5.

Détail des traitements de données des spectres EXAFS. Les estimations des proportions de différentes références présentes dans les microbialites ont été faites par combinaison de ces composés et par comparaison avec les spectres EXAFS des microbialites. Le χ^2 réduit est donné. Les proportions des composés de référence ont été rapportées en pourcentage, puis groupées dans quatre composantes principales : les oxy(hydroxy)des, l'hydrotalcite, les argiles Fe(II) et les argiles Fe(III). Les rapports Fe(III)/Fetot ont été calculés à partir de l'estimation des proportions de ces composantes.

Etude de microbialites lacustres actuels du Mexique : traçage de l'activité biologique et des conditions environnementales de formation

Les microbialites sont des roches organo-sédimentaires dont les processus de formation restent mal compris. L'objectif central de cette thèse est de mieux comprendre les conditions environnementales permettant le développement de microbialites actuels provenant de 10 lacs volcaniques mexicains. Une grande diversité de compositions minéralogiques des microbialites a été observée, comprenant divers carbonates et la quasi omniprésence de silicates de magnésium authigènes. A partir de cette étude nous proposons une valeur minimale d'alcalinité permettant le développement des microbialites. De plus, une corrélation positive entre l'alcalinité et la teneur en sodium des lacs est apparue. Cette corrélation pourrait s'expliquer par des niveaux différents d'évaporation des lacs et/ou des degrés différents d'altération des silicates alentours. L'étude plus particulière des silicates de magnésium a révélé que ces phases sont faiblement cristallisées, semblables à la kérolite et ont un fort potentiel de fossilisation des microorganismes et de la matière organique. Ces silicates de magnésium sont parfois associés à du fer dont l'origine pose question dans ces environnements alcalins et oxygénés. Nous avons mis en évidence la présence de différents types de phases porteuses du fer : des hydroxydes doubles lamellaires (hydrotalcites), des oxy(hydroxy)des, des silicates de magnésium et des sulfures. Nous proposons plus spécifiquement que l'hydrotalcite pourrait être issue de l'altération des basaltes par la circulation de fluides souterrains et plus généralement que cette phase pourrait être un précurseur des silicates de magnésium abondamment observés dans les microbialites actuels.

Mots clés : microbialites ; alcalinité ; salinité ; silicates de magnésium ; aragonite ; hydrotalcite

Study of modern lacustrine microbialites from Mexico: tracing biological activity and environmental conditions inducing their formation

The processes leading to the formation of microbialites, which are organo-sedimentary rocks, are not well understood. The main goal of this thesis is to better understand the environmental conditions allowing the development of modern microbialites. Here we performed geochemical analyses of water solutions and mineralogical analyses of microbialites in 10 Mexican volcanic lakes. We found a large diversity of microbialites in terms of mineralogical composition, with occurrence of diverse carbonate phases as well as the frequent presence of authigenic magnesium silicate phases. From this study, we infer a minimum alkalinity value for the formation of lacustrine microbialites. Moreover, we observe a positive correlation between the alkalinity and the sodium content of the lakes. This may relate to variations in evaporation intensity and/or various degrees of weathering of the surrounding silicates. The study of Mg-silicates revealed that this phase is similar to kerolite, a poorly crystalline hydrated talc phase, and has a strong potential for the fossilization of microorganisms and organic matter. These silicates are sometimes associated with iron, the origin of which remains uncertain in these alkaline and oxidized environments. By the mineralogical study of several microbialites, we found several phases bearing iron: layered double hydroxides (hydrotalcites), Mg-silicates, oxy(hydroxi)des and sulfides. We propose more specifically that hydrotalcite could be the by-product of basalts weathering by groundwater. We propose more generally that hydrotalcite could be a precursor phase of Mg-silicates abundantly observed in modern microbialites.

Keywords: microbialites; alkalinity; salinity; Mg-silicates; aragonite; hydrotalcite