



Études multi-proxies et multi-scalaires des roches siliceuses (cherts) du bassin de Franceville (2,1 Ga) : origine et processus de formation

Stellina Gwenaëlle Lekele Baghekema

► To cite this version:

Stellina Gwenaëlle Lekele Baghekema. Études multi-proxies et multi-scalaires des roches siliceuses (cherts) du bassin de Franceville (2,1 Ga) : origine et processus de formation. Paléontologie. Université de Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017POIT2270 . tel-01980731

HAL Id: tel-01980731

<https://theses.hal.science/tel-01980731>

Submitted on 14 Jan 2019

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.



THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement – Gay Lussac

Secteur de Recherche : Géosciences – Terre solide et enveloppes superficielles

Présentée par :

Stellina Gwenaëlle LEKELE BAGHEKEMA

**ETUDES MULTI-PROXIES ET MULTI-SCALAIRES DES ROCHES SILICEUSES
(CHERTS) DU BASSIN DE FRANCEVILLE (2,1Ga) : ORIGINE ET PROCESSUS
DE FORMATION**

Directeur de Thèse : Abderrazak EL ALBANI
Co-directeur de thèse : Armelle RIBOULLEAU

Soutenue le 29 juin 2017 devant la Commission d'Examen

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs

Marc CHAUSSIDON	Directeur de recherche CNRS (IPGP)
Karim BENZERARA	Directeur de recherche CNRS (IMPMC)

Examineurs

Claire ROLLION-BARD	Ingénieur de recherche HDR-CNRS, (IPGP)
Kevin LEPOT	Maître de conférences, université Lille 1
Emmanuel TERTRE	Professeur, Université de Poitiers
Claude GEFFROY	Maître de conférences, Université de Poitiers
Armelle RIBOULLEAU	Maître de conférences, HDR, université Lille 1 (Co-directrice)
Abderrazak EL ALBANI	Professeur, Université de Poitiers (Directeur)

RESUME

Le bassin de Franceville d'âge Paléoprotérozoïque (2,2-2,0 Ga) est connu pour ses réacteurs nucléaires naturels, la richesse de son sous-sol (minéralisations uranifères et manganésifère) et ses formations sédimentaires bien préservées qui ont fourni les plus anciens macro-organismes multicellulaires déplaçant la limite de l'apparition de la vie multicellulaire précédemment fixée à 600 Ma à 2,1 Ga. Ces derniers sont retrouvés dans la formation FB dont la mise en place s'est faite durant et immédiatement après le GOE (Grand Evenement d'Oxydation de l'atmosphère terrestre). Cependant, le bassin de Franceville possède également des roches de type cherts qui appartiennent majoritairement au FC et sont le sujet de ce travail.

Les observations de terrains, les études pétrographiques et géochimiques sont utilisées pour déterminer l'environnement de dépôts, le mode de formation, et la source de la silice qui compose ces cherts. L'analyse des différents affleurements met en évidence trois faciès distincts : (1) un faciès chert massif d'apparence homogène, (2) un faciès de chert béchique et (3) un faciès stromatolites. La présence des stromatolites montrant des dômes plats, relativement peu épais, avec des formes concentriques à la surface de ces dômes traduisent un milieu de faible profondeur. Les observations microscopiques dépeignent trois microfaciès : (1) un microfaciès homogène composé de microquartz dans lequel sont inclus de carbonates et des calcédoines; ce microfaciès est caractéristique des affleurements de Sucaf et route de Moyabi; (2) un microfaciès hétérogène montrant des grains qui peuvent être assimilés à des péloïdes à Bambaye, et à des intraclastes et oncoïdes à Lekouba; (3) un microfaciès laminé (stromatolites) présent dans tous les affleurements. Les observations des différents faciès permettent de suggérer une précipitation directe de silice pour les faciès homogènes dont les carbonates sont totalement absents. Pour les microfaciès homogènes et à intraclastes comprenant des inclusions de carbonates pourrait résulter de la silicification d'un précurseur carbonaté.

La géochimie élémentaire et isotopique ont été effectuées afin de retrouver les origines possibles de la silice des cherts Francevilliens. La géochimie élémentaire par le biais des terres rares associées à l'Yttrium (REE+Y) montre que les cherts sont d'origines hydrothermale ou diagénétique. Afin d'obtenir des informations plus détaillées sur l'origine de la formation de ces cherts, des analyses isotopiques ont été effectuées et des paléotempératures de formation de la silice ont été estimées. Les signaux isotopiques indiquent trois sources possibles pour ces cherts : une source d'eau de mer, une source hydrothermale et une source diagénétique. Cependant, les températures obtenues sont autour de 59°C à 122°C. les plus faibles températures reflètent les températures de l'eau de mer et les plus élevées se rapprochent des températures diagénétiques.

La formation FC de Francevillien du Gabon renferme les plus vieux microfossiles de Gunflint (Gunflintia, Huroniospora, Eoastrian) qui sont observés dans des stromatolites. Des observations microscopiques (microscopie optique, microscope électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, microscopie laser confocal à balayage et la microspectroscopie Raman) ont été utilisées pour étudier la morphologie et l'ultrastructure dans le but de mieux caractériser leur préservation, leur biogénicité et leur

affinité biologique. Malgré un degré de maturation élevé de la matière organique qui les compose, les gaines et les parois des Gunflintia et Huroniospora sont préservées par une recristallisation de plusieurs générations d'opales de différentes textures. Des filaments larges ($> 3 \mu\text{m}$) à parois épaississent reconnus pour la première fois dans un assemblage stromatolitique de type Gunflint et montrent la préservation d'une ultra-structure de gaine épaisse souvent observée dans les cyanobactéries. Deux types de formes en étoiles (Eoastrian) sont distinguées. L'étude palynologique et ultrastructurale révèle un processus de préservation similaire à celui des Gunflintia et Huroniospora. Toutefois, les branches d'un Eoastrian traversant un cristal de chlorite diagénétique tardif sont compatibles avec la formation de branches par migration. De ce fait, leur biogénicité reste discutable.

Mots clés: Paléoprotérozoïque, bassin de Franceville, cherts Paléoenvironnements, origine, formation, microfossiles

ABSTRACT

The Franceville basin of Paleoproterozoic age (2.2-2.0 Ga) is known for its natural nuclear reactors, richness of its bedrock (uranium and manganese ore mineralization), and well-preserved sedimentary formations. That provided the oldest multicellular macro-organisms moving the limit of the emergence multicellular life previously set at 600 Ma to 2.1 Ga. These are found in the FB formation which was deposited during and immediately after the GOE (Great Oxidation Event of Earth's Atmosphere). However, the Franceville basin also possesses cherty-type rocks which mainly belong to the FC and are the subject of this work.

Field observations, petrographic and geochemical studies are used to determine environment of deposition, mode of formation, and source of the silica which composes these cherts. The different outcrops analysis shows three distinct facies : (1) massive chert facies (2) breccia chert facies and (3) stromatolites facies.

The presence of stromatolites showing flat domes, and concentric forms on the dome surface indicate shallow depth environment. Microscopic observations depict three microfacies : (1) homogeneous microfacies composed of microquartz in which are included carbonates and chalcedony; This microfacies is characteristic of Sucaf and route de Moyabi outcrops (2) heterogeneous microfacies showing grains that can be assimilated at peloids Bambaye, and intraclasts and oncoids at Lekouba; (3) laminated microfacies (stromatolites) present in all outcrops.

These different microfacies may be related to direct silica precipitation, with the exception of some homogeneous and intraclastic facies including carbonate inclusions, resulting from silica replacement of carbonate rocks.*

Elementary and isotopic geochemistry have been carried out to trace the silica origins of Francevillian cherts. Elementary geochemistry through the rare earth associated with Yttrium (REE + Y) shows that the cherts are of hydrothermal or diagenetic origin. In order to obtain more detailed information on the chert formation processes, isotopic analyzes

were carried out and formation silica palaeo-temperatures were estimated. The isotopic values indicate two possible sources for these cherts. A hydrothermal source and a diagenetic source. However, the obtained temperatures are around 59°C to 122°C. The lower temperatures reflect the sea water temperatures and the higher temperatures approach the diagenetic temperatures.

The Gabonese Francevillien FC formation contains the oldest Gunflint microfossils (Gunflintia, Huroniospora, Eostrion) which are observed stromatolites. Microscopic observations (optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, confocal scanning laser microscopy and Raman microspectroscopy) were used to study morphology and ultrastructure for the purpose better characterize their preservation, biogenicity and biological affinity. Despite a high degree of maturation of the organic matter that composes them, the sheaths and walls of the Gunflintia and Huroniospora are preserved by the recrystallization of several generations of opals of different textures. Thick-walled large ($> 3 \mu\text{m}$) filaments are first recognized in a Gunflint-type stromatolitic assembly and show the preservation of a thick sheath ultra-structure often observed in cyanobacteria. Two types of star shapes (Eostrion) are distinguished. The palynological and ultrastructural study reveals a similar preservation process to Gunflintia and Huroniospora. However, the branches of an Eostrion crossing a late diagenetic chlorite crystal are compatible with the formation of branches by migration. Therefore, their biogenicity remains debatable.

Keywords: Paleoproterozoic, Franceville basin, cherts, paleoenvironments, origin, formation, microfossils

A Nouo, la plus belle des marguerites dans mon cœur

A Ovouali, tu es parti trop tôt

A vous Hanna-Danielle, Alicia et Cathy



REMERCIEMENTS

La fin d'une chose vaut mieux que son commencement, car tout est possible à celui qui croit me dit souvent cette personne qui m'est spéciale «Sylvie BONGO »

Au terme de ces belles années de thèse, je tiens à exprimer ma reconnaissance aux personnes qui m'ont soutenu et accompagné tout au long de ce projet de thèse et les institutions qui ont participé à la réalisation de travail.

Je remercie le Gabon pour avoir financé ce projet de thèse. Je remercie également les parcs nationaux, le CNRSS-INSU, la région nouvelle Aquitaine, l'IC2MP et le LOG.

Mes sincères remerciements à mes directeurs Abderrazak EL ALBANI, Armelle RIBOULLEAU sans qui ce travail n'aurait jamais eu lieu.

Je témoigne particulièrement ma reconnaissance à Abderrazak EL ALBANI. Merci à lui d'avoir cru en moi car nous avons parcouru un long chemin. Merci pour sa patience, sa disponibilité, ses conseils et ses remarques. Je suis reconnaissante pour tout ce que j'ai appris à ses côtés.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Armelle RIBOULLEAU. Merci d'avoir encadré ce travail avec beaucoup de rigueur. Elle suivait mes travaux régulièrement, avec beaucoup d'attention. Merci d'avoir été toujours disponible pour discuter et travailler. Au-delà de la connaissance scientifique, elle a su me communiquer la patience. Je n'arriverais pas à tout énumérer, ni même exprimer en ces quelques lignes. Pour moi elle a été le meilleur professeur que j'ai eue durant tout mon parcours universitaire.

Mes remerciements vont également aux membres du jury, aux rapporteurs Marc CHAUSSIDON, Karim BENZERARA et aux examinateurs Claire ROLLION-BARD, Emmanuel TERTRE, Claude GEFFROY et Kevin LEPOT pour avoir accepté de juger mon travail.

Merci à mon troisième directeur comme je l'ai toujours appelé Kevin LEPOT. Il m'a fait découvrir le monde des microfossiles et m'a tout appris. Avec lui tout doit être presque parfait. Merci pour la rigueur, la disponibilité, et les séances de travaux. C'est un très bon encadrant car il sait communiquer son savoir.

À nouveau merci à claire ROLLION-BARD pour sa disponibilité, le temps qu'elle m'a accordé pour me faire découvrir la sonde ionique au CRPG à Nancy. J'ai passé un très bon moment.

Merci à Alain TRENTSSAUX pour sa disponibilité, les échanges, les conseils et les remarques. Merci surtout pour son aide sur le terrain, sous le chaud soleil Gabonais, à la recherche des cherts. J'ai aimé l'escalade de la coupe de Lekouba, et la tentative de levée de coupe à la route de Moyabi.

Merci à François GAUTHIER-LAFAYE qui m'a fait découvrir les plus beaux stromatolites de Mboundou Badouma. Merci pour le pic-nic sur les dômes de stromatolites, au bord du fleuve Ogooué. Ce fut une belle fin de mission.

Merci à l'équipe Abderrazak EL ALBANI, Alain TRENTÉSSAUX, GAUTHIER-LAFAYE, Claude LAFOREST pour la traversée du pont en liane et de m'avoir fait découvrir les chutes de Poubara.

Je remercie les aimables personnes que j'ai rencontrées au sein de l'équipe IC2MP-HydrAsa et que je considère beaucoup Claude FONTAINE, Nathalie DAUGER, Claude LAFOREST. Je remercie mes amis et collègues Olabodé, Nathaëlle, Luce, Grâce, Vanessa, Nina, Laëtitia, Cady, Marlène, Marina, Joa, Sylver, Lauriss, Delmonce, Priscilla, Ludmila. Et je réserve une mention spéciale à la famille EMMOU-COFFI, et Caty Lavry.

Je remercie également les merveilleuses personnes que j'ai rencontrées au sein du LOGet du LGCgE que je considère beaucoup Nicolas TRIBOVILLARD, Aloys BORY, Sandra VENTALON, Sylvie REGNIER, Philippe RE COURT, Marion DELATTRE, Je remercie mes deux super collègues de bureau, Alexandre FADEL et Arnaud SANCHEZ. Une mention spéciale est accordée à Alexandre FADEL pour m'avoir consacré énormément de temps, pour m'avoir formé et m'avoir transmis son savoir faire sur ses techniques de réalisation des tranches épaisses.

J'exprime ma gratitude et ma reconnaissance à la famille BONGO particulièrement Papa Jean-Claude et maman Sylvie et la grande la famille Néhémie (tata Armande, Roseline, Pamela, Joe, Paul-Dimitri, Aimée, Candide, Martiale, Marie, Blanche, Maturina, Brenda, Nelly, Stessy, Vanessa).

Une mention spéciale a celles qui partagent mon quotidien, mes joies et mes peines. À mes tendres et chères, Chancelle, Johanna, Syliane, Lyne et Ella.

Pour finir ma plus grande reconnaissance et mon immense gratitude sont pour ma famille. Mes enfants : Gianni, Adrian, Alicia, Hanna-Danielle, Tea, Maddy et Matéo. Mes frères et sœurs : Corinne, Raïssa, Armand-Gaël, Warren, Ike, Maureen, Jessica, Adrien, Junior, Jeslie, Miriame, Samira, Diane, Juanita. Je remercie également tonton Thierry, tata Claire, tata Véronique, Nadège, Axel, Ruphun, Renée-Claude, Claude, Antoinette, Salami, Sonya, Cynthia.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	9
INTRODUCTION GENERALE.....	14
 CHAPITRE I: ETAT DES CONNAISSANCES.....	 18
 I. EVOLUTION DE LA TERRE AU PRECAMBRIEN	 20
I.1 Atmosphère	20
I.1.1 Une atmosphère anoxique	20
I.1.2 Une atmosphère oxydante	21
I.2 L'hydrosphère	24
I.2.1 L'Océan, la chimie et les températures	24
I.3 L'atmosphère au Protérozoïque	28
I.3.1 Le «Lomagundi Event» et les glaciations	28
I.3.2 Roches sédimentaires et les éléments chimiques enregistrant le redox.....	30
 II. LES TRACES DE VIES	 33
II.1 Premières traces de vie.....	33
II.2 Les stromatolites	34
II.3 Les microfossiles	35
II.3.1 Microfossiles Précambriens	36
II.3.1.1 Les premiers microfossiles	36
II.3.1.2 les microfossiles de la Gunflint	38
II.3.1.3 Les différentes morphologies.....	38
II.3.1.4 Le métabolisme	41
II.3.2 Critères de reconnaissances des microfossiles.....	42
II.3.2.1 La morphologie	42
II.3.2.2 Les microstructures	43
II.3.2.3 L'isotopie	47
 III. GENERALITES SUR LES CHERTS.....	 48
III.1 Définition.....	48
III.2 La composition des cherts	48
III.3 Les différentes formes de silice des cherts Précambrien	48
III.3.1 Les formes équigranulaires.....	49
III.3.2 Les formes fibreuses	50
III.4 Les cherts Précambrien – Nomenclature	52
III.5 Le cycle de la silice au Précambrien	54
III.6 Les origines possibles des cherts Précambrien.....	56
III.6.1 Les cherts d'origine évaporitiques.....	56
III.6.2 Les cherts formés par remplacement des carbonates.....	57
III.6.3 Les cherts hydrothermaux et volcaniques	58
III.6.4 Les cherts formés par précipitation directe de silice amorphe	59
III.7 Les critères de reconnaissances des cherts primaires	60
 CHAPITRE II : CONTEXTE GEOLOGIQUE.....	 62

I. CADRE GENERAL	63
II. LE BASSIN DE FRANCEVILLE	64
III. TECTONIQUE DU BASSIN	67
IV. LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES DU BASSIN	69
IV.1 Formation FA	70
IV.2 Formation FB	70
IV.3 Formation FC	71
IV.4 Formation FD	71
V. LES DATATIONS DES FORMATIONS DU FRANCEVILLIEN	72
VI. LES FORMATIONS SILICEUSES ET SILICIFIEES DU FRANCEVILLIEN ..	72
VI.1 Les cherts	73
VI.1.1 Situation	73
VI.1.2 Variabilité lithologique	73
VI.1.3 Faciès siliceux	76
VI.1.4 Minéralogie	76
VI.1.5 Pétrographie	78
VI.1.6 Les environnements de dépôts	79
VI.2 Les dolomies	80
VI.3 Les black Shales	81
VI.4 Problématique de la silicification	81
VI.5 Les microfossiles et la matière organique	82
VI.5.1 Les microfossiles	82
VI.5.2 La matière organique	85
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSES	87
I. ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DES ECHANTILLIONS	88
I.1. Échantillonnage	88
I.2. Préparation des échantillons	88
II. METHODES D'ANALYSE	91
II.1 Observations sur le terrain	91
II.2 Observations Microscopiques	91
II.2.1 Microscopie Optique	91
II.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	92
II.2.3 Microscopie à balayage double faisceau (FIB/SEM)	93
II.2.3.1 Principe	93
II.2.3.2 Appareil	94
II.2.3.3 Préparations des analyses	94
II.2.3.4 Réalisation des Lames MET	95
II.2.4 Microscopie électronique à transmission (MET)	96
II.2.4.1 Principe et fonctionnement	97
II.2.4.2 Acquisition des données	98
II.2.5 Microscopie confocale à balayage laser	98
II.2.5.1 Principe	99

II.2.5.2 Acquisition des données	199
II.3 Analyses géochimiques.....	100
II.3.1 Géochimie élémentaire: éléments majeurs, traces et terres rares	100
II.3.2 Géochimie isotopique: sonde ionique IMS 1270 et IMS 1280HR (SIMS : secondary ion mass spectrometry).....	100
II.3.2.1 Principe	101
II.3.2.2 Appareil.....	102
II.3.2.2.1 Le sas porte échantillon	103
II.3.2.2.2 La source d'ion primaire	103
II.3.2.2.3 La colonne primaire	103
II.3.2.2.4 La colonne secondaire.....	104
II.3.2.5 Le spectromètre de masse	104
II.3.2.3 Les mesures isotopiques de l'oxygène et du silicium	104
II.3.2.3.1 Les conditions d'analyses	104
II.3.2.3.2 Les standards	105
II.3.2.3.3 Le fractionnement instrumental	105
II.3.2.3.4 Les reproductibilités des mesures	106
II.4 La diffraction des Rayons X (DRX)	107
II.4.1 Préparations des échantillons	109
II.4.2 Acquisition des données	107
II.4.3 Traitement des données.....	107
II.5 Spectroscopie Raman.....	107
II.6 Analyse élémentaire du carbone, hydrogène, azote et soufre (CHNS).....	108
II.7 Préparations palynologiques	108
II.8 Analyses Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	110

CHAPITRE IV: SEDIMENTOLOGIE ET PETROGRAPHIE DES CHERTS ETUDIES..... 111

I. AFFLEUREMENTS ET LITHOFACIES DES CHERTS ETUDIES	112
I.1 Sondages de M'vengué	113
I.2 Affleurement de Sucaf	114
I.3 Affleurement de la route de Moyabi	115
I.4 Affleurement de Bambaye	117
I.5 Affleurement de Lekouba.....	118
I.6 Affleurement de Mbougou Badouma.....	121

II. PETROGRAPHIE.....	122
II.1 La diffraction des rayons X.....	123
II.2 Les observations microscopiques	123
II.2.1.1 Le microquartz	123
II.2.1.2 Le megaquartz.....	126
II.2.1.3 Le quartz fibreux.....	127
II.2.1.4 Les veines de quartz.....	130
II.2.2 Les phases mineures	131
II.2.2.1 Les carbonates.....	132
II.2.2.2 La Pyrite.....	134
II.2.2.3 La matière organique	134

II.2.2.4 Les phases minérales de très faible abondance	135
II.2.3 Les microfaciès observés	136
II.2.3.1 Microfaciès laminé.....	136
II.2.3.2 Microfaciès homogène.....	138
II.2.3.3 Microfaciès hétérogène	140

III. INTERPRETATIONS.....	145
III.1 Caractéristiques générales des cherts	145
III.2 Les différentes formes de quartz	145
III.3 Environnements de dépôts.....	146
III.4 Formation des cherts de Franceville	150
III.4.1 Formation des cherts homogènes	153
III.4.2 Formation des stromatolites.....	153
III.4.3 Formation des cherts hétérogènes.....	154

CHAPITRE V : GEOCHIMIE ELEMENTAIRE ET ISOTOPIQUE : ORIGINE ET RECONSTRUCTION DES PALEOTEMPERATURES DE CHERTS DE FRANCEVILLE 156

I. GEOCHIMIE DE LA ROCHE TOTALE.....	158
I.1 Les éléments majeurs et traces	158
I.1.1 Les éléments majeurs	158
I.1.2 Les éléments traces.....	162
I.1.3 Les terres rares	168
I.3.1.1 Comportement des terres rares et anomalies relatives	170
II. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE	177
II.1 L'analyse isotopique de l'oxygène et du silicium.....	177
II.1.1 Compositions isotopiques de l'oxygène	179
II.1.1.1 $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz.....	179
II.1.1.2 $\delta^{18}\text{O}$ des autres phases du quartz.....	179
II.1.1.3 Eléments de contamination	181
II.1.1.4 $\delta^{30}\text{Si}$ du microquartz.....	181
II.1.1.5 $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{30}\text{Si}$ du microquartz	182
II.1.1.6 Interprétation et discussion	184

CHAPITRE VI : ANALYSES AUX ECHELLES MICRO ET NANOMETRIQUES DES MICROFOSSILES DE FRANCEVILLE ... 192

I. INTRODUCTION.....	194
II. GEOLOGICAL SETTING.....	197
III. SAMPLES AND METHODS.....	199
III.1 Samples.....	199
III.2 Methods	199
III.2.1 Optical microscopy.....	199
III.2.2 Raman spectroscopy	200
III.2.3 Confocal laser scanning microscopy (CLSM).....	200

III.2.4 Scanning electron microscope (SEM)	201
III.2.5 Focused Ion Beam (FIB)	201
III.2.6 Transmission electron microscopy (TEM)	201
III.2.7 Palynology	202
IV. RESULTS.....	202
IV.1 Mineralogy of the cherts.....	202
IV.2 Nature and geothermometry of carbonaceous material.....	203
IV.3 Microfossil morphotypes.....	203
IV.4 Nanoscale analyses of microfossils	204
IV.4.1 Gunflintia minuta	204
IV.4.2 Broad filaments	205
IV.4.3 Huroniospora	205
IV.4.4 Type 1 Eostrion	206
IV.4.5 Type 2 Eostrion	207
V. DISCUSSION.....	207
V.1 Maturity of the kerogen	208
V.2 Preservation of G. minuta and Huroniospora	208
V.3 Broad filaments.....	212
V.4 Biogenicity of Eostrion	212
V.5 Titanium in microfossils	214
V.6 Iron in microfossils	215
VI. Conclusion.....	216
Acknowledgements	217
References.....	217
Figure Captions.....	228
VII. ANALYSES ET OBSERVATIONS SUPPLEMENTAIRES DES MICROFOSSILES.....	244
VII.1 Résultats des analyses infrarouges des microfossiles de Franceville.....	244
VII.2 Les autres microfossiles	247
CONCLUSION GENERALE.....	250
PERSPECTIVES	252
BIBLIOGRAPHIE	253
ANNEXES	280

INTRODUCTION GENERALE

Le bassin Francevillien, situé dans le Sud-Est du Gabon et contenant des roches datées du Paléoprotérozoïque (2,1Ga), est l'un des bassins sédimentaires les mieux préservés de cette période. Ce bassin est remarquable pour son potentiel économique, lié à la présence de roches à concentrations élevées en uranium (ca 1.8-2.0 Ga; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989) et d'importantes réserves en manganèse (Gauthier-Lafaye and Weber, 2003; Gauthier-Lafaye, 2006). Ce bassin représente également un site remarquable pour les recherches scientifiques, puisqu'il héberge les seuls réacteurs nucléaires naturels de l'histoire de la Terre, et que le faible degré de transformation des roches qu'il contient en fait un extraordinaire enregistreur des événements qui se sont produits au cours d'une période clé de l'histoire de la Terre. En effet les dépôts du bassin Francevillien se sont accumulés peu de temps après le premier événement d'oxygénation de l'atmosphère terrestre et du milieu marin (GOE – 2,4 à 2,2 Ga) et avant l'entrée dans le « Boring Billion » (1,8-0,8 Ga) au cours duquel les milieux marins sont redevenus réducteurs. Les dépôts du Francevillien ont donc enregistré une courte période de temps au cours de laquelle les environnements étaient bien oxygénés (Canfield et al., 2013). C'est approximativement dans ce même intervalle de temps que la vie semble s'être complexifiée, comme le montre l'apparition des assemblages de microfossiles de type Gunflint dans de nombreuses formations de par le monde, dont le Francevillien (Bertrand-Sarfati and Potin, 1994; Amard and Bertrand-Sarfati, 1997). La récente découverte de probables plus vieux macrofossiles multicellulaires dans les formations Francevilliennes (El Albani et al., 2010, 2014) confirme le caractère exceptionnel des dépôts du bassin Francevilien.

Les roches sédimentaires siliceuses communément appelées « cherts » sont très fréquentes dans les bassins sédimentaires Paléoprotérozoïques. Elles sont principalement constituées de quartz à près de 90% et des phases mineures associées (carbonates, oxyde de fer, pyrite, etc). C'est souvent dans ce type de formation que sont observés les microfossiles Précambriens les mieux préservés (Barghoorn and Tyler, 1965; Knoll and Barghoorn, 1976; Buick, 1990; Knoll, 2003; Schopf et al., 2007). Dans la série Francevillienne les cherts de la formation FC constituent un niveau repère. Ils affleurent sous la forme de bancs massifs, de brèches et de stromatolithes. Les précédents travaux sur ces cherts ont conclu qu'ils sont issus de la silicification de roches pré-existantes, sous une tranche d'eau peu profonde (Weber, 1968; Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009). Les stromatolites siliceux du FC décrits par Bertrand-Sarfati and Potin, (1994) et Amard and Bertrand-Sarfati, (1997) ont fourni des microfossiles similaires à ceux de la formation de Gunflint : *Gunflintia* (filaments), *Huroniospora* (sphères) et *Eoastrion* (étoiles).

Dans le cadre de ce travail, les cherts de la formation FC et dans une moindre mesure ceux de la formation FB ont été étudiés. Ils proviennent de six localités (Lekouba, Bambaye, Sucaf, Route de Moyabi, M'vengué et Mbougou Badouma). En dépit des précédentes études réalisées sur les cherts de Franceville, ce travail a été mené dans le but de mieux caractériser ces roches et tenter de répondre aux questions toujours en suspens sur l'origine de la silice et les processus de formation des cherts.

OBJECTIFS

Le premier objectif est de contraindre les environnements de dépôts de ces roches. Il s'agit d'ausculter les faciès et les microfaciès pour les comparer aux données de la littérature afin de contraindre le contexte sédimentaire de formation de ces roches.

Le deuxième objectif vise à reconstituer l'origine de ces cherts et leur température de formation. Il s'agit de caractériser géochimiquement ces cherts (éléments majeurs, traces et terres rares, signatures isotopiques) afin de déterminer le type de fluide à l'origine de la précipitation de silice.

Le troisième objectif est de caractériser la préservation, la biogénicité et l'affinité biologique des microfossiles présents dans ces cherts en utilisant des techniques récemment introduites.

STRUCTURE DE LA THESE

Ce travail est constitué de six chapitres organisés en trois parties.

La première partie est composée de trois premiers chapitres de cette thèse. **Le premier chapitre** résume les connaissances qui nous permettent d'introduire les points étudiés dans ce manuscrit. Il présente dans une première partie l'oxygénation de la terre et des océans. Dans un deuxième temps nous rapportons un descriptif général des cherts afin de comprendre leurs compositions. Puis nous terminons en une présentation des microfossiles paléoprotérozoïques. **Le deuxième chapitre** replace l'étude dans son contexte. Nous localisons, nous présentons le bassin de Franceville et nous faisons un état de l'art des connaissances de la formation FC et des cherts soumis à cette étude. **Le troisième chapitre** retranscrit de manière descriptive les différentes techniques analytiques mises en oeuvre pour la réalisation de ces travaux. Ce chapitre sert de référence concernant la méthodologie utilisée pour traiter les questions thématiques abordées dans les chapitres suivants.

La deuxième partie expose les chapitres 4 et 5. **Le quatrième chapitre** décrit les affleurements, leurs faciès et microfaciès associés. Il met en évidence des textures qui permettent de ca-

ractériser les paléoenvironnements et les processus de formation de ces roches. **Le cinquième chapitre** est consacré à une étude géochimique. Il présente les résultats des éléments majeurs, traces, terres rares ainsi que les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium.

La troisième partie traite de l'étude spécifique des microfossiles. **Le sixième et dernier chapitre**, comprend un manuscrit soumis pour publication et des informations complémentaires qui n'ont pas été incluses dans l'article. La morphologie, l'ultrastructure et la maturité de la matière organique qui constitue les fossiles y sont analysées afin de déterminer leur biogénicité et leur affinité biologique.

CHAPITRE I

ETAT DES CONNAISSANCES

Bien que ces travaux soient axés sur les cherts du bassin de Franceville au Gabon, datées du Paléoprotérozoïque (2.2–2.0 Ga), il est important de regarder à l'échelle du Précambrien les événements qui ont marqué l'histoire de la Terre. Le Précambrien est une période cruciale qui couvre plus de 88 % de l'histoire de la terre. C'est l'intervalle de temps qui débute avec la formation de la Terre il y a 4,6 milliards d'années et s'achève à 542 millions d'années (Duplessy and Ramstein, 2014). Il est subdivisé en trois périodes : l'Hadéen (4,5 Ga à 3,8 Ga), l'Archéen (3,8 Ga à 2,5 Ga), Protérozoïque (2,5 à 0.5 Ga).

Cette grande période de l'histoire de la Terre a enregistré des événements importants relatifs à l'oxygénation atmosphérique et océanique, au climat et aux preuves des premières traces de vie de la terre primitive. Cette période qui a initié les débats sur l'environnement de la terre primitive et sur l'origine de la vie précoce divise les avis scientifiques. Les recherches sur l'oxygénation de la Terre ont conduit à des divergences d'opinions (Holland, 2004; Hoashi et al., 2009). Toutefois, le Grand Évènement d'Oxydation appelé aussi GOE (Holland, 2002, 2009) qui correspond au passage des conditions anoxiques aux conditions oxydantes par le biais d'une augmentation de l'oxygène suite à un passage de faible niveau d'oxygène inférieur à 10^{-5} PAL (Present Atmospheric Level) à des niveaux relativement plus élevés 10^{-2} à 10^{-1} PAL (Pavlov and Kasting, 2002; Canfield, 2005; Holland, 2004, 2006) a recentré le débat. Cet événement qui a eu lieu au Paléoprotérozoïque (2,45 Ga et 2,0 Ga) a eu un impact général sur la biogéochimie de la surface de la Terre, la chimie des Océans, et sur le métabolisme et l'évolution des formes de vies microbiennes et multicellulaires.

Retracer l'évolution climatique de la Terre au cours du Précambrien n'a pas été facile. Le signal climatique original a été mal conservé par les données isotopiques des sédiments. Toutefois, la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) et la composition isotopique du silicium ($\delta^{30}\text{Si}$) mesurés sur des cherts ont été utilisés avec plus ou moins de succès (Knauth, 1973; Knauth and Epstein, 1976; Knauth and Lowe, 1978; Robert and Chausidon, 2006).

Considéré comme des roches sédimentaires siliceuses, les cherts affleurent dans les roches datant du Précambrien à l'actuel. Ce sont des témoins de l'apparition de la vie sur Terre par la présence en leur sein des plus anciens organismes primitifs découvert à l'Archéen (Awramik et al., 1983). Ils peuvent également avoir gardé en mémoire des éléments relatifs à leurs conditions de précipitation grâce à leurs compositions isotopiques, en oxygène et en silicium et de leur mise en place. Ils reflètent les conditions physico-

chimique de l'ère à laquelle ils appartient, particulièrement les concentrations élevées de silice dissoute dans les océans (Siever, 1992; Maliva et al., 2005; Ledevin et al., 2014).

Ce chapitre présente une synthèse des connaissances acquises sur l'évolution de la Terre de l'Archéen au Protérozoïque, définis et présente dans les cherts Précambrien.

I. EVOLUTION DE LA TERRE AU PRECAMBRIEN

Avant ~ 4 Ga la Terre ne montre aucun enregistrement géologique. Des roches détritiques sont absentes. Seuls quelques zircons témoignent ainsi d'un enregistrement plus ancien préservé sous forme de minéraux détritiques (Froude et al., 1983; Black et al., 1986; Liu et al., 1992; Mueller et al., 1992; Cavosie et al., 2004). Les preuves géologiques sont devenues plus évidentes à la fin de l'Hadéen – début de l'Archéen (frontière entre ces ères débattue entre 4,0 Ga et 3,85 Ga) avec encore plus de Zircons détritiques, les gneiss dites TTG (tonalite, trondhjemite, granodiorite) qui sont des roches métamorphiques reconnues au Canada (gneiss d'Acasta, (4,0 Ga) et au Groendland (gneiss d'Isua, 3,8 Ga), et la présence de l'eau liquide. L'Archéen a vécu une activité magmatique responsable de la mise en marche de la tectonique des plaques et aboutissant à la naissance des continents (Arndt, 1983). L'atmosphère à cette époque était anoxique, riche en CO₂. L'Archéen a également préservé la vie fossile : (1) les microfossiles controversés des cherts de l'Apex datés de 3,46 Ga (Schopf and Kudryavtsev, 2012; Brasier et al., 2015); (2) les plus vieux microfossiles non débattus sont datés de 3,5 Ga dans les cherts du Strelley Pool (Sugitani et al., 2015); (3) les plus vieux microfossiles datés 3,2 Ga, reconnus en palynologie (Javaux et al., 2010). Puis, la Terre a évoluée au Protérozoïque où l'atmosphère est devenue oxydante.

I.1. Atmosphère

I.1.1 Une atmosphère anoxique

L'histoire de l'oxygénation de la Terre au Précambrien a longuement été discutée dans la littérature et reste controversée. En effet, à l'époque l'intensité solaire était faible avec une valeur estimée à environ 75% plus élevé par rapport à aujourd'hui (Nisbet and Arndt, 1982; Arndt, 1983). Cependant, de nombreuses traces d'un océan liquide existent (les roches sédimentaires de 3,5 Ga, les roches sédimentaires de 3,7 Ga avec les BIFs du Groënland) alors que, les traces de glaciation sont rares (Eriksson et al., 1998). De plus, la

luminosité du soleil est insuffisante pour maintenir à la surface de la terre une température supérieure à celui du point de congélation (Sagan and Mullen, 1972; Newman and Rood, 1977; Kasting, 2001). Dans l'optique d'expliquer un tel paradoxe, Sagan and Mullen (1972) se sont interrogés sur la question de l'existence des mécanismes capables de compenser le déficit solaire pour maintenir des températures douces à la surface de la Terre. Un argument a été suggéré pour tenter d'expliquer ce paradoxe : l'atmosphère était certainement riche en gaz à effet de serre (Rosing et al., 2010). Le dioxyde de carbone (CO_2) représente le paramètre clé. Les taux de PCO_2 étaient très élevés par rapport aux valeurs actuelles de telle sorte qu'ils ont pu empêcher le développement des glaciations (Kasting, 1987). Finalement, une contribution importante du méthane (abiologique ou biologique) viendrait compléter l'équation car, la quantité de CO_2 était trop faible pour pouvoir produire le gaz à effet de serre (Sagan and Chyba, 1997; Pavlov et al., 2000; Kasting, 2005). Les effets du méthane sont ajoutés aux effets du CO_2 pour ainsi produire un effet de serre capable d'expliquer le phénomène. Le dioxyde de carbone et le méthane sont donc les principaux candidats qui ont été évoqué pour expliquer le phénomène de gaz à effet de serre qui permettrait de compenser le manque de luminosité du soleil primitif. En outre, la vapeur d'eau est aussi un facteur qui a été favorable au phénomène. Elle suppose le fait que le climat était suffisamment chaud pour évaporer l'eau de l'Océan. Ce débat sur l'oxygène a conduit à un consensus selon lequel il y aurait des faibles niveaux d'oxygène à l'Archéen (Pavlov and Kasting, 2002). En effet, bien qu'il existe une controverse sur l'oxygénation de la terre, il est admis par tous qu'il existait une faible pression partielle en oxygène ($<10^{-5}$ PAL) durant l'Archéen et le début du Paléoproterozoïque (Farquhar J et al., 2000; Arnold et al., 2004; Canfield, 2005; Holland, 2006; Anbar et al., 2007), suivies par des faibles concentrations durant le GOE. En effet, plusieurs processus étaient caractéristiques des fractionnements d'isotopie dépendent des différences de masse relatives entre différents isotopes du soufre et de l'oxygène. Des réactions de photolyses impliquant le SO_2 , et, des réactions photochimiques de H_2S , CS_2 , S_2 , ont montrés qu'ils produisaient des effets de fractionnement indépendant de la masse (Farquhar J et al., 2000; Pavlov and Kasting, 2002; Farquhar and Wing, 2003). Le fractionnement indépendamment de la masse des isotopes du soufre s'est avéré être un indicateur de l'oxygénation suggérant ces faibles concentrations en O_2 dans l'atmosphère archéenne ($< 10^{-5}$ PAL). Cependant il y a probablement déjà des réactions qui auraient conduit à de faibles taux d' O_2 . Une étude sur le zircon d'U-Pb indique qu'un paléosol pirophyllite, de Keonjhar dans le Craton de Singhbhum précambrien de l'Inde orientale, s'est formé entre

3,29 et 3,02 Ga. Une anomalie négative du cérium dans le niveau actuellement préservé du paléosol indique que les conditions météorologiques oxydatives anciennes se sont produites dans le profil du sol supérieur initial (Mukhopadhyay et al., 2014). Le chrome suggère qu'il y a eu des niveaux appréciables d'oxygène atmosphérique il y a environ 3 milliards avant le Great Oxidation Event (Crowe et al., 2013).

I.1.2 Une atmosphère oxydante

Les faibles niveaux d'oxygène à l'Archéen sont suivies par une augmentation très élevée de l'oxygène. Ce bouleversement appelé « Grand Evènement d'Oxydation ou GOE (Holland, 2002, 2006) est l'un des changements les plus importants dans la chimie de l'atmosphère et de l'hydrosphère au cours de l'histoire de la Terre. Cette première augmentation de l'oxygène dans l'atmosphère s'est produite entre 2,4 et 2,3 Ga (Kasting, 1993; Farquhar J et al., 2000; Holland, 2002; Bekker et al., 2004; Canfield, 2005; Holland, 2006; Frei et al., 2009), et marque le début d'une altération chimique oxydante intense, d'un changement global de la chimie des océans, puis le début de l'évolution de la vie multicellulaire. L'accumulation d'oxygène dans l'atmosphère à cette époque est généralement imputée à la photosynthèse (figure I.1) (Cloud, 1973). La première évidence de l'oxygénation de l'atmosphère était basée sur les changements minéralogiques tels que l'oxydation de la pyrite (FeS_2) et de l'uraninite (UO_x) dans les roches sédimentaires donnant lieu à l'hématite et d'autres phases oxydées (Rasmussen et al., 2012). D'autres indices également relevées sont la présence des BIFs et des paléosols ou red beds (Eriksson and Cheney, 1992). L'oxydation de l'atmosphère et de l'océan est mise en évidence par la forte augmentation de dépôt de fer dans les BIFs vers 2,5 Ga qui a ensuite décru largement à 2,3 Ga.

Les BIFs de 2,6-2,3 Ga sont souvent interprétées comme formées par l'oxydation et la précipitation du fer réduit Fe^{2+} présent en solution (Holland, 2006) par de l'oxygène. Ainsi, avant le GOE, la libération d'oxygène dans l'atmosphère aurait pu être largement limitée par la présence abondante de ce réducteur, le Fe^{2+} , dans les océans. Cependant, une fois que de l'oxygène est libéré dans l'atmosphère, ce dernier peut altérer les sulfures de fer sur les continents, libérant des sulfates dans l'océan, qui une fois réduit par sulfato-réduction bactérienne séquestrent le Fe^{2+} en précipitant de la pyrite (Canfield, 1998). On obtient ainsi la formation d'océans chimiquement stratifiés avec : (1) une couche superficielle de production de matière organique et d'oxygène par photosynthèse, sans Fe^{2+} , (2)

une couche intermédiaire « euxinique » où les sulfates produits sur les continents sont réduits par sulfato-réduction bactérienne (qui se nourrit de la matière organique produite par la photosynthèse); dans cette couche le Fe^{2+} est directement précipité en pyrite par le soufre ainsi réduit, et (3) une couche profonde pauvre en O_2 , pauvre en soufre, mais riche en Fe^{2+} (ferrugineuse) (Lyons et al., 2014).

L'oxygénation du GOE a été démontré grâce à l'étude des isotopes du soufre (Farquhar J et al., 2000). Dans le cas de concentrations élevées en oxygène, les quatre isotopes du soufre suivent un fractionnement dépendant de leur masse respective lors de la plupart des réactions chimiques, tandis que dans le cas de concentrations faibles en oxygène, les isotopes du soufre suivent un fractionnement indépendant de la masse lors de réactions catalysées par les UV dans la haute atmosphère. Kasting (2001) et Pavlov and Kasting (2002) proposent que, pour former de tels fractionnements indépendants de la masse dans la haute atmosphère, il faut une pression partielle en oxygène (PO_2) au moins 10^{-5} fois moins importante qu'aujourd'hui (Farquhar J et al., 2000; Farquhar and Wing, 2003). A la fin de l'Archéen, entre 2,9 et 2,5 Ga, des périodes de libération d'oxygène dans l'atmosphère ont été également détectées par les isotopiques du molybdène (Arnold et al., 2004; Planavsky et al., 2014) et des concentrations de molybdène et rhénium (Anbar et al., 2007). Ces données montrent qu'il se pourrait que des épisodes d'oxygénation rapide de l'atmosphère aient eu lieu avant le GOE.

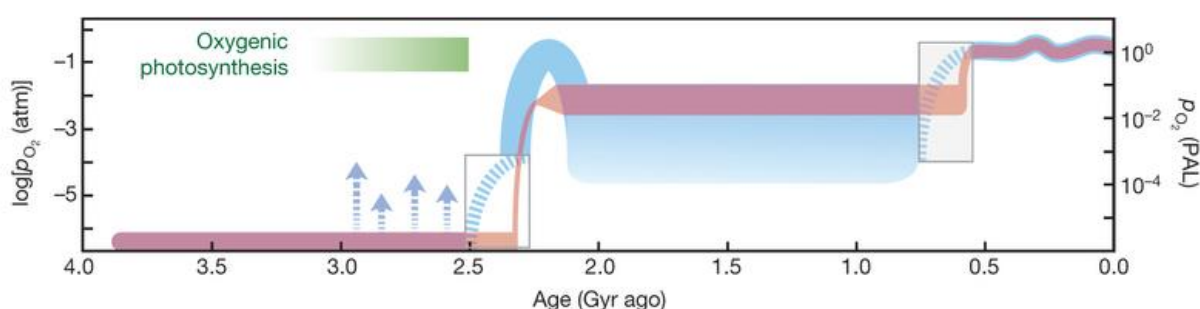


Figure I.1 : *Représentation de l'évolution de la teneur en oxygène atmosphérique de la Terre dans le temps. La courbe rose montre une vue «classique, en deux étapes» de l'évolution atmosphérique. La courbe bleue montre le modèle émergent du $p\text{O}_2$ ($p\text{O}_2$ est la pression partielle atmosphérique de l' O_2). L'axe droit représente le $p\text{O}_2$ par rapport au niveau atmosphérique actuel (PAL). L'axe gauche, représente $\log p\text{O}_2$. Les flèches dénotent des «bouffées» d' O_2 en retard dans l'archéen; Leur durée et leur ampleur sont mal*

comprises. Une autre frontière consiste à reconstruire le tissu détaillé des «changements d'état» dans la pO_2 atmosphérique, comme les transitions de la partie tardive de l'Archaean au Protérozoïque précocé et du Protérozoïque tardif au Phanerozoïque précocé (boîtes bleues) (Lyons et al., 2014).

I.2. L'hydrosphère

I.2.1 L'océan, la chimie et les températures

Océan primitif

Les preuves d'un océan existent dès le début du Précambrien. Plusieurs éléments attestent de la présence d'eau liquide à la surface de la Terre (figure I.2). Les traces les plus anciennes sont les zircons de Jack Hill et Mt Narryer (4,28-4,0 Ga) (Mojzsis et al., 2001; Peck et al., 2001; Wilde et al., 2001; Cavozie, 2005). En effet, les compositions isotopiques en oxygène ont montré des signatures qui traduisent le rôle que l'eau de mer a joué dans les processus magmatiques au cours de leurs formations. Vers 4,3 Ga l'atmosphère connaît des épisodes de vaporisation et de condensation. Les impacts d'astéroïdes ont produit des conditions létales globales en évaporant les plus grands volumes des Océans. Ainsi, La Terre aurait été continuellement habitable par les écosystèmes qui ne dépendaient pas de la photosynthèse (Sleep et al., 1989). En outre, l'eau de la Terre était probablement de la glace condensée, soit d'origine locale (planète terre), soit elle était issue des astéroïdes, des comètes ou des météorites (Zahnle et al., 2007). Cette eau aurait permis d'obtenir 90% du volume actuel des océans. La condensation était tellement élevée qu'elle a pu recouvrir une grande partie de la Terre (Condie and Webster, 1997; Nisbet and Sleep, 2001). Les autres preuves évidentes sont : (1) les roches sédimentaires tels que les BIFs (3,8 Ga) qui sont des roches déposées dans les environnements océaniques (Nutman et al., 1997), (2) les roches sédimentaires pélagiques métamorphisées d'Isua (3,8 Ga) découvertes au Groenland (Rosing et al., 1996), (3) les cherts de Barberton et des Pilbara (3,5 Ga) découverts respectivement en Afrique du Sud et en Australie (Sugitani et al., 1998).

Chimie

La chimie de cet océan est caractérisé par la salinité, l'acidité, l'état redox qu'il renferme. La salinité a été évaluée à plus de deux fois celle des océans actuels (Knauth, 2005). Elle a été mise en évidence par les nombreuses évaporites et saumures piégées dans les cra-

tons Archéen, mais aussi par les inclusions fluides dans des quartz et carbonates issus des cratons Archéen qui ont affiché un taux élevé de salinité au Précambrien (Channer et al., 1997; Foriel et al., 2004). Les interactions entre les océans chauds et l'atmosphère riche en CO₂ confèrent à cet océan une acidité (Rouchon and Orberger, 2008). A l'opposé, basés sur l'altération de basaltes en coussins en calcite, Shibuya et al., (2010) ont proposé que les fluides hydrothermaux du Paléoarchéen étaient fortement alcalins et pauvres en fer, ainsi propices à la formation de silice. L'océan serait ainsi passé d'un environnement acide (pH<7) à un environnement légèrement basique (pH~8) grâce au dégazage volcanique au niveau des sources hydrothermales sous-marines, et au recyclage graduel de l'eau de mer à travers les rides médio-océaniques (Condie, 1997). L'absence d'anomalies prononcées de l'abondance du Cérium à l'Archéen montre que l'océan était largement anoxique. En effet, dans les océans actuels, l'oxydation du Ce réduit sa solubilité et conduit à un appauvrissement des fluides océaniques par le retrait de Ce⁴⁺ sur les oxyhydroxydes de fer qui précipitent (Bau, 1996; Bau et al., 1996; De Carlo et al., 1997; Bau, 1999), produisant ainsi des anomalies de concentration de cet élément par rapport aux autres terres rares (La et Pr). L'absence d'anomalie du Cerium est donc en accord avec un océan essentiellement réducteur au Paléoarchéen. Cela est confirmé par l'absence d'enrichissement en uranium, habituellement produit par les fluides oxydants (Partin et al., 2013). Si de nombreux traceurs géochimiques suggèrent une production plus ou moins épisodique/localisée d'oxygène à l'Archéen, c'est seulement au GOE que la tranche superficielle de l'océan est devenue oxygénée de manière permanente (Lyons et al., 2014). Au GOE, l'océan profond aurait pu être complètement oxygéné, avant de retourner à des conditions ferrugineuses (Canfield et al., 2013; Partin et al., 2013; Lyons et al., 2014). Le retour à des conditions ferrugineuses et anoxiques de l'océan profond (Figure I.2) aurait pu être lié à une baisse de la production en oxygène et une augmentation de l'apport hydrothermal en Fe²⁺ (Rasmussen et al., 2012). Une sulfato-réduction bactérienne intensive associée à un apport de sulfate continental et une production de matière organique intense au niveau des côtes/plateformes (elle-même alimentée par les nutriments d'origine continentale) aurait formé un « biseau » d'eaux euxiniques (anoxiques, riches en H₂S) à l'interface entre l'eau profonde ferrugineuse/anoxique et l'eau superficielle oxygénée (Lyons et al., 2014). Ces « biseaux » euxiniques et eaux profondes ferrugineuses auraient perduré jusqu'à la fin du Protérozoïque (le Neoproterozoic Oxygenation Event).

Températures

Les températures des océans primitifs ont été étudiées avec les compositions isotopiques de l'oxygène des cherts, des carbonates, et des phosphates. Plusieurs températures ont été proposées : 90-160°C (Paris et al., 1985), 70°C (Knauth and Lowe, 1978; Knauth, 2005; Robert and Chaussidon, 2006), 85°C (Knauth and Lowe, 2003), 55°C (van den Boorn et al., 2010), 37-52°C (Marin-Carbonne et al., 2010). Au Précambrien, les carbonates et les cherts sont des roches supposés s'être formés par des précipités chimiques car aucune trace d'organisme précipitant la calcite (pour les carbonates) et la silice (pour les cherts) n'ont été retrouvées (Knauth and Epstein, 1976). Ainsi, si ces roches ont été précipitées dans l'eau de mer, il existe une relation entre la composition isotopique de l'eau de mer et celle du minéral précipité. Cette relation est appelée fractionnement isotopique dépend de la température. Pour des températures élevées, les compositions isotopiques de l'oxygène sont faibles. Les températures sont calculées selon les équations établies expérimentalement par (Knauth and Epstein, 1976) pour les cherts et (O'Neil et al., 1969) pour les carbonates.

Calcul des températures à partir des cherts :

$$\Delta_{\text{quartz-eau}} = 1000 \ln \alpha_{\text{chert-eau}} = (3,09 \times 10^6) T^2 - 3,29;$$

$$\Delta_{\text{quartz-eau}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{chert}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$$

Calcul des températures à partir des carbonates :

$$\Delta_{\text{calcite-eau}} = 1000 \ln \alpha_{\text{calcite-eau}} = (3,09 \times 10^6) T^2 - 3,29;$$

$$\Delta_{\text{calcite-eau}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$$

Toutefois, l'utilisation de ces thermomètres considère le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer constant et les températures sont exprimées en Kelvin.

Des températures distinctes de 26-35°C ont été obtenues sur la base des isotopes de l'oxygène dans les phosphates de l'Archéen (Blake et al., 2010). Ces discordances avec les températures enregistrées dans les cherts pourraient provenir d'une contribution hydrothermale à la formation des cherts du Paléoarchéen, comme proposé par de Wit and Furnes (2016) qui montrent des gradients de 30 à 270°C dans les cherts et basaltes altérés par les fluides hydrothermaux. Wit and Furnes (2016) montrent de plus la présence de diamictites glaciales formées en eaux peu profondes, ainsi que la présence de sulfates diagénétiques

dans les boues abyssales, suggérant aussi un océan relativement froid à 3.5-3.4 Ga. Les roches plus récentes du Néoproterozoïque ont souvent été affectées par du métasomatisme (White et al., 2014) qui aurait pu augmenter les températures enregistrées par les thermomètres isotopiques dans les roches sédimentaires de cette époque.

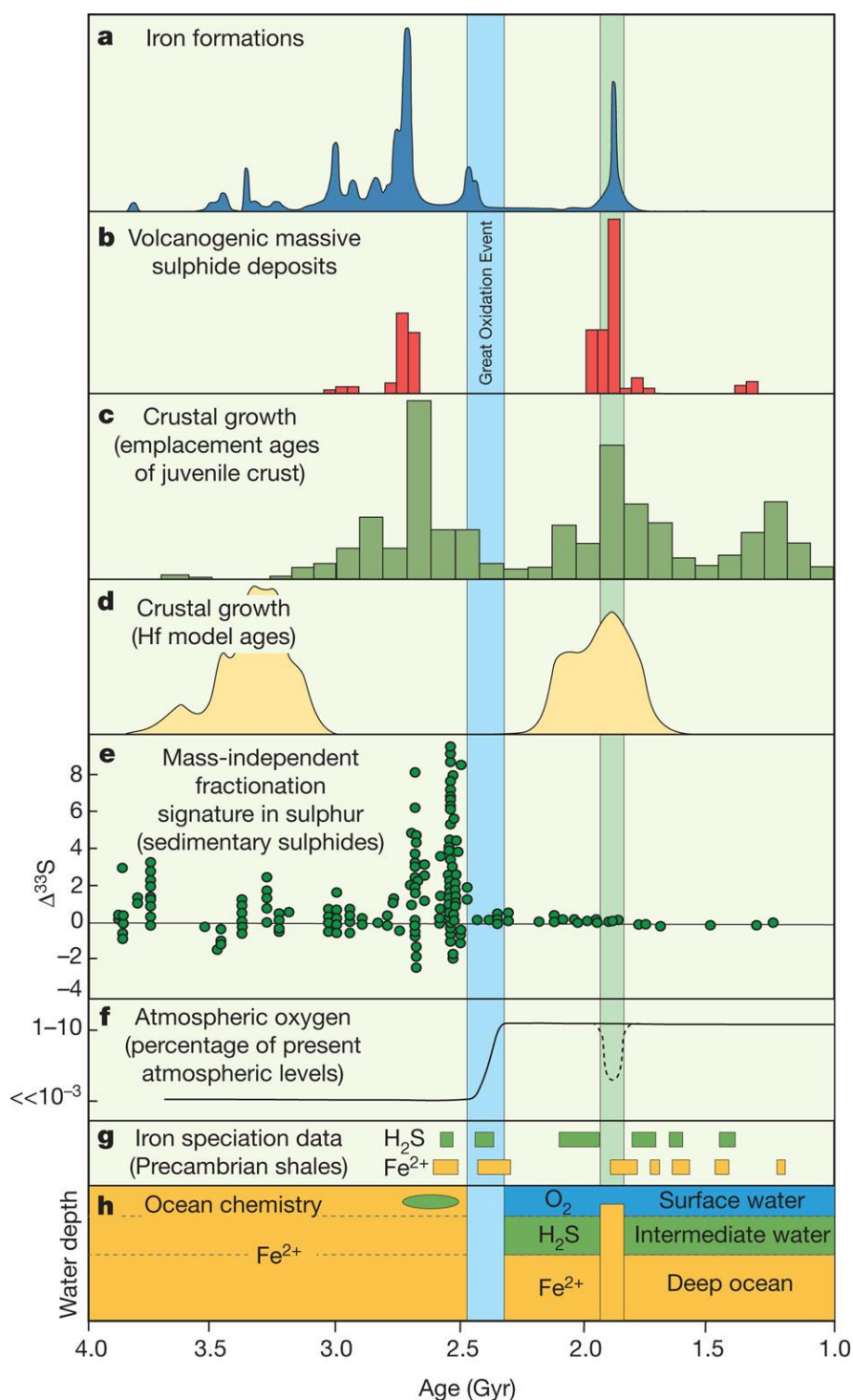


Figure I.2 Représentation des tendances séculaires dans la répartition des formations de fer. B: La répartition des dépôts VMS au fil du temps. C : Répartition des âges de zirconium U-Pb pour la croûte juvénile. D : Répartition de la probabilité gaussienne des âges du modèle Hf pour les zircons avec des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ faibles. E : Valeurs $\Delta^{33}\text{S}$ par rapport à l'âge de l'échantillon (après référence 25). F : Résumé des concentrations d'oxygène atmosphérique. G : Enregistrement de spéciation de fer de boues de terre indiquant des conditions ferrugineuses et sulfhydriques dans les océans du Protérozoïque. H : Un résumé de la chimie des océans entre 4,0 et 1,0 Ga. Après l'événement Great Oxidation, la chimie des océans s'est déplacée vers un état redox non stable contrôlé par des flux fluctuant d'oxygène, de sulfate et de fer, où les limites redox dans les conditions oxiques, sulfates et ferrugineuses étaient dynamiques et déplacées verticalement et latéralement en réponse aux variations des flux hydrothermiques sous-marins et à l'oxygénation de surface (Rasmussen et al., 2012).

I.3 L'atmosphère au Protérozoïque

I.3.1 Le «Lomagundi Event» et les glaciations

La fin du MIF entre 2,4 et 2,3 Ga est interprétée comme avoir enregistré le GOE (Bekker et al., 2004). Durant les 100 Ma suivant les niveaux d'oxygène sont interprétés pour avoir augmenté jusqu'à 10^{-2} PAL (Pavlov and Kasting, 2002; Lyons and Reinhard, 2009). Cependant ce qui n'est pas connu à ce jour est si les niveaux d'oxygène qui ont suivi la montée d' O_2 ont augmenté lentement ou rapidement, ou si l'augmentation était constante. Karhu and Holland (1996) ont estimé qu'entre 2,22 Ga et 2,06 Ga, les concentrations en O_2 étaient de 12 à 22 fois celles du niveau atmosphérique actuel. Ces valeurs sont basées sur l'excursion positive des isotopes du carbone dans les carbonates des sédiments déposés dans cet intervalle de temps (figure I.3). Cette large excursion isotopique est liée à des vitesses d'enfouissement anormalement élevées de la matière organique, ce qui a généré une production très élevée d'oxygène dans l'atmosphère entre 2,22 et 2,06 Ga (Karhu and Holland, 1996; Bekker and Holland, 2012). Cette production élevée d'oxygène est communément appelée «Lomagundi Event» (Schidlowski et al., 1976). Dans cette période, peu de choses sont connues sur les niveaux d'oxygène peu de temps après le GOE, c'est-à-dire entre 2,0 Ga et 1,8 Ga. Basés sur la diminution du fractionnement des isotopes du Cr, Frei et al., (2009) suggèrent une diminution des niveaux d' O_2 à 1,9 Ga, correspondant probablement à ceux enregistrés avant le GOE. Vers 1,85 Ga, les niveaux d'oxygène se sont sta-

bilisés entre 1 et 10% PAL (Lyons and Reinhard, 2009). De tels niveaux d'oxygène sont supposés avoir conduit à une altération chimique des continents qui oxydait les sulfures pour produire les sulfates qui seront par la suite délivrés à l'océan via le transport par les rivières. Dans ce modèle, les sulfates dissouts vont être transformés en sulfures par sulfato-réduction bactérienne, causant les conditions sulfuriques (euxiniques) qui se sont développées à la fin du Paléoprotérozoïque (Canfield, 1998, 2005; Poulton and Canfield, 2011; Kendall et al., 2011). A environ 1,84 Ga, le flux de sulfates était suffisant pour entraîner des eaux de fond euxiniques (riches en H₂S). Une euxinie répandue peut avoir été perpétuée par développement des photo-autotrophes anoxiques qui tempéraient la production d'oxygène en utilisant les sulfures comme donneurs d'électrons (Johnston et al., 2009). Ces conditions sont estimées avoir perduré pendant presque un milliard d'années, causant une période de stagnation dans l'évolution des eucaryotes (Anbar and Knoll, 2002). Cette période est appelée « le milliard barbant » parce que l'évolution biologique est supposée avoir stagnée durant cet intervalle de temps (Holland, 2006 ; Bekker and Holland, 2012).

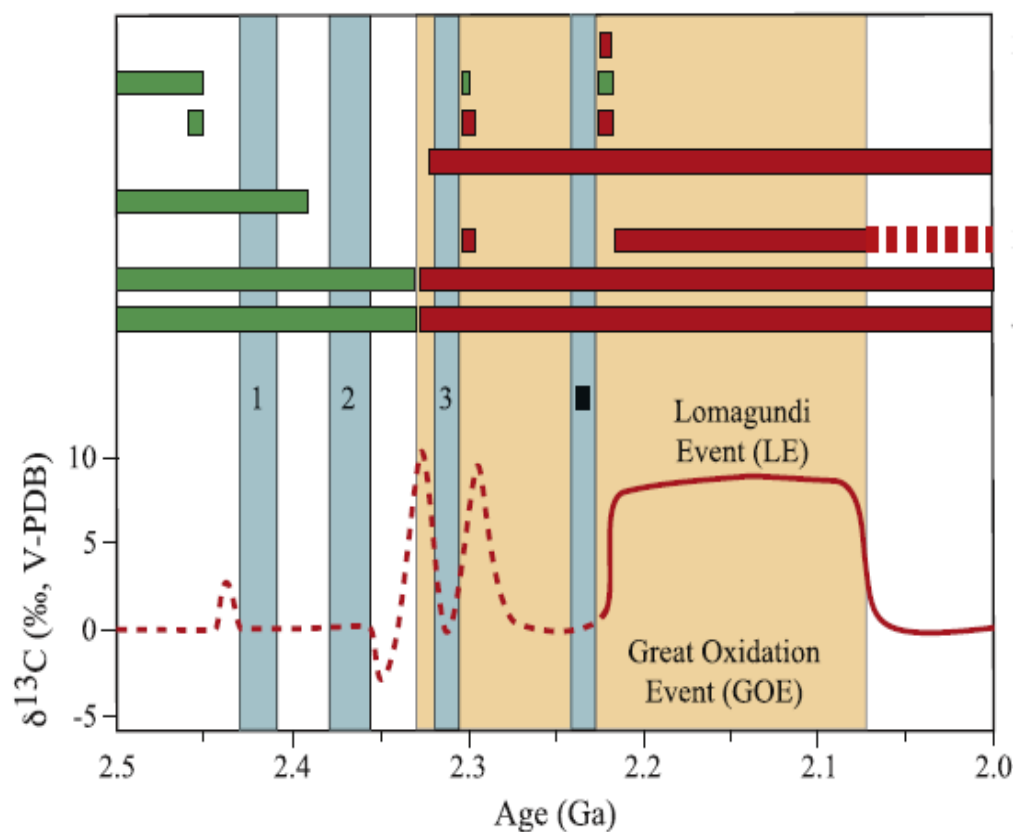


Figure 1.3 : Variation isotopique du carbone durant le Paléoprotérozoïque (Bekker and Holland, 2012). Les bandes vertes représentent les évènements avant le GOE. Les bandes rouges représentent les évènements après le GOE.

Les preuves de glaciations sont retrouvées après le GOE. Elles ont été appelées glaciation huronienne du nom du groupe Huronien au Canada daté du Paléoproterozoïque où la première glaciation huronienne a été reconnue première fois (Young, 1970). Ces glaciations ont d'abord été expliquées par la destruction du taux de méthane (CH₄ qui avait été évoqué dans l'Archéen comme responsable de gaz à effet de serre) suite à l'augmentation de l'oxygène atmosphérique (Kasting, 2005; Pavlov et al., 2000). Puis, son origine est suggérée par le fait qu'une forte diminution du CO₂ atmosphérique aurait conduit à des températures de surfaces réduites et éventuellement à une glaciation (Melezhik, 2006). Sachant que les conditions de l'époque (une faible luminosité solaire associée aux températures du manteau, lié à l'activité volcanique) ont eu des effets sur les changements climatiques de l'époque, les glaces s'accumulaient aussi longtemps que les températures restaient assez faibles pendant les longues périodes de temps, (Bekker et al., 2007; Rasmussen et al., 2013).

I.3.2 Roches sédimentaires et les éléments chimiques enregistrant le redox

L'enregistrement des processus redox au cours de l'histoire de la Terre est préservé dans les dolomies, les cherts, les formations ferrifères et les black shales. Les formations ferrifères, et les black shales sont qualifiés de roches sédimentaires bio-élémentaires (Pufahl, 2010; Pufahl and Hiatt, 2012), car elles se forment à partir des éléments nutritifs tels que le Fe, C, et P, qui sont nécessaires aux processus de développement de la vie. L'occurrence de ces éléments à travers le temps reflète les changements dans la chimie des anciens océans liés à des changements climatiques, à l'évolution biologique, et à des processus tectoniques.

Les roches

Le Supergroupe du Transvaal contenant la première plate-forme carbonatée à grande échelle dans l'histoire de la Terre (Button, 1973, 1986; Button and Vos, 1977; Beukes, 1978, 1986, 1987; Beukes et al., 1990; Viljoen and Reimold, 1999) a été revisité avec un accent particulier sur la formation Duitschland pour étudier en détail les signaux isotopiques de carbone, de l'oxygène et des carbonates dans l'espoir de contraindre les facteurs responsables des valeurs anormales $\delta^{13}\text{C}$ au cours de l'intervalle de temps Paléoproterozoïque (Frauenstein et al., 2009). La série a montré des faciès d'eau profonde suivis par un

assemblage de faciès d'eau peu profonde. Les faciès d'eau profonde correspondent à des black shales et des marnes finement laminés, avec de fines couches carbonatées interstratifiées. Le premier banc de carbonate dans la séquence d'eau peu profonde est composé de calcaire. Les bancs carbonatés plus jeunes contiennent des stromatolites, des marques d'ondulations, et des oolithes dans les couches supérieures de grande taille, toutes les caractéristiques suggérant un environnement de dépôt ouvert peu profond (Frauenstein et al., 2009). Le $\delta^{13}\text{C}$ des deux calcaires et dolomies dans les faciès d'eau peu profonde de la Formation Deutschland présente des valeurs regroupées autour de 10 ‰ et 0 ‰. Le $\delta^{18}\text{O}$ quant à lui présente des valeurs beaucoup plus variables, allant de -3 (ou -6) ‰ à 20 ‰. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ convergent vers ~ 5 ‰ dans les échantillons avec les valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ les plus appauvries.

Dans les cherts déposés à environ 2,2 Ga, on constate une anomalie négative en Cérium caractéristique d'un environnement des eaux oxygénées. Tandis que les cherts interstratifiés avec les formations ferrifères à environ 1,9 Ga présente une légère anomalie positive en Cérium caractéristiques des eaux anoxiques (Slack et al., 2007).

L'oxygénation des océans durant le GOE, avec un développement direct ou indirect des bactéries oxydant le Fer, est supposé être responsable du dépôt de toutes les importantes formations ferrifères du Paléoprotérozoïque (Konhauser et al., 2002). En plus de leur importance comme enregistreur des conditions redox, éventuellement, les formations ferrifères sont économiquement importantes parce qu'elles contiennent la majorité des gisements de fer mondiaux. Le dépôt des formations ferrifères a cessé à environ 1,84 Ga, en raison du développement des conditions euxiniques répandues (Canfield, 1998; Poulton et al., 2004; Kendall et al., 2011) dans le fond des océans à cette époque. Dans une colonne d'eau euxinique, les sulfures dissous (H_2S) vont se combiner avec le fer dissous pour former la pyrite. Ces roches ont montrés des anomalies au niveau du fer et du chrome. Les BIFs déposés à 1,9 Ga présentent une diminution du fractionnement des isotopes du Chrome ($\delta^{53}\text{Cr}$) qui est exprimé par une baisse de l'altération oxydante des roches continentales par conséquent une baisse de l'oxygène atmosphérique (Frei et al., 2009).

Les black shales sont également interprétés comme des dépôts traduisant généralement des environnements à forte productivité, ou dans des eaux de fond anoxiques sulfuriques, ou dans la combinaison des deux environnements (Piper and Calvert, 2009). Des travaux récents suggèrent cependant qu'une haute productivité planctonique est le contrôle le plus important sur l'enrichissement en matière organique dans les sédiments marins

(Raiswell et al., 2011). Puisque les processus des dépôts de black shales peuvent se produire à travers les environnements de plateforme, leur occurrence n'indique pas toujours une accumulation dans un bassin profond ouvert à l'océan. Les processus conduisant à la formation des black shales sont importants parce qu'ils lient entre eux les réservoirs variés du carbone dans le système atmosphère-océan (Arthur and Sageman, 1994). Ces processus gouvernent l'enfouissement du carbone, qui régule les climats, et les niveaux d'oxygène en contrôlant la vitesse du Carbone réduit qui est séquestré dans l'enregistrement géologique (Holland, 2002; Canfield, 2005). Les black shales déposés durant le GOE entre 2,3 Ga et 2,0 Ga enregistrent des valeurs isotopiques positives du $\delta^{56}\text{Fe}$ tandis que ceux déposés après 1,9 Ga enregistrent des valeurs isotopiques négatives du $\delta^{56}\text{Fe}$ (Rouxel et al., 2005). Les black shales déposés à environ 1,9 Ga enregistrent une baisse des niveaux d'oxygène probablement à des valeurs semblables à celles enregistrées avant le GOE (Frei et al., 2009). Et dans les black shales déposés à environ 1,84 Ga la composition isotopique du Molybdène ($\delta^{98/95}\text{Mo}$) indique que les conditions sont euxiniques (Kendall et al., 2011).

Les éléments chimiques

Le $\delta^{56}\text{Fe}$ (Rouxel et al., 2005) et la composition des terres rares dans les formations ferrières et les cherts ont été utilisés pour déduire les conditions d'oxygénation. Une augmentation marquée par le fractionnement du soufre conduit à une modification du $\delta^{34}\text{S}$ de la montée d'oxygène dans l'atmosphère (Farquhar et al., 2000), et le fractionnement indépendant de la masse des isotopes du Soufre (MIF) $\Delta^{33}\text{S}$ est interprété d'avoir enregistré l'absence d'oxygène libre avant le GOE (Farquhar et al., 2000; Bekker et al., 2004). La diminution du fractionnement des isotopes du Chrome ($\delta^{53}\text{Cr}$) à 1,9 Ga enregistre une baisse des niveaux d'oxygène probablement à des valeurs semblables à celles enregistrées avant le GOE (Frei et al., 2009). La composition isotopique du Molybdène ($\delta^{98/95}\text{Mo}$) indique que les conditions euxiniques (Kendall et al., 2011) ont prévalu à la fin du Paléoproterozoïque (1,84 Ga).

Les paragraphes ci-dessus sur l'atmosphère et l'hydrosphère au Précambrien résument les travaux relatifs à l'oxygénation de l'atmosphère et des océans. Finalement, nous avons, plusieurs données de la littérature qui suggèrent déjà des faibles niveaux d'oxygène atmosphérique à l'Archéen et qui fournissent des preuves d'existence d'un océan avec des concentrations élevées de silice dissoute dans ces océans. Ces informations nous conduisent à des questionnements à propos des températures des océans de l'époque qui sont controver-

sées comme le décrit la littérature. Sachant qu'au Précambrien les concentrations élevées de silices ont été retrouvées dans les océans, que cette silice est présente sous la forme des cherts qui sont des roches siliceuses ayant enregistré les conditions environnementales de l'époque, notamment, les températures océaniques. Suite aux données de la littérature, nous nous sommes proposé de retrouver les températures océaniques de l'époque à partir des cherts qui affleurent dans le bassin de Franceville. D'où cette synthèse pour comprendre l'évolution de la Terre au Précambrien avec les grands événements, les paradoxes et controverses qui ont marqué cette belle période de l'histoire de la Terre puis, qui continue d'être au cœur des débats scientifiques.

II. LES TRACES DE VIES

Les traces de la vie Précambrien ont été longuement recherchées. Les premières traces seraient données par les compositions isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$, du $\delta^{34}\text{S}$. Toutefois, la vie va évoluer et les preuves vont devenir de plus en plus évidentes. L'activité biologique est mise en évidence par les stromatolites, les microfossiles, les biomarqueurs, et enfin les macrofossiles

II.1 Premières traces de vie

Les analyses de la matière organique des sédiments anciens ont fourni des résultats qui ont été interprétés comme étant les premières traces de la vie sur la Terre. C'est le cas des inclusions de graphites retrouvées dans les apatites des roches métasédimentaires d'Isua (3,8Ga) (Mojszisz et al., 1996). Des isotopes de carbone $\delta^{13}\text{C}$ ont été mesurés dans ces apatites et ces derniers montrent des faibles valeurs comprises entre -25‰ et -60‰. Ces valeurs ont été interprétés par rapport aux valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique actuelle. Il se trouve que ces faibles valeurs reflètent une origine biologique. Puis, certains cherts montrent également des enrichissements en matière organique. C'est le cas par exemple de la matière organique retrouvée dans les cherts de la formation de Dresser du Pilbara qui a d'ailleurs fait l'objet de plusieurs études afin de déterminer son origine (Derenne et al., 2008; Brocks et al., 1999). Cependant, il a été démontré qu'une altération hydrothermale très évoluée peut produire du $\delta^{13}\text{C}$ par des réactions de Fischer-Tropsch. Enfin, la formation de Tumbiana (2,7 Ga) d'Australie, renferme également une matière organique montrant des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ attestant d'une origine

biologique. Le $\delta^{13}\text{C}$ de cette matière organique a enregistré les valeurs les plus faibles (descendant jusqu'à -60‰ (VPDB)) indiquant une fixation microbiologique de méthane appauvri en ^{13}C (Thomazo et al., 2009).

Les analyses isotopiques du soufre des pyrites provenant de la formation Dresser (3,5 Ga) ont montré des fractionnements couplés des quatre isotopes stables du Soufre interprétés comme la plus ancienne signature de métabolisme bactérien (sulfato-réduction bactérienne) (Ueno et al., 2008).

La détection des biomarqueurs a initialement été considérée comme la preuve de fossiles moléculaires de cyanobactéries et d'Eucaryotes dans des roches aussi âgées que 2,7 Ga (Summons et al., 1999). Toutefois, ces biomarqueurs ont été reconsidérés comme des contaminations (Rasmussen et al., 2008; French et al., 2015), de même qu'un bon nombre de biomarqueurs équivalents extraits de roches du Paléoprotérozoïque (Brocks et al., 2008).

II.2 Les stromatolites

Les stromatolites occupent une place importante en sédimentologie, puisqu'ils sont souvent considérés comme des formes minérales accrétées et/ou précipitées par des microorganismes benthiques en environnements peu profonds; ainsi, en l'absence d'autres traces de vie telle que des microfossiles, ils constituent un marqueur raisonnable de microorganismes et d'eaux peu profondes.

Les stromatolites sont définis comme des roches stratifiées dont l'origine peut être clairement liée à l'activité des communautés microbiennes qui, par leur morphologie, leur physiologie et leur agencement dans l'espace et le temps, interagissent avec l'environnement physique et chimique pour produire un motif laminé qui est préservé dans la structure finale de la roche (Krumbein, 1983). Ils se produisent sous la forme de dôme ou de colonne (Riding, 2000). Ils se retrouvent de l'Archéen à aujourd'hui. Ils ont dominé l'enregistrement géologique du Protérozoïque où ils ont été très répandus dans les environnements marins peu profonds. Ils ont été reconnus dans plusieurs formations, notamment: la formation Dresser (3,49 Ga) en Australie (Van Kranendonk et al., 2008), dans la Strelley Pool Formation (4,3 Ga) en Australie, (Allwood et al., 2006), dans le Ventersdorp supergroup (2,7 Ga) en Afrique du Sud (Walter et al., 1980), dans la formation du Transvaal (2,5-2,6 Ga) en Afrique du Sud (Eriksson and Altermann, 1998), dans le Fortescue Group (2,8-2,6 Ga, Australie) (Lepot et al., 2009). Les stromatolites ont été interprétés comme les plus anciennes traces de vie. Toutefois l'origine biologique de plus anciens stromatolites a été souvent con-

traversés (Lowe, 1994). Certains auteurs ont proposé que des structures stromatolitiques puissent aussi être le résultat d'un processus physico-chimique sans intervention biologique. D'autres ont construit des modèles mathématiques démontrant que les structures laminées peuvent être issues d'une cimentation de particules détritiques en milieu marin (Grotzinger and Knoll, 1999). Bien qu'ils ne soient pas systématiquement composés de microfossiles, les auteurs s'accordent souvent sur le fait que les stromatolites enregistrent une activité interactive entre la communauté microbienne et les sédiments carbonatés selon un processus: piégeage, agglutination et/ou précipitation (Buick, 1992), ce qui doit être au minimum démontré d'après la (micro) structure des roches (Bosak et al., 2013). Des nanosphères de carbonates associées à la matière organique argumentent pour une précipitation bio-induite dans les stromatolites de Tumbiana (Lepot et al., 2008). Les travaux de Allwood et al., (2006, 2007), apportent des arguments en faveur d'une origine biologique des stromatolites de la Strelley Pool Formation. Pour ces auteurs, des dépôts qui s'étendent sur plus de 10km et montrant une grande variété morphologique corrélée à des changements d'environnements sédimentaires, ainsi qu'une distribution de matière organique structurée en lamines, ne peuvent être expliqués par une origine abiotique.

Puisque les stromatolites actuels sont généralement formés en présence de tapis de cyanobactéries (bactéries photosynthétiques aérobies), il est probable que les tapis microbiens stromatolitiques aient occupé une place importante dans l'histoire de l'oxygénation de la Terre. Il reste cependant possible que d'autres microorganismes non oxygéniques puissent former des stromatolites (Bosak et al., 2013).

Enfin, si la plupart des stromatolites sont de minéralogie à dominance carbonatée, certains stromatolites sont préservés sous forme de cherts. Plusieurs origines possibles ont été proposées pour les cherts stromatolitiques : (1) une silicification par des fluides hydrothermaux ou directement par des eaux saturées en silice, comme c'est le cas des stromatolites actuels de Yellowstone (Pepe-Ranney et al., 2012), ou (2) un remplacement diagénétique et/ou métasomatique des carbonates par de la silice (Maliva et al., 2005).

II.3 Les microfossiles

Les microfossiles primitifs diagnostiques ont été retrouvés dans les cherts (Barghoorn Tyler 1965; Cloud, 1965) et dans les Back shales Paléoprotozoïques (Javaux and Benzerara, 2009) non métamorphiques. Les plus vieux microfossiles potentiels (appelés dubiomi-

crofossiles tant que le doute subsiste) datant de l'Archéen ont été difficiles à étudier car ils étaient dégradés par le métamorphisme qui a affecté les roches. Ces dubiofossiles ont été sujet à controverses car si les critères de reconnaissances permettent d'identifier assez bien les microfossiles Protérozoïques, ceux de l'Archéen ont été difficiles à caractériser.

II.3.1 Microfossiles Précambriens

II.3.1.1 Les premiers microfossiles

Les microfossiles des cherts de l'Apex datés de 3,5 Ga découverts dans le groupe Warrawoona en Australie sont les premiers microfossiles Archéens reconnus (Schopf and Packer, 1987; Schopf et al., 2007). Cependant leur biogénicité a été remise en questions par Brasier et al., (2002) sur la base des critères nécessaires à la détermination de la biogénicité des microfossiles (Buick, 1990). Les microfossiles doivent se produire dans des roches connues, dont l'âge est déterminé afin de pouvoir être ré-échantillonnés et réexaminés; le contexte géologique doit être le plus précis possible; leurs morphologies doivent être semblables à celles des microfossiles vivants; ils doivent être relativement nombreux et doivent former les membres d'un assemblage biologique qui peuvent être mono ou pluri-spécifique; montrer une complexité cellulaire; etc. Ces dubiomicrofossiles de l'Apex Chert affichent parfois des morphologies filamenteuses décrites comme des cyanobactéries ayant pu réaliser la photosynthèse oxygénique à 3,4 Ga (Schopf and Packer, 1987; Schopf, 1993). Mais ces arguments sont remis en question par Brasier et al., (2002) qui ont travaillé sur les mêmes dubiomicrofossiles. Pour ces auteurs les microfossiles d'Apex pourrait ne pas être des microfossiles pour les raisons suivantes. Ils évoquent des raisons de contexte géologique. Les microfossiles d'Apex sont issus d'une veine de quartz hydrothermale plutôt que dans un chert de fond océanique comme annoncé par (Schopf, 1993). Aussi, les morphologies des dubiomicrofossiles sont aussi interprétables comme des agrégats de matière organique le long de joints de grains (parfois formant des branches aux jonctions triples) ou de cristaux par la suite pseudomorphosés en quartz (figure I.4A). Ces auteurs concluent ainsi, que ces microfossiles d'Apex sont des microstructures organiques formées par accrétion de bitumes sur des minéraux en contexte hydrothermal (Brasier et al., 2002, 2004).

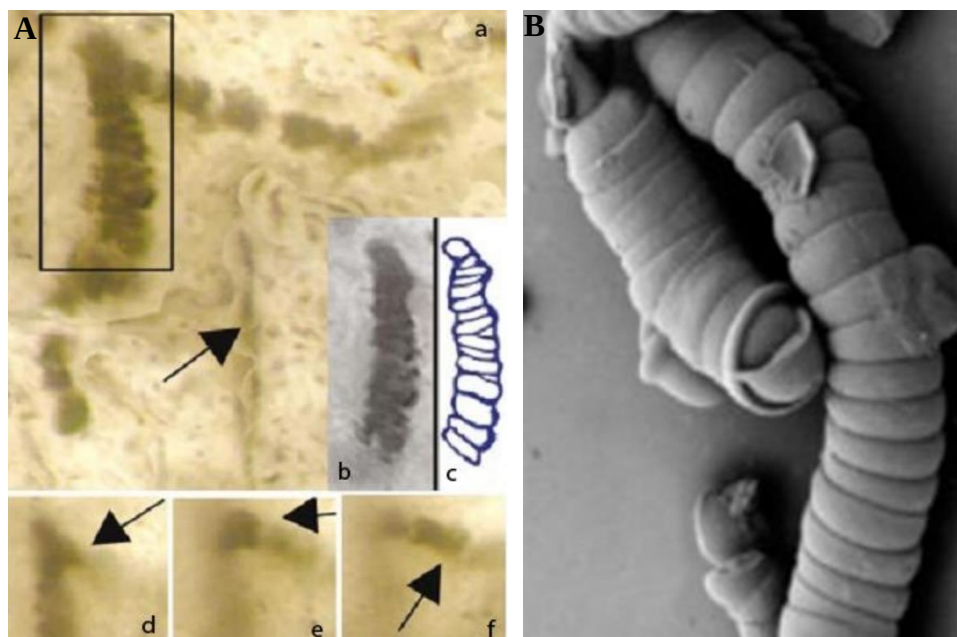


Figure I.4: **A :** Image d'*Archaeosclatorips disciformis*. *a :* image comparative utilisant différentes profondeurs focales et une combinaison. Le fantôme de cristal (flèche noire) a la même forme que le microfossile putatif. *b-c:* la photo originale (*b*) et son interprétation (*c*). *d à f:* zoom sur la zone bifurquée (cadre noir de la photo *a*) du fossile putatif (Brasier et al. 2002). **B :** Image des filaments inorganiques in vitro (Garcia-Ruiz et al., 2003).

Brasier et al., (2015) ont également proposé que ces dubiomicrofossiles de l'Apex auraient été formés par accréation de matière organique sur des phyllosilicates de microstructure vermiculaire.

Sugitani et al., (2010, 2015) et Wacey et al., (2012) ont rapporté des dubiomicrofossiles dans des cherts massifs de fond océanique et dans des sandstones, respectivement, de la Strelley Pool Formation. Si les dubiomicrofossiles de l'Apex ne font pas consensus, ces derniers sont les plus anciens potentiels microfossiles qui n'ont pas été remis en question.

Les deux occurrences sont dans des contextes sédimentaires, bien qu'ayant pu être affectés par de l'hydrothermalisme. Certains des microfossiles ont des morphologies complexes et des formes cellulaires qui ont pu être extraites par palynologie (Sugitani et al., 2010, 2015). Les relations entre le quartz et la matière organique sont en faveur d'un contrôle de la matière organique sur la texture du quartz, plutôt que le contraire, ce qui soutient l'idée de fossilisation de microstructures cellulaires par de la silice plutôt que la génèse de microstructures abiotiques par accréation de matière organique sur une silice pré-formée (Wacey et al., 2012a; Sugitani et al., 2015a).

Enfin, il a été montré que des synthèses de silice en laboratoire peuvent former un ensemble de morphologies (figure I.4B) très vaste reproduisant plus ou moins fidèlement de nombreuses microstructures microbiennes (García Ruiz et al., 2002a; Livage, 2009). Ces microstructures ressemblent fortement aux morphologies découvertes dans la formation des cherts du groupe Warrawoona en Australie supposés être des microfossiles cyanobactériens par (Schopf and Packer, 1987). Ainsi, d'après les observations et donc les arguments des différents auteurs évoqués dans les paragraphes ci-dessus, les morphologies reconnues dans la formation de cherts de Warrawoona ne peuvent être décrites comme étant les plus vieux microfossiles.

II.3.1.2 Les microfossiles de la Gunflint

L'assemblage des microfossiles présentant des morphologies bien définies découvert dans les cherts stromatolitiques de la Gunflint Iron Formation (2000 Ma), près de Schreiber, en Ontario, au Canada a été décrit dès les années 1950 comme renfermant les organismes les plus anciens du Protérozoïque (Barghoorn and Tyler, 1965; Cloud, 1965; Knoll and Barghoorn, 1976). Les microfossiles sont reconnus dans les chers noirs et les stromatolites siliceux riches en carbonates, en oxydes de fer et en pyrite (Barghoorn and Tyler, 1965; Planavsky et al., 2009) qui sont principalement composés de microquartz et de calcédoine nanométrique (Moreau and Sharp, 2004; Wacey et al., 2012).

C'est cet assemblage, nommé de « Type Gunflint » qui a fourni des morphologies diverses (décrites dans le paragraphe ci-dessous), qui ont servi de référence pour la définition des plus anciens microfossiles. Des assemblages de microfossiles semblables ont par la suite été localisés dans les formations sédimentaires du Paléoprotérozoïque, notamment : Duck Creek Dolomite, au nord de l'Australie (1.8 Ga), (Knoll et al., 1988); Frere formation, à l'ouest de l'Australie (1.7 Ga) (Walter et al., 1976); Dahongyu formation (1,770-1,650 Ga), au nord de la province Hebei en Chine (Yun, 1984), et la formation FC (2,2-2,0 Ga), au sud-est du Gabon (Bertrand-Sarfati and Potin, 1994; Amard and Bertrand-Sarfati, 1997).

II.3.1.3 Les différentes morphologies

Les différentes morphologies ont été reconnues et décrites par (Barghoorn and Tyler, 1965), puis reconnues dans d'autres localités comme énoncé précédemment. Ils exposent cinq formes : la forme filamenteuse, la forme sphéroïdale décrite comme un coccoïde ou

une spore, la forme en étoile et la forme en parapluie. Les formes filamenteuses et sphériques sont les plus abondantes. Les formes en étoile et en parapluie sont complexes et beaucoup moins abondantes (Barghoorn and Tyler, 1965). Les filaments et les sphères montrent des tailles et des épaisseurs variables. Ces deux dernières formes sont les plus répandues des assemblages de Type Gunflint (Awramik and Barghoorn, 1977; Moreau and Sharp, 2004; Planavsky et al., 2009).

Les filaments sont les formes les plus abondants (0,5 à 7 μm de diamètre, rarement plus). Les filaments de diamètre $< 2,5\text{-}3\ \mu\text{m}$ ont été nommés *Gunflintia minuta* (figure I.5A), qui se subdivisent en une forme Type 1 non segmentée, préservant uniquement une gaine tubulaire de matière organique, et une forme segmentée Type 2 préservant un trichome de cellules (Lepot et al., 2017). Les filaments de diamètre $>3\ \mu\text{m}$ sont nommés 1) *Animikiea* quand ils ne préservent qu'une fine gaine, 2) *Animikiea Spetata*, quand cette fine gaine est striée de manière évoquant des fantômes de cellules en forme de disque, et *Gunflintia Grandis* (figure I.5B), quand la cellule est segmentée à la manière des *Gunflintia minuta* Type 2 (Barghoorn and Tyler, 1965 ; Lepot et al., 2017).

Sur la base de la morphologie, les *Gunflintia minuta et Grandis* ont été interprétées comme des cyanobactéries (Barghoorn and Tyler, 1965), mais pourraient aussi représenter d'autres bactéries, comme des chemotrophes oxydant du fer tels que *Leptothrix* (Cloud, 1965). *Animikiea septata* a une morphologie comparable à certaines cyanobactéries (*Oscillatoria* et *Lyngbya*), mais pourrait aussi représenter des bactéries chemotrophes sulfo-oxydantes par exemple (Knoll et al., 1988). Un taxon groupant un type de filament *Archaeorestis schreiberensi*, est aussi reconnu. Il regroupe des filaments assez rare, dépourvus de segmentation et occasionnellement ramifiés.

Les formes sphéroïdales varient de sphérique à ellipsoïde. Elles se produisent avec des tailles et des épaisseurs de parois également variables allant d'une membrane relativement fine à des membranes relativement épaisses voir grossièrement réticulées (Barghoorn and Tyler, 1965). La variation des tailles et l'absence de relation cohérente avec les autres formes de microfossiles ont conduit les auteurs à les classer sous le genre *Huroniospora* (figure I.5C), qu'ils ont subdivisé en trois espèces : *Huroniospora macroreticulata* ; *Huroniospora microreticulata* et *Huroniospora psilata*. Cependant, les études en microscopie électronique en transmission d'*Huroniospora* montrent que les réticulations définissant les

sous-groupes *microreticulata* et *psilata* sont probablement des figures d'altération post-mortem liées à l'imbrication de quartz nanocristallin dans les parois (Wacey et al., 2012). Les *Huroniospora* ont été comparé: (1) aux cyanobactéries unicellulaires de type *Chroococcus*; (2) aux endospores (akinètes) produits par des cyanobactéries filamenteuses, (3) aux bactéries ferreuses; (4) et aux dinoflagellés. Comme pour les *Gunflintia* l'affinité biologique des *Huroniospora* a donc été prouvée. Par contre, un deuxième type de taxon *Eosphaera tyleri* (figure I.5D) rassemble des organismes d'affinités incertaines montrant une sphère à double paroi largement espacées (formant une sphère dans une sphère) et incluant des sphéroïdes tuberculeux entre les parois. Elles sont comparées à des oogonies de champignons aquatiques (Barghoorn and Tyler, 1965), puis à des chlorophytes *Volvox* (Kazmierczak, 1979). Réexaminées récemment, *Eosphaera tyleri* a été comparée à une cellule phagocytaire accueillant de petites cellules cyanobactériennes (tubercules) car pour ces auteurs les chlorophytes *Volvox* ne montrent pas une sphère interne (Brasier et al., 2015).

Les formes en étoile sont caractérisées par un nombre variable des filaments rayonnants, fréquemment sinueux, habituellement non ramifiés et présentant rarement des burfications. Ces filaments sont rattachés selon l'espèce à un corps central qui varie d'une masse opaque irrégulière de matière organique à un corps central qui présente une membrane mal définie. A première vue, pour Barghoorn and Tyler (1965), ces structures auraient pu être attribuées à des microcolonies de bactéries filamenteuses qui parfois peuvent se disposer en étoile. Cependant cette interprétation ne peut être admise car les filaments montrent des longueurs beaucoup trop uniformes, des bifurcations occasionnelles, et une masse de matière organique dans la partie centrale. Tout comme *Huroniospora*, ces formes en étoiles ont été placées dans un nouveau genre *Eoastrion* subdivisé en deux espèces : *Eoastrion simplex* (figure 5E) et *Eoastrion burficatum*. Les *Eoastrions* ont été comparés à *Métallogenium*, une bactérie oxydant le manganèse et le fer (Perfil'ev and Gabe, 1969). La forme en parapluie, *Kakabekia* (figure 5F) du nom de la localité où elle a été découverte (Barghoorn and Tyler, 1965) a été comparée à des microorganismes actuels dont la microbiologie reste peu caractérisée (Siegel and Siegel, 1970).

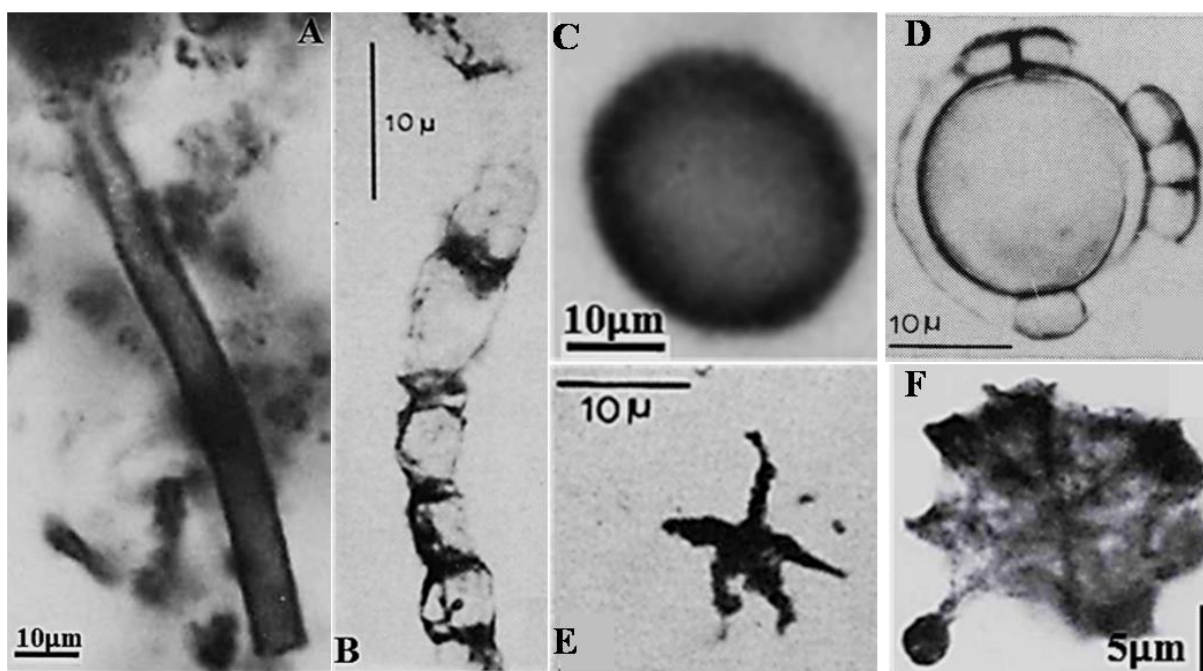


Figure I.5: Photographies optique en lumière transmise des microfossiles. A: Animikiea. B: Gunflintia grandis. C: Huroniospora. D: Eosphaera tyleri. E: Eoastrion. F : Kakabekia dans la Formation de Gunflint, 1,88 Ga (Barghoorn et al., 1965).

II.3.1.4 Le métabolisme

Des approches sédimentologiques et géochimiques ont été proposées pour contraindre l'affinité des microorganismes de Type Gunflint, qui reste énigmatique sur la simple base de la morphologie. Basé sur leur présence dans des stromatolites associés à des oïdes accrétés dans la zone photique, et la comparaison avec les cyanobactéries modernes, Barghoorn and Tyler (1965) pensaient que les microfossiles de Gunflint étaient photosynthétiques. Il a également été proposé qu'au moins certains microfossiles des assemblages de Gunflint ne sont peut-être pas des cyanobactéries mais plutôt des bactéries oxydant le fer (Cloud, 1965; Planavsky et al., 2009; Wilson et al., 2010; Konhauser et al., 2011). Cette dernière hypothèse a été soutenue par des analyses géochimiques des terres rares et des isotopes du fer des stromatolites riche en fer de Gunflint, couplée à l'abondance d'oxydes de fer associés aux microfossiles (Planavsky et al., 2009). Cependant, une origine post-mortem des oxydes de fer a été récemment proposée, suggérant que ces derniers pourraient ne pas être liés au métabolisme (Shapiro and Konhauser, 2015). Certains stromatolites de Gunflint

sont pauvres en oxyde de Fe tardifs, mais préservent plutôt des minéraux ferreux tels que la sidérite (carbonate de Fe) et la greenalite (silicate de Fe); ces derniers étant associés à certaines morphoespèces spécifiques de microfossiles, Lepot et al., (2017) ont proposé qu'ils dérivent de biominéraux ferrugineux intracellulaires, ce qui conjugué à la forme des cellules indiquerait des cyanobactéries plutôt que d'autres bactéries chemotrophes.

II.3.2 Critères de reconnaissance des microfossiles

II.3.2.1 La morphologie

La morphologie est le premier critère d'investigation des microfossiles. Cependant, Francis et al., (1978) et Buick (1990) ont montré que la morphologie peut être ambiguë. La forme sphérique est problématique car des microstructures carbonatées ou siliceuses abiogéniques montrent souvent des formes sphériques. Des filaments abiogéniques segmentés peuvent être recouverts de matière organique grâce à des processus de migration sous l'action de la croissance de cristaux durant la diagenèse ou en présence de fluides (García Ruiz et al., 2002). Cela aurait pu être le cas pour les dubiomicrofossiles Archéens de l'Apex (Brasier et al., 2015). Des formes semblables aux filaments peuvent être formées par des cristaux de pyrite dans une matrice minérale riche en kérogène (Buick, 1990). La diagenèse peut fabriquer des microstructures de forme cellulaires ressemblant à des microfossiles. Des sphérules de calcédoine peuvent imiter des microorganismes fossilisés (Buick, 1990). Des filaments organo-minéraux de taille micrométrique et présentant des caractéristiques similaires à celles des filaments vivant ont été synthétisés lors des expériences en laboratoire par la co-précipitation de sels de baryum et de silice suivie d'une condensation de matière organique abiogénique (García Ruiz et al., 2002; García-Ruiz et al., 2003; Hofmann, 2004). La préparation des échantillons pour les observations au microscope électronique (Steele et al., 1998), ou au microscope à force atomique peut également donner naissance à des microstructures trompeuses. Ainsi, la morphologie reste un critère à considérer avec beaucoup de prudence.

Quelques indices peuvent aider à la reconnaissance morphologique des microfossiles. Les microfossiles doivent montrer des preuves de flexibilité. Certaines ultrastructures microbiennes peuvent permettre de distinguer des agrégats de bitume sur une telle sphère d'un véritable fossile, qui peut présenter des structures intracellulaires organiques, des parois laminées, des ornements de surface, des associations en colonies, des textures de

parois et/ou des enveloppes/capsules de polysaccharides extracellulaires (Westall, 1999; Schieber and Arnott, 2003; Westall and Southam, 2006). Les filaments possèdent des caractéristiques souvent plus complexes (enveloppes, segmentations, ornements pariétaux, cellules terminales de forme distincte). Ils peuvent présenter des segments, des troncatures, ou ne représenter qu'une gaine et non une paroi cellulaire. Toutefois ces indices ne sont pas toujours diagnostiques, et souvent ne permettent pas une affiliation taxonomique précise en raison de l'altération des structures anatomiques. Les parois des cellules en décomposition ont tendance à se rompre et le fluide interne s'échange et elles apparaissent vides et ratatinées si elles sont compactées par des grains de sédiment très fins. De même, les cellules sont beaucoup moins résistantes à la biodégradation que les polysaccharides extracellulaires tels que les gaines (Bartley, 1996). La croissance des cristaux au cours de la diagenèse peut imprimer une ornementation artificielle à la surface des parois carbonées (Schopf and Klein, 1992). La croissance d'un cristal à l'intérieur d'un filament peut occasionner un élargissement local, qui peut être interprété comme une cellule spécialisée, hétérocyste ou akinète chez les cyanobactéries (Knoll et al., 1988).

II.3.2.2 Les microstructures

Elles font références aux études micrométriques et nanométriques, qui ont donné des critères prouvant la biogénicité et la silicification des microfossiles.

Microscope Electronique à Transmission (MET)

Les microfossiles de Gunflint (*Gunflintia* et *Huroniospora*) ont été étudiés à l'échelle nanométrique à micrométrique avec la Microscopie Electronique de Transmission (MET) et Microscopie Electronique de Transmission analytique (A-TEM). Cette technique requiert un processus d'amincissement ionique pour réaliser une section assez mince (<300 nm). Cette technique permet de distinguer la silice contenue dans le microfossile de celui de la matrice de chert en terme de granulométrie et de forme. Cette technique a montré que le quartz associé aux kérogènes des microfossiles est composé de nano-cristaux (200-500 nm), alors que la matrice du chert est composée de microquartz polygonal aux orientations aléatoires (figure I.6C) (Moreau and Sharp, 2004). Elle a également démontré que le *Gunflintia* analysé est composé de quartz et de kérogène limitant les grains de quartz dans le microfossile (Moreau and Sharp, 2004).

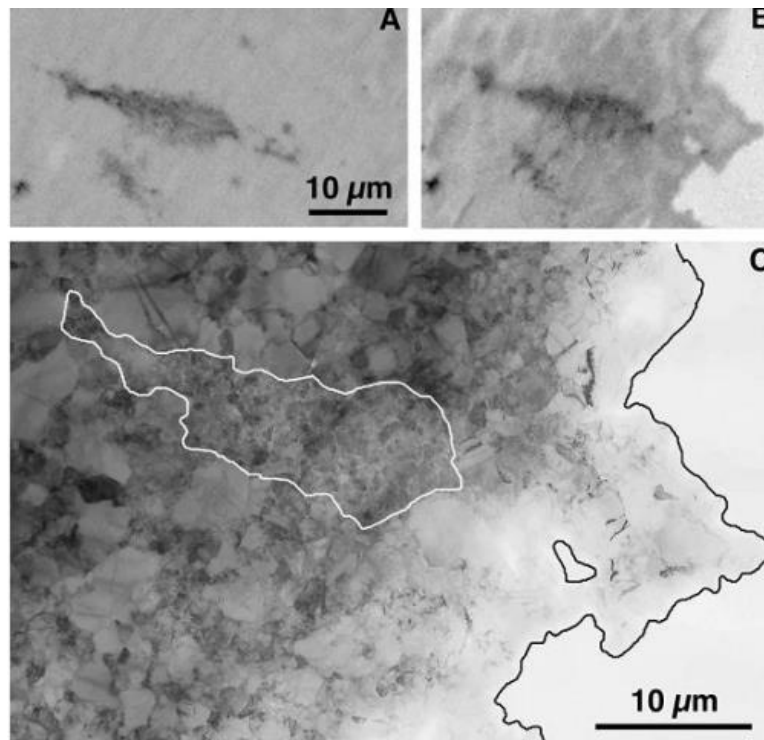


Figure I.6: Photomicrographies optiques (A et B) d'un Gunflintia. C : image MET montrant que le matériau limité par le kérogène (entouré en blanc) est composé de grains plus fins que le quartz environnant (Moreau and Sharp, 2004).

Huroniospora a montré une organisation différente des cristaux et du kérogène. L'intérieur du microfossile étudié par (Moreau and Sharp, 2004) se compose de grands cristaux de quartz semblables à ceux de la matrice de chert environnante, alors que le quartz dans le kérogène entourant ces grands cristaux de quartz était lui constitué de nano-cristaux. Dans le cas de l'*Huroniospora*, Le MET a permis de distinguer la silice contenue dans le microfossile et la matrice de celle contenue dans le kérogène au niveau de la paroi cellulaire (figure I.7).

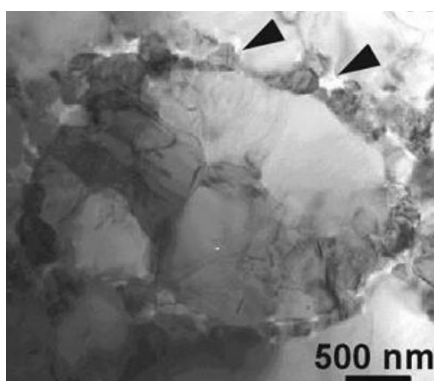


Figure I.7: Image TEM de *Huroniospora* montrant le cristal de quartz entouré de kérogène (flèches noirs) (de Moreau and Sharp, 2004).

Pour réaliser des observations MET plus précises que celles sur les échantillons d'amincissement ionique de Moreau and Sharp (2004), un amincissement par Focused Ion Beam à double faisceau (ions

focalisés = FIB + électrons pour observation en microscopie électronique à balayage SEM) a été utilisé plus récemment. Cette technique permet une coupe ultra fine (100 nm) à partir d'une lame pétrographique classique (Wirth, 2009; Wacey et al., 2012). Avec cette technique Wacey et al., (2012) ont observé des différences de préservation au sein d'une même lame mince pour des microfossiles de Gunflint. L'*Huroniospora* a préservé une paroi cellulaire carbonée continue, avec des grains de nano-cristaux sphéroïdaux dans la paroi cellulaire et sur les bordures de la paroi. Par contre, La paroi de *Gunflintia* (nommée par erreur *Syphonophycus*, c.f. (Wacey et al., 2013) avait beaucoup de lacunes et les grains de quartz étaient angulaires avec des jonctions triples. Un filament de la formation Strelley Pool, Western Australia (3.4Ga) a également été observé montrant les mêmes formes que l'*Huroniospora*. Suite à ces observations, Wacey et al., (2012) a proposé le modèle suivant (figure I.8) : la silicification pourrait commencer lorsque la bactérie était vivante dans certains cas et dans d'autre cas lorsqu'elle est morte et cela avant et/ou après la rupture de sa paroi cellulaire. Les bactéries peuvent voire précipiter des nano-grains sphériques de silice amorphe (opale) dans leur gaine et leur paroi cellulaire, de leur vivant ou après leur mort. A la mort de la bactérie, la silice amorphe précipite rapidement dans la cellule et remplit l'intérieur de celle-ci. Au cours de la diagenèse ou du métamorphisme, les nano-grains amorphe pourraient reprécipiter en quartz angulaire avec une redistribution de la matière organique. Le taux de quartz angulaire dans la paroi dépend de la diagenèse. Par conséquent, la paroi de l'*Huroniospora* semble mieux préservée que celle de la *Gunflintia* étudiée par (Wacey et al., 2012), étant plus riche en nanocristaux qui redistribuent moins le kérogène que des cristaux plus larges. Suite à ces études, la préservation de la paroi par les nano-cristaux de quartz a été proposée comme critère d'identification des microfossiles.

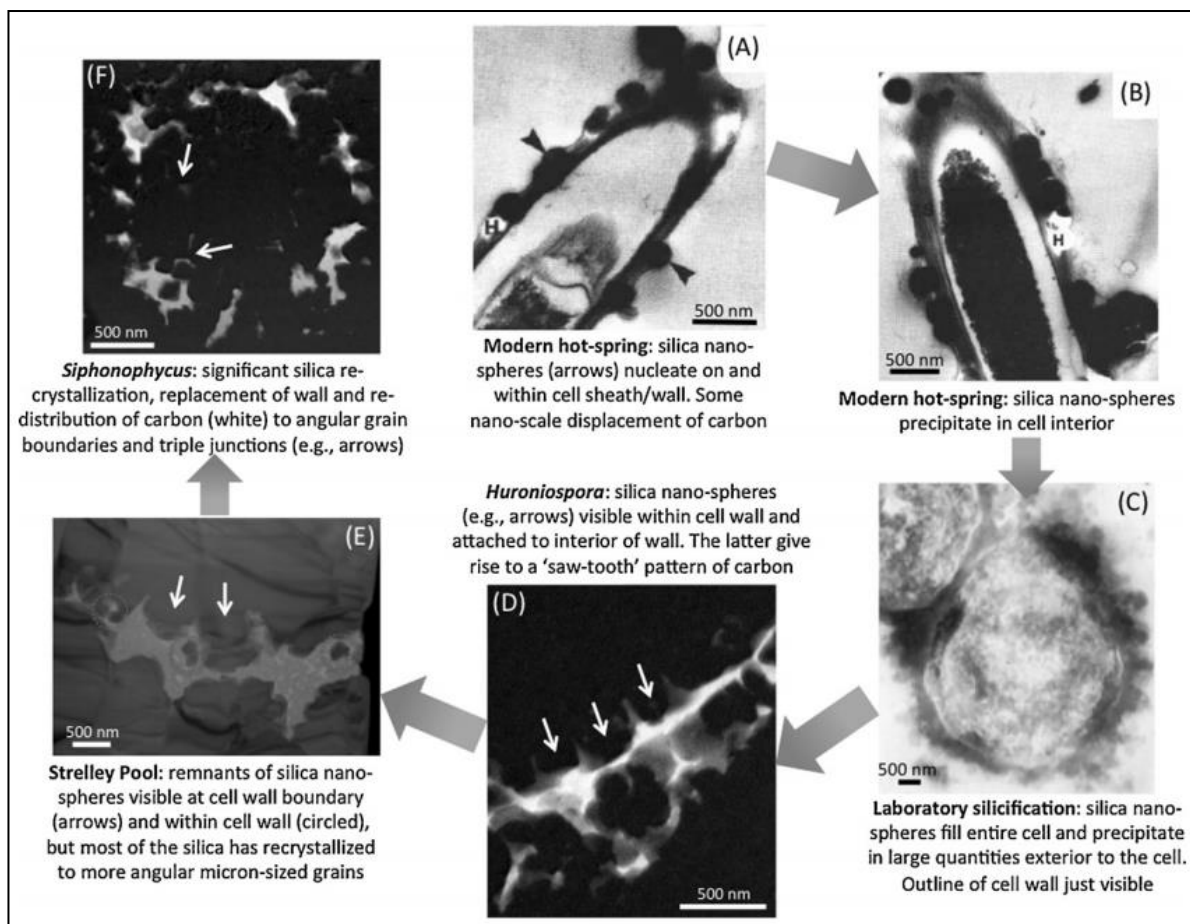


Figure I.8: Modèle pour la fossilisation et l'altération taphonomique des microfossiles préservés dans la silice. Les grandes flèches représentent une combinaison croissante dans le temps et une modification croissante de la structure microfossile. (A) et (B) : Tapis microbien des sources chaude islandaises actuelles (Schultze Lam et al., 1995; les zones marquées «H» sont des trous). (C) : Silicification en laboratoire d'une culture bactérienne (Westall et al., 1995). (D) et (F) microfossiles de l'étude de (Wacey et al., 2012).

La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive et peu coûteuse pour caractérisation de la nature (amorphe versus graphitique) et la maturité du matériau carboné. Une revue de la nature du signal Raman de la matière carbonée peut être lue dans (Beyssac et al., 2003). Cette spectroscopie a permis de quantifier la maturité du kérogène (Beyssac et al., 2002) en particulier dans les microfossiles du Protérozoïque (Schopf et al., 2005). Plusieurs géothermomètres, aux gammes d'application en température/maturité variables ont été proposés (Beyssac et al., 2002; Schopf et al., 2005). Récemment, (Kouketsu et al.,

2014), a proposé une approche de quantification de la maturité par déconvolution des spectres de la matière organique qui permet de cibler les microfossiles du Protérozoïque, puisqu'elle convient aux maturités descendant jusqu'à ~150°C. L'organigramme ci-dessous (figure I.9) permet de choisir la méthode de déconvolution des spectres Raman appropriée en fonction du type de spectre observé.

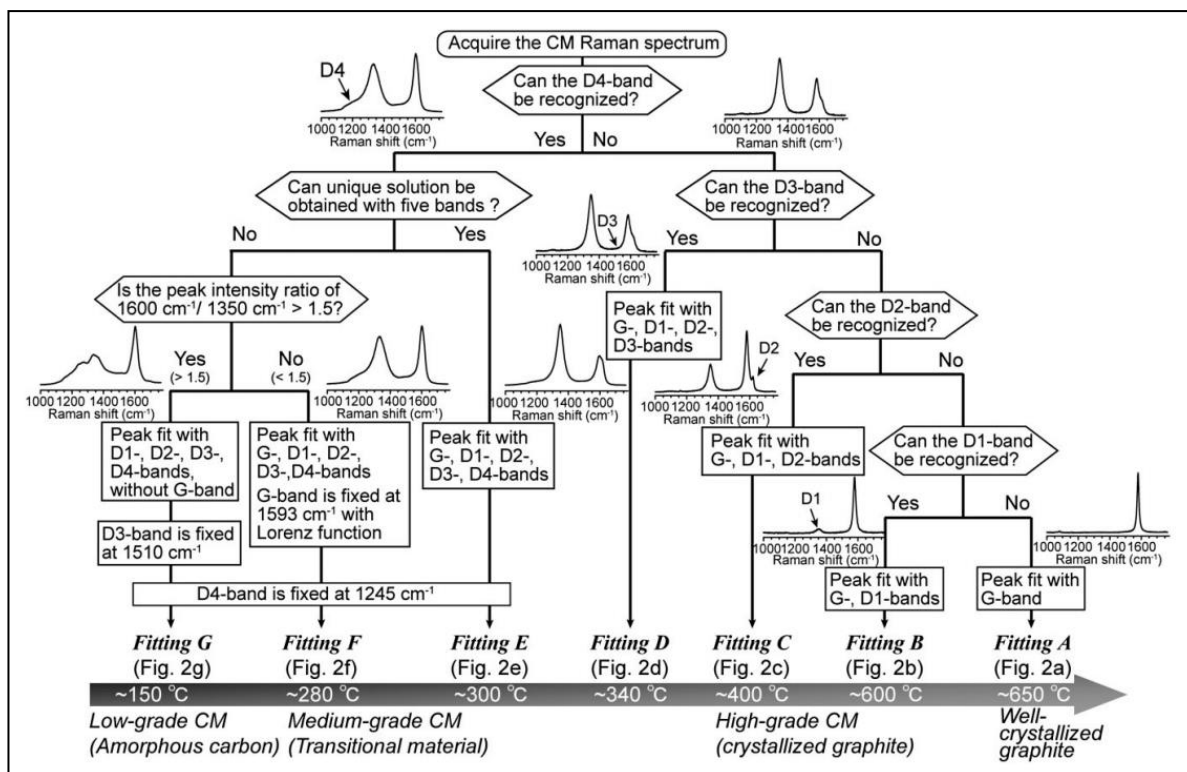


Figure I.9: Organigramme pour la procédure d'ajustement des pics (Kouketsu et al., 2014).

II.3.2.3 L'isotopie

Suite aux limites du critère morphologique pour la détermination de la biogénicité des microfossiles, la morphologie a été associée aux analyses isotopiques du carbone. La mesure des isotopes du carbone organique est particulièrement utile quand, lors d'un métamorphisme de moyen à haut grade (350°C à 500°C), l'information moléculaire est détruite (Schidlowski, 1979). Cependant, différents métabolismes peuvent former les mêmes fractionnements isotopiques du carbone (Hayes, 2001), et ce marqueur est donc très difficile à utiliser pour l'identification des organismes. De plus, la mesure en roche totale des isotopes du carbone organique mélange les différents organismes fossiles et le kérogène amorphe.

Des analyses de microfossiles individuels ont été conduites par microsonde ionique (House et al., 2000; Lepot et al., 2013; Williford et al., 2013). Dans les microfossiles de Gunflint, la signature isotopique est en bon accord avec une interprétation cyanobactérienne (House et al., 2000; Williford et al., 2013). Par ailleurs, les microanalyses isotopiques ont montré une hétérogénéité du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ corrélée aux morphologies des dubiomicrofossiles du Strelley Pool Chert (3,4Ga) qui supporte l'interprétation des microstructures comme des microfossiles (Lepot et al., 2013).

III. GENERALITES SUR LES CHERTS

III.1 Définition

Trouver un terme approprié pour désigner les roches siliceuses peut paraître complexe car les auteurs emploient souvent des termes différents (cherts, jaspes, silex, quartzites) qu'ils adaptent à leurs observations et qui parfois renvoient aux mêmes objets. Pour ces travaux nous emploierons le terme « chert » en nous référant à la définition de Folk, (1980). Pour cet auteur, les cherts sont des roches sédimentaires précipitées chimiquement, composées majoritairement de silice (qui peut prendre des formes différentes). Ce sont principalement le quartz microcristallin, la calcédoine, le megaquartz et des quantités mineures d'impuretés (Perry and Lefticariu, 2003; Lefticariu and Perry, 2007).

III.2 La composition des cherts

Le pourcentage de silice qui constitue les cherts est évalué entre 70 et 100%. Ces roches ne sont pas purement siliceuses puisqu'elles renferment des phases mineures d'origine authigénique, clastique et/ou diagénétique ou encore métamorphique le cas échéant. Ces phases sont généralement les minéraux carbonates représentés couramment par la calcite, la dolomite, la sidérite et l'ankérite, les minéraux sulfureux représentés par la pyrite, les oxydes de fer de type magnétite et hematite, les sulfates (barytine) et les phosphates (apatite) (Carrigan and Cameron, 1991; Knauth, 1994).

III.3 Les différentes formes de silice des cherts Précambrien.

La silice qui se produit sous différentes formes de quartz (Hesse, 1989) : La forme microquartz et le megaquartz, la calcédoine, la quartzine, la lutécite, la calcédoine zébrée et le quartz microflamboyant.

III.3.1 Les formes équigranulaires

Le microquartz

Le microquartz encore appelé quartz microcristallin (Folk and Pittman, 1971) est le minéral majoritaire qui compose les cherts. Il montre une texture équigranulaire, avec des grains de quartz α , xénomorphes à sub-automorphes, de tailles généralement comprises entre 5 et 20 μm (Folk and Pittman, 1971; Knauth, 1973; Hesse, 1989). En section mince, sa texture est parfois spongieuse, sombre, et poreuse à cause de la présence des pores et d'impuretés. Pétrographiquement, les grains sont caractérisés par une extinction ondulatoire et leurs bordures sont très diffuses (Knauth, 1973). Le quartz cryptocristallin est la fraction du quartz microcristallin qui se superposent dans l'épaisseur de la lame mince et donnent l'illusion d'une matière presque isotrope (Weber, 1969; Hesse, 1989), c.f. figure I.10.

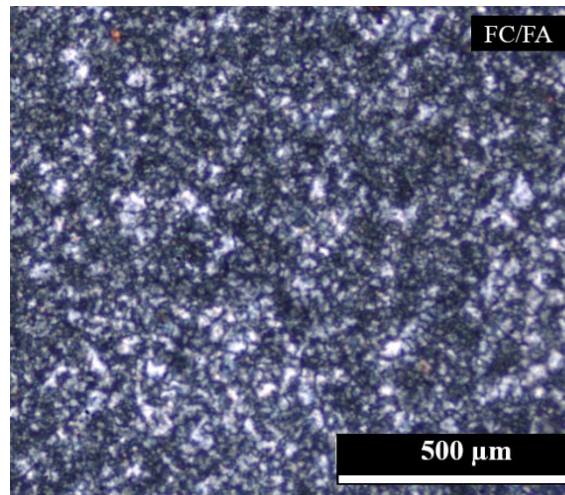


Figure I.10: Photographie du microscopie optique présentant un exemple de microquartz.

Le megaquartz

Définie par folk, (1950) comme un grain grossier, le megaquartz est la forme équigranulaire dont la taille des grains est supérieure à 20 μm de large (Maliva et al., 2005). Il contient des grains polygonaux avec des limites planes et irrégulières (Hesse, 1989). Pétrographiquement, il est caractérisé par une extinction uniforme et des bordures de grain bien définies (Knauth, 1973). Il se produit comme le résultat de la recristallisation du microquartz, de la calcédoine, mais également de manière authigénique. Il se forme aussi en remplacement des carbonates et autres minéraux, et enfin comme un ciment remplissant des vides. Il s'affiche en forme de mosaïque semblable aux mosaïques de calcite montrant généralement une augmentation progressive de la taille des cristaux de la marge vers le centre

(Hesse, 1989). Cette forme de silice est souvent observée comme ciment de remplissage dans les cavités ou veines des cherts. Le megaquartz est bien développé dans les cherts métamorphosés tandis que dans les cherts non métamorphiques, cette texture est habituellement un constituant mineur (Knauth, 1973) (figure I.11).

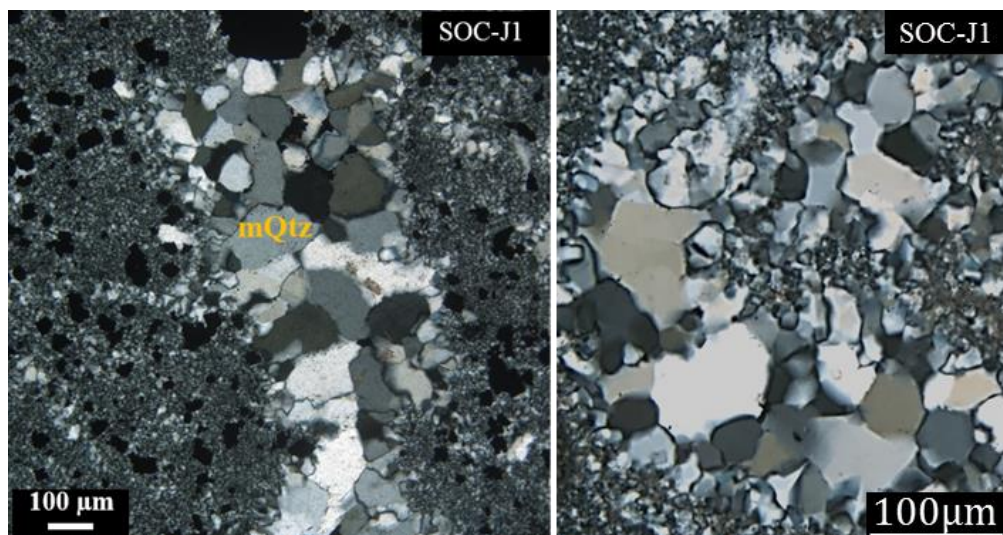


Figure I.11: Photographie au microscope optique en lumière polarisée analysée présentant un exemple de megaquartz.

III.3.2 Les formes fibreuses

La calcédoine est la variété la plus répandue du type fibreux. Les cristaux fibreux dont les tailles varient de 50 à 350 nm de longueur (Heaney, 1993; Cady et al., 1998) montrent en lame mince des textures sphérulitiques rayonnantes, des superpositions de fibres, fréquemment brunes et zonées perpendiculairement à l'axe long des rayons des sphérules (Knauth, 1973). La calcédoine est à « longueur rapide » quand ses fibres sont orientées perpendiculairement à l'axe cristallographique C (axe long) du quartz. Elle est souvent observée aussi bien comme une phase de remplacement que comme ciment (Maliva et al., 2005), ou sur les bords/épontes des cavités ou des veines (Wilson, 1966; Hesse, 1989). Pour Knauth (1973), les fibres peuvent être également à « longueur lente » lorsqu'elles forment un angle de 90° avec l'axe C. Cette forme fibreuse à longueur lente est appelée quartzine et montre des fibres, d'une longueur de 100 à 200 nm (Cady et al., 1998). Ainsi, lorsque la calcédoine est à longueur lente, elle est indicatrice de milieu évaporitique car pour Pittman and Folk, (1971) cette silice se produit dans des cherts remplaçant d'anciennes évaporites. Toutefois, cette caractéristique n'est pas absolue car des travaux postérieurs ont démontré que la quartzine ne se produit pas seulement dans des environnements évaporitiques mais

aussi sans les sédiments pélagiques en eaux profondes et donc la quartzine ne peut être systématiquement attribuée aux anciennes évaporites (Kastner and Gieskes, 1983; Keene, 1983).

La lutécite est la variété de quartz fibreux, intermédiaire entre la calcédoine et la quartzine (Hesse, 1989). Les cristaux de quartz allongés, sont inclinés de 30° par rapport à l'axe cristallographique c. La lutécite est typiquement un tissu de remplacement dans les fossiles de carbonate. Avec la quartzine, d'autres types fibreux, à savoir la calcédoine zébrée et le quartz microflamboyant, sont les plus fréquents dans les évaporites remplacées par chert (Hesse, 1989).

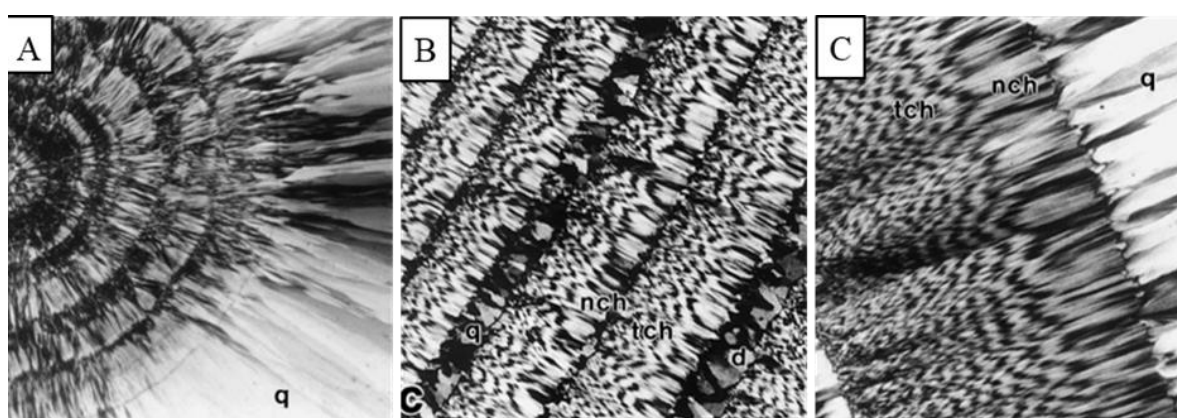


Figure I.12: Photographie au microscopie optique en lumière polarisée analysée de quartz fibreux. A : couches de quartzine. B & C : bandes alternées de calcédoine (marquée tch et nch) et quartzine (marquée Q). Les bandes de quartzine varient en épaisseur mais elles sont toujours beaucoup plus mince que les bandes de calcédoine (Cady et al., 1998).

La calcédoine Zébrée est une variété où l'axe cristallographique c présente une torsion hélicoïdale autour de l'axe de la fibre. Elle affiche une magnifique extinction sous polariseurs croisés (Mcbride and Folk, 1977). Bien que souvent associée aux cherts à remplacement d'évaporites (Maliva et al. 2005), elle a été aussi décrite dans des formations de chert sans aucune preuve de présence antérieure d'évaporites (Simonson, 1987). Le quartz microflamboyant encore appelé lutécite flamboyante (Pittman and Folk, 1971), est une forme de quartz fibreux intermédiaire entre le quartz équigranulaire et le quartz fibreux. Ce quartz présente une extinction ondulatoire provoquée par des cristaux en éventails, dont les limites ne sont pas clairement identifiables. L'extinction est donc due à la croissance d'un ensemble de cristaux plutôt qu'à des défauts (liés à une déformation par exemple) de crois-

sance au sein d'un cristal unique (Hesse, 1989). Ce quartz microflamboyant est rarement associé aux cherts évaporitiques (Maliva et al., 2005).

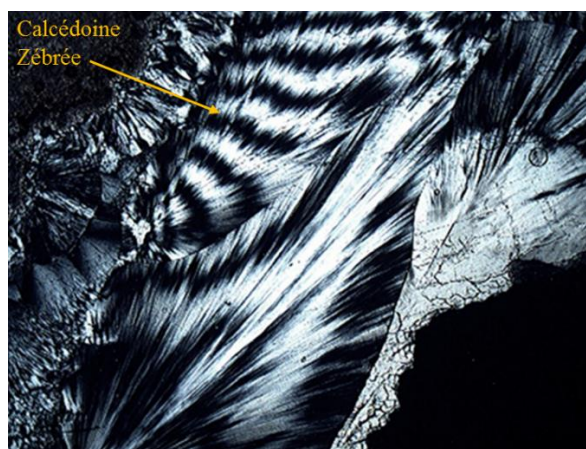


Figure I.13 : Photographie au microscope optique en lumière polarisée non analysée présentant un exemple de calcédoine zébrée.

III. 4 Les cherts Précambrien - Nomenclature

Les cherts existent dans les bassins sédimentaires de tout âge. L'abondance, la distribution et les traces de vie rencontrées dans ces roches ont soulevé des interrogations sur l'origine de la silice et le mode de formation de ces cherts. L'origine de la silice formant les cherts Précambriens reste encore particulièrement débattue. Le minéral précurseur de la silice à l'origine de ces cherts n'a pas pu être identifié. En effet, aucune preuve d'organisme précipitant la silice au Précambrien n'a été retrouvée du moins en quantité suffisante pour avoir une influence significative sur le cycle de la silice (Maliva et al., 1989; Porter and Knoll, 2000; Maliva et al., 2005). Les cherts Précambrien présentent comme forme de silice dominante le microquartz (Knauth, 1994). Il a été démontré que la silice peut précipiter directement à partir de l'eau de mer par des mécanismes inorganiques lorsque la sursaturation est atteinte (Mackenzie and Gees, 1971). Certains cherts Archéens microgranulaires auraient pu être formés comme des lits sédimentaires de granules de silice sub-sphériques formés par précipitation directe dans la colonne d'eau (Stefurak et al., 2015a).

Les cherts Précambriens ont été souvent comparés aux cherts plus récents. Ces travaux ont permis de retrouver l'origine des cherts modernes qui sont actuellement mieux caractérisés que celle du Précambrien. Le cycle de la silice formant les cherts modernes est contrôlé par une activité biologique mise en évidence par des organismes sécrétant la silice

tels que les diatomées, radiolaires, et éponges dans un océan moderne où la concentration en silice, entre 1 ppm à la surface et 10 à 15 ppm dans les zones plus profondes implique une sous-saturation par rapport au minéral silice (Knauth, 1973; Gehling and Rigby, 1996; Brasier et al., 1997; Porter and Knoll, 2000). Aucun des fossiles de ces organismes biominéralisant la silice n'a été trouvé dans les cherts des bassins sédimentaires Précambriens. Il a donc été supposé que ces cherts sont issus d'une précipitation de la silice inorganique et qu'ils reflètent les conditions physico-chimiques de époque (Siever, 1992; Treguer et al., 1995; Perry and Lefticariu, 2003; Maliva et al., 2005).

En regardant de plus près, les cherts présentent une diversité d'environnements de dépôt, de compositions minéralogiques et chimiques, de textures, et des différences dans le mode de formation. Premièrement, ils étaient différenciés sur la base des observations de terrain (structures et organisation des affleurements) et les structures sédimentaires (Knauth and Lowe, 2003; Maliva et al., 2005; Ledevin et al., 2014); ainsi que par la pétrographie sur la base des couleur et des minéraux/éléments mineurs (Knauth, 1994; Knauth and Lowe, 2003). Seulement ces critères sont très variables d'un auteur et d'une roche à un autre et ne fournissent que très peu d'information sur la formation. Le débat sur le processus de formation étant ouvert, il a été nécessaire de rechercher à établir un modèle pour la reconnaissance de ces roches. Les critères pétrographiques et sédimentologiques étant limités, deux modèles ont été proposés par plusieurs auteurs.

Les cherts peuvent être subdivisés en trois groupes (Ledevin et al., 2014) :

(1) Les « chert C » (cherts chimiques) sont formés soit par précipitation directe dans la colonne d'eau ou sur les fonds marins, soit comme des gels siliceux purs, soit comme des ciments entre les composants clastiques (figure I.14a). La silice est alors précipitée à partir d'une eau de mer sursaturée en silice, à partir des fluides hydrothermaux provenant des sites volcaniques actifs ou d'un mélange des deux (Knauth and Lowe, 1978; Sugitani et al., 1998; Perry and Lefticariu, 2003; Hofmann, 2005; Maliva et al., 2005a; Robert and Chaussidon, 2006; Hofmann and Bolhar, 2007; Van der Boorn et al., 2007; Marin-Carbonne et al., 2012).

(2) Les « cherts F » (cherts de remplissage des fractures). Ce sont les cherts formés dans les veines et les fractures à partir des fluides circulants dans la croûte océanique (figure I.14b).

(3) Les « cherts S » (secondaires) sont formés par métasomatose d'un protolite par percolation de l'eau de mer à basse température ou par circulation de fluide hydrothermal ou diagénétique riche en silice (figure I.14c) (Lowe and Knauth, 1977; Knauth and Lowe, 1978; Lowe, 1980, 1999; Paris et al., 1985; Van Kranendonk et al., 2003; Rouchon and Orberger, 2008). Ici, les cherts seraient considérés comme le résultat du remplacement de roches magmatiques ou de roches sédimentaires pouvant avoir contenu originellement des débris volcaniques et/ou terrigènes, des carbonates, et/ou des évaporites.

Pour distinguer ces trois types de cherts, en plus des éventuels reliquats minéralogiques/texturaux des protolites, des critères prenant en compte la chimie des éléments traces et des terres rares, et les compositions isotopiques du silicium et de l'oxygène sont également utilisées (Van der Boorn et al., 2007; van den Boorn et al., 2010; Marin-Carbone et al., 2010, 2011, 2012). Les analyses des compositions isotopiques du silicium dans les cherts du Protérozoïques ont montré de grandes variations qui reflètent différents mécanismes de précipitations de la silice (Chakrabarti et al., 2012).

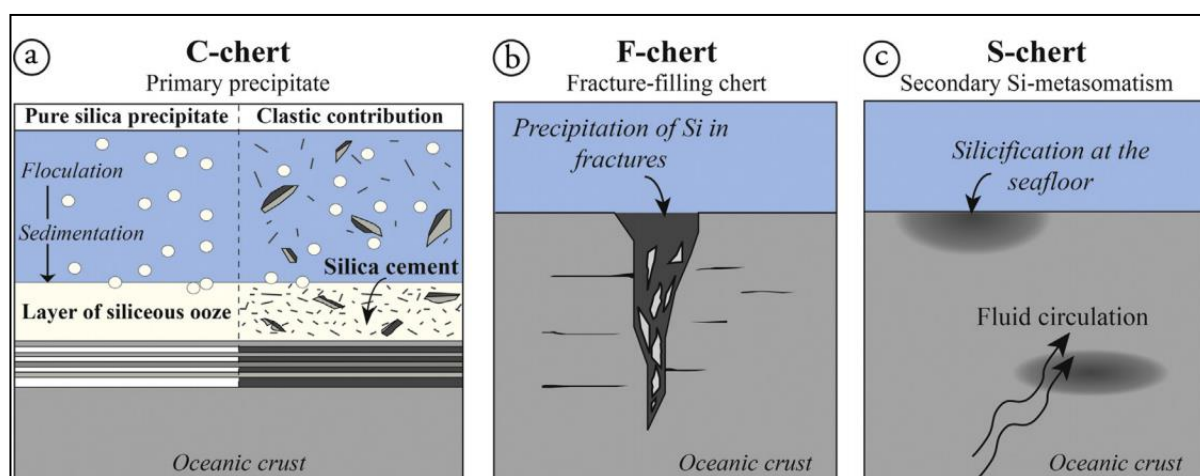


Figure I.14: Nomenclature retraçant le processus de formation des cherts. a: chert C, cherts précipité chimiquement. b: Chert F, chert des veines et des fractures. c: chert S, cherts de remplacement (Ledevin et al., 2014).

III. 5 Le cycle de la silice au Précambrien

Comme relaté précédemment, le cycle de la silice des cherts modernes est bien compris. Il a été attesté que la silice retrouvée dans l'océan proviendrait des rivières, des sources hydrothermales et de la diffusion des eaux interstitielles des sédiments (Siever,

1992). Cette silice est biochimiquement précipitée par les organismes à tests siliceux, principalement par les diatomées et dans une moindre mesure les radiolaires, les silico flagellés, et les éponges. Le silicium est donc transporté dans les océans par les précipitations biologiques. Les sédiments siliceux qui au départ étaient déposés sous la forme de silice biogénique sont par la suite transformés durant la diagenèse en des grains lisses, en nodules et en mudstones siliceuses (Maliva and Siever, 1989; Siever, 1992).

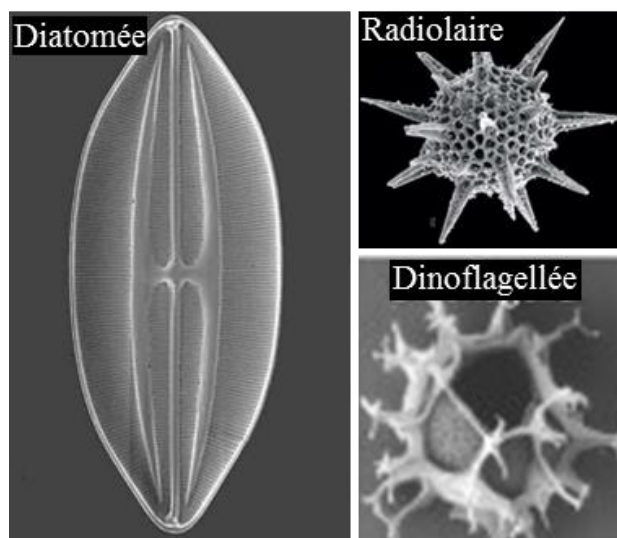


Figure I.15: Organismes à tests siliceux précipitant la silice qui forment les cherts des affleurements d'âges modernes.

S'agissant du cycle géochimique de la silice des cherts Précambrien, le schéma est tout autre. A cette époque il n'y avait aucune existence de plantes sécrétrices de silice, de radiolaires, d'éponges, de diatomées car ces derniers n'avaient pas encore évolué. Il n'y a aucune preuve d'algues ou des bactéries Précambriennes ayant été capables de précipiter de la silice. Il n'y a aucune évidence suggérant que des macroorganismes de l'Édiacarien ou des métazoaires en général auraient pu précipiter de la silice (Siever, 1992). De rares microfossiles de ~750 Ma évoquant des amibes à thèques auraient pu être les premiers organismes à biominéraliser de la silice (Porter, 2011). C'est à la suite de ce constat que le cycle de la silice Précambrienne a été octroyé principalement aux dépôts de silice abiologique (Siever, 1992). En comparant les modes de formation des cherts du Précambrien et du Phanérozoïque, Maliva et al., (2005) affirment que les dépôts de chert enregistrent l'évolution du cycle global de la silice océanique et suggèrent trois changements séculiers majeurs dans

le dépôt de chert : (1) au Paléoprotérozoïque tardif la précipitation généralisée de la silice du fond marin prend fin et fait place à la précipitation primaire de la silice dans les environnements marins et sous-marins; (2) du Cambrien à Ordovicien on passe du dépôt de silice inorganique (du Précambrien) au dépôt de silice biologique du Phanérozoïque ; (3) du Crétacé supérieur au Paléogène ou diatomées ont déplacés les dépôts de silice de l'étagère peu profonde à l'étagère profonde et des environnements océaniques (Maliva et al., 1989).

III. 6 Les origines possibles des cherts Précambrien

La silicification était dominante dans l'océan Précambrien, dans lequel la concentration en silice dissous était élevée en raison de l'absence d'organismes sécrétant la silice, éventuellement conjuguée à activité hydrothermale plus intense (Siever, 1992; Maliva et al., 2005a; Wen et al., 2016). Des cherts présentant des caractéristiques pétrographiques assez semblables, diffèrent pourtant par leurs origines. On peut distinguer les cherts formés par évaporites, les cherts formés par remplacement des carbonates, les cherts d'origine hydrothermales et volcaniques, et les cherts formés par précipitation directe de silice amorphe.

III.6.1 Les cherts d'origine évaporitiques

Les cherts évaporitiques sont typiquement nodulaires. La forme de silice couramment rencontrée dans les cherts formés par remplacement des évaporites est la calcédoine « longueur lente » ou quartzine. On y rencontre également dans ce type de cherts, la lutécite, le mégaquartz, la calcédoine microflamboyante, la calcédoine zébrée et rarement du microquartz (Hesse, 1989). Toutefois, la présence systématique de la quartzine dans ces roches ne constitue pas une preuve suffisante pour attester de l'origine évaporitique du chert. Les inclusions d'anhydrite dans le mégaquartz, la quartzine et dans le quartz microflamboyant représentent la preuve la plus pertinente que les cherts ont été formés par les évaporites (Hesse, 1989). Des pseudomorphes de gypse, de halite, de natron, éventuellement couplés à de l'aragonite ou de la dolomie, sont aussi de bons indicateurs de précurseurs évaporitiques. En complément des observations pétrographiques ci-dessus, à partir des analyses isotopiques et réalisées par Milliken (1979) et les compositions des fluides poreux qui ont remplacé les évaporites par du chert, pour le premier quartz microcristallin une eau marine à température ambiante de 25°C à 30°C a été considérée comme le fluide le plus probable qui avait causé la silicification. La silice formant le microquartz se serait formée à partir d'une eau de mer tempérée. La quartzine et le mégaquartz diagénétique (recristallisa-

tion du microquartz) se seraient formés à partir d'un fluide issu d'un mélange d'eau de mer et d'eau météorique, à une température plus élevée de 40°C. Un exemple de cherts illustrant ce type de chert évaporitique sont les cherts de types Magadi qui sont le résultat de la transformation chimique entre la magadiite qui est un silicate hydraté de sodium ($\text{Na-Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_{3.3}\text{H}_2\text{O}$) et le quartz, à partir des eaux alcalines du lac Magadi dans la vallée de la rive de l'Afrique de l'Est pendant le Pléistocène tardif (Eugster, 1967, 1969).

III.6.2 Les cherts formés par remplacement des carbonates

Les cherts de remplacement des carbonates sont assez répandus dans les successions du Protérozoïques où ils ressemblent à ceux de leurs homologues Phanérozoïque (Maliva et al., 2005). Ainsi, les cherts formés par remplacement des carbonates sont généralement observés sous la forme de nodules ou de couches discrètes dans les formations calcaires ou dolomitiques. Dans la plupart des cas la silice remplace sélectivement les textures de carbonate dans les sédiments calcaires (Kidder and Erwin, 2001). C'est pourquoi pétrographiquement, ces cherts de remplacement des carbonates laissent apparaître des inclusions et des fantômes des précurseurs de carbonate qui s'identifient par la présence des grains des carbonates qui ont été remplacés, des ciments carbonatés mais ils montrent également souvent une porosité issue au moment de la silicification. Les types de quartz trouvés dans les cherts de remplacement sont : (1) le microquartz ; (2) le megaquartz renfermant généralement des inclusions de carbonates, qui se produit soit en remplacement (pseudomorphoses) des carbonates ou en ciment dans les vides, et (3) la calcédoine qui peut être soit à longueur rapide soit à longueur lente, avec une préférence pour la calcédoine à longueur rapide dans les remplissages de vides (Maliva et al., 2005).

Dans le Protérozoïque les cherts formés par les remplacements des carbonates sont nombreux. Les stromatolites ont été décrits comme étant initialement carbonatés puis ont été silicifiés par la suite (Sommers et al., 2000; Petrash et al., 2016). Les preuves les plus convaincantes sont les oolites de calcite tachées de fer, à faible teneur en Mg, sur lesquels on observe (1) des lamines de croissance bien préservées (2) des textures indiquant une trame tangentielle perturbée de lamines de croissance et (3) du quartz qui recoupe les lamines de croissance. Cela indique que le minéral initial était un carbonate. Les colonnes de stromatolites présentent des évidences moins convaincantes. Des cristaux de spécularite dans une calcite à faible teneur en Mg recoupent la calcite et le quartz indiquant que la cal-

cite était primaire, la spécularite, secondaire, et le quartz, tertiaire (Sommers et al., 2000). Toutefois, les avis sont partagés. Longtemps interprétés comme des remplacements des carbonates les stromatolites ont été réexaminés et interprétés comme des roches formées par la précipitation directe (Maliva et al., 2005). Certains cherts Precambriens formés par des remplacements des carbonates montrent des similitudes à leurs homologues du Phanérozoïque en matière de textures et de synchronisation de silice, les microfossiles sont rares dans ces cherts, mais d'autres non. Les textures (oolites silicifiées) qui avaient été aux préalables attribuées aux remplacements des carbonates parce qu'ils présentaient des textures inconnues et des grains ressemblent à des sédiments calcaires récents, ont été interprétés comme des cherts issus de la précipitation de la silice car un point important pour les cherts de remplacement des carbonates sont qu'ils préservent généralement certaines preuves de leur précurseur de carbonate et sont associés à des carbonates non remontés, ce qui n'a pas été pris en compte dans la plupart des cas (Maliva et al., 2005).

III.6. 3 Les cherts hydrothermaux et volcaniques

La silicification associée à l'activité hydrothermale est un mécanisme de changement majeurs des séquences volcaniques (Hesse, 1989). Elle peut s'effectuer à des températures élevées et atteindre la ligne de démarcation entre la diagénèse et le métasomatisme / métamorphisme. Cette silicification se passe à différents niveaux des édifices volcaniques, dans les environnements marins et continentaux. Trois environnements ont été spécifiés : les zones des parcours des fluides ascendants dans les complexes volcaniques, les zones de dépression dans les environnements de rift médio-océanique où les liquides se chargent et peuvent accumuler des sédiments siliceux et les zones géothermiques associées aux arcs insulaires, aux failles transformantes où peuvent s'accumuler les grandes quantités de dépôts siliceux. Ces environnements peu connus ont révélé des accumulations importantes de silice et constituent les sites d'enrichissement en fer et en métaux de base. La silicification des édifices volcaniques se produit dans les zones d'altérations intensément pyritisées et séricitisées. La séricitisation indique une altération par des solutions hydrothermales. On peut noter par exemple une importante séricitisation dans les roches Paléoarchéennes de la région de North Pole, associées aux cherts de la Dresser Formation et de la Strelley Pool Formation (Brown et al., 2006). Ces solutions vont se diluer dans l'eau de mer, ce qui conduira à une précipitation de chert de type « exhalative ». Une autre précipitation de chert aura lieu en

profondeur au niveau de la zone altérée. Enfin, des « dykes » de cherts hydrothermaux se forment et recourent la croûte océanique à différents angles (Nijman et al., 1999; Ueno et al., 2004).

III.6.4 Cherts formés par précipitation directe de silice amorphe

Les cherts formés par la précipitation de la silice sont typiques de certains cherts du Précambrien car actuellement il n'existe pas de cherts formés par précipitation de silice amorphe, mais plutôt des cherts précipités biologiquement comme évoqué précédemment. Ce type de formation est celui observé dans les sinters. La formation de ces roches est marquée par des changements minéralogiques. Ils se forment par les transformations diagenétiques de la silice amorphe pour une forme cristalline suivant les étapes suivantes: (1) opale-A à opale-A/CT, (2) opale-A/CT à opale-CT, et (3) opale-CT au quartz. Chaque étape a été initiée lorsque les nanostructures de silice ont atteint un diamètre critique de 200 nm. Cependant, les taux de transformation varient entre les sinters car les conditions post-positionnelles peuvent accélérer ou retarder la diagénèse, tout en préservant ou en détruisant les biosignaux (Lynne et al., 2005, 2006).

Les sinters produisent dans plusieurs environnements géothermiques modernes. L'examen détaillé des sections de micro-stromatolites qui se produisent dans les sources chaudes (Krisuvik, en Islande), a révélé que la biominéralisation contribue à la structure globale, avec environ la moitié de l'épaisseur des sinters attribués aux microorganismes silicifiés (Konhauser et al., 2001). Des expériences en laboratoire de silicification imitant la silicification par précipitation directe de la silice amorphe ont été réalisées. Ces expériences qui illustrent assez bien les transformations de silice ont démontré que la silicification joue un rôle important pour la préservation des microfossiles. En effet, les expériences ont montré que les microfossiles peuvent être silicifiés continuellement durant leur vie (Westall et al., 1995).

La pétrographie de ces roches révèle des textures similaires au quartz microcristallin typique, mais ils affichent également des quartz mésocristallins (texture intermédiaire entre le microquartz et le megaquartz). Les cristaux ont des limites irrégulières et crénelées et ils montrent une extinction prononcée. Les pores et les cavités sont généralement remplis par des ciments de calcédoine et de megaquartz. Les sinters peuvent montrer les granules de quartz retraits pouvant atteindre la 100µm voir 1mm, composés de microquartz et de

més quartz. Les granules sont entourés de calcédoines à longueur rapide. Le point important de ces cherts est que ces derniers ont des textures pétrographiques qui permettent de les différencier des cherts formés par le remplacement des carbonates ou par les évaporites. Leur pétrologie fournit les outils nécessaires pour identifier les cherts issus des dépôts de silice directe des cherts précambriennes (Maliva et al., 2005).

III. 7 Les critères de reconnaissance des cherts primaires

Marin-Carbonne et al., (2012) a proposé des critères pour reconnaître des cherts qui ont préservé leur composition isotopique primaire : (1) pétrographiquement, le chert doit être essentiellement composé de microquartz, ne montrant aucun composant détritique, ni mineurs (carbonates, pyrite, oxyde de fer etc). Aucun remplacement de carbonate ou de silicate ne doit être observé ; (2) les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du chert étudié doivent être proche des valeurs maximales du $\delta^{18}\text{O}$ mesuré dans d'autres cherts du même âge; (3) la gamme de $\delta^{18}\text{O}$ dans le chert doit être grande à l'échelle micrométrique, c'est-à-dire $\sim 10\text{‰}$ 12‰ à $2\text{ }\mu\text{m}$ ou $4,6$ à $6,6$ à $20\text{ }\mu\text{m}$; (4) la gamme de $\delta^{30}\text{Si}$ doit être grand dans le microquartz diagénétique ($1,7\text{‰}$ à $4,5\text{‰}$); (5) les éléments traces Al_2O_3 , K_2O et TiO_2 , couplés à $\delta^{30}\text{Si}$ peuvent aider à caractériser l'origine du microquartz comme le montre la figure (exemple figure I.15, Marin-Carbonne et al., 2012). En effet, les diagrammes de la figure I.15 montrent que : (1) pour des faibles valeurs de Al_2O_3 , K_2O et des valeurs positives de $\delta^{30}\text{Si}$, le microquartz est d'origine diagénétique (formé à partir d'une eau de mer) ; (2) pour des faibles valeurs de Al_2O_3 , K_2O et des valeurs négatives de $\delta^{30}\text{Si}$, le microquartz est formé partir d'un fluide hydrothermal ; (3) pour des valeurs élevées de Al_2O_3 , K_2O et des valeurs positives de $\delta^{30}\text{Si}$, le microquartz est formé par remplament descarbonates à partir d'une eau de mer ; enfin, pour des valeurs élevées de Al_2O_3 , K_2O et des valeurs positives de $\delta^{30}\text{Si}$, le microquartz est formé par remplament à partir d'une eau de mer ; enfin, pour des valeurs élevées de Al_2O_3 , K_2O et des valeurs négatives de $\delta^{30}\text{Si}$, le microquartz est formé par remplament à partir d'un fluide hydrothermal.

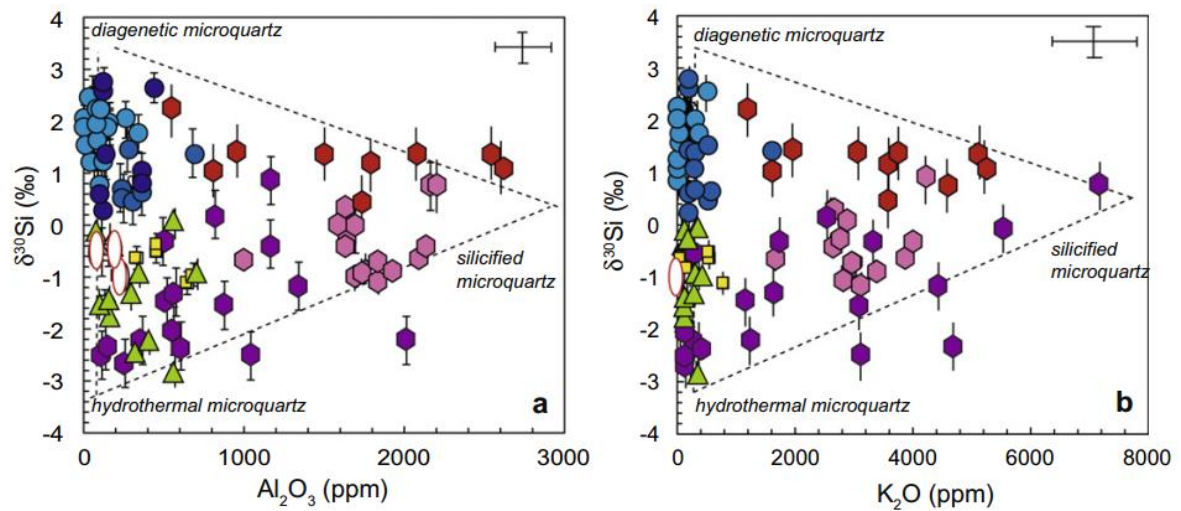


Figure I.15 : Représentation des diagrammes de Al_2O_3 et K_2O en fonctions de $\delta^{30}\text{Si}$ des échantillons Protérozoïque (1,9Ga) de la formation Gunflint (ronds en bleu), et des échantillons Archéen : Dresser (3,48 Ga) en carrés jaunes, Mendon (3,29 Ga) en losanges roses rouges et violet, Tumbiana (2,7Ga) en triangle verts, pour une reconnaissance de l'origine du microquartz (Marin-Carbonne et al., 2012).

CHAPITRE II

CONTEXTE GEOLOGIQUE

I. CADRE GENERAL

Le Gabon est un petit pays d'une superficie de 267.667 km², situé en Afrique centrale. Il est frontalier avec le Cameroun au Nord, la Guinée Equatoriale au nord-ouest, le Congo à l'est et au sud et il est ouvert à l'océan Atlantique à l'ouest (figure II.1). Traversé par l'équateur, le climat tropical y est chaud et humide. Ce pays est parcouru par de nombreux cours d'eau avec pour principal fleuve l'Ogooué qui s'étend sur 1200 km, traversant une grande partie du pays où il est souvent entrecoupé de chutes et de rapides. Le pays est recouvert à 85% par une forêt équatoriale dense. Le Gabon possède deux grands bassins sédimentaires diamétralement opposés l'un de l'autre (figure II.1). Le Francevillien est le deuxième bassin le plus important en terme de ressources économiques (bassin d'exploitation de manganèse) après le bassin sédimentaire côtier (bassin d'exploitation du pétrole).



Figure II.1 : Carte géographique du Gabon. Le tracé orange représente le fleuve Ogooué, les points en vert représentent les provinces et les chefs-lieux de province. En bleu nous avons les villes où affleure le Francevillien.

D'un point de vue général, le Gabon peut être divisé en quatre grands domaines géologiques (figure 2) caractérisés par des terrains d'âge : (1) Archéen, qui affleurent dans les massifs du Nord et du Chaillu, (2) Paléoprotérozoïque, localisés au centre et à l'est du pays et comprenant respectivement la série du Francevillien et le bloc de l'Ogooué; (3) Néoprotérozoïque, (4) Phanérozoïque, qui forment le bassin côtier atlantique à l'ouest ainsi que le domaine des plateaux Batéké à l'est du Gabon (Thiéblemont et al., 2009; Ndongo et al., 2016).

Le Francevillien occupe une part importante du pays s'étendant du centre vers le sud-est, où il peut être circonscrit dans un triangle de 42000 km² (Figure 1). Dans le cadre de ce travail sur les silicifications Paléoprotérozoïques du Gabon notre attention se focalisera sur la série du Francevillien. En effet, les formations siliceuses y sont particulièrement développées et affleurent sur de grandes étendues en faisant même lithostratigraphiquement un niveau repère dans la partie supérieure de la série.

Le bassin Francevillien présente un double intérêt : (1) un intérêt économique notamment en ce qui concerne son potentiel uranifère (Gauthier-Lafaye and Weber, 1989; Bros et al., 1992; Gauthier-Lafaye and Weber, 2003), manganésifère (Weber, 1968; Gauthier-Lafaye and Weber, 2003), et les réacteurs nucléaires naturels; (2) un intérêt scientifique en raison de la découverte des probables formes de vie multicellulaire les plus anciennes jamais décrites dans les roches précambriennes datées de 2,1 Ga (El Albani et al., 2010). Il a également fourni de nombreux travaux qui ont permis aujourd'hui de décrire son évolution géodynamique et l'histoire sédimentaire associée. Il s'agit ici de présenter le bassin et les travaux antérieurs qui ont été réalisés sur les cherts.

II. LE BASSIN DE FRANCEVILLE

Situé dans le quart sud-est du Gabon, le bassin Francevillien est rempli de roches sédimentaires non métamorphisées d'âge Paléoprotérozoïque (2,2-2,0 Ga). De forme pseudo-triangulaire, il est limité au nord et au sud par les massifs du Nord-Gabon et du Chaillu, à l'ouest par le système intermédiaire et la zone mobile de l'Ogooué, enfin à l'est par les séries de Stanley Pool et les plateaux Batéké (Figure II.2) (Weber, 1969; Gauthier-Lafaye, 1986; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989, 2003). D'ouest en est, il est composé de quatre sous-bassins : Boué, Lastourville, Franceville et Okondja (figure II.2). Ces sous-bassins ont été mis en place par un jeu de failles normales qui les délimitent et par les horsts

d'Ondili et d'Amiéni (seuil d'Andjogo, figures 3 & 4) (Gauthier-Lafaye ,1986; Prétat et al., 2011). Dans les sous-bassins de Franceville et d'Okondja, où elle atteint son épaisseur maximale, la série Francevillienne est la plus complète et la moins déformée. L'épaisseur de la série a été évaluée à environ 2500 m par Bouton et al., (2009) et Thiéblemont et al., (2009), mais pourrait être plus réduite : 2000 m d'après El Albani et al., (2010) et Ossa Ossa et al., (2013). Enfin, quelle que soit la position stratigraphique des faciès étudiés, les roches du Francevillien ne montrent aucune trace de métamorphisme et possèdent un excellent état de conservation (Thiéblemont et al., 2009).

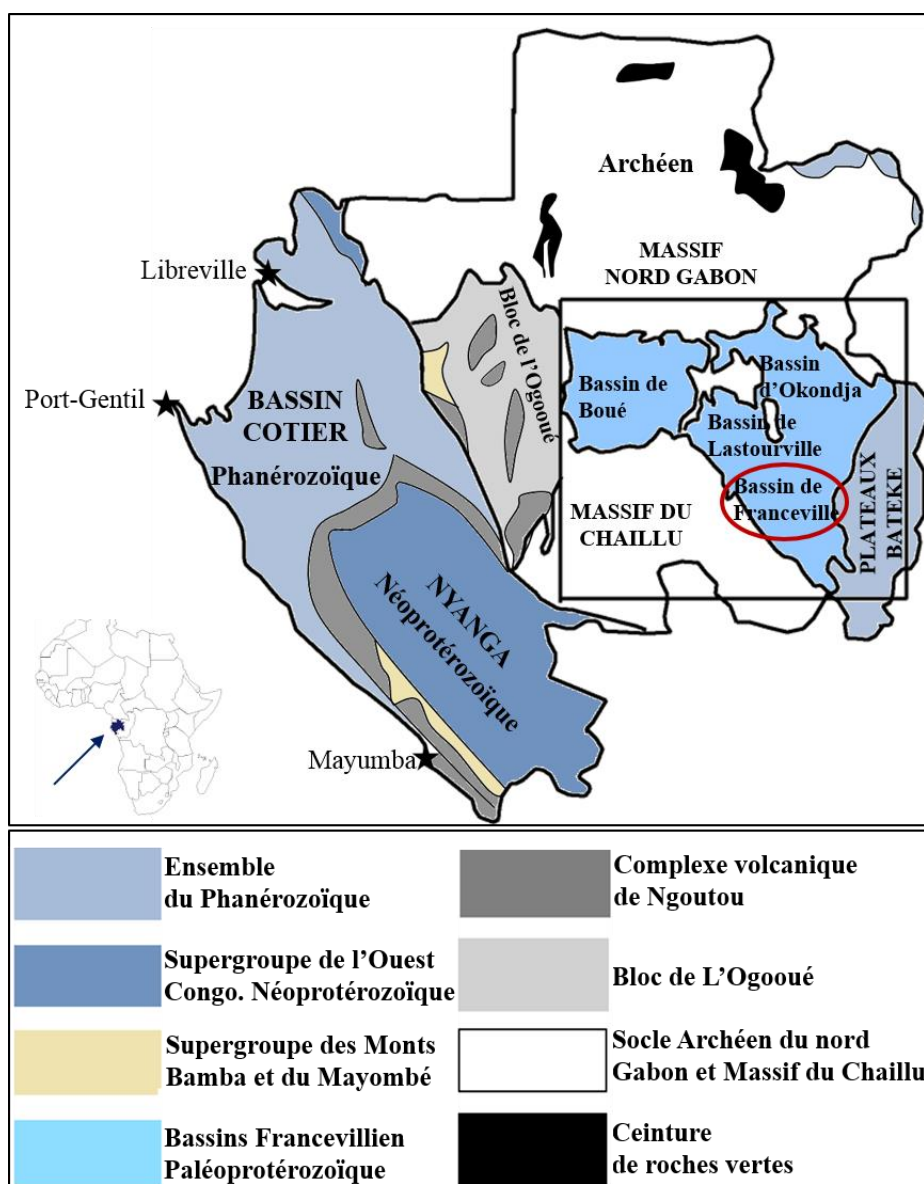


Figure II.2 : Carte synthétique du Gabon montrant les grandes unités géologiques, le bassin Francevillien et ses sous-bassins (cadre noir), dont le bassin de Franceville qui est le bassin étudié (modifiée d'après Chevallier et al., 2002).

Le bassin de Franceville occupe une surface de 35000 km² formant une ellipsoïde pouvant être circonscrite dans un rectangle (figure II.3) de latitudes 1°00'S et 2°00'S et de longitudes 13°00'E et 13°44'E (Azziley Azzibrouck, 1986; Préat et al., 2011). C'est dans ce bassin que (Weber, 1968; Thiéblemont et al., 2009) a établi la colonne lithostratigraphique de référence de la série du Francevillien, composée par l'empilement de cinq formations notées FA, FB, FC, FD, et FE (Figure II.5). Cependant, l'existence d'une formation FE *sensu stricto* reste à ce jour encore très discutée. Préalablement définie comme un niveau gréseux dont les éléments constitutifs seraient issus du démantèlement de la ceinture orogénique de l'Ogooué (Gauthier-Lafaye and Weber, 2003; Ossa Ossa et al., 2013; Weber et al., 2016), cette formation a été considérée par Thiéblemont et al., (2009) comme un ensemble de niveaux gréseux appartenant soit aux faciès p  litico-gréseux de la formation FD dans le bassin de Booué, soit au faciès gréseux de la formation FA, dans le bassin d'Okondja. Aussi, (Bouton et al., 2009) ne considèrent pas la formation FE. Ces auteurs observent un passage progressif entre les faciès à dominante pélitique du FD et ceux à dominante gréseuse qui à leurs yeux ne justifie pas la distinction d'une formation FE.

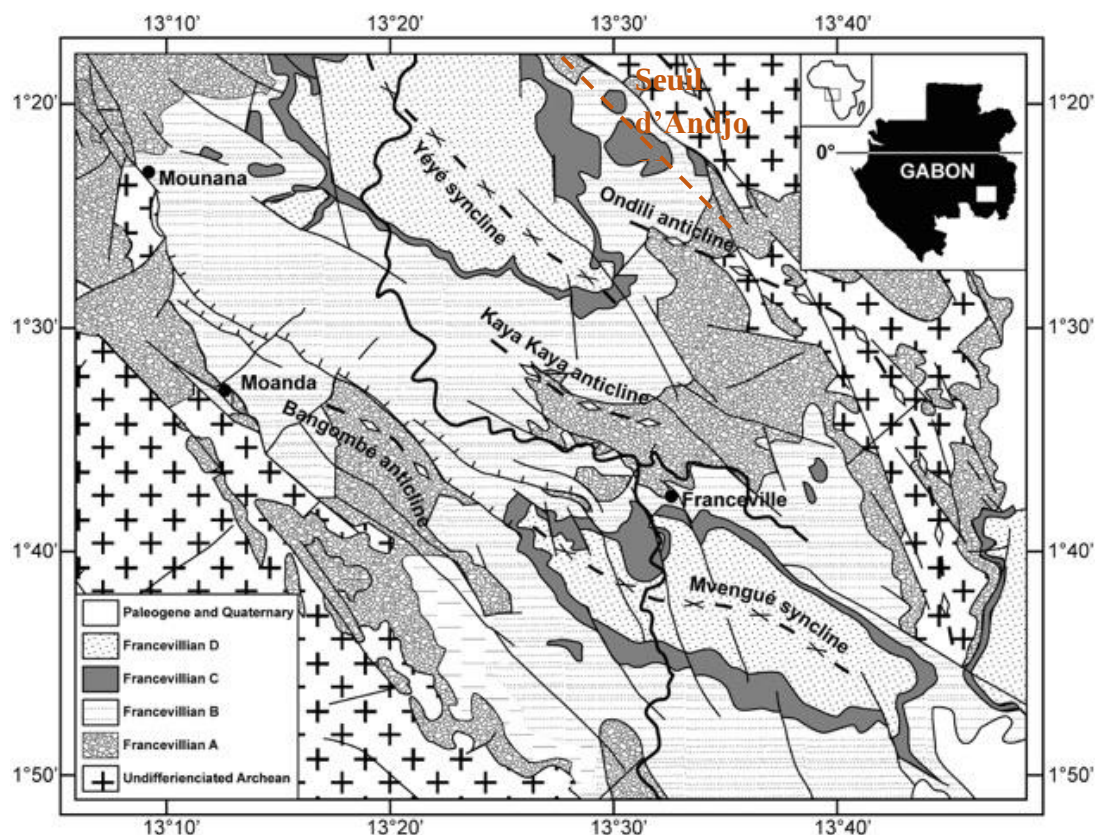


Figure II.3 : Carte structurale du bassin de Franceville (modifiée d'après Chevallier et al., 2002).

III. TECTONIQUE DU BASSIN

Le bassin de Franceville à une évolution tectono-sédimentaire de type intracratonique qui débute par une période de croissance crustale. En effet, la période 2,1 à 2,0 Ga est connu pour la formation qui s'étend du Cameroun au Congo dite *West Central African Belt* (WCAB) au cours de l'orogénèse Eburnéenne. Le bassin de Franceville se situe à l'Est de la WCAB et la formation de celui-ci se caractérise par trois principales phases compressives associées à des phases d'extensions qui présentent des remplissages syn-sédimentaires séparés par de grandes discordances (Feybesse et al., 1998; Prétat et al., 2011).

Ce fonctionnement a donc peu à peu conduit à l'individualisation de quatre sous-bassins (figure II.4) : Okondja au NE, Franceville et Lastourville au SW, ce dernier se prolongeant au NW par le sous-bassin de Boué (Azziley Azzibrouck and Weber, 1986; Weber, 1969 ; Gauthier-Lafaye, 1986, 2006; Thiéblemont et al., 2009; Ngombi-Pemba et al., 2014).

Le remplissage sédimentaire du bassin Francevillien (figure II.4) débute par une sédimentation à caractère continental associée exclusivement aux dépôts de la formation FA, puis se poursuit par une sédimentation marine comprenant l'ensemble des dépôts des formations FB, FC et FD (Azziley Azzibrouck, 1986; Gauthier-Lafaye, 1986). Toutefois, le mécanisme de sédimentation peut être divisé en trois épisodes sur la base des grandes discordances identifiées (Feybesse et al., 1998; Prétat et al., 2011).

Le premier épisode correspond au dépôt de la formation FA, dont l'extension se limite aux couloirs de fractures NW qui correspondaient à l'époque à la zone de subsidence maximale (Feybesse et al., 1998; Gauthier-Lafaye and Weber, 2003; Prétat et al., 2011; Weber and Gauthier-Lafaye, 2013; Weber et al., 2016).

Le deuxième épisode, qui débute dès la fin du dépôt de la formation FA, marque l'effondrement généralisé du bassin et l'individualisation des différents sous-bassins (Ossa Ossa et al., 2010). La mer envahit alors tous ces sous-bassins, comme en attestent les dépôts marins de la formation FB qui comblent les dépressions mais sont interrompus latéralement par les domaines de hauts fonds.

Enfin, débutant par le dépôt de la formation FC, le troisième et dernier épisode marque la fin du remplissage des sous-bassins et leur comblement (Ngombi-Pemba et al., 2014; Weber, 1969). La formation du FC correspond à une quasi-émersion du bassin. Les dépôts marins deviennent typiques de milieux peu profonds. Ils sont par ailleurs continus et de vaste extension. La formation FD recouvre la totalité du bassin Francevillien (Ossa Ossa et al., 2010).

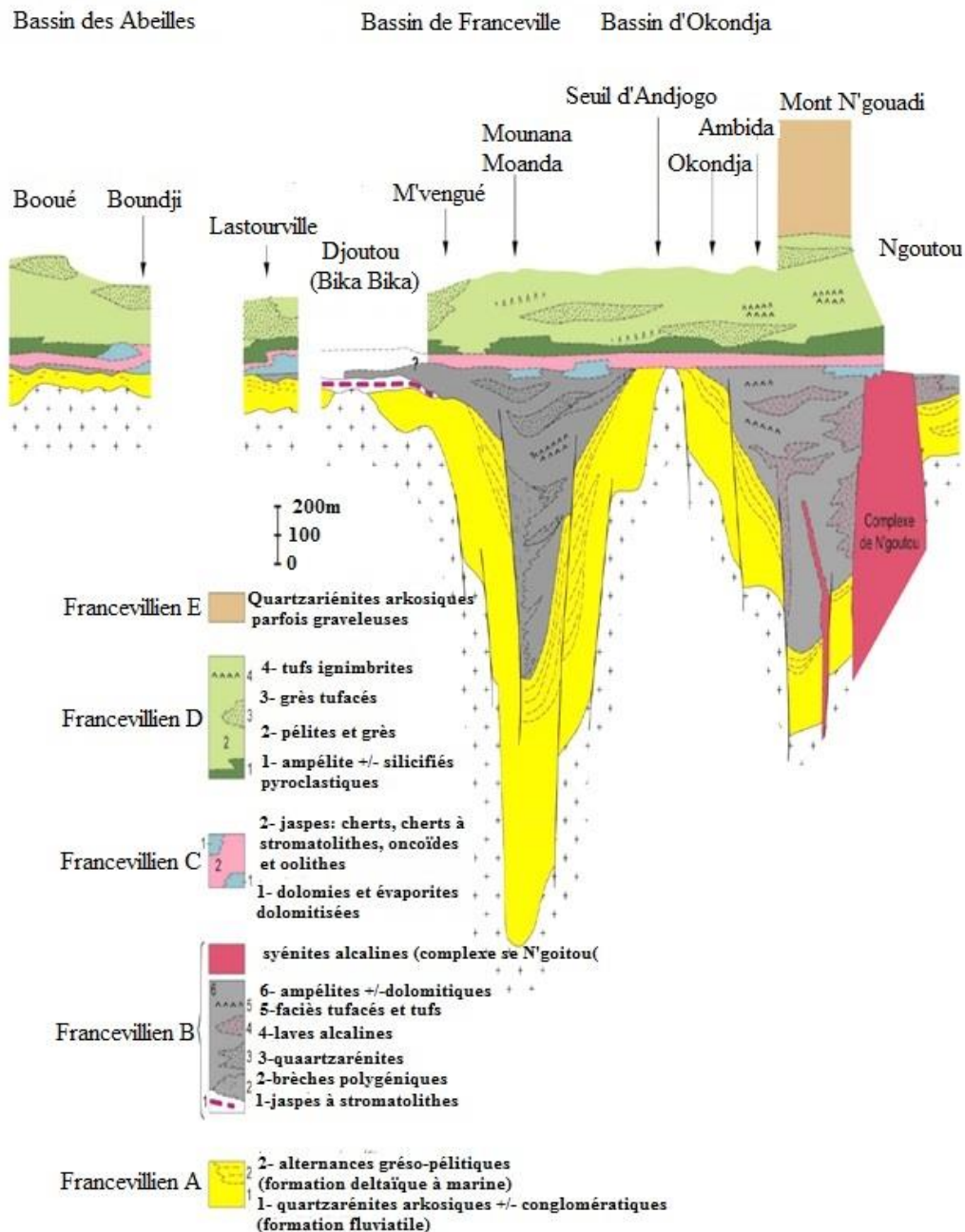


Figure II.4 : Remplissage sédimentaire des sous-bassins Francevillien : Booué, Franceville, Lastourville et Okondja (Thiéblemont et al., 2009).

IV. LES FORMATIONS SEDIMENTAIRES DU BASSIN

Du fait de l'incertitude actuelle concernant l'existence réelle d'une formation FE (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009, 2014; Ngombi-Pemba et al., 2014) , seules les quatre premières formations FA, FB, FC et FD (figure II.5) feront l'objet d'une description détaillée ci-après.

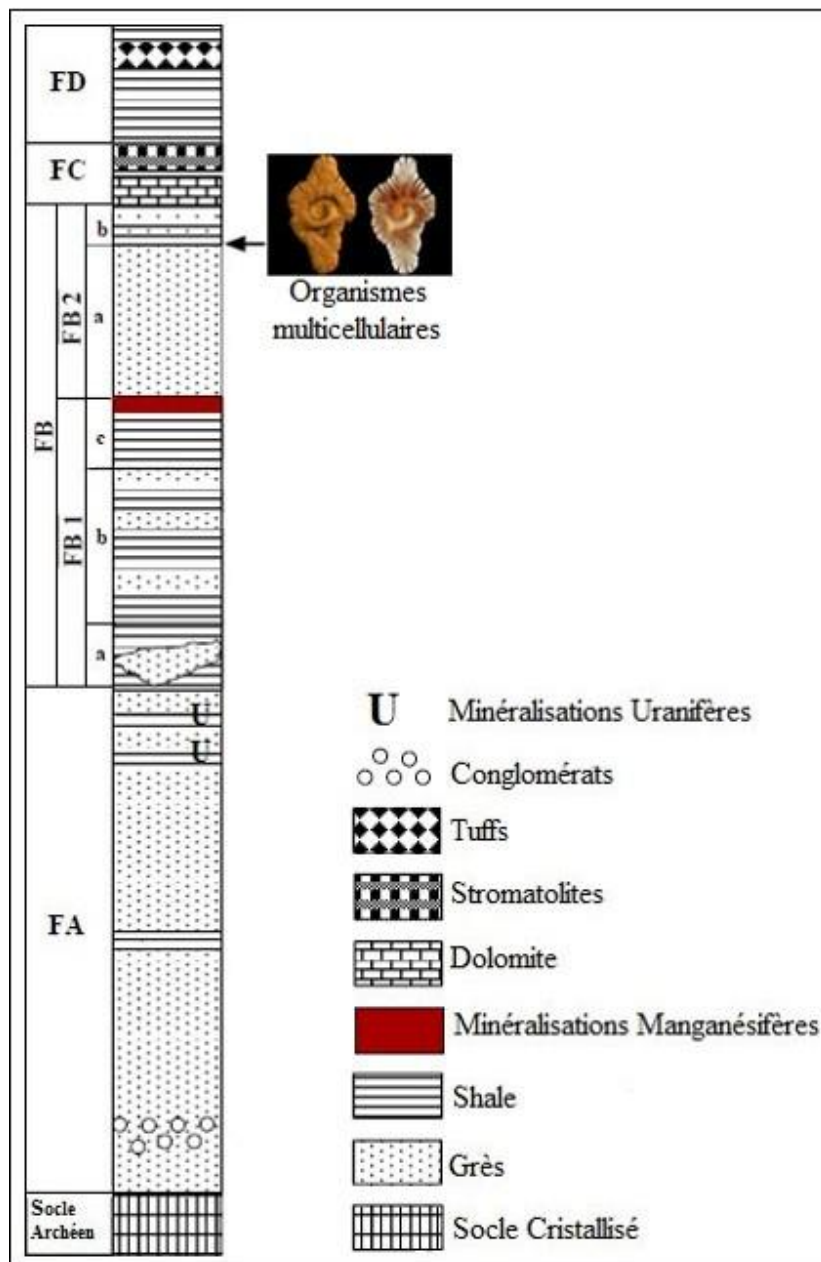


Figure II.5 : *Colonne lithostratigraphique simplifiée de la série Francevillienne dans le sous-bassin de Franceville* (Modifié d’après Gauthier-Lafaye and Weber, 2003; Bankole et al., 2015).

IV.1 Formation FA

La formation FA constitue la base de la série Francevillienne. Elle repose en discordance sur un socle métamorphique archéen (datée de 3,0 à 2,5 Ga), composé de granitoïdes et de gneiss (Gauthier-Lafaye, 1986, 2006; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989; Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009; Prétat et al., 2011). L’épaisseur de la formation FA varie considérablement d’un sous-bassin à l’autre, et atteint 1000 m de puissance dans les zones les plus épaisses. Deux principaux faciès constituent cette formation (Haubensack, 1981; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989). Un faciès fluviatile, caractérisé par une succession de conglomérats et de grès grossiers et moyens, constitue la partie inférieure de la formation FA tandis qu’un faciès deltaïque, où dominent grès fins et niveaux pélitiques est typique de sa partie supérieure. Toutefois, d’autres travaux ont discuté ce dualisme. En effet, pour Bankole et al., (2015), cette formation peut être divisée en trois lithofaciès : à la base une séquence de grès conglomératique, de grès grossiers et moyens caractérise un lithofaciès d’environnement fluviatile ; il passe vers le haut à un lithofaciès hétérolithique, composé de grès fin à moyen, de pélites et de rares conglomérats, correspondant à des dépôts d’environnement deltaïque. Enfin, au sommet, un lithofaciès composé de grès fin, silteux marque l’installation d’un environnement tidal. C’est dans cette partie sommitale de la formation FA que des concentrations uranifères se sont par la suite formées, atteignant des teneurs critiques en uranium qui ont permis le déclenchement naturel de réactions nucléaires (Gauthier-Lafaye, 1986; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989).

IV.2 Formation FB

La formation FB dont la puissance varie de 300 à 1000 m présente les caractéristiques d’une sédimentation marine. Elle est classiquement subdivisée en deux groupes. Le groupe basal, nommé FB1, est principalement constitué de sédiments fins de type black shales, riches en matière organique, et des pélites où s’intercalent des niveaux gréseux bréchiques carbonatés. C’est dans la partie supérieure du FB1 que se positionnent stratigraphiquement les gisements de manganèse de Moanda (2^{ème} réserve mondiale). Le groupe sommital noté

FB2 est composé de grès fins très bien triés, disposés en niveaux d'épaisseur décimétrique, surmontés par des pélites (Gauthier-Lafaye, 1986; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989, 2003). C'est dans ces pélites qu'ont été découverts les fossiles de probables organismes multicellulaires, repoussant ainsi de 1,3 Ga dans le temps, la période d'émergence de la vie multicellulaire sur la Terre (El Albani et al., 2010). Leur étude minutieuse couplant microtomographie, géochimie et sédimentologie, a permis d'y reconnaître un biota diversifié fossilisé par pyritisation de la matière organique dès la diagenèse précoce (El Albani et al., 2010, 2014).

IV.3 Formation FC

La formation FC affleure sur la quasi-totalité du domaine Francevillien, sur une épaisseur variant de 10 à 50 m (Gauthier-Lafaye, 1986). Cependant, ses limites stratigraphiques ne sont pas toujours très claires, car la silicification qui l'affecte et constitue son principal critère de reconnaissance sur le terrain s'étend souvent aux couches sous-jacentes (Bouton et al., 2009). Du point de vue lithologique, elle est composée de la base vers le sommet par une succession de dolomie massive et de bancs épais de cherts (Gauthier-Lafaye and Weber, 1989, 2003). Dans les niveaux siliceux, des traces fossiles ont été reconnues (Cortial, 1985; Cortial et al., 1990) avec notamment la mise en évidence de stromatolithes riches en microfossiles (Amard and Bertrand-Sarfati, 1997). Stratigraphiquement, la formation FC est postérieure à l'exhumation des horsts d'Amiéni et d'Okoumbi disposés selon un axe général NW-SE (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009) et scelle l'activité tectono-sédimentaire du Francevillien B. Toutefois, sa datation pose problème du fait qu'elle repose en discordance angulaire sur les assises antérieures. Ainsi, Gauthier-Lafaye and Weber (2003) ont suggéré que le dépôt de cette formation ne soit pas synchrone en tous points du bassin Francevillien, car si elle recouvre la formation FB dans ses parties centrales, sur les hauteurs séparant les sous-bassins de Franceville et Okondja, elle repose directement sur les grès du FA et sur le socle Archéen, où elle apparaît comme une série condensée, équivalente à l'ensemble FB et FC (Weber et al., 2016).

IV.4 Formation FD

La formation FD est le terme final de la série Francevillienne. Elle correspond à une assise de dépôts volcano-sédimentaires, où alternent des shales, des black shales, des grès

moyens à fins et des tufs ignimbrites, notamment dans sa partie supérieure (Gauthier-Lafaye and Weber, 2003; Préat et al., 2011). Elle a été subdivisée en deux unités par (Thiéblemont et al., 2009). Une unité basale ne dépassant pas 100 m de puissance qui recouvre plus ou moins l'ensemble du bassin, composée de black shales plus ou moins silicifiés alternant avec de fines couches de grès silteux sombre. Lorsque ces black shales ne sont pas silicifiés, ils sont difficilement différenciables de ceux du FB et de ceux intercalés dans les jaspes. L'unité sommitale plus épaisse (400 m) est constituée d'une alternance p  litico-gréseuse à intercalations de niveaux gréseux lenticulaires, de granulométrie et de puissance très variables.

V. LES DATATIONS DES FORMATIONS DU FRANCEVILLIEN

La richesse du bassin de Franceville en minéralisations d'uranium et de manganèse a conduit à mener de nombreux travaux de datation dans ce bassin. Plusieurs méthodes ont été utilisées selon la nature pétrographique des formations. La méthode U-Pb a été appliquée sur la minéralisation uranifère de la formation FA où elle a été dat  e 2050 ± 30 Ma (Gancarz, 1978). Puis des travaux récents, ont révélé des âges estimés à 2033 ± 10 Ma par la méthode Ar-Ar, 2021 ± 10 et 2023 ± 10 Ma sur les fractions argileuses $<2\mu\text{m}$ (Ossa Ossa et al., 2014). Des mesures Rb-Sr sur les syénites interstratifiées du complexe volcanique N'Goutou de la formation FB ont donné un âge de 2143 ± 143 Ma (Bonhomme et al., 1982). Cette même méthode a été utilisée par déterminer l'âge de la formation FD à partir des zircons extraits des tufs ignimbrites positionnés au sommet de cette formation ; l'âge estimé est compris entre 2083 ± 6 Ma (Horie et al., 2005) et 2072 ± 29 Ma (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009). A ce jour, seule la formation FC n'a fait l'objet d'aucune datation. Son âge est connu de manière relative par l'encadrement des formations FB et FD, ce qui correspond à une période comprise entre 2100 et 2000 Ma.

VI. LES FORMATIONS SILICEUSES ET SILICIFIÉES DU FRANCEVILLIEN

Les cherts de la formation du FC ont fait l'objet d'une étude détaillée dont la synthèse est relatée dans les paragraphes ci-après.

Pour décrire les formations siliceuses Francevilliennes Weber (1969) a utilisé le terme « jaspes » en se référant à Cayeux (1929) qui les définit comme étant des roches siliceuses à grains très fins, chimiques, biochimiques ou pyroclastiques massives ou litées. Car pour Weber (1969) les formations siliceuses du Francevillien répondent très exactement à cette définition. Puis ces mêmes formations ont été décrites en utilisant le terme « cherts » par Bouton et al., (2009) et Thiéblemont et al., (2009). Nous les décrivons ici en employant le terme « cherts » sachant qu'il renvoie aux descriptions des différents auteurs.

VI.1 LES CHERTS

VI.1.1 Situation

Dans le bassin Francevillien, les cherts surmontent les dolomies de base de la formation FC et constituent l'ensemble supérieur de cette formation. Ils affleurent en bancs massifs, bréchiques, sous forme de stromatolithes silicifiés (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009). Par conséquent, ils sont interprétés *a priori* comme des faciès de hauts fonds (Weber, 1969). Les cherts sont considérés comme un niveau repère de la série Francevillienne car ils s'étendent sur la quasi-totalité du bassin (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009).

VI.1.2 Variabilité lithologique

Les dépôts siliceux de la formation FC peuvent être regroupés dans trois grands types : (1) les cherts *i.e.* des niveaux siliceux massifs d'origine chimique, (2) les niveaux de black shales ou de dolomies silicifiés après leur dépôt, (3) les constructions biogéniques siliceuses, comme les niveaux stromatolithiques.

La séquence type de ces dépôts siliceux a principalement été décrite dans le synclinal de M'vengué (Weber, 1969), notamment sur son flanc nord-ouest près de la localité éponyme, soit sur son flanc nord-est près de la localité de Bambaye. Le contact avec les black-shales de la formation FB sous-jacente s'opère progressivement par des alternances centimétriques de black-shales et de lits de cherts massifs, comme à M'vengué, ou en passant brutalement à des bancs siliceux, comme à Bambaye. Ces bancs d'épaisseur décimétrique à plurimétrique forment deux ensembles dont l'épaisseur cumulée atteint

environ 30 m à M'vengué et seulement 10 à 15 m à Bambaye. Ces deux ensembles siliceux, séparés par un niveau de black-shale de 10 à 15 m de puissance, contiennent des intercalations centimétriques de black shales et de lits de matériaux cinéritiques. En d'autres endroits du bassin Francevillien, la limite entre les formations FB et FC n'est pas toujours aussi nette car un processus de silicification affecte fréquemment les niveaux de black shales de la formation FB ou les niveaux de dolomies de la formation FC sur lesquels ils reposent. Un phénomène de silicification similaire s'observe également à la base du FD où il affecte les black shales et les pyroclastites fines (Bouton et al., 2009).

Les formations siliceuses biogéniques correspondent à des stromatolithes siliceux identifiés sur les bordures sud-ouest du bassin de Franceville, où ils affleurent communément au-dessus des grès du FA et, parfois, directement sur l'Archéen. Vers le sud-ouest du bassin, ils s'insèrent entre les grès du FA et les pélites basales du FB (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009). Ils sont assez présents dans le bassin de Franceville comme le montre la figure II.6 réalisée par Thiéblemont et al., (2009). Décrits par Bertrand-Sarfati and Potin (1994), les stromatolithes apparaissent à la base transgressive de la formation FC. Ces stromatolithes sont disposés de manière juxtaposée et affleurent en forme de mamelons, de dômes, de choux fleurs et des dômes aplatis de dimension pluridécimétrique. En section, ils montrent des lamines et des structures concentriques à la surface des dômes (Weber, 1969; Bouton et al., 2009; Ngombi-Pemba et al., 2014). Pour Thiéblemont et al., (2009) les faciès silicifiés peuvent être à l'origine des formations carbonatées à stromatolithes même si dans de nombreux cas, la silicification ne permet pas d'identifier le faciès initial car l'altération supergène entraîne des recristallisations de silice et une bréchification. La carte de la répartition des stromatolites établie par Bouton et al., (2009) les placent sur le FB et le FC.

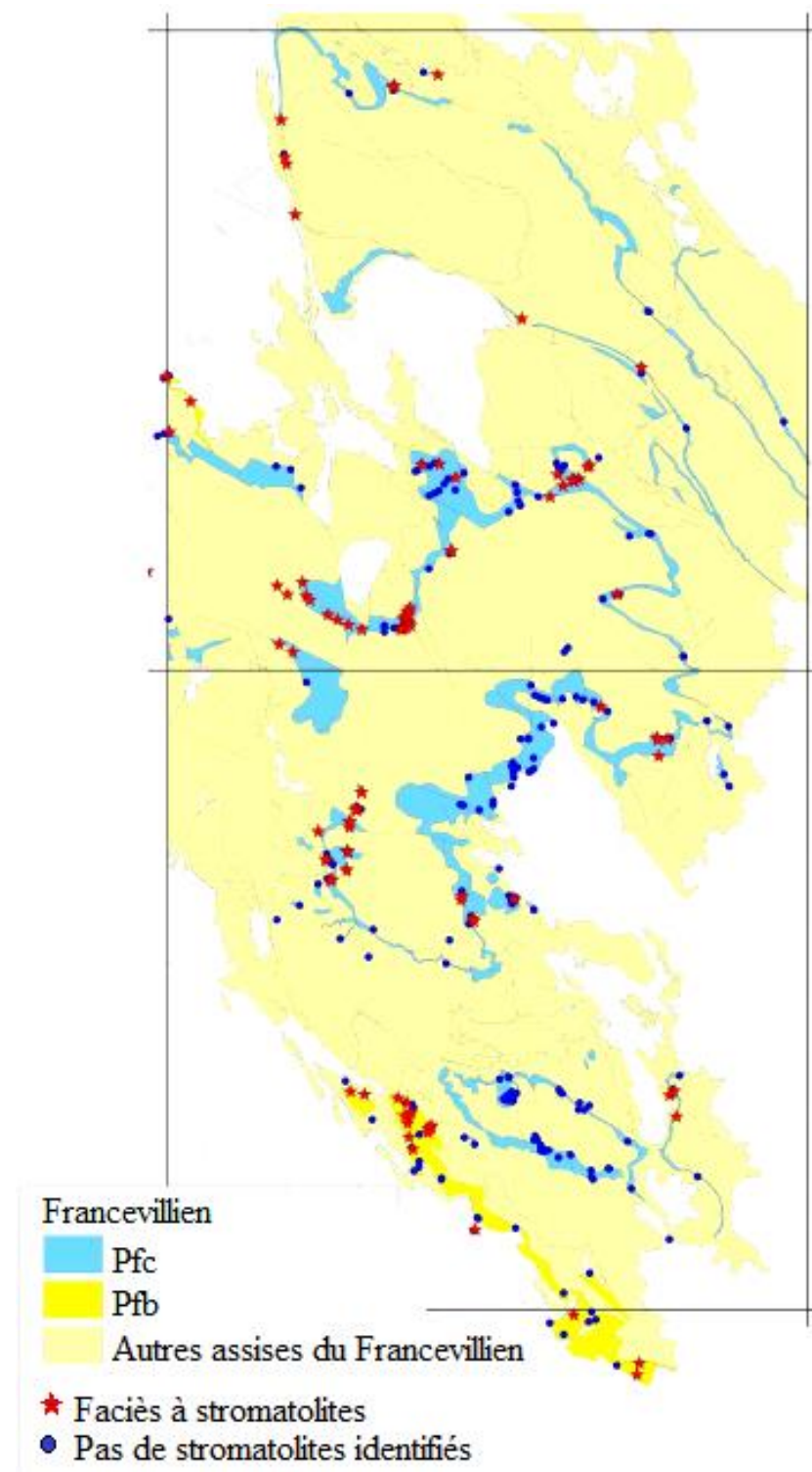


Figure II.6 : répartitions des stromatolites et oncoïdes des formations Pfb (FB) et Pfc (FC) du bassin de Franceville (d'après Thiéblemont et al., 2009)

VI.1.3 Faciès siliceux

Les bancs siliceux présentent une grande variabilité de faciès, depuis un faciès massif, homogène à cassure esquilleuse à des faciès plus ou moins finement rubanés voire lités, dont certains présentent un débit en plaquettes. Enfin, certains bancs possèdent un faciès bréchique dans lequel des éléments figurés de chert souvent auréolés de pyrite sont cimentés par de la silice (Weber, 1969). Les cherts sains apparaissent noirs, gris à gris bleuté. Lorsqu'ils sont altérés ils développent des tons blancs, jaunes, rouges et prennent même un aspect marbré. Ils sont souvent parcourus par des veinules de quartz laiteux et renferment parfois des géodes de quartz hyalin. Enfin, il faut noter que la pyrite y est presque toujours présente.

VI.1.4 Minéralogie

La silice composant principal (jusqu'à 90%) des formations siliceuses et silicifiées s'exprime minéralogiquement sous plusieurs formes :

- **Quartz cryptocristallin**, en petits cristaux inférieurs à 5 μm , dont la superposition confère à l'ensemble un aspect presque isotrope (Weber, 1969).
- **Quartz microcristallin**, en cristaux de 5 à 20 μm , dont les bordures sont un peu plus nettes que celles du quartz cryptocristallin. Cet habitus peu fréquent apparaît en plages noyées dans le fond de quartz cryptocristallin (Weber, 1969).
- **Quartz granoblastique** en cristaux millimétriques engrenés et disposés sans orientation préférentielle. Cette forme, qui n'occupe jamais la totalité de la roche, apparaît souvent entourée de calcédoine orientée (Bouton et al., 2009).
- **Calcédoine** se caractérisant par des sphérules (Bouton et al. 2009) et fibreuse (Weber, 1969), elle se différencie optiquement du quartz microcristallin par ses extinctions onduleuses. La calcédoine sphérolithique montre en outre une orientation précise tandis qu'à l'état fibreux elle présente ou non une orientation préférentielle.
- **Quartzine**, distinguable de la calcédoine par son allongement positif. Elle est plus rare que cette dernière et ne s'observe qu'en bordure des cristaux de pyrite (Weber, 1969).

Quelques minéraux mineurs sont également présents dans ces cherts. Des carbonates rhomboédriques sont disséminés dans la matrice siliceuse. Lorsque les cherts sont altérés, ils apparaissent dégradés et seuls des fantômes de rhomboèdres sont encore observables. La dolomite est le carbonate le plus fréquemment observé dans la formation FC. La pyrite est

également présente sous plusieurs morphologies : en cubes automorphes, en masses sphériques et, quelques fois, en petites inclusions. La matière organique s'observe à l'état diffus ou sous forme de débris organiques organisés en agrégats à structure alvéolaire (Weber, 1969; Ngombi-Pemba et al., 2014). Les argiles sont représentées par des illites et des minéraux interstratifiés de type chlorite-vermiculite, observés notamment dans les jaspes de la rivière Bambaye (Weber, 1969). Les éléments détritiques sont absents des observations microscopiques. Toutefois, cette absence n'est pas une règle absolue puisque du quartz détritique et des feldspaths ont été trouvés en assez grande abondance dans les cherts bréchiques d'Abouka et ceux de l'anticlinal d'Ambinda (rivière Didinga) où les cherts passent à des grès tufacés, à ciment calcédonieux. Enfin, il faut noter la présence d'un assemblage de microfossiles bien préservés dans les faciès stromatolithiques (Bertrand-Sarfati and Potin, 1994).

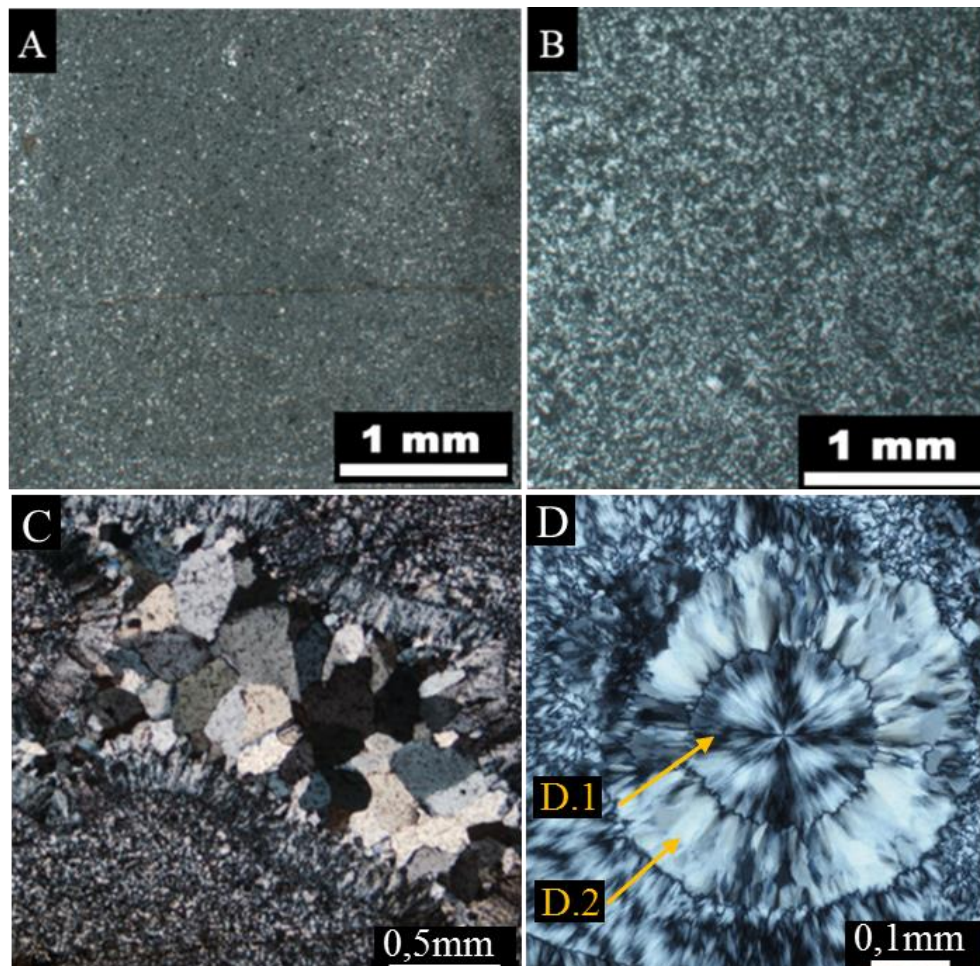


Figure II.7 : Photographies optiques des minéralogiques des cherts de Franceville A. Quartz cryptocristallin ; B : Quartz microcristallin ; C : Quartz granoblastique ; D : D.1 : calcédoine D.2 : Quartzine. (échantillons de cherts soumis à ces travaux de thèse).

VI.1.5 Pétrographie

Les cherts de la formation FC présentent cinq micro-textures pouvant toutes être observées au sein d'un même échantillon, ou en représenter la totalité.

La texture homogène est caractérisée par une matrice crypto-et/ou microcristalline uniforme, le plus souvent incolore, brunâtre, généralement piquetée de cristaux épars de dolomite et pyrite. Les cherts à faciès strictement homogène sont rares. En effet, cette texture souvent associée aux bancs finement lités, est associée à une texture en îlots de plages calcédonieuses incluant fréquemment des rhomboèdres de dolomite assez abondants (Bouton et al., 2009).

La texture bréchique est assez fréquente dans les cherts. En section, elle se signale par des éléments anguleux de taille millimétrique à plurimétrique. Les observations microscopiques montrent des fragments de cherts à texture cryptocristalline homogène cimentés par de la calcédoine. Quelques grains de quartz détritiques se retrouvent dans le ciment des brèches considérées comme des brèches siliceuses intra-formationnelles (Bouton et al., 2009).

La texture litée est fréquente dans les cherts du FC. Difficilement identifiable, elle est soulignée par des variations de cristallinité. Elle passe d'une texture cryptocristalline dans les lits les plus colorés à microcristalline dans les lits clairs. Des micro-brèches sont souvent observées à l'intérieur des lits (Bouton et al., 2009).

La texture en îlots se caractérise par des plages cryptocristallines, arrondies ou ovoïdes (pseudo-oolitique), emballées dans une matrice calcédonieuse ou quartzo-calcédonieuse assez cristalline, et souvent concrétionnée. Les micro-brèches à éléments lités, précédemment définies peuvent être considérées comme un cas particulier de cette texture en îlots. Cependant, contrairement à la texture micro-bréchique, aucun litage n'est associé à la texture en îlots (Weber, 1969).

Les textures concrétionnées se manifestent par des cristallisations de quartz et de calcédoine agencées en rubans ou en sphérolites. A l'évidence, ces textures résultent de cristallisations secondaires, comme en atteste leur fréquence dans les faciès altérés (Weber, 1969).

Etant données que ces textures ne sont pas illustrées par les auteurs Weber, (1969) et Bouton et al., (2009), Thieblemont et al., (2009), nous n'illustrons ici que deux des cinq textures retrouvées dans les cherts qui font l'objet de ces travaux de thèse.

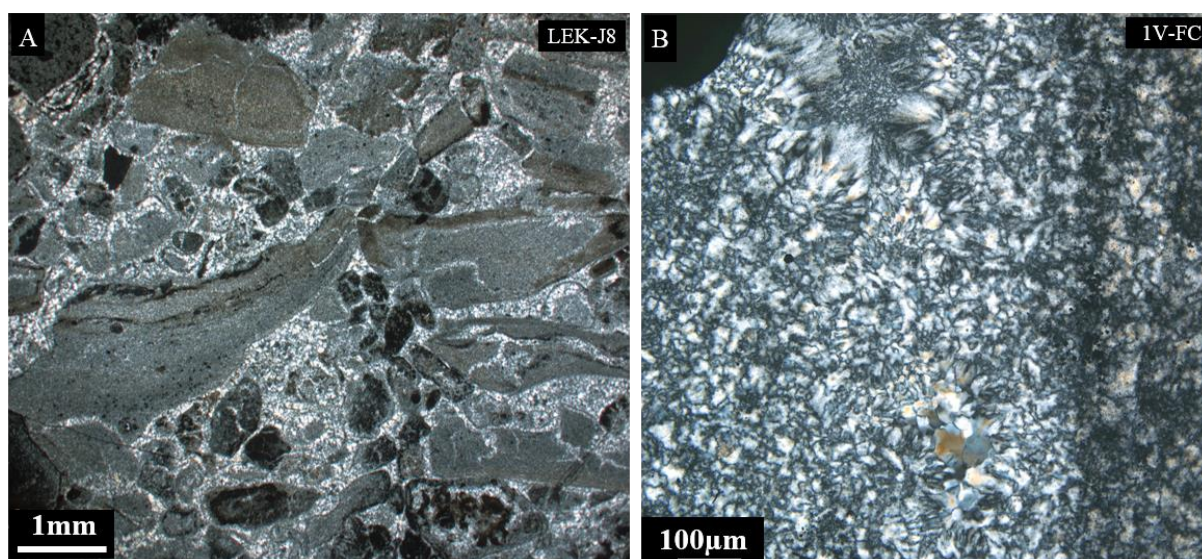


Figure II.8 : Deux Photographies optiques des textures des cherts de Franceville. A : Textures bréchiques. B : Texture homogène avec des plages de calcédoine (échantillons de cherts soumis à ces travaux de thèse).

VI.1.6 Les environnements de dépôts

Dans la formation FC, les stromatolites sont plus ou moins bien dispersés. Ils ont été reconnus dans des dépôts marins transgressifs où ils sont en discordance sur les sommets topographiques (Bertrand-Sarfati and Potin, 1994).

Toutefois, la silicification est un facteur d'homogénéisation qui masque grandement l'hétérogénéité des faciès initiaux, et rend difficile l'identification des textures et structures préexistantes dont la connaissance est nécessaire à la reconstruction des milieux sédimentaires de la formation FC. Le seul fait que les stromatolithes sont abondants sur la presque totalité de la formation est la marque d'environnements peu profonds, appartenant aux domaines allant de l'intertidal au supratidal, pendant une période de quasi-émersion après le dépôt du FB (Thieblemont et al., 2009; Weber and Gauthier-Lafaye, 2013; Ngombi-Pemba et al., 2014; Weber et al., 2016). Par ailleurs, les stromatolithes colonnaires contiennent des oncoïdes et des oolites. Entre les édifices stromatolithiques les plus développés s'observent des rudstones à oncoïdes et des débris de stromatolithes,

éléments indicateurs de milieux périodiquement agités. Des voiles bactériens sont également présents (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009). Latéralement, la formation passe à des dépôts évaporitiques de sebkhas (notamment à la base de la formation FC, près de la localité de Djibalonga) et à des dépôts d'ampélites et renferme parfois du gypse, correspondant à des environnements de lagunes anoxiques (Thiéblemont et al., 2009).

VI.2 LES DOLOMIES

Les dolomies de la Formation FC de Franceville sont disposées en lits massifs, plus ou moins épais (Préat et al., 2011). Leur faciès type a été décrit dans le synclinal de Yéyé à partir d'un affleurement proche de la localité de Djibalonga (Thiéblemont et al., 2009; Préat et al., 2011). Cet affleurement montre deux grands ensembles : à la base, sur 22 m d'épaisseur, s'observent des dolomies à structures entérolithiques provenant d'anciennes évaporites. Cet ensemble est surmonté par 19 m de niveaux dolomitiques à stratifications régulières et litages obliques, contenant des biohermes stromatolithiques qui traduisent un environnement intertidal (Thiéblemont et al., 2009). Ce dernier ensemble a fait l'objet d'une subdivision en trois parties. La partie inférieure correspond à des dolomies homogènes, intensément déformées et plissées, associées à des structures tepees, à des brèches angulaires ou en blocs, et à des stromatolithes hémisphériques bien conservés. Ces derniers contiennent des reliques de sulfates microscopiques. La partie intermédiaire présente des dolomies homogènes intensément déformées par des structures tepees plus grandes et l'observation microscopique montre des sulfates presque totalement remplacés par des dolomites spathiques blanches. Enfin, la partie supérieure, qui contient des indices de manganèse, est constituée par des lits réguliers de dolomies laminées, de rares stromatolithes et des couches silicifiées (Préat et al., 2011).

Ces dolomies sont interprétées comme des marqueurs d'un environnement de dépôt compris dans le domaine supratridal (de type sebkha) à intertidal (Thiéblemont et al., 2009; Préat et al., 2011). De plus, leur analyse pétrographique a mis en évidence une dolomicrosparitisation progressive d'une boue carbonatée, probablement dolomitique à l'origine, traduisant une évolution diagénétique importante (Thiéblemont et al., 2009).

VI.3 LES BLACK SHALES

Les black shales de la formation FC ont été reconnus initialement en sondages (M'vengué et Bambaye) puis en affleurement, sur une épaisseur de 5 m au maximum, dans la carrière Lekouba (Ngombi-Pemba, 2014). Dans cette dernière, ils surmontent les cherts stromatolitiques, et présentent une lamination plane. Ils se sont révélés riches en micas et régulièrement silicifiés, ce qui s'explique probablement par leur association avec les cherts et les dolomies. L'ensemble de ces critères semble indiquer un environnement de dépôt peu profond et de faible énergie (Ngombi-Pemba et al., 2014).

VI.4 PROBLEMATIQUE DE LA SILICIFICATION

Dans le bassin de Franceville la silice est présente sous forme de cherts, de formations silicifiées et de stromatolithes. Comme mentionné précédemment, la silicification dans le bassin de Franceville est premièrement localisée aux bordures du bassin sur le FA et le socle. Elle est considérée comme contemporaine de la mise en place dans le bassin des dépôts de black-shales et de turbidites de la formation FB (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009; Weber and Gauthier-Lafaye, 2013). Dans certains niveaux bréchiques, cette silicification reprend des fragments de stromatolithes remaniés qui ont été affecté par un processus d'altération supergène avant leur érosion et leur dépôt au sein de la formation FB (Bouton et al., 2009). Cependant, l'ampleur du phénomène de silicification du bassin de Franceville se traduit par l'omniprésence des bancs de cherts, d'épaisseur variable mais de grande extension géographique, au sein de cette formation FC.

L'origine de la silice des cherts du bassin de Franceville n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie. Les premières observations ont permis d'avancer quelques suppositions quant à la provenance de cette silice et la formation de ces cherts. L'observation de lits d'origine cinéritique dans les cherts a attiré l'attention sur l'influence génétique éventuelle d'un volcanisme acide intense, précédant et/ou accompagnant la formation de ces dépôts siliceux (Weber, 1969). Ce qui serait compatible avec une silicification hydrothermale sur le sol marin ou près d'événements hydrothermaux en environnements de faible profondeur. Dans la région d'Okandja, la silice proviendrait du volcanisme aérien acide auquel les cherts du FC paraissent liés car ils renferment des échardes silicifiées qui témoignent des retombées aériennes de cendres acides à l'époque de leur dépôt. Mais encore, des textures

vitroclastiques ont été reconnus sur presque tous les affleurements des cherts du FC échantillonnés dans les régions de Franceville, Okandja et Lastourville par Weber (1969). Comme pour les interprétations proposées pour la formation des cherts de Gunflint (Sommers et al., 2000; Petrash et al., 2016), la présence récurrente des rhomboèdres de dolomite inclus dans ces cherts a permis de suggérer une formation par remplacement de carbonates (Weber, 1969);

Toutefois, ce mode de formation (remplacement de carbonates) ne peut être généralisé. D'autres auteurs pensent que la silicification des cherts de Gunflint est primaire (Maliva et al., 2005). En comparant les cherts du Francevillien aux formations similaires plus récentes, certains cherts Francevilliens ne présentent que très peu d'organismes à teste siliceux et aucunes textures vitroclastiques. De plus ces cherts ne sont pas métamorphisés et ne présentent que très peu de traces de recristallisation. C'est par exemple le cas des formations d'Okouma-Bafoula qui se composent des schistes ampélitiques siliceux, qui ne montrent aucune preuve de remplacement d'un schiste ampélitique normal par la silice mais plutôt de dépôt simultané de silice (la silice étant répartie de manière très uniforme) avec les autres constituants du schiste ampélitique. Pour Weber (1969) bien que les organismes à test siliceux étaient certainement très peu ou pas développés à l'époque du dépôt du Francevillien et l'eau de mer peut être saturée vis-à-vis des formes cristallines de la silice, les néoformations siliceuses pouvaient être nourries directement par l'eau de mer au lieu de l'être uniquement par les eaux connues comme à l'heure actuelle. La précipitation directe de silice non par "floculation de gels", mais par les mécanismes de croissance des cristaux à partir de solutions ioniques était alors possible. Ce serait ce type de dépôt qu'évoque la texture microgranulaire extrêmement régulière des lits siliceux de la formation d'Okouma-Bafoula.

VI.5 LES MICROFOSSILES ET LA MATIERE ORGANIQUE

VI.5.1 Les microfossiles

Les stromatolithes siliceux du bassin de Franceville renferment des microfossiles. Un échantillon recueilli dans un ruisseau près de Moyabi, le long de la route de Franceville à Moanda a permis d'identifier un assemblage de microfossiles composé de 13 formes répar-

ties en quatre genres suivant l'association de type-Gunflint : *Huroniospora* - *Gunflintia* - *Eoastrion* - *Archaeorestis*. Cet assemblage est similaire à l'assemblage découvert pour la première fois dans la formation Gunflint (2000 Ma) du Canada (Barghoorn and Tyler, 1965; Amard and Bertrand-Sarfati, 1997). En effet, ces microfossiles se présentent respectivement sous formes de sphères (*Huroniospora*), de filaments (*Gunflintia*), de formes en étoiles (*Eoastrion*). Toutefois, l'assemblage comprend également des taxons rares, tels que les grandes coccoïdes ou colonies coccoidales (*Archaeorestis*) qui sont inconnus des cherts de la Formation de Gunflint. En outre, elles ont été observées dans des formations plus jeunes du Mésoprotérozoïque. Elles sont reconnues ici pour la première fois, dans des roches Paléoprotérozoïques (Bertrand-Sarfati and Potin, 1994; Amard and Bertrand-Sarfati, 1997).

Ces microfossiles ont été observés dans les lamines des stromatolites. Les *Gunflintia* sont les plus nombreux (figure II.9) et s'observent dans les lamines sombres. Ils sont souvent obliques par rapport aux lamines et présentent par moments des réseaux de filaments. Très peu de *Gunflintia* se produisent dans les lamines claires où s'observent les *Huroniospora* (Amard and Bertrand-Sarfati, 1997). L'abondance de ces microfossiles ont conduit les auteurs à proposer l'existence d'une activité biologique pendant le dépôt de Francevillien. Cette activité biologique avait probablement été responsable de la production d'huile (Bertrand-Sarfati and Potin, 1994). Les principales formes sont représentées dans la figure ci-dessous.

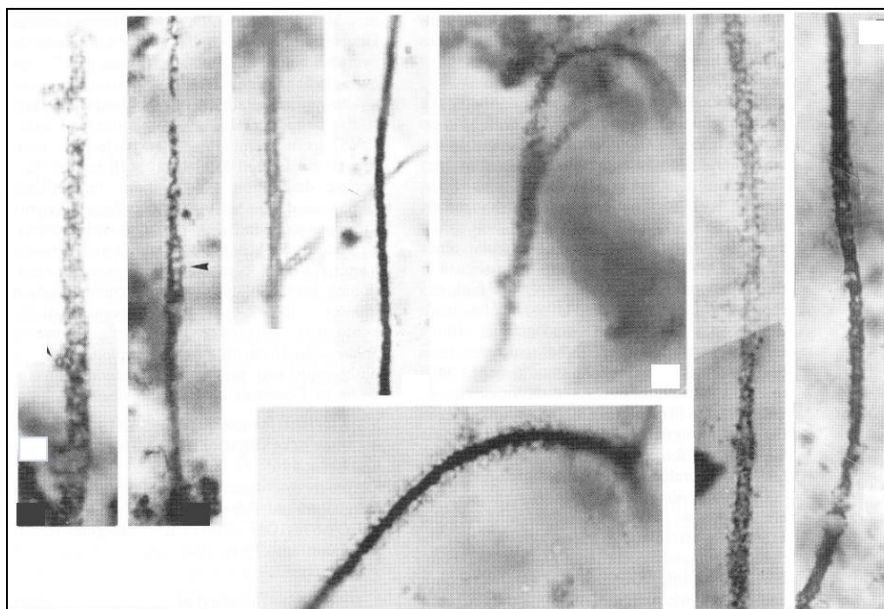


Figure II.9: Photographie optique des *Gunflintia* de l'assemblage de Franceville (Amard and Bertrand-Sarfati, 1997).

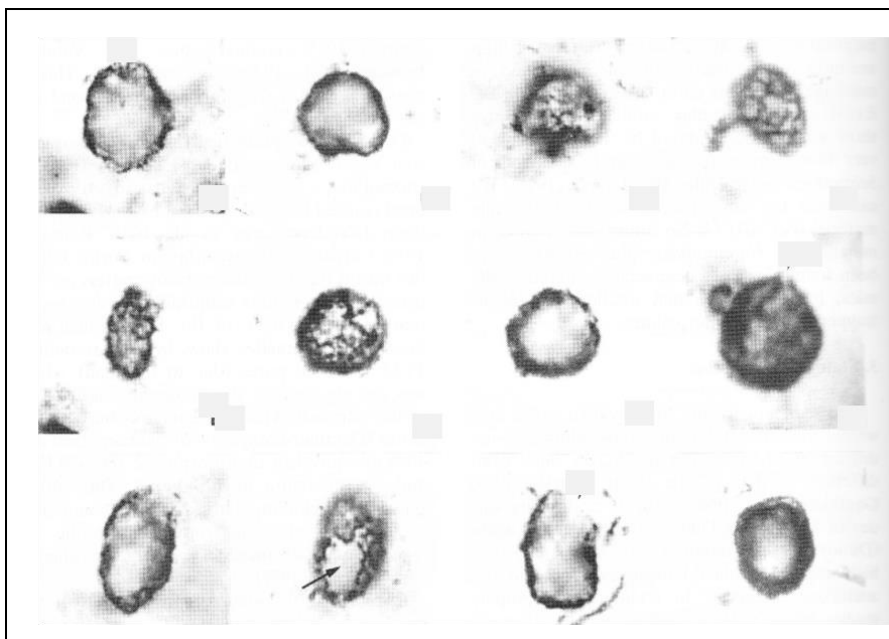


Figure II.10: Photographie optiques des *Huroniospora* de Franceville (Amard and Bertrand-Sarfati ,1997).

Les *Eoastrion* quant à elles sont encore moins abondantes que les *Huroniospora*. Ces formes dont la biogénicité n'est toujours pas prouvée montrent habituellement 7 à 10 filaments de 0,5µm de large et 12µm de long rayonnant autour d'un corps central opaque qui varie en forme et en taille entre 1 à 10µm pour les plus grandes dimensions du corps central. Ces *Eoastrion* ne sont pas cloisonnés. Certains sont composés de filaments ramifiés, par contre d'autres présentent des filaments ramifiés et non ramifiés.

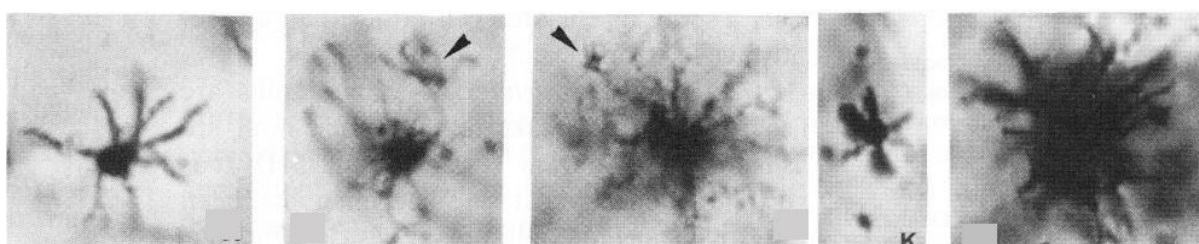


Figure II.11: Photographie optiques des *Eoastrion* Franceville (Amard and Bertrand-Sarfati, 1997)

Des spécimens droits et légèrement courbés aux extrémités arrondis sont également reconnus dans l'assemblage de microfossiles Franceviliens. Certains apparaissent bien préservés. Ces spécimens ont des dimensions allons jusqu'à 49,3µm de long et 3,6µm de

large. Sur la base des extrémités arrondies et des leurs dimensions, ces microfossiles ont été interprétés comme des 'akinetes cyanobactériens (Amard et Bertrand-Sarfati ,1997).

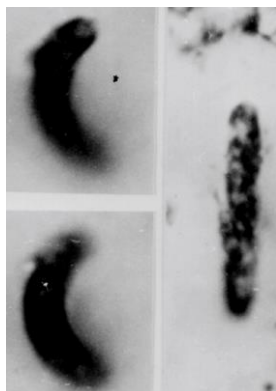


Figure II.12: Photographie optique des Archéoellipsoïdes Francevilliens (Amard and Bertrand-Sarfati, 1997)

VI.5.2 La matière organique

La matière organique dans le bassin de Franceville a été étudiée avec attention par de nombreux auteurs (Cortial, 1985; Gauthier-Lafaye, 1986; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989; Cortial et al., 1990; Gauthier-Lafaye and Weber, 2003). Cette matière organique a été reconnue dans les différentes formations, dans les niveaux de grès et de black shales, dans les minerais d'uranium et les réacteurs de fission nucléaire fossiles. Elles se présente sous plusieurs aspects : le kérogène et les bitumes (Mossman et al., 2005). Les bitumes ont pour origine des hydrocarbures liquides ayant migré dans le sous-bassin de Franceville (Gauthier-Lafaye and Weber, 1989; Mossman et al., 2005).

Dans les grès du FA, la matière organique est sous forme de bitume : l'une des formes est minéralisée l'autre est stérile. La forme minéralisée est la matière organique associée à la minéralisation d'uranium tandis que le bitume stérile est la matière organique semblable à celle observée dans les sédiments perméables du FB (Cortial, 1985; Cortial et al., 1990). A l'état stérile, le bitume est toujours localisé dans la porosité primaire ou en association avec des surcroissances de quartz. A l'état minéralisé, le bitume se produit dans la porosité secondaire ouverte. Le bitume minéralisé est généralement plus oxydé que le bitume stérile comme le suggère son rapport atomique O/C élevé (Gauthier-Lafaye and Weber, 1989).

Dans la formation FB, la matière organique est présente à la fois sous forme de kérogène et de bitumes. Le kérogène proviendrait de restes de cyanobactéries, organismes supposés avoir joué un rôle majeur dans l'élévation de la teneur en carbone organique total (COT) de la Formation FB (Cortial et al., 1990; Mossman et al., 2005). Après une maturation poussée, cette matière organique a atteint la fenêtre à gaz sec, elle est actuellement au stade de semi-coke ou coke (Cortial, 1985; Gauthier-Lafaye, 1986; Cortial et al., 1990).

Parce que les parois des microfossiles sont composées de matière organique, l'inventaire bibliographique précédente a été réalisée. Toutefois, en dehors des travaux d'El Albani et al., (2014) sur des extractions palynologiques qui ont permis de reconnaître des microstructures organiques sphéroïdales de 50-80 μm de diamètre, l'inventaire montre qu'aucune autre investigation n'a été menée sur la signature organique des microfossiles de type-Gunflint décrits dans les roches Francevilliennes, alors même que leur présence est systématiquement avancée pour expliquer la forte teneur en matière organique de certains niveaux (Bertrand-Sarfati and Potin, 1994). La matière organique et les microfossiles étant probablement intimement liés, il est nécessaire de connaître la nature de la matière organique qui constitue les microfossiles si l'on souhaite en faire la discrimination et établir leur évolution respective.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

I. ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DES ECHANTILLIONS

I.1. Échantillonnage

L'échantillonnage a été principalement effectué dans les affleurements et carrières de la formation FC ainsi que dans quatre forages de la formation FB (sondage 2014 de la société COMILOG Gabon) du bassin de Franceville. Les zones d'étude sont représentées sur la carte géologique au 1/200 000 Franceville-Boumango réalisée par (Bouton et al. 2009). Les logs stratigraphiques ont été réalisés à partir des observations de terrain et des données de forages 2014 de la société Comulog. Les cherts de Lekouba, Bambaye, Route de Moyabi, Sucaf, et Mboungou Badouma affleurent dans la formation FC et les cherts des forages de M'vengué 2014 affleurent dans la formation FB.

I.2. Préparation des échantillons

Les échantillons de chert ont été soumis à différentes préparations qui sont à la base de toutes les analyses effectuées lors de ces travaux.

❖ Lames minces

Des lames minces d'échantillons ont été confectionnées à l'atelier des lames minces de l'UFR des Sciences de la Terre à l'université de Lille. Ces lames sont des lames polies, non couvertes, de 45 mm × 30 mm × 30 µm d'épaisseur réalisées à partir des morceaux de roches coupées en forme de sucre. Elles ont servi à la caractérisation minéralogique de la roche et à l'identification des microfossiles. Quelques-unes d'entre elles ont été redimensionnées aux mesures du porte échantillon de la sonde ionique (22 × 30 mm) puis métallisées à l'or pour la réalisation des analyses isotopiques de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) et du silicium ($\delta^{30}\text{Si}$)

❖ Lames épaisses

Des lames épaisses d'environ 100 µm ont été également confectionnées à l'UFR des Sciences de la Terre à l'université de Lille, pour la réalisation des plots (voir ci-après) composés des zones de l'échantillon les plus riches en microfossiles, afin de réaliser des analyses de compositions isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$).

Les plots

Le Montage

Les plots de 25,4 mm de diamètre ont été usinés comme suit :

- Sur une plaque de verre non rayée et nettoyée à l'alcool, deux cercles sont tracés : un grand cercle de 25,4 mm de diamètre et un petit cercle de 1 mm de diamètre. Le petit cercle est placé au centre du grand cercle;
- Du ruban adhésif double face est collé sur le support sans laisser de bulles;
- Les morceaux d'échantillon (1-2 mm de largeur), des lames épaisses (100 µm d'épaisseur) sélectionnés en fonction de la présence et de l'abondance en microfossiles sont déposés sur le ruban adhésif dans un cercle de 1 mm de diamètre au centre du plot d'un pouce. La face du morceau d'échantillon à observer est la face à coller sur le scotch.
- Une bague d'aluminium, ou un moule en silicone, de 25,4 mm de diamètre est déposée sur le ruban adhésif exactement sur le tracé du grand cercle.

La préparation de la résine époxy

Dans un bécher en plastique est préparée de l'araldite 2020 : 10 g de la partie A (une colle transparente bicamposante, de faible viscosité, utilisée pour les applications par coulée) et 3 g de la partie B (durcisseur). La préparation est mélangée pour réaliser une polymérisation. Elle est remuée délicatement avec une spatule pour minimiser le nombre de bulles d'air qui pourraient apparaître lors du mélange. La préparation est mise sous vide pendant 20 minutes afin d'éliminer le maximum de bulles contenues dans la résine. Une fois les bulles d'air éliminées, la résine est prélevée avec une pipette, coulée dans le moule (environ 8 mm de hauteur) pour le montage du plot et laissée 24 à 48 h pour la polymérisation. Un poids en plomb est déposé délicatement sur le moule afin de ne pas laisser échapper de résine entre le moule et le scotch. Après polymérisation de la résine, le plot est décollé de la lame de verre.

Les finitions

Les plots sont manuellement polis pour avoir non seulement un bon état de surface mais également pour que les microfossiles soient présents à la surface. Le polissage se fait en plusieurs étapes qui nécessitent le lavage de l'échantillon (eau, alcool et acétone) et un

passage aux ultrasons entre deux étapes successives. Les différentes étapes sont les suivantes: (1) un passage au carbure de silicium (SiC) 1000 μm . Il permet d'enlever les rayures qui se créent sur la totalité de surface de la lame ; (2) un passage à l'alumine 4 μm , sur drap DPB1 pour que la surface polie devienne blanche en lumière réfléchiée ; (3) un passage au diamant cristallin 3 μm monocristallin, sur drap DR200. Il permet d'enlever le relief créé par l'étape précédente ; comme le passage au diamant a tendance à créer des rayures, un passage (4) à l'alumine 2 μm sur drap DPB puis à (5) l'alumine 1 μm sur drap PAL sont nécessaires pour minimiser les rayures. Les plots sont métallisés à l'or pour toutes les mesures des compositions isotopiques.

Les tranches

Des tranches épaisses d'un pouce de diamètre (26,00 mm) et 450 μm d'épaisseur ont été fabriquées selon une technique développée par Alexandre Fadel, étudiant en thèse au laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, à l'université de Lille 1. Les détails du protocole ne peuvent actuellement pas être mentionnés pour des raisons de confidentialité.

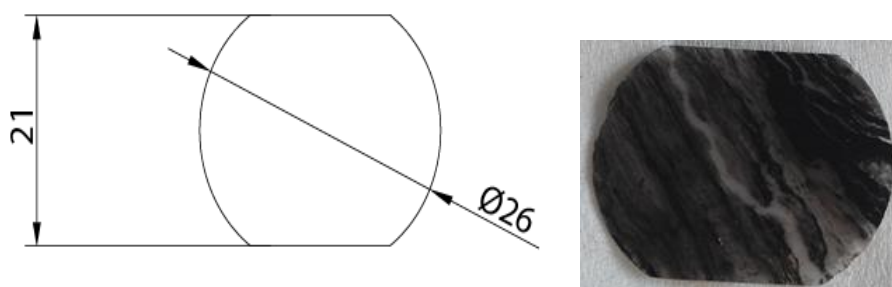


Figure III.1: *Tranche épaisse d'un chert de Sucaf.*

Les poudres

Chaque échantillon a été concassé au marteaux et microbroyé manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate, afin d'obtenir des poudres de roche totale très fine permettant un bon mélange de l'ensemble des minéraux. D'un échantillon à l'autre, le mortier et le pilon sont nettoyés systématiquement (à l'alcool) pour éviter toute contamination. Ces poudres ont servi aux analyses réalisées au diffractomètre des rayons X du laboratoire Hydrasa de Poitiers et aux analyses géochimiques : éléments majeurs, traces et terres rares

réalisées au Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy, et analyse élémentaire CHNS (LOG)

II. METHODES D'ANALYSE

Ces méthodes d'analyse renvoient à toutes les techniques employées pour la réalisation de ce travail. Ces méthodes débutent par un travail d'observation sur le terrain et se poursuivent par une série d'analyses en laboratoire. Il s'agit de la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à balayage double faisceau (FIB/SEM), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectrométrie par sonde ionique (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry). Ces techniques sont décrites en détail dans les paragraphes qui suivent.

II.1 Observations sur le terrain

Les observations sur le terrain renvoient à l'identification des roches, à leur description, à l'observation des figures sédimentaires, à l'interprétation des différents faciès, au levé d'une coupe de chaque affleurement et sondage échantillonné. Pour les cherts de la formation FB, les informations supplémentaires peuvent être retrouvées dans les travaux de (Weber, 1969; Onanga Mavotchy, 2016)

II.2 Observations Microscopiques

II.2.1 Microscopie Optique

A l'aide du microscope Olympus BX60 du laboratoire d'Océanologie et de Géoscience à l'université de Lille1, les lames minces non couvertes, et les lames épaisses ont été observées afin de mettre en évidence les caractéristiques pétrographiques des roches étudiées. Le microscope utilisé est équipé d'une caméra Diagnostic instruments spot Flex (caméra servant à numériser les images à l'aide du logiciel Spot Softwar Version 4,5).

Les observations ont été faites en mode «lumière transmise» (lumière naturelle et lumière polarisée) et lumière réfléchie. Les objectifs vont de $\times 2$ à $\times 100$ et les oculaires sont à grossissement $\times 10$. Pour la caractérisation minéralogique, des images au grossissement $\times 2$ ont été prises de sorte à recouvrir la totalité de la lame mince. A l'aide du logiciel Image Composite Editor (Microsoft), une image générale en lumière transmise et en lumière réflé-

chie de l'ensemble de la lame mince a été reconstruite. A partir de cette image, les observations détaillées ont été faites sur des zones choisies. Pour la mise en évidence des microfossiles observés, plusieurs images ont été prises aux différents grossissements ($\times 2$, $\times 4$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$), depuis la surface de la lame jusqu'à une vingtaine de μm au maximum de profondeur dans la lame, à $1.5\ \mu\text{m}$ d'intervalle ($1.5\ \mu\text{m}$ correspond à 1 graduation sur la vis micrométrique). Ces images ont ensuite été combinées en utilisant le logiciel libre CombineZP (Alan Hadley) pour obtenir une image générale, multi-plan représentative de l'ensemble du ou des microfossiles à l'étude. Cette image obtenue a servi de support pour préparer les repérages des microfossiles au microscope électronique à balayage qui ont été par la suite analysés à la microscopie à balayage double faisceau (FIB) et au microscope électronique à transmission.

II.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une sélection de lames minces polies représentant les différentes zones d'étude ont été observées avec un microscope électronique à balayage FEI, Quanta 2000, équipé d'un détecteur (EDS) X Flash 3001 Bruker, du laboratoire d'Océanologie et de Géosciences de l'université de Lille 1. Les observations ont été réalisées après métallisation au carbone.

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse qui fournit des images 3D de la surface de l'échantillon à analyser, ce, à partir d'une résolution qui peut atteindre le nanomètre et une grande profondeur de champ. Cette technique est également équipée d'une spectrométrie de rayons X qui permet d'obtenir des spectres EDXS à partir desquels une analyse élémentaire chimique ponctuelle et une cartographie de répartition élémentaire de la zone étudiée de l'échantillon sont obtenues.

Le principe est de balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons pour obtenir une image. Deux types d'images selon deux modes ont été obtenus. La première image est obtenue par mode « électrons secondaires », issus d'une interaction inélastique entre les électrons primaires du faisceau et les couches électroniques externes des atomes de l'échantillon. Ce type d'image fournit les informations sur la topographie de l'échantillon. La deuxième image est obtenue par mode « électrons rétrodiffusés », issus d'une interaction entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon. L'image en mode rétrodiffusé donne des informations sur la composition chimique de l'échantillon.

Les phases minérales de la roche ont été identifiées grâce aux analyses chimiques. Elles ont été à l'aide d'analyses au spectromètre de rayons X en dispersion d'énergie (EDS), utilisant un détecteur X Flash 3001 Bruker, une tension de 15-20 kV et une distance de travail de 10 mm.

Des images en électrons secondaires obtenues au MEB ont été traitées sur Photoshop afin d'obtenir une localisation précise des microfossiles à couper au FIB/SEM (la microscopie électronique à balayage à faisceau double faisceau).

II.2.3 Microscopie électronique à balayage double faisceau (FIB/SEM)

Chaque sélection de microfossile localisée au MEB a subi une découpe d'environ 200 nm d'épaisseur à l'aide du FIB : FEI strata Dual Beam 235 de l'IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie) de Lille 1. Cette technique est employée dans cette étude pour les préparations des lames à étudier au microscope électronique à transmission (MET). Pour préparer des échantillons à analyser au MET, le FIB est une très bonne technique utilisée pour réaliser des lames de dimensions générales, 150 nm à 200 nm d'épaisseur (épaisseur finale du microfossile extrait), 10 à 15 μm de largeur (largeur maximale du microfossile à extraire), 10 à 12 μm de profondeur (profondeur maximale du microfossile dans la lame). Car l'échantillon doit être de très faible épaisseur pour pouvoir être traversé par le faisceau d'électrons. Ces deux techniques combinées sont appropriées pour définir à l'échelle nanométrique, la composition chimique et l'état de structure des minéraux qui composent la roche (Giannuzzi, 2005). Cette technique a été utilisée car nos échantillons (cherts) étant un matériau très dur, la technique de coupe par microtome qui est habituellement utilisée pour les matériaux biologiques ne peut pas être mise en œuvre. Cette technique est idéale pour la réalisation des lames ultraminces.

II.2.3.1 Principe

Le principe est de bombarder les alentours de la zone d'intérêt (la zone d'intérêt représente le périmètre qui encadre le microfossile), au préalable recouverte d'une couche de platine, par un faisceau d'ions, afin de creuser dans l'échantillon. Le gallium est la source d'ions généralement utilisée. Il présente une tension d'accélération généralement de l'ordre de 30 kV.

II.2.3.2 Appareil

Le FIB est un appareil composé d'un système de vide, une source d'ion à métal liquide, une colonne d'ion, une platine porte échantillon, un système de livraison (injection) de gaz relié à un ordinateur. Il peut être soit d'usage unique, soit incorporé à d'autres instruments d'analyses tels que le microscope électronique à balayage, la spectroscopie des électrons Auger, la microscopie électronique à transmission, ou la spectroscopie de masse d'ions secondaires. Il est communément incorporé au microscope électronique à balayage, d'où l'appellation FIB Dual Beam. Lorsque le FIB est utilisé pour un usage unique, la colonne d'ions est montée verticalement. En revanche lorsqu'il est associé à un autre appareil tel que le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé, la colonne d'ions est placée obliquement par rapport à la verticale, la colonne MEB étant elle-même verticale (Giannuzzi, 2005). Pour les détails concernant le fonctionnement de l'appareil, voir (Giannuzzi, 2005).

Le FIB Dual Beam est un appareil équipé de deux sources, une source à électrons et une source à ions gallium. La source à électrons présente les mêmes caractéristiques qu'un microscope électronique à balayage et permet d'obtenir des images de la surface de l'échantillon. Cette source va envoyer des électrons sur la zone bombardée par les ions gallium pour produire une image qui permet de contrôler l'avancement de l'amincissement. La deuxième source permet d'émettre les ions gallium tout en faisant varier au besoin l'énergie et l'intensité capable d'arracher les atomes de l'échantillon. Elle permet d'amincir la zone d'intérêt. Le FIB est une technique qui permet de fabriquer une lame mince micrométrique ou nanométrique d'une zone d'intérêt localisée dans l'échantillon. Les coupes FIB ont été réalisées suivant la méthode évoquée par (Wacey et al., 2012b).

II.2.3.3 Préparations des analyses

Pour les analyses au FIB les échantillons ont été préparés comme suit : (1) les microfossiles ont été observés au microscope optique en lumière transmise et réfléchi suivant les étapes écrites dans le paragraphe concernant le microscope optique. Puis ils ont été choisis en fonction de leurs différentes morphologies et de leurs tailles ; (2) les microfossiles retenus ont été par la suite observés au MEB en mode électron secondaire (SE). Il s'agit de faire des photographies des zones à microfossiles de manière à pouvoir repositionner exactement les microfossiles choisis lors de la réalisation des coupes FIB ; (3) les

images (lumière naturelle) au microscope optique et les images (électron secondaire) au MEB sont superposées sur Photoshop (Adobe) afin de replacer avec précision le microfossile à couper au FIB sur l'image MEB. Cette image MEB résultante servira de support pour les analyses au FIB. L'amincissement et l'extraction du microfossile seront effectués comme expliqué ci-après.

II.2.3.4 Réalisation des Lames MET

Les microfossiles à extraire au FIB ont été choisis en fonction de la distribution et des morphologies observées au microscope optique. La surface supérieure de chaque zone d'intérêt est recouverte d'une fine couche de carbone comme pour le MEB, puis des croix (qui servent de repère pour l'amincissement) sont placées sur la zone afin de retrouver facilement la position exacte du microfossile lors de l'amincissement (figure III.2A). La surface supérieure de la zone d'intérêt est recouverte d'une couche de platine d'épaisseur plus grande que la zone d'intérêt pour protéger la surface du matériau pendant l'amincissement (figure III.2B). Des creux sont réalisés de part et d'autre de la zone d'intérêt avec un faisceau d'ion gallium qui fonctionne avec une tension de 30 kV et un courant de 23 nA. Nous avons décidé de réaliser les creux d'après la méthode de Wacey et al., (2012). Le creux se fait en forme de biseau suivant un angle de 40°, permettant ainsi d'obtenir une section biseautée contenant la zone d'intérêt au centre et des gradins en escalier en bordure (figure III.2C). Un nettoyage et un premier amincissement sont réalisés de part et d'autre de la zone d'intérêt en appliquant de manière séquentielle des petits courants de faisceau d'ion (figure III.2D). La section obtenue est coupée sur le fond et sur un côté (figure III.2G). Un micromanipulateur est fixé au sommet de la section avec une bande de platine (figure III.2F). Le côté restant est coupé (figure III.2E) et à l'aide du micromanipulateur, la section est transportée (Figure 2H) pour être soudée sur une grille MET de cuivre en déposant du platine aux niveaux des contacts entre la section et la grille (figures III.2H, III.2I). Le micromanipulateur est détaché de la section et l'amincissement final est réalisé. La section est amincie de chaque côté. Pendant l'amincissement, des images MEB sont prises afin de suivre la progression et ainsi choisir la face qui semble la meilleure à amincir. La face choisie est amincie jusqu'à éclaircissement. L'éclaircissement se fait en balayant la face au moyen d'un faisceau d'ions de 5 kV d'intensité et d'un angle de 50° (figure III.2J). La grille MET sur laquelle a été collée la coupe FIB (microfossile extrait) est retirée de l'appareil et rangée dans une boîte jusqu'à son utilisation pour les analyses au MET.

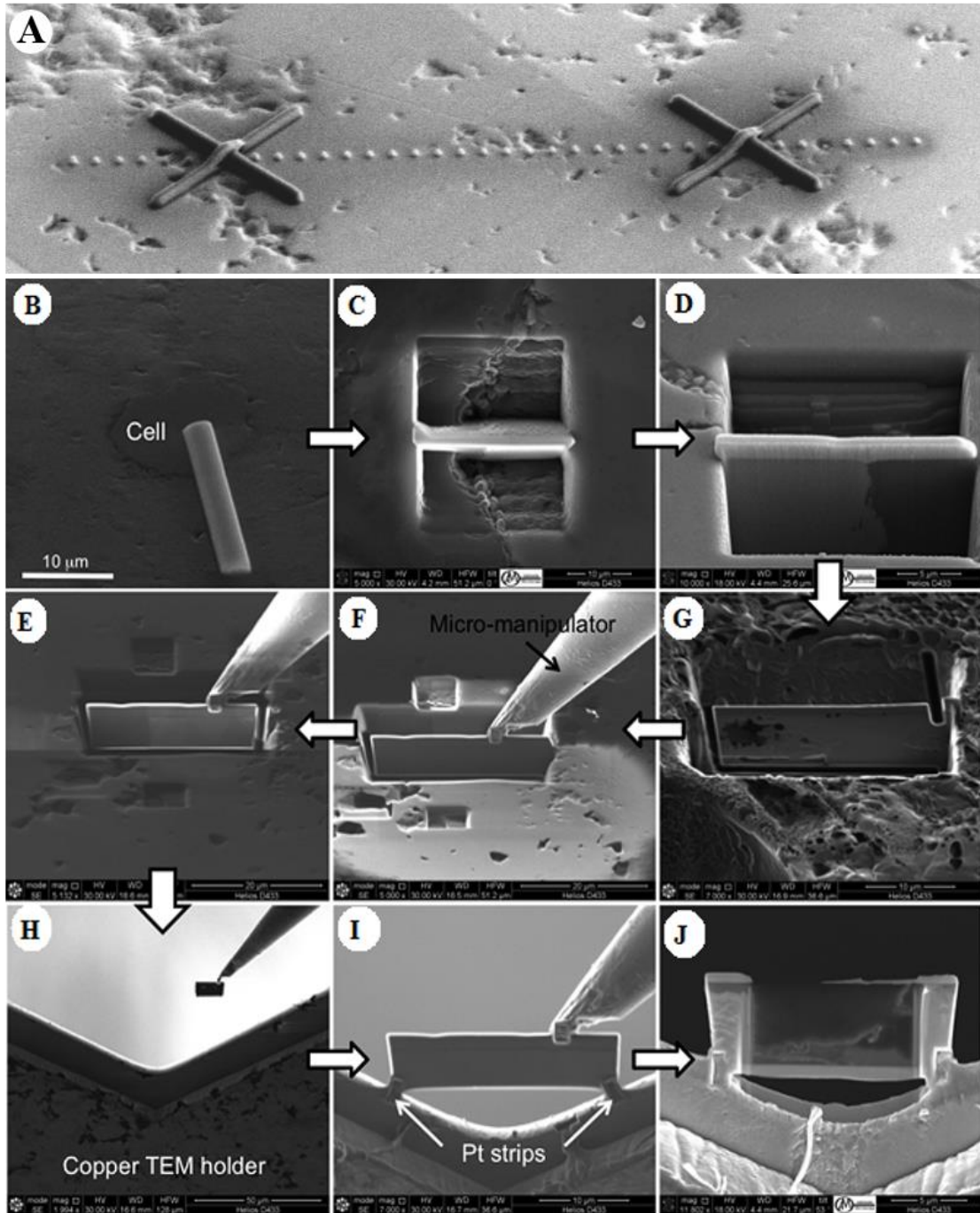


Figure III.2: Les différentes étapes de réalisation d'une coupe FIB à partir d'un instrument FIB à double faisceau (Wacey et al., 2012b).

II.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission nous a permis d'observer les microfossiles à l'échelle nanométrique. Le travail a été effectué sur un appareil CM30 Philips du

Centre Commun de Microscopie de l'Université de Lille 1, pourvu d'un filament LaB₆ fonctionnant avec une tension d'accélération de 300 kV. Il est équipé d'un détecteur EDX XFlash6 Ti60 Bruker fonctionnant avec un logiciel Quantax 4000 pour l'acquisition des cartographies chimiques.

II.2.4.1 Principe et fonctionnement

Le MET consiste à faire passer un faisceau d'électrons de très haute énergie (80-300 keV) à travers une coupe ultrafine d'un échantillon, afin d'obtenir des images d'une résolution pouvant atteindre le dixième de nanomètre. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En effet, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements en traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent.

Le MET permet d'obtenir des images ou des clichés de diffractions de l'échantillon analysé. Une image contrastée dans le plan image est obtenue à l'aide d'une interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon suivant son épaisseur, sa densité ou sa nature chimique. Puis, lorsque le détecteur est placé dans le plan image, une image par transparence de la zone observée est obtenue. Pour réaliser les clichés de diffractions, le mode diffraction utilise le comportement ondulatoire des électrons. Le faisceau traversant l'échantillon est diffracté en plusieurs petits faisceaux qui se recombinent pour former l'image grâce aux lentilles magnétiques.

Le Microscope Electronique à Balayage par Transmission (STEM) est un mode qui combine les fonctionnalités des MET et certaines fonctionnalités du . Il renferme une source d'électrons qui produit un faisceau d'électrons focalisés. Le faisceau d'électron traverse l'échantillon puis, un système de lentilles électromagnétiques va permettre à ce faisceau de balayer la surface de l'échantillon à analyser. Le STEM permet également de réaliser des cartographies chimiques de la zone analysée.

II.2.4.2 Acquisition des données

Le CM30 Philips du Centre Commun de Microscopie de l'Université de Lille 1 a été réglé en mode STEM (Microscopie électronique à balayage en transmission). Les images TEM (STEM) ont été obtenues en mode «champ clair» (STEM – Bright Field) et «champ sombre» (STEM– Dark Field). Elles présentent un contraste dépendant de la composition chimique et de la diffraction, celle-ci dépendant de l'orientation des cristaux, et elles mettent en évidence les limites des grains. Le contraste de diffraction est plus important dans les images Bright Field. Suivant le mode STEM – Bright Field, le faisceau a été focalisé sur la zone à analyser avec une inclinaison de 20°, une taille de spot de 13 nm et un courant de faisceau de transmission de 4 nA, et une tension de 300 kV. Le temps d'acquisition des cartographies chimiques dépend de la résolution et de la taille de la zone analysée. Les temps varient de 10 minutes (pour les petites zones) à 25 minutes (pour les plus grands zones). Les images TEM Bright Field et les diffractions électroniques de la zone sélectionnée (SAED) ont été collectées à l'aide d'une caméra CCD Auris et du logiciel Digital Micrograph et indexées à l'aide de JEMS (par P. Stadlemann). Nous avons utilisé un cryo-piège (refroidi avec du N₂ liquide) pour limiter le dépôt par faisceau d'électrons de contaminants volatils.

II.2.5 Microscopie confocale à balayage laser

La Microscopie laser confocal à balayage est une méthode d'étude non intrusive et non destructive. Développée en biologie en 1980 (Amos and White, 2003) elle permet de réaliser des images en trois dimensions des membranes intracellulaires du cytosquelette, des organites des organismes existants (Amos and White, 2003; Haug et al., 2009; Schopf et al., 2010). Son application s'étend sur les fossiles anciens pour l'extraction d'informations tridimensionnelles à haute résolution spatiale sur leur morphologie, anatomie cellulaire, taphonomie, fidélité de la préservation, composition et mode de conservation, biogénicité et caractère syngénétique avec les roches dans lesquelles ils se produisent (Schopf and Kudryavtsev, 2009). Elle a été appliquée sur des ostracodes fossiles (Birkmann and Lundin, 1996), des radiolaires (O'Connor, 1996), des spores (Scott and Hemsley, 1991), des grains de pollen (Nix and Feist-Burkhardt, 2003; Hochuli and Feist-Burkhardt, 2004) des kystes dinoflagellés (Feist-Burkhardt and Monteil, 2001), des micro-algues (Nix and Feist-Burkhardt, 2003) et des acritarches (Talyzina, 1998; Mus and Moczydowska, 2000). Dé-

sormais, elle s'applique aisément sur les fossiles précambriens (Schopf, 2006; Schopf and Kudryavtsev, 2009). Nous avons eu recours à cette technique pour effectuer des images 3D de quelques-uns des microfossiles du Francevillien.

II.2.5.1 Principe

La microscopie confocale a été proposée pour la première fois par Minsky en 1957 (Minsky, 1988). C'est une technique qui permet de réaliser des coupes optiques de l'échantillon. Elle produit des images fluorescentes ou réfléchies émises dans le plan focal (Pawley and Masters, 1996). Les coupes optiques s'effectuent en balayant point par point les dimensions x, y et z de l'échantillon. Des séries de tranches sont générées, traitées, puis une image 3D est obtenue.

II.2.5.2 Acquisition des données

Le travail a été effectué en utilisant le (confocal head) Zeiss LSM 780 (Carl Zeiss) relié à un microscope d'observateur Z1 Zeiss. Les images sont acquises au moyen d'une lentille objectif à immersion d'huile $\times 60$ (ouverture numérique de 1,45). Elles sont numérisées en utilisant le mode spectral pour l'excitation et l'émission sur tout le spectre visible, permettant ainsi l'excitation de la matière organique des microfossiles imagés. Tous les lasers sont activés à une puissance quasi maximale. Les filtres ont été pris les plus larges possibles. L'excitation de la matière organique des microfossiles a été atteinte à 488. L'acquisition des données a été obtenue par le logiciel ZEN 2012 et les images ont été traitées avec le logiciel Fiji (logiciel ImageJ) pour extraire des tranches confocales uniques qui ont été combinées en tant qu'images multi-plans à l'aide de CombineZP. Pour prévenir la contamination par de l'huile d'immersion, le CLSM a été effectué après l'extraction des sections de faisceau ionique focalisé comme décrit ci-dessus.

II.3 Analyses géochimiques

II.3.1 Géochimie élémentaire: éléments majeurs, traces et terres rares

Les analyses des éléments majeurs, traces et terres rares ont été effectuées sur une trentaine d'échantillon de cherts des différents affleurements du bassin de Franceville (An-

nexe IV). Ces analyses ont été réalisées par le service d'analyse des roches et des minéraux (SARM) du centre de recherches pétrographiques et géochimiques du CNRS à Nancy, par spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP). Un gramme de poudre de chaque échantillon a été fondu au métaborate de lithium (LiBO_2) et dissous à l'acide nitrique (HNO_3). Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti) ont été mesurés par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) Thermo Fischer Icap 6500 à torche radiale, et les éléments traces (As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, In, Mo, Nb, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr) et terres rares (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pm, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Y, Yb) ont été mesurés par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) Thermo Elemental X7. Les résultats sont représentés sous forme de poids d'oxyde pour les éléments majeurs, en partie par million (ppm) pour les éléments traces et terres rares.

II.3.2 Géochimie isotopique: sonde ionique IMS 1270 et IMS 1280HR (SIMS : secondary ion mass spectrometry)

Seize échantillons (Annexe V) ont été analysés à la sonde ionique IMS 1270 du CRPG de Nancy, afin de mesurer les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium des cherts. Parmi ces dix-sept échantillons, quinze proviennent des affleurements de la formation FC et les deux autres de la formation FB des forages 2014 de la société Comulog. Ils ont été choisis premièrement de manière à représenter tous les affleurements échantillonnés ; puis suivant la prédominance du microquartz qui de toutes les formes de quartz qui constituent les cherts est la forme considérée comme primaire (Knauth, 1992); et enfin suivant l'abondance en microfossiles dans les échantillons.

La sonde ionique est un appareil qui permet de réaliser des mesures *in situ* des échantillons préparés en sections polies ou en lames minces pétrographiques. Cette technique comporte de nombreuses applications détaillées (Hinton, 1995). Elle est utilisée en sciences de la Terre pour déterminer les teneurs en éléments traces des échantillons et les compositions isotopiques de la majorité des éléments de l'hydrogène à l'uranium (Rollion-Bard, 2001).

II.3.2.1 Principe

La surface de la zone de l'échantillon à analyser est bombardée par un faisceau d'ions primaires. L'oxygène, le césium et l'argon sont les faisceaux primaires les plus souvent utilisés (Bernheim and Slodzian, 1974). L'impact causé par le faisceau d'ions va produire une collision en cascade des atomes et va ainsi éjecter les atomes des couches supérieures qui auront reçu une énergie supérieure à leur énergie de liaison. Les particules éjectées vont se présenter sous deux formes, certaines seront neutres et d'autres ionisées. Ces derniers sont appelés ions secondaires (figure III.3). Ces ions secondaires sont par la suite accélérés par un champ électrostatique pour être analysés par un spectromètre de masse (Castaing and Slodzian, 1981). Les atomes émis proviennent des couches atomiques superficielles de l'échantillon. Ces atomes sont accélérés dans une gamme de temps très courte de l'ordre de 10^{-13} seconde (Williams, 1979; Rollion-Bard, 2001). Par conséquent, les atomes formés sont très proches de leurs positions initiales donc, de la surface de l'échantillon. Ceci permet de réaliser les analyses in situ. (Rollion-Bard, 2001)

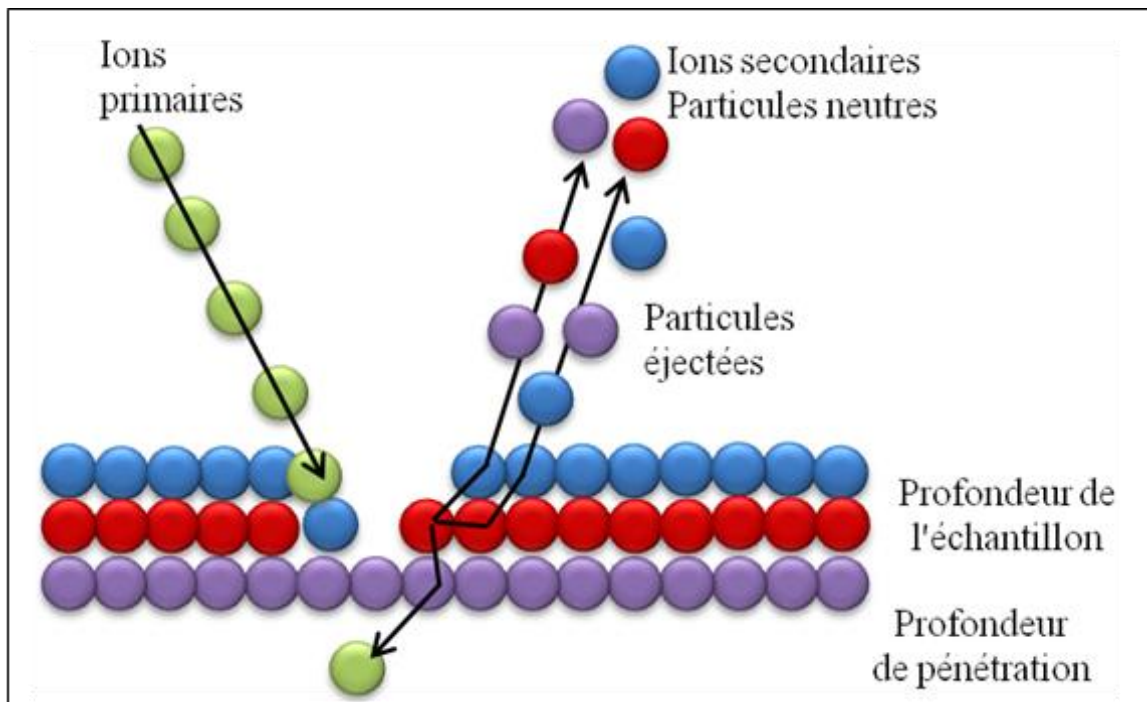


Figure III.3 : *Processus d'ionisation dans l'échantillon bombardé par un faisceau d'ions primaires (d'après Hinton, 1995 ; Rollion-Bard, 2001 ; Marin-Carbonne, 2009).*

II.3.2.2 Appareil

Nous présentons de manière générale la sonde ionique IMS 1270 (figure III. 4). Pour plus de détails (Rollion-Bard, 2001). La sonde ionique est principalement composée

d'un sas porte échantillon, une source d'ions primaires, une colonne primaire, une colonne secondaire et un spectromètre de masse.

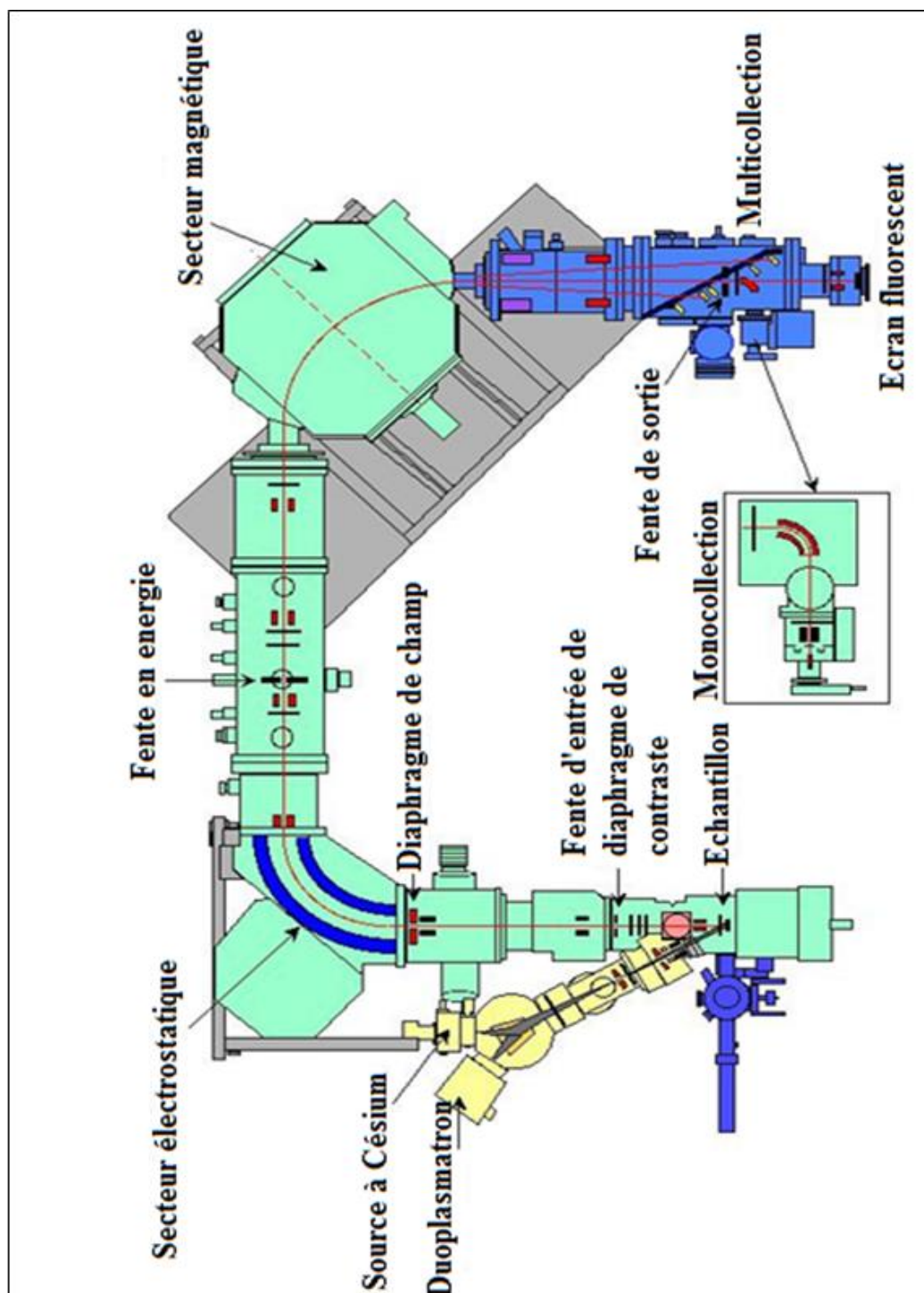


Figure III.4 : Schéma de la sonde ionique camera IMS 1270 (Rollion-Bard, 2001)

II.3.2.2.1 Le sas porte échantillon

La sonde ionique 1270 est équipée d'un compartiment dans lequel deux échantillons au maximum peuvent être introduits au même moment dans la machine sans modifier le vide.

II.3.2.2.2 La source d'ion primaire

La sonde ionique possède deux sources d'ions primaires (la source à césium et le duoplasmatron) dont le choix dépend de l'élément d'ionisation de l'élément à analyser (Marin-Carbonne, 2009). Pour un élément qui s'ionise préférentiellement en anions comme c'est le cas pour l'oxygène et le silicium, le faisceau d'ions primaires doit être constitué d'ions primaires positifs (Cs^+) ou de cations. Par contre, l'élément s'ionise en cations, alors le faisceau d'ions primaires doit être constitué d'ions primaires négatifs ou anions (duoplasmatron en O^-) (Marin-Carbonne, 2009).

II.3.2.2.3 La colonne primaire

Les ions qui sont extraits de la source primaire sont par la suite focalisés par une série de lentilles électrostatiques. La taille finale du faisceau primaire dépend non seulement de sa focalisation par différentes lentilles, déflecteurs et stigmatiseurs de la colonne primaire, mais également du réglage des diaphragmes et du mode utilisé (Rollion-Bard, 2001). En effet, il existe deux modes possibles : (1) le mode du diaphragme projeté ou « mode de kohler » fournit une image focalisée du diaphragme uniformément illuminée plutôt que la source elle-même. Il engendre un faisceau de plus faible densité mais qui permet une distribution homogène du courant. L'impact produit par le bombardement laisse apparaître un trou ovoïde à la surface de l'échantillon qui correspond aux tailles 20 μm à 30 μm de diamètre de faisceau utilisé classiquement (Marin-Carbonne 2009) ; (2) le mode gaussien qui fournit une image focalisée de la source elle-même. Dans ce mode le faisceau est très dense, de petite taille et la distribution du courant est hétérogène. Le faisceau utilisé est de très petite taille avoisinant les 2 μm de diamètre comme par Marin-Carbonne, (2009) pour les mesures isotopiques de l'oxygène.

II.3.2.2.4 La colonne secondaire

Au niveau de cette colonne se trouvent les ions secondaires éjectés de la surface de l'échantillon. Les ions secondaires émis présentent des positions initiales, des angles et des énergies différents. Or, le spectromètre de masse où ils doivent être acheminés ne peut séparer les ions dont les rapports masse sur charge sont différents, si le faisceau d'ion est caractérisé par une dispersion d'énergie. Ainsi, la colonne secondaire par le biais de son système optique va réduire la différence d'énergie des ions secondaires avant leur entrée dans le spectromètre de masse.

II.3.2.2.5 Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est composé de deux secteurs. Le secteur électrostatique et le secteur magnétique. Le secteur électrostatique se charge de répartir les ions secondaires en fonctions de leurs énergies sans disperser les masses et le secteur magnétique lui les classe en fonction de leurs rapports masse sur charge. Le spectromètre de masse permet d'atteindre des résolutions de masse très élevées (MRP jusqu'à 20000 ; MRP - Mass Resolving Power = $M / \Delta M$, où M est la largeur du pic à 10 % de la hauteur du pic).

II.3.2.3 Les mesures isotopiques de l'oxygène et du silicium

II.3.2.3 1 Les conditions d'analyses

Les analyses des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium ont été réalisées avec des faisceaux de 20 μm et 30 μm respectivement. Les mesures sont faites essentiellement en multicollection pour mesurer simultanément les ions ^{16}O et ^{18}O puis ^{28}Si et ^{30}Si . Les conditions d'analyses sont représentées dans les tableaux ci-dessous.

	Isotope de l'oxygène	Isotope du silicium
Détecteurs	FC	FC
Faisceau primaire	Cs^+	Cs^+
Taille du faisceau primaire	20 μm	30 μm

Intensité primaire (A)	3.10^{-9} à 5.10^{-9}	5.10^{-9} à 8.10^{-9}
Intensité secondaire $^{18}\text{O}/^{30}\text{Si}$ (cps)	5.10^6 à 8.10^6	2.10^6 à 4.10^6
Intensité secondaire $^{16}\text{O}/^{28}\text{Si}$ (cps)	2.10^9 à 4.10^9	9.10^7 à 1.10^8
Temps d'analyse	4 à 5 min	4 à 5 min
Presputtering time	60 s	60 s

Tableau III.1 : Conditions d'analyse utilisées à la sonde ionique IMS 1270 pour l'analyse isotopique de l'oxygène et du silicium. FC : cage de faraday, Cs^+ : Césium, S : seconde, min : minutes.

II.3.2.3 2 Les standards

Les standards utilisés pour l'oxygène et le silicium nous ont été fournis par le CRPG. Ils ont été choisis car ils présentent une bonne reproductibilité durant toute la période d'analyse. Pour les mesures de l'oxygène, le standard utilisé était un quartz du Brésil, et pour les mesures du silicium, les standards utilisés étaient un chert miocène et le standard international de silicium NBS28. Les calculs du $\delta^{30}\text{Si}$ ont été corrigés à partir des valeurs du quartz miocène qui présentent une meilleure reproductibilité que le standard NBS28.

Les points d'analyses ont été indexés en lumière réfléchie pour une localisation précise des points à mesurer à la sonde ionique.

II.3.2.3.3 Le fractionnement instrumental

Les rapports isotopiques mesurés sur un échantillon à la sonde ionique ne sont pas les rapports réels de cet échantillon (Shimizu and Hart, 1982). Cet effet est appelé « fractionnement instrumental ». Des mesures sont effectuées sur un standard dont la composition isotopique est connue, pour calculer le fractionnement instrumental et ainsi calculer les va-

leurs réelles des rapports isotopiques de l'échantillon. Le fractionnement instrumental est noté « α_{inst} ». Il correspond au rapport entre le rapport isotopique mesuré à la sonde et le rapport isotopique vrai. Il peut être également exprimé ‰ et est alors noté $\Delta_{\text{instrument}}$. Dans ce cas il est obtenu par application de l'équation ci-dessous qui est la différence entre la valeur isotopique moyenne mesurée et la valeur réelle du standard.

$$\Delta_{\text{instrument}} = \delta_{\text{mesuré}} - \delta_{\text{réel}}$$

Lorsqu'il est sous la forme α_{inst} le fractionnement isotopique est toujours inférieur à 1 sauf pour le lithium. Exprimé sous la forme $\Delta_{\text{instrument}}$, il est toujours négatif. Il dépend des isotopes analysés, des conditions analytiques et de la matrice (Rollion-Bard, 2001). Plus l'élément à analyser est léger plus le fractionnement instrumental est important. Les conditions analytiques doivent être maintenues constantes pour un même système isotopique car certains réglages induisent des effets très importants sur le fractionnement instrumental. La matrice est également un élément à regarder avec attention car le fractionnement instrumental est très variable d'un élément à l'autre. Il peut être le même quelle que soit la matrice, c'est le cas des isotopes du bore (Chaussidon and Albarède, 1992; Chaussidon and Jambon, 1994; Rollion-Bard, 2001). Dans d'autres cas, comme pour le silicium, il peut varier avec la matrice, d'où la nécessité d'analyser des standards ayant la même matrice que l'échantillon (Rollion-Bard, 2001). Ainsi pour l'analyse d'un chert il est nécessaire que le standard soit un chert ou un quartz.

II.3.2.3.4 Les reproductivités des mesures

La reproductibilité est l'écart type moyen des mesures du standard utilisé. C'est l'erreur sur la mesure. Elle varie selon la taille du faisceau primaire. Pour une meilleure reconstruction des températures océaniques, il est impératif que la reproductibilité des mesures isotopiques de l'oxygène soit de l'ordre de 0,2 ‰ afin d'accorder une précision de 1 °C aux températures calculées (Rollion-Bard, 2001). La reproductibilité des mesures de nos échantillons est de l'ordre de 0,2 ‰ (1 σ) pour les isotopes de l'oxygène et de 0,4 ‰ (1 σ) pour les isotopes du silicium.

II.4. La diffraction des Rayons X (DRX)

II.4.1 Préparations des échantillons

La diffraction des Rayons X a été réalisée sur des poudres fines de roches totales obtenues à l'aide des préparations dites désorientées. Les préparations ont été effectuées à l'état naturel (Air dry). La poudre d'échantillon est placée dans le creux d'une lame de plastique (portoir), puis elle est étalée dans le volume du creux. La surface de la poudre est finalement écrasée à l'aide d'une lame de rasoir (Holtzapffel et al., 1985), afin d'obtenir une surface plane de l'échantillon. Il est important de ne pas étaler la poudre selon un sens précis sous peine d'orienter les particules (en particulier les phyllosilicates et les feldspaths) selon leurs plan 00l (faces de base) (Brindley and Brown, 1980; Moore and Reynolds, 1989). Ces préparations désorientées des poudres de roches totales ont été réalisées afin de caractériser et quantifier, toutes les phases cristallines présentes dans les échantillons.

II.4.2 Acquisition des données

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées par le diffractomètre Bruker D8 advance de l'université de Poitiers. Ce diffractomètre est relié à un ordinateur par le logiciel d'exploitation EVA, et les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel X'pert Highscore.

II.4.3 Traitement des données

Les différents minéraux présents dans l'échantillon ont été identifiés à l'aide des intensités des pics, selon les standards indiqués dans Brindley and Brown, (1980). En effet, les diffractogrammes de poudre permettent d'enregistrer toutes les raies de diffraction du minéral afin de caractériser la structure de tous les plans cristallins à partir des intensités des pics. Ainsi, chaque minéral est identifié à partir de ses pics caractéristiques. Il peut arriver que deux minéraux présentent les intensités des pics de premiers ordres très proches, dans ce cas il est nécessaire d'analyser les intensités des pics secondaires.

II.5. Spectroscopie Raman

Des spectres Raman des microfossiles ont été obtenus sur des lames minces non polies à l'aide d'un microspectromètre LabRam HR800UV Raman, de marque Horiba Jobin

Yvon, du laboratoire d'Océanologie et de Géoscience de l'université de Lille 1. Les spectres ont été acquis avec un laser vert 532 nm, à travers un microscope Olympus BX41 avec les objectifs $\times 50$ (longue distance de travail NA = 0,75) et $\times 100$ (NA = 0,9). Le temps d'acquisition des spectres varie entre 3 et 5 minutes, et le nombre d'itérations varie également entre 2 et 3. Afin d'éviter des artefacts induits par la chaleur, les filtres 2 et 3 ont été utilisés pour limiter la puissance du laser à la surface de la section mince.

La déconvolution des spectres a été réalisée à l'aide du logiciel PeakFit. Les bandes mises en évidence par les spectres Raman ont été ajustées en utilisant un mélange de fonctions mathématiques gaussiennes, lorentziennes et pseudo-Voigt dans ce logiciel PeakFit. Nous avons utilisé la méthode d'ajustement F de Kouketsu et al., (2014), qui convient le mieux aux caractéristiques spectrales observées (un rapport d'intensité de $1600\text{ cm}^{-1}/1350\text{ cm}^{-1}$ inférieur à 1,5 et la présence de D4). Les températures ont été calculées à partir de l'équation 1 de Kouketsu et al., (2014): $T (^{\circ}\text{C}) = -2,15 (\text{FXHM-D1}) + 478$. **FXHM** représente la largeur à mi-hauteur des bandes D1 et D2.

II.6 Analyse élémentaire du carbone, hydrogène, azote et soufre (CHNS)

Les analyses élémentaires du carbone, hydrogène, azote et soufre ont été réalisées à l'aide de l'analyseur élémentaire FLASHEA 1112, Thermo du laboratoire d'Océanologie et de Géoscience à l'université de Lille 1. Pour réaliser cette analyse, les échantillons doivent préalablement être microbroyés afin d'obtenir une poudre homogène. Seulement 1 à 2 mg de l'échantillon est prélevé pour l'analyse. L'échantillon placé dans une nacelle en étain, est soumis à une combustion à 920°C sous oxygène. Les gaz générés (N_2O , CO_2 , H_2O , SO_2) sont séparés sur une colonne chromatographique puis détectés par un détecteur à flamme. Les chromatogrammes des différents éléments sont traités avec le logiciel Eager 300 qui calcule l'aire des pics et donne les pourcentages des différents éléments dans le matériau. Le BBOT a été utilisé comme standard.

II.7 Préparations palynologiques

L'extraction des microfossiles est effectuée par macération et concentration de résidus. Plusieurs auteurs ont décrit les techniques de préparation palynologiques dont Gray,

(1999). Pour cette étude les échantillons ont été préparés selon la procédure établie par Gray, (1999). Cependant compte tenu de la nature de notre matériau, les pourcentages et les quantités ont été modifiés. Environ 50 g de l'échantillon ont été lavés et broyés en morceaux d'environ 2 mm de diamètre. La préparation a été effectuée dans des récipients en plastique selon les étapes suivantes:

(1) les échantillons ont été décarbonatés à l'ébullition par l'acide chlorhydrique (HCl à 80%) jusqu'à la fin de la réaction. A la fin de la réaction les échantillons ont été lavés à l'eau distillée. L'acide chlorhydrique n'a pas été totalement éliminé. La solution est restée légèrement acide afin que les carbonates résistants capables de provoquer la précipitation des fluorures lors de la dissolution des silicates soient éliminés par l'HCl résiduel ; (2) les silicates ont été éliminés avec 200 ml d'acide fluorhydrique froid à 70% jusqu'à la fin de la réaction. Les solutions ont été remuées délicatement et régulièrement pour stimuler la réaction et empêcher l'échantillon de s'installer au fond du récipient. Les microfossiles étant fragiles et pour éviter la contamination, l'agitation ne peut se faire à l'aide d'une tige d'agitation. Elle se fait manuellement ou automatiquement; le traitement a été répété en ajoutant 100 ml supplémentaires d'acide trois jours plus tard jusqu'à la fin de la macération. Les échantillons ont ensuite été lavés à l'eau distillée pour les amener à un pH neutre ; (3) les néo-silicates tels que les fluorures ont ensuite été éliminés à l'HCl (10%) en ébullition. Les échantillons ont été refroidis, décantés, et lavés jusqu'à ce que le pH soit neutre ; (4) une oxydation avec 200 ml d'acide nitrique a été réalisée pour l'élimination des sulfures (framboïdes de pyrites) et les incrustations de surface. La réaction a été arrêtée au moment de l'évaporation d'une fumée brune. Comme pour les étapes précédentes les échantillons ont été lavés à l'eau distillée jusqu'à pH neutre ; (5) les échantillons ont subi une filtration à l'aide de filtres millipores > 27 µm, 27-11 µm et <11 µm; (6) pour finir, l'eau a été éliminée et les échantillons ont été rincés à l'éthanol ultrapur.

Après ces différentes étapes, la matière organique extraite a été déposée sur une lame de verre pour les observations en microscopie optique et sur une fenêtre CaF₂ de 1 mm d'épaisseur pour l'analyse infrarouge. Les lames de verre palynologiques ont été observées avec les protocoles de microscope optique, Raman et SEM (avec Au-Pd coating) précédemment mentionnés.

II.8 Analyses Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, à l'Université de Lille 1, à l'aide d'un spectromètre Bruker Vertex 70 couplé à un microscope Bruker Hyperion 3000 équipé d'un objectif $36 \times$ ($NA = 0,5$). Les analyses ont été effectuées sur le matériel carboné (matière organique) déposé sur des fenêtres de CaF_2 . Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés dans la gamme $4000-800\text{ cm}^{-1}$ avec la co-addition de balayages 1024-2048 à une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Les zones d'analyse, typiquement de $100\text{ }\mu\text{m}^2$ ont été sélectionnées à l'aide d'une ouverture réglable. Les acquisitions de spectre et les soustractions de lignes de base ont été effectuées avec le logiciel Opus TM.

CHAPITRE IV

SEDIMENTOLOGIE ET ET PETROGRAPHIE DES CHERTS ETUDIES

L'origine de la silice des cherts modernes est attribuée à l'activité biologique alors que celle des cherts précambriens est attribuée à une précipitation inorganique de la silice, car des organismes à tests siliceux n'ont pas été reconnus (Siever, 1992; Perry and Lefticariu, 2003; Maliva et al., 2005a). Pourtant, les cherts massifs d'âge précambrien sont nombreux ; ceci a été interprété comme étant le reflet des conditions physico-chimiques et d'un taux de silice dissoute élevé dans les océans au Précambrien (Siever, 1992; Maliva et al., 2005a). Ce chapitre rapporte les descriptions des lithofaciès et des microfaciès des cherts collectés. Au travers des cinq affleurements que nous avons pu observer nous réalisons une étude sédimentologique et pétrographique de ces roches. L'objectif est de contraindre les environnements de dépôt de ces roches siliceuses et/ou de leurs précurseurs.

I. AFFLEUREMENTS ET LITHOFACIÉS DES CHERTS ETUDIÉS

Les lithofaciès décrits dans cette étude sont ceux des cherts des formations FB et FC. Comme mentionné dans le chapitre III, les cherts de M'vengué (MVG) proviennent des forages 2014 de la formation FB de la Compagnie minière de l'Ogooué (COMULOG) et les cherts des affleurements de Lekouba (LEK), de Bambaye (BB), Route de Moyabi (RM), Sucaf (SUC), Mboungou Badouma (MB), de la formation FC. La description des cherts de M'vengué s'appuie sur les données de Onanga Mavotchy, (2016) car ils représentent les niveaux de cherts des sondages étudiés lors de ces travaux. Les sondages de M'vengué et les affleurements étudiés sont localisés sur la carte structurale de la figure IV.1.

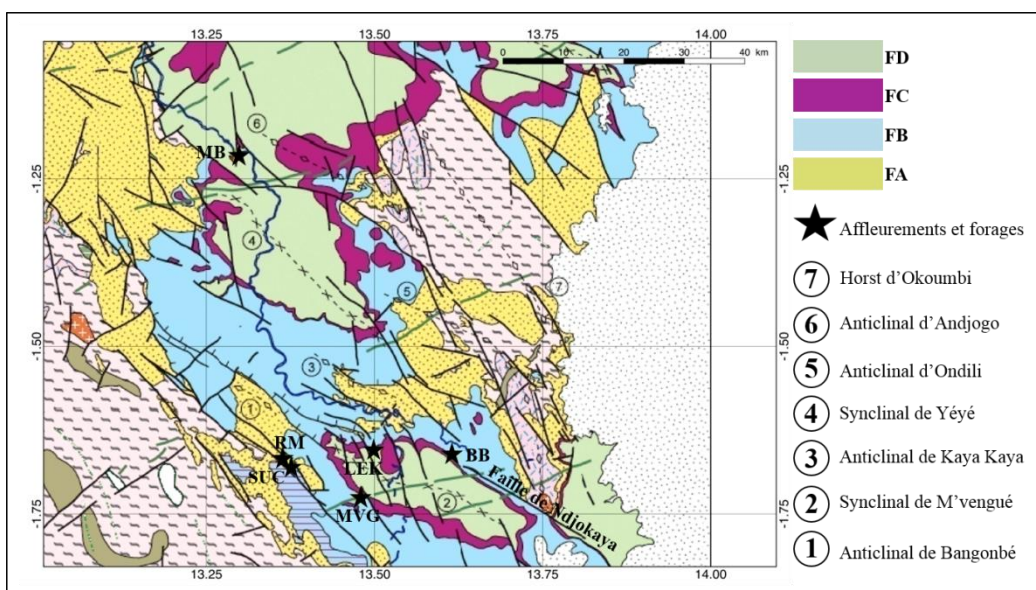


Figure IV.1 : Localisation des forages (MVG) et des affleurements étudiés sur un extrait de la carte structurale (Bouton et al., 2009).

I.1 Sondages de M'vengué

Quatre échantillons de cherts ont été prélevés dans les sondages de M'vengué. Les forages qui ont fourni les échantillons ont été effectués au sud du synclinal de M'vengué. Le Synclinal de M'vengué étant le pli qui apparaît sous une forme ovale dans le SW du bassin de Franceville. Il est limité au NW par l'anticlinal de Bangombé et au NE par la faille Djokaya (figure IV.1). Les forages ont été réalisés sur une nouvelle carrière ouverte pour l'exploitation des grès du FB (figure IV.2). Sur la série de forages de M'vengué quatre forages (MVG1, MVG4, MVG6, MVG8 ; figure IV.3) ont présenté des niveaux de cherts intercalés dans la succession des faciès de la formation FB. MVG1 montre un chert massif de 10 m d'épaisseur, gris foncé, intercalé dans les pélites rubanées dolomitiques. Dans le forage MVG4, le niveau de cherts de 8 m d'épaisseur est massif, gris foncé et intercalé entre les grès et les black shales. Dans le sondage MVG6 les cherts s'observent sur environ 5 m d'épaisseur où ils sont intercalés entre deux passages fins grès. Ils laissent apparaître des clastes anguleux siliceux et des passages de quartz laiteux. Le quartz laiteux entoure rarement les clastes. Ces 5 m de cherts sont composés également de lits très fins de pyrite. Ce faciès est texturalement bréchique. Pour MVG8 le niveau de chert de 10 cm d'épaisseur constitue la base du forage. Ce niveau est sombre et surmonté par les black shales. Il montre une texture massive avec quelques passages de quartz laiteux. En dehors du faciès retrouvé dans le forage MVG6 qui referme des clastes anguleux, du quartz laiteux et de la pyrite, les faciès sont dans l'ensemble gris, massifs et d'apparence homogène.

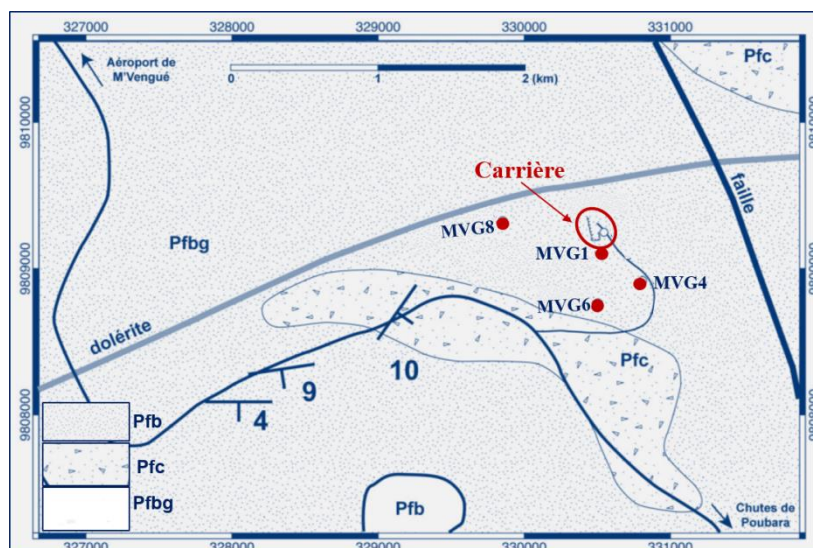


Figure IV.2 : *Disposition des forages de M'vengué sur le fond cartographique issu de la carte géologique (Bouton et al., 2009; Onanga Mavotchy, 2016).*

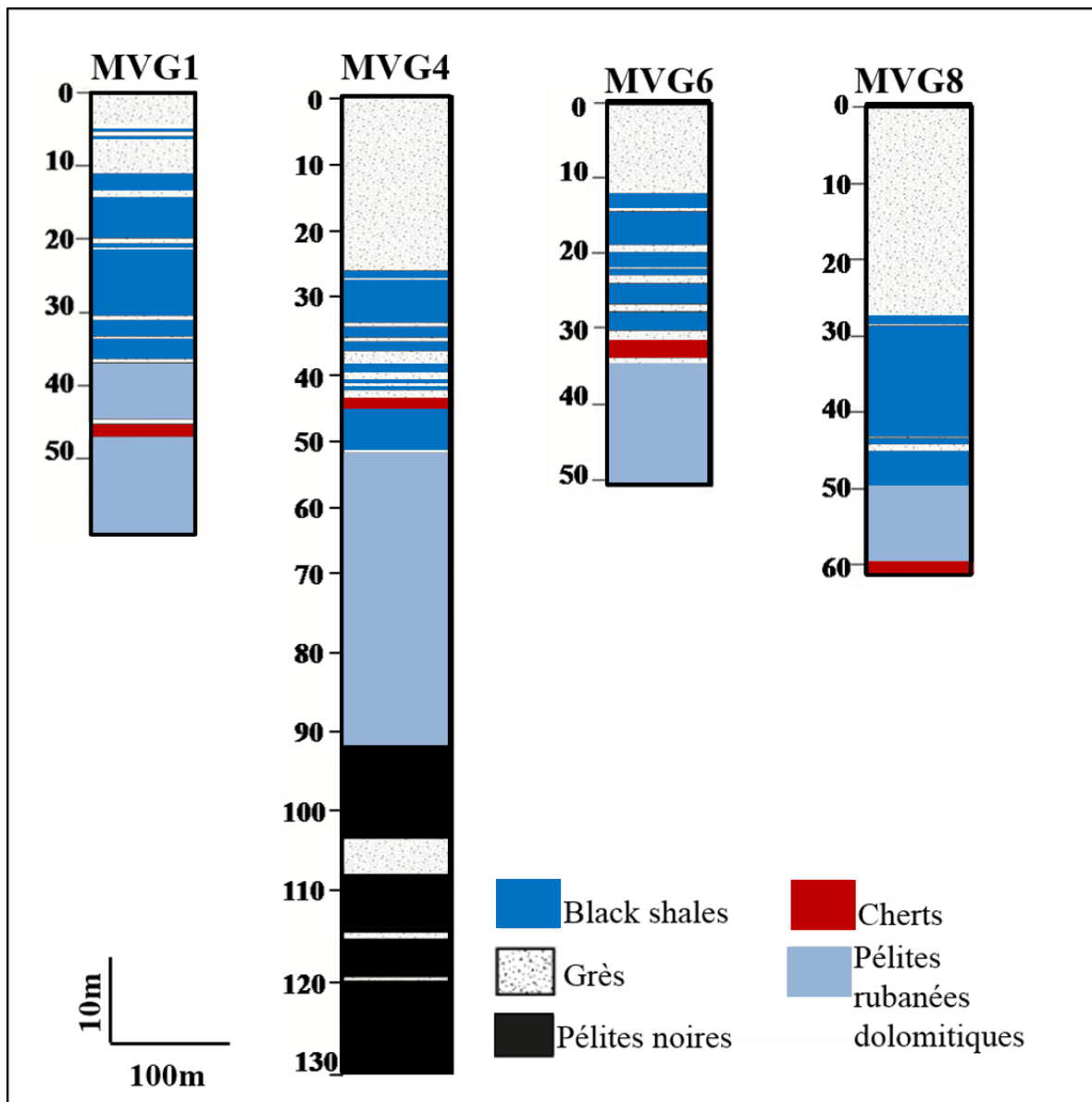


Figure IV.3 : Logs synthétiques des sondages à intercalations de cherts (modifié d'après Onanga Mavotchy, 2016).

I.2 Affleurement de Sucaf

Localisé par les coordonnées GPS 01°40.5'S et 13°22.3'E, il est situé au Sud de l'anticlinal de Bangombé. Son emplacement sur la carte géologique indique que cet affleurement appartient à la formation FB (figure IV.1). C'est dans cet affleurement que les premiers microfossiles ont été découverts (Bertrand-Sarfati and Potin 1994). Dans cette carrière les cherts n'affleurent qu'en surface où ils n'apparaissent que sur quelques centimètres de hauteur (figure IV.4A). Aucune coupe n'a pu être levée mais un échantillonnage de 5 échantil-

lons a été réalisé. Les cherts montrent un faciès qui apparaît pour certains avec une teinte noire homogène, ou avec un aspect rubané où les teintes noires alternent avec des passages blancs (figure 4B). D'autres affichent des teintes brunes et rouges (Figure IV.4A). Ces cherts sont caractérisés par la présence de lamines plus ou moins ondulées.

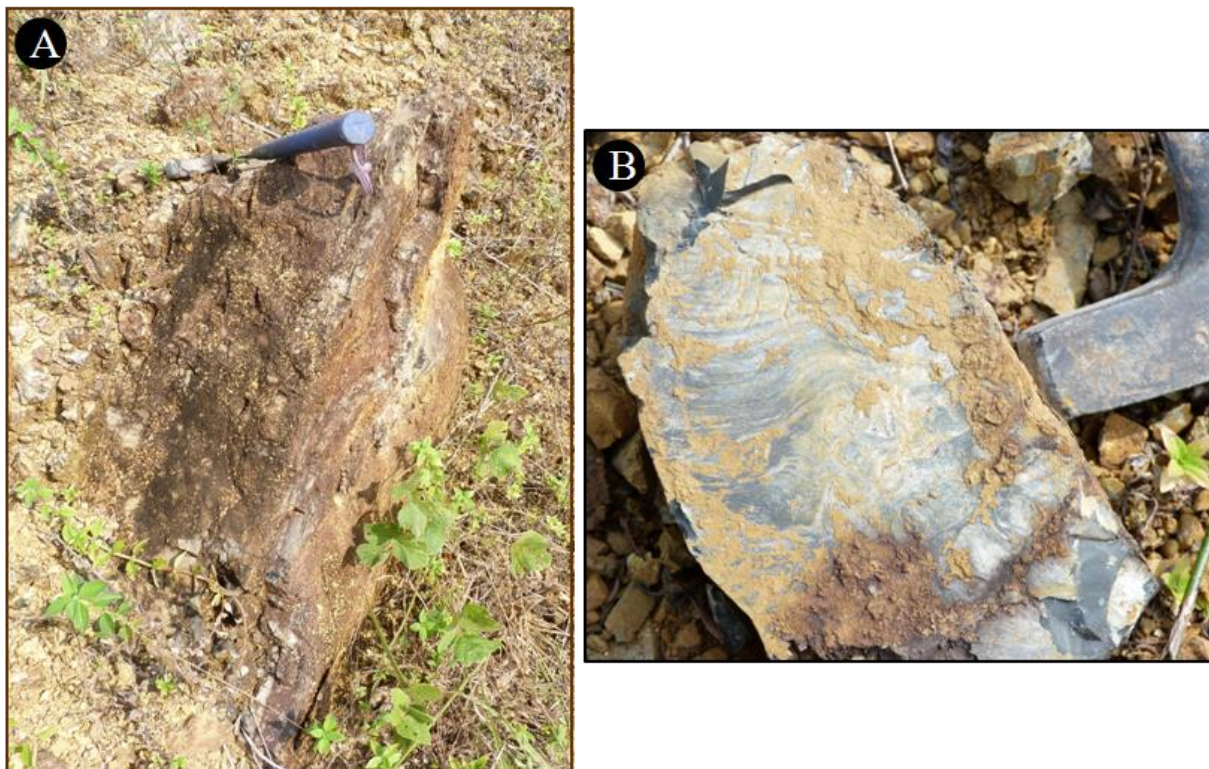


Figure IV.4 : A :*Vue à l'affleurement des cherts de Sucaf.* B : *échantillon montrant des lamines ondulées.*

I.3 Affleurement de la route de Moyabi

Cet affleurement est également situé au Sud de l'anticlinal de Bangombé non loin de l'affleurement de Sucaf (figure IV.1). Cet affleurement est particulier car il est constitué uniquement de morceaux de cherts, de tailles variables, éparpillés sur et dans un substratum composé de galets arrondis de quartz et de sable (figure IV.6B et C). D'après Weber, (1969), ces cherts qui appartiennent à la formation FC sont directement déposés sur le FA. Cet affleurement est soit sur une zone de faille, ce qui explique que nous retrouvons le FC directement sur le FA, soit le FB a entièrement été supprimé par les intempéries (érosion), soit ces cherts représentent un niveau condensé dont l'âge est FB-FC. Tout comme à Sucaf, le faciès est un chert qui apparaît noir ou brun, présentant également des lamines plus ou moins ondulées.

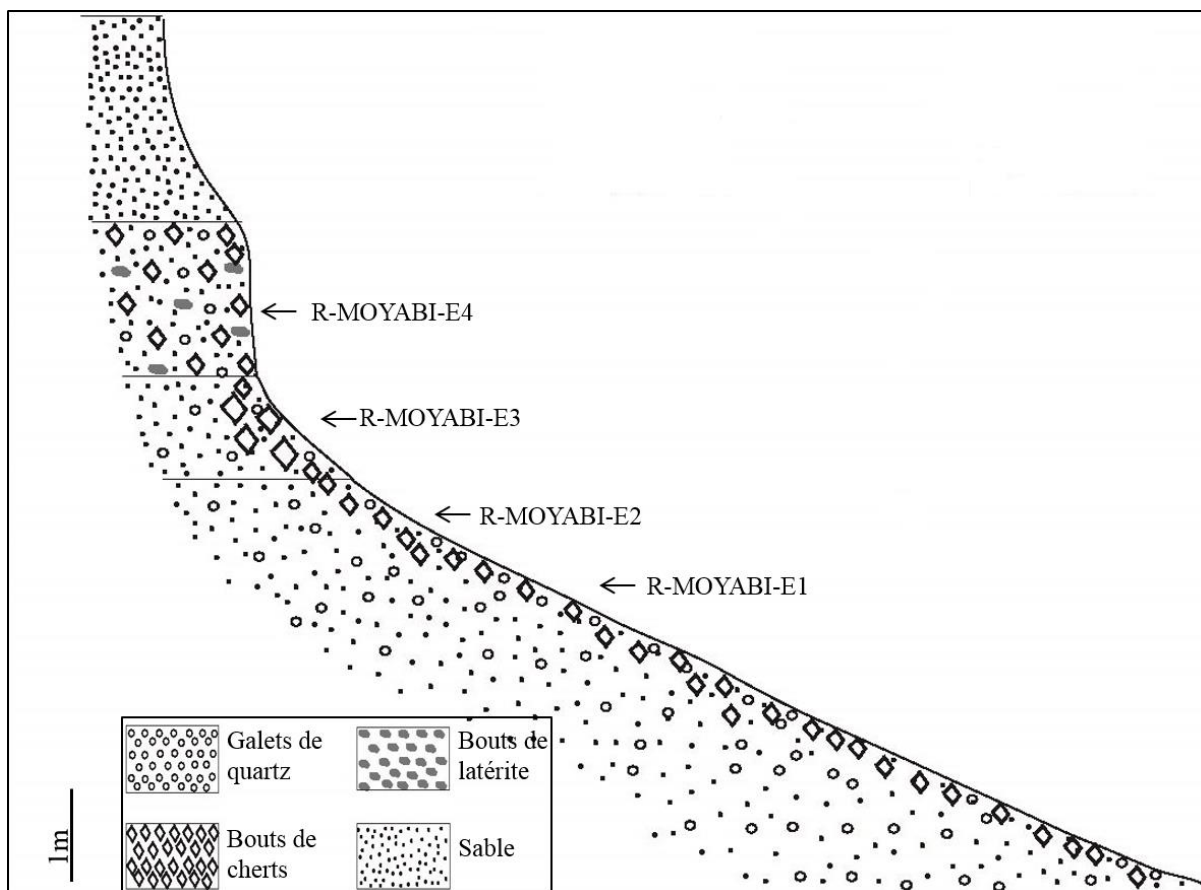


Figure IV.5 : Coupe de l’affleurement de la route de Moyabi et niveaux d’échantillonnages.

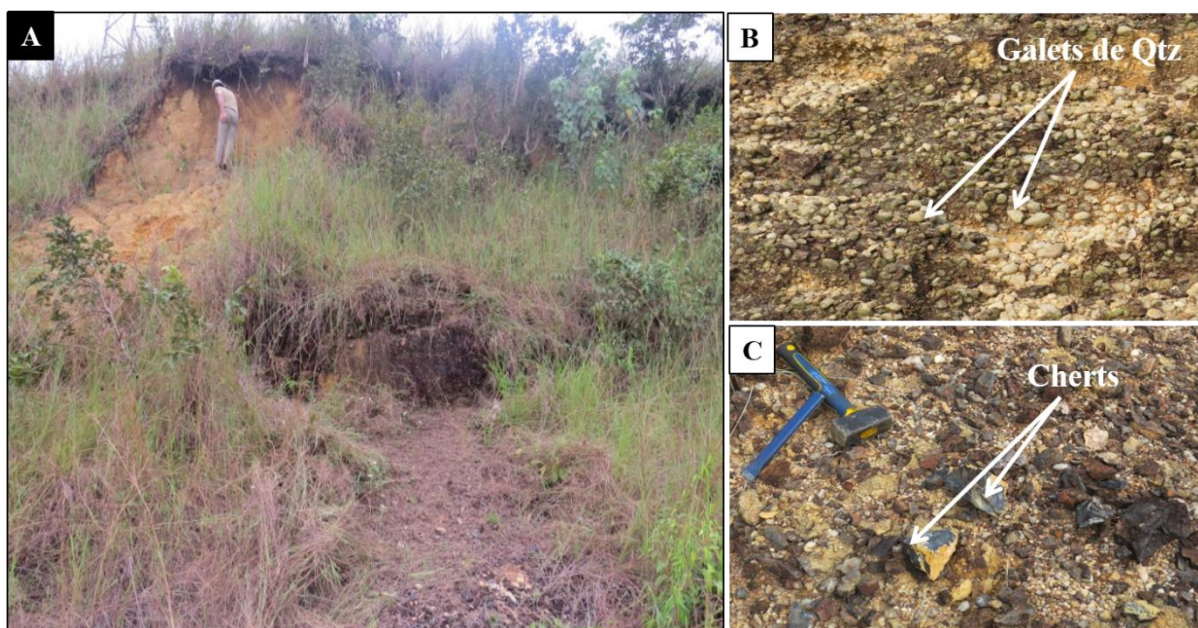


Figure IV.6: A: Affleurement de la route de Moyabi, B: Galets de quartz arrondis à subarrondis, C: Morceaux de cherts libres.

I.4 Affleurement de Bambaye

L'affleurement de Bambaye est situé sur le flanc NE du synclinal de M'vengué (figure IV.1). L'échantillonnage a été effectué dans la partie inférieure de la coupe.

La coupe est caractérisée sur une puissance de 3,7 m par un faciès essentiellement siliceux. De la base vers le sommet, sur 1,20 m d'épaisseur, deux bancs de 60 cm chacun montrent des cherts massifs noirs, qui sont fracturés verticalement et légèrement altérés. Ils sont surmontés par un niveau de silice massive de 75 cm d'épaisseur où alternent des petits bancs de cherts bruns de 10 à 20 cm, aux fractures verticales, plus altérés que les précédents. La partie étudiée se termine par un niveau de 1,75 m composé des cherts massifs bruns, également fracturés verticalement. Ce dernier laisse apparaître deux familles de diaclases : une famille de diaclases orientée NW-SW, perpendiculaire à la coupe et une famille de diaclases orientée SW-NE parallèle aux couches. Ces cherts ne présentent aucune structure particulière, en dehors de quelques structures stromatolithiques présentes au sommet du troisième banc. Les bancs présentent un pendage SW 40°. Il s'est produit un mouvement tectonique (failles) qui a conduit à la fracturation des bancs et aux diaclases observés. Les faciès de Bambaye sont essentiellement des cherts massifs, noirs lorsqu'ils sont frais et bruns lorsqu'ils sont altérés.

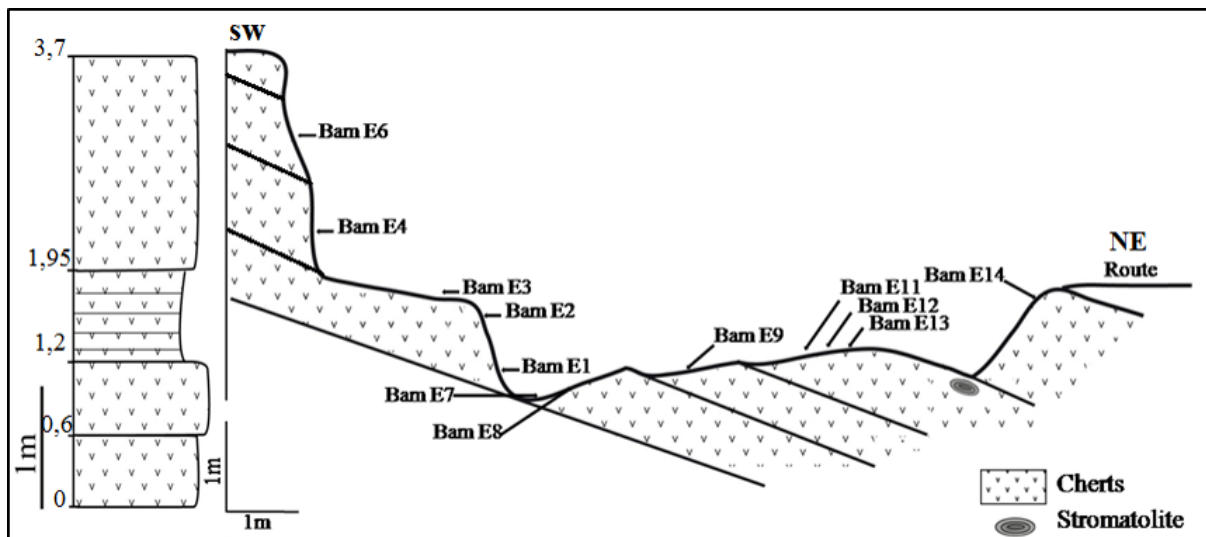


Figure IV.7: Coupe de la partie basse de l'affleurement de Bambaye et points d'échantillonnage.

I.5 Affleurement de Lekouba

Cet affleurement correspond à une carrière qui n'est pas mentionnée sur la carte géologique du Gabon. Définie par les coordonnées : 1°38'40,7''S et 13°30'4,8''E, elle est localisée à 1,5 kilomètres de la carrière SOCOBA (carrière à macrofossiles). Elle se situe précisément sur la bordure NW du synclinal de M'vengué. La photo de la figure IV.8 montrent que les cherts de l'affleurement de Lekouba se situent au-dessus des grès FB2.

Les cherts présentent une épaisseur de 3,65 m et sont subdivisés en trois bancs (figure IV.9) : deux niveaux de chert massif (couches en blanc, figure IV.8) séparés par un niveau de chert bréchique (couche en jaune, figure IV.8). Nous présentons la coupe à partir des grès du FB2. Du bas de la coupe vers le haut, nous observons : (1) un niveau de grès attribué au FB2 d'environ 20 m d'épaisseur. La partie haute montre un faciès gréseux, fin, gris clair à gris foncé (coupe 1, figure IV.9). Ce niveau de grès est suivi par; (2) un niveau de 80 cm d'épaisseur composé d'argile silteuse. Ce niveau est surmonté des fines lamines de black shales incorporées dans l'argile silteuse (20 cm d'épaisseur). C'est au-dessus de ces roches qu'affleurent les niveaux de cherts où nous observons (3) un premier niveau de cherts massif, de 85 cm d'épaisseur, de couleur gris foncé. Il s'achève par un passage très fin de pyrite. Des petits grains arrondis et sub-arrondis entourés d'un liséré de pyrite (Figure IV.10A-B), de petites géodes de quartz hyalin et des veinules de quartz laiteux, disposées de manière aléatoire, sont visibles dans ce bloc. Il est surmonté par (4) un niveau de chert bréchique de 40 cm d'épaisseur et de couleur noire. Ce niveau contient des fragments siliceux anguleux, arrondis et sub-arrondis (figure IV.10C), dispersés dans la roche. Il laisse apercevoir également des petites veinules de quartz laiteux, du quartz hyalin (figure IV.10D) et des petits grains entourés de liséré de pyrite. Il est recouvert par des efflorescences de soufre et un passage très fin de pyrite est bien visible à sa base, en transition entre le premier chert massif et ce chert bréchique. Ce niveau bréchique est surmonté par (5) le deuxième niveau de chert massifs, de 2,40 m d'épaisseur, montrant des petites vacuoles à sa base. Ce dernier est de couleur brune, parfois rouge. Il présente des stromatolithes en formes de dômes dans sa partie supérieure (figure 10 E et F). Ce niveau marque la fin des niveaux de chert de Lékouba mais pas exactement celle du FC qui sont surmontés par des black shales du FD.

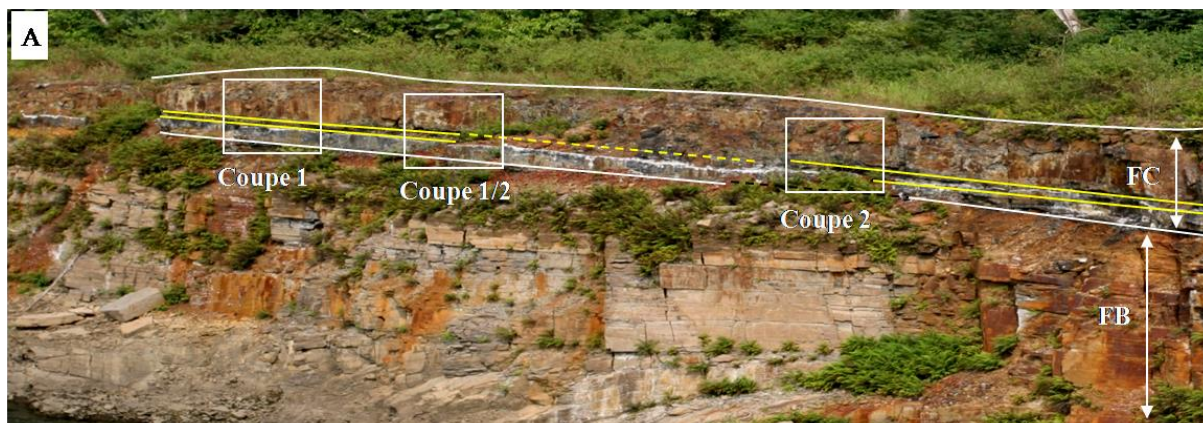


Figure IV.8 : Affleurement de Lekouba. Trois coupes ont été réalisées (figure 8). Le trait jaune encadre le niveau de cherts bréchique qui par endroit est érodé (trait en pointillé jaune).

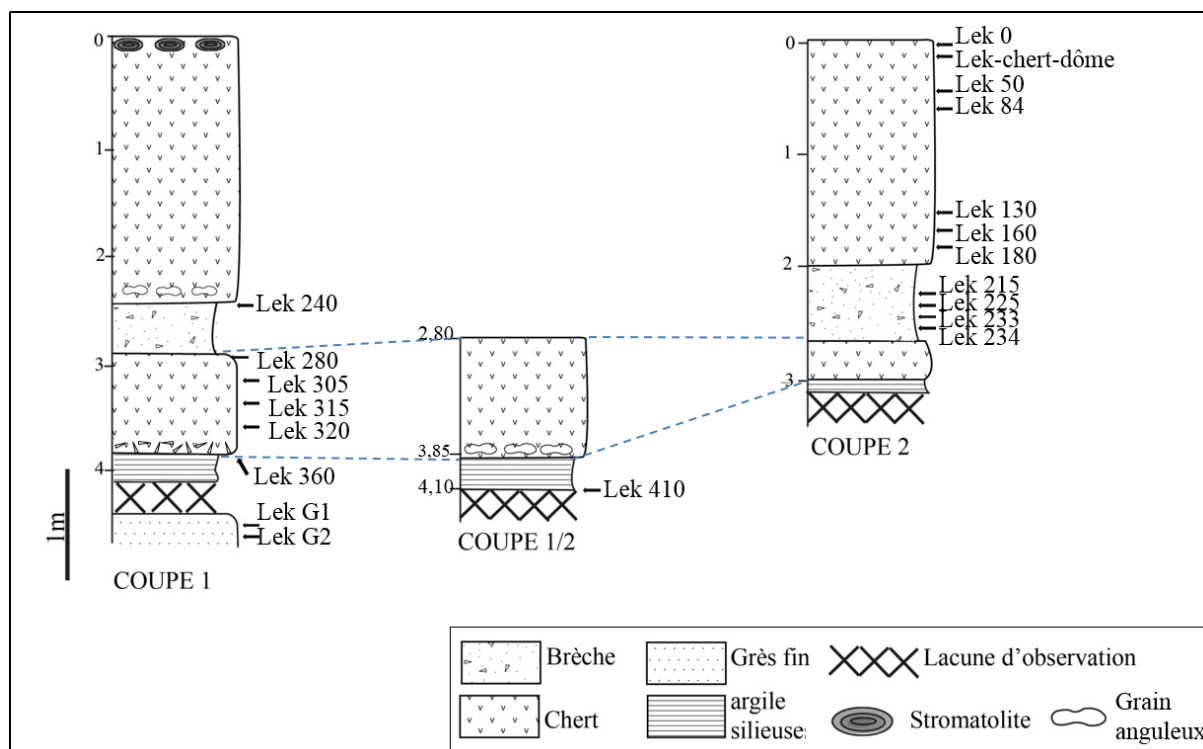


Figure IV.9 : Log détaillé des trois coupes réalisées sur l'affleurement de Lekouba. La coupe 1 recoupe l'affleurement dans sa totalité. Les annotations sur les coupes représentent les points échantillonnés avec les profondeurs. Les traits en pointillé bleu marquent la couche repère de chert bréchique.

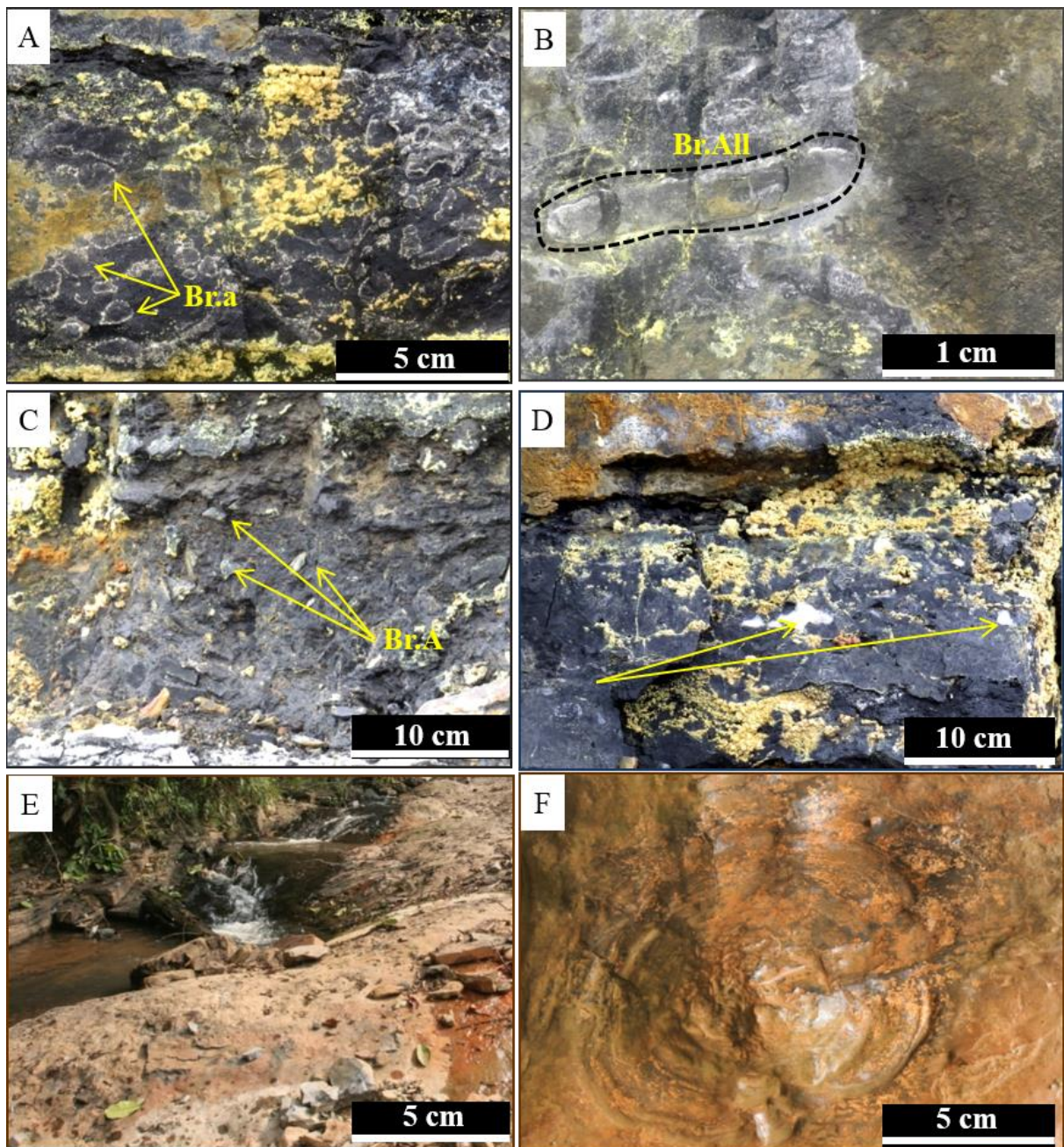


Figure IV.10: Représentation des cherts de Lekouba. A : petites grains arrondis et sub-arrondis entourés d'un liséré de pyrite ; B : grand fragment arrondis en forme de bâtonnet ; C : petits fragments anguleux. D : quartz laiteux E: dômes de stromatolithes qui s'observent au-dessus de la coupe. F : structure circulaire à la surface des stromatolithes. On peut observer également sur les images A, C, et D en jaune des efflorescences de soufre. G.a : grain arrondi et sub-arrondi. G.All : grain allongé. Br.A : grain anguleux. Qtz.l : quartz laiteux en remplissage de veine.

I.6 Affleurement de Mbougou Badouma

Derrière un petit village du nom de Mbougou Badouma, situé à quelques kilomètres de Mounana (ville des réacteurs nucléaires naturels et les gisements d'uranium), en bordure du lit du fleuve Ogooué affleurent des belles constructions de stromatolithes. Elles se présentent sous la forme de petits dômes juxtaposés les uns par rapport aux autres (figure IV.11A). La vue en coupe perpendiculaire à la stratification affiche des stratifications sub-horizontales sur les dômes (figure IV.11C). A leur surface, les dômes montrent des structures circulaires (figure IV.11B) et des tapis bactériens (figure IV.11D). Ils ne sont pas toujours bien conservés et certaines lamines semblent avoir été effacées. Parfois fracturés, altérés, probablement à cause de la montée des eaux du fleuve, leur couleur varie de gris foncé à gris clair, blanc ou rouge. Plus loin de la bordure du fleuve, des dômes affleurent sur le sol et la vue de dessus montre des figures en forme de chiffre huit (figure IV.11E). Quatre échantillons ont été prélevés sur cet affleurement.

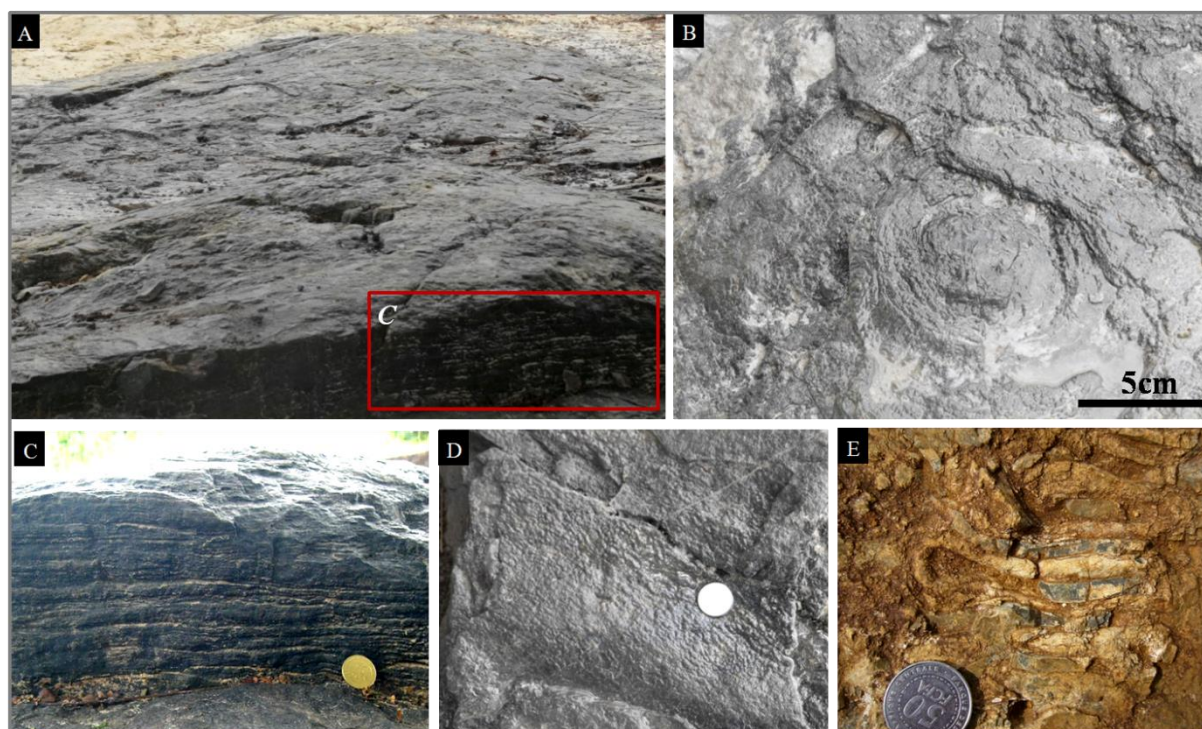


Figure IV.11 : A-D : stromatolithes de Mbougou Badouma localisés à la bordure du fleuve Ogooué. A : dômes juxtaposés des stromatolithes. B : structure circulaires à la surface des dômes. C : vue en coupe des stromatolithes caractérisée par des lamines horizontales. D : tapis bactérien observé à la surface des stromatolithes. E : stromatolithes de Mbougou Badouma montrant des structures.

II. PETROGRAPHIE

II.1 La diffraction des rayons X

La figure 11 présente les diffractogrammes d'une sélection d'échantillons.

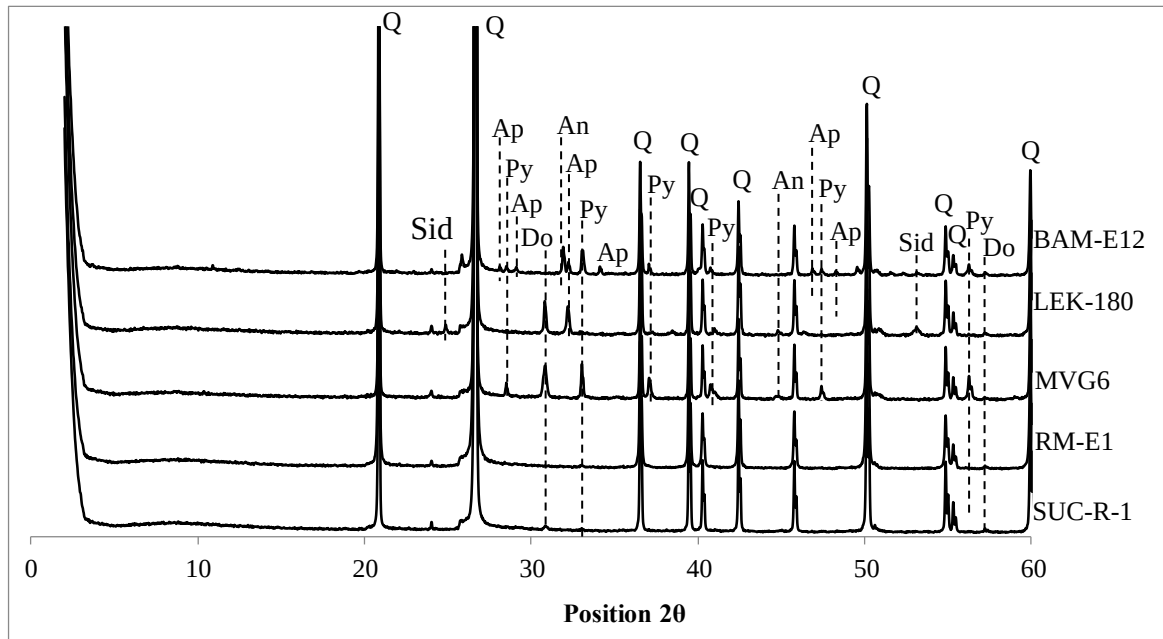


Figure IV.12 : Exemples de diffractogrammes de diffraction des rayons X de la poudre totale des cherts étudiés. Q : quartz, Py : pyrite, Ap : apatite, Sid : sidérite Do : dolomite

Les diffractogrammes présentés ici ont été sélectionnés pour représenter le cortège minéral identifié à la DRX. Les minéraux sont identifiés par leurs pics représentatifs. Ce sont : le quartz ($4,26\text{\AA}$; $3,34\text{\AA}$; $2,46\text{\AA}$) ; les carbonates sont représentés par la dolomite, l'ankérite et la sidérite ($3,58\text{\AA}$; $2,90\text{\AA}$; $2,89\text{\AA}$; $2,79\text{\AA}$; $2,01\text{\AA}$) ; la pyrite ($3,13\text{\AA}$; $2,70\text{\AA}$; $2,42\text{\AA}$; $2,21\text{\AA}$; $1,91\text{\AA}$; $1,63\text{\AA}$; $1,56\text{\AA}$) ; apatite ($3,06\text{\AA}$; $3,17\text{\AA}$; $2,62\text{\AA}$). L'ensemble des diffractogrammes des échantillons des différents affleurements sont reportés en annexe. Les résultats de la diffraction des rayons X sur la roche totale montrent que le quartz est le minéral dominant tandis que les carbonates, la pyrite, les oxydes de fer et les apatites sont les phases mineures. Le quartz, la pyrite et les carbonates sont les phases qui sont communes à tous les échantillons. Les argiles, les apatites et les oxyde de fer ne s'observent que dans certains échantillons (annexe). Les apatites s'observent essentiellement dans les cherts de Bambaye (BAM-E9, BAM-E11, BAM-E12, BAM-E14), les oxydes de fer à

Mbougou Badouma (MB2) et les argiles à Lekouba (LEK0, LEK84). Cependant, la présence de ces minéraux dans les cherts des autres affleurements n'est pas exclue : ils pourraient être présents en abondance trop faible pour pouvoir être détectés.

II.2 Les observations microscopiques

II.2.1 Les phases majeures

Les assemblages minéralogiques reconnus à la diffraction des rayons X ont montré que le quartz est la phase minérale dominante. Ce qui est une évidence car les cherts sont des roches très siliceuses. Les observations microscopiques révèlent que le quartz se présente sous plusieurs formes : microquartz, quartz fibreux, megaquartz et veines de quartz.

II.2.1.1 Le microquartz

Le microquartz est la forme de quartz la plus abondante dans les cherts étudiés. Il est largement majoritaire et représente environ 80 à 90% dans chaque échantillon (estimation surfacique à partir d'analyse d'image avec le logiciel Image J). Seuls quelques échantillons présentent un taux de microquartz inférieur à 80% (LEK-225, BB-E2, MVG8). Au microscope optique les cristaux de microquartz apparaissent engrenés les uns dans les autres. Les limites entre les cristaux sont difficiles à caractériser (Figure IV.13). Bien que difficile à déterminer au microscope optique, la taille des cristaux est généralement petite, de l'ordre de quelques micromètres. Les cristaux sont homogènes et équidimensionnels dans certains échantillons. C'est le cas des cherts de Sucaf (figure IV.13C, D). Mais à la route de Moyabi et à M'vengué les échantillons montrent une certaine variabilité dans la taille des cristaux (voir l'échantillon RM-E2, figure IV.13A, B). Une extinction ondulante des cristaux de quartz est parfois observée. La taille des cristaux sont un peu plus gros à SUC-R-5.

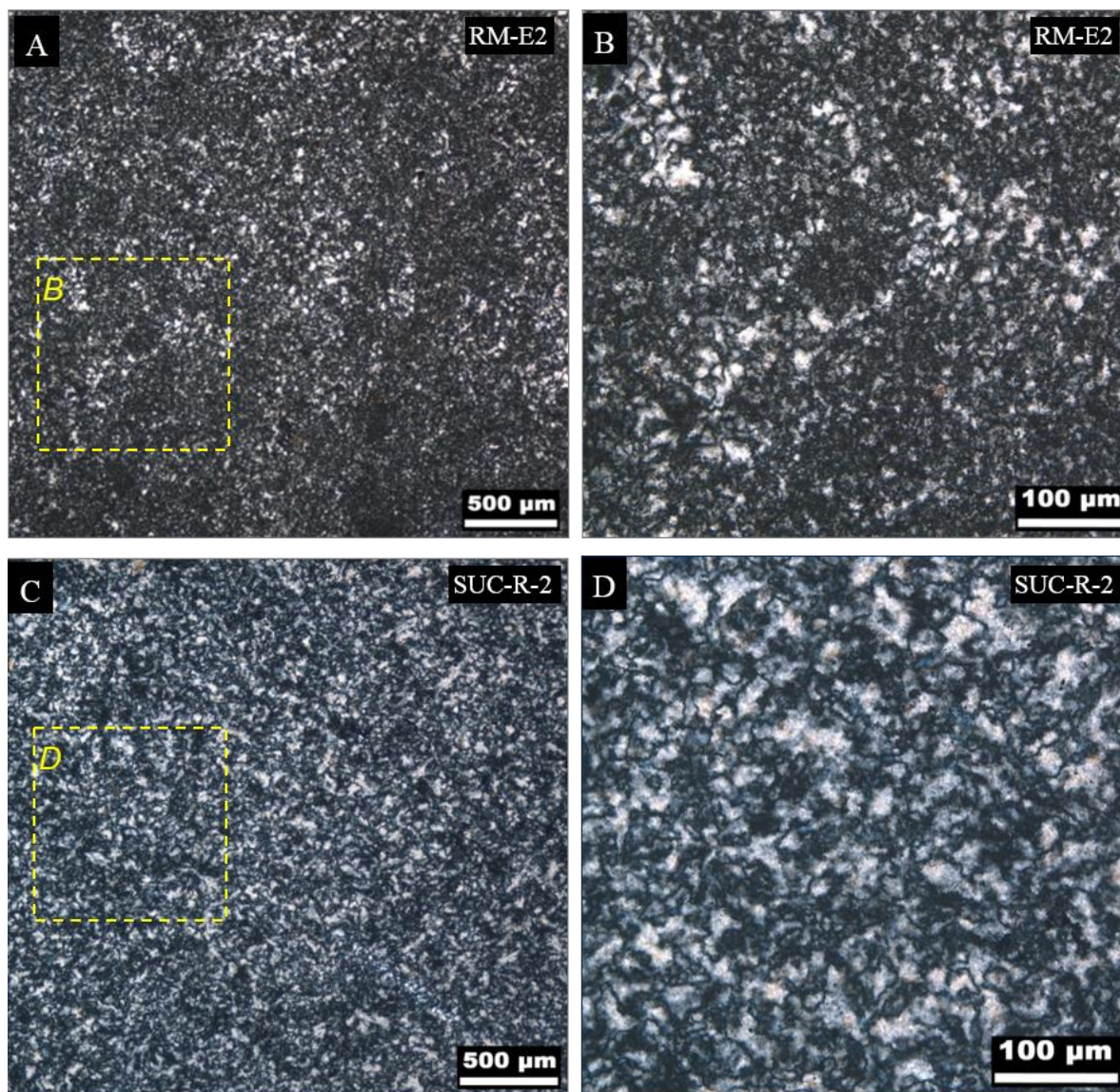


Figure IV.13 : *Texture du microquartz des cherts (microscopie optique, lumière polarisée analysée). A-B : microquartz montrant des variations de tailles des cristaux. C-D : microquartz montrant des cristaux de microquartz engrenés les uns dans les autres.*

Le microquartz est mieux caractérisé au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope électronique à transmission (MET) où des détails sont mis en évidence et les cristaux sont mieux visibles. Le MEB révèle l'existence d'une porosité dans le microquartz de tous les échantillons des différents affleurements (exemple SUC-R-4, figure IV.14A). Cette porosité est cependant variable (en taille et en proportion) d'un échantillon à l'autre. Même lorsque l'échantillon présente un aspect homogène et que les cristaux apparaissent flous au microscope optique, les limites entre les cristaux sont bien marquées à l'échelle nanométrique. Les limites entre les cristaux sont particulièrement discernables au

MET (figure IV.14B). L'observation au MET permet de préciser la taille des cristaux de microquartz qui est comprise entre 0.2 et 5 μm . Le MET a été réalisé sur l'échantillon SUC-R-5 (de Sucaf) qui pétrographiquement présente une texture homogène.

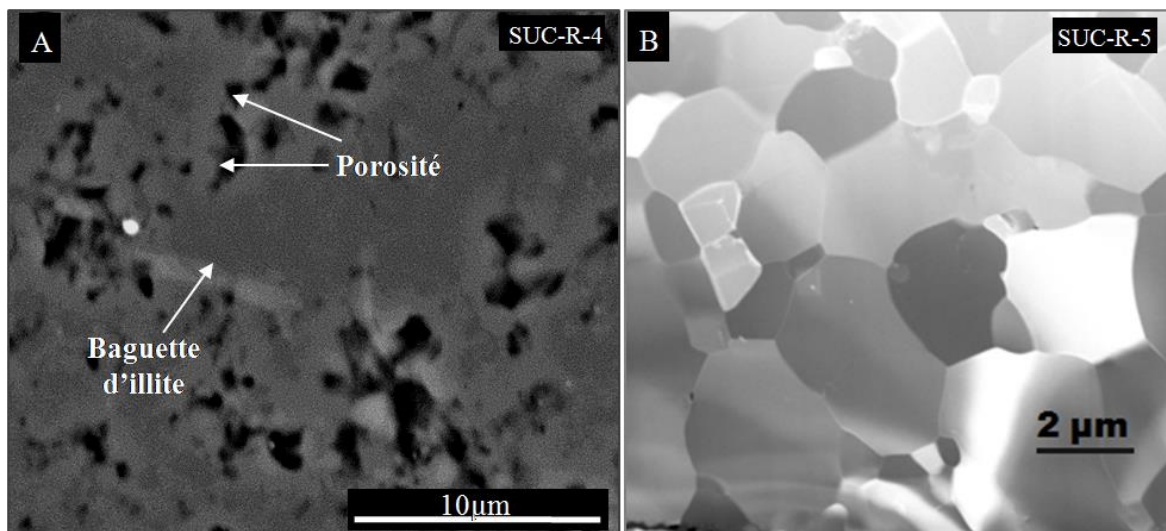


Figure IV.14 : Texture du microquartz des cherts. A : L'image MEB-BSE (électrons rétrodiffusés) montre la porosité dans la matrice de microquartz de l'échantillon SUC-R-4 qui apparaît engrenée au microscope optique. B : Image MET des cristaux de quartz montrant des limites bien définies du microquartz de SUC-R-5.

Sur l'ensemble des cherts étudiés, le microquartz apparaît sous trois habitus différents. A M'vengué, Sucaf et à la route de Moyabi, le microquartz est présent sur la quasi-totalité de la lame mince (figure IV.13). A Lekouba et Bambaye, le microquartz constitue des grains silicifiés de formes et de tailles variées (figure IV.15A, B et C). Dans les stromatolithes silicifiés de Sucaf (SUC-R-3, SUC-R-4, SUC-R-5), Bambaye (BAM-E7), Mbougou Badouma (MB2, MB3) et Route de Moyabi (RM-E2), le microquartz constitue les lamines stromatolithiques et est composé d'un assemblage de cristaux de tailles micrométriques variables. Une extinction ondulante de ces cristaux de quartz est également observée. Ils laissent apparaître des lamines parallèles à sub-parallèles noires traversant le microquartz dans les lames (figure IV.15D).

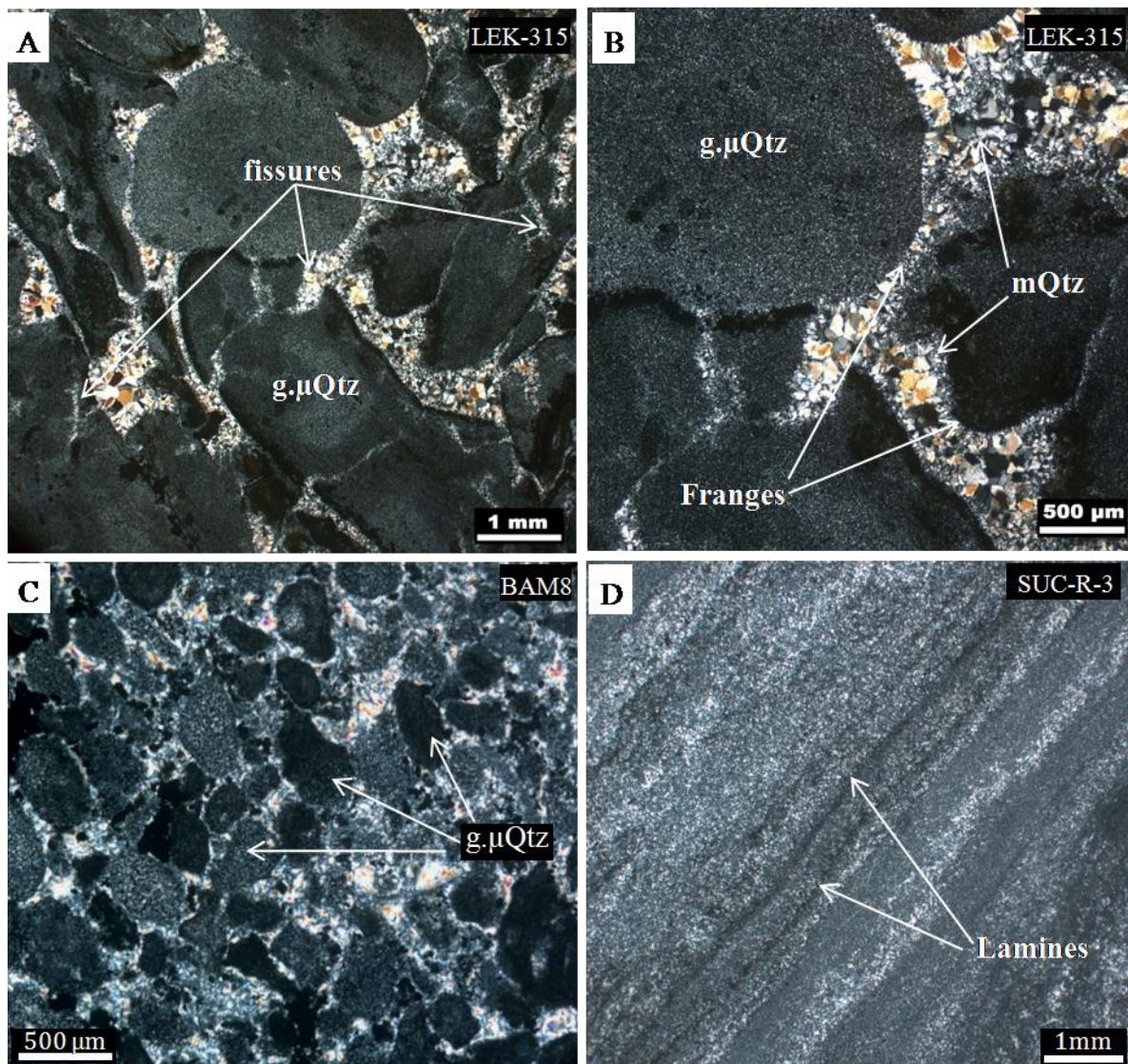


Figure IV.15 : Photographies optiques (lumière polarisée analysée) montrant les textures du microquartz des cherts. A-B : gros grains constitués de microquartz inclus dans un ciment composé de megaquartz C : petits grains constitués de microquartz, entourés par du megaquartz. mQtz : megaquartz. g.µQtz : grains arrondis et sub-arrondis de microquartz. D : texture microquartz rencontrés dans les stromatolithes. Exemple de l'échantillon SUC-R-3.

II.2.1.2 Le megaquartz

Cette forme de quartz est moins abondante que la précédente. Toutefois, elle est assez répandue dans les roches. Le megaquartz se produit dans la porosité entre les grains de microquartz homogène (figure IV.16A, IV.16B), et dans les fissures qui affectent ces grains (figure 14A et 14B). La taille des cristaux est variable et peut atteindre 500 µm. Les

cristaux ne présentent pas d'orientation préférentielle. Le megaquartz affiche une texture en mosaïque (granoblastique). Ce type de quartz présente une extinction uniforme. De même que pour les grains de microquartz, le megaquartz qui apparaît comme le remplissage de vides montre une texture drusique. La limite entre les cristaux de megaquartz est souvent très nette et marquée par des petits cristaux de quartz. Il s'observe dans tous les échantillons à Lekouba, Bambaye et Mvengué et de manière plus ponctuelle à Mboungou Badouma (MB2) et à Sucaf (SUC-R-4). A Lekouba il est particulièrement présent et s'observe très bien dans la porosité que dans les veines. Il est moins abondant à Bambaye, Mvengué et Mboungou Badouma où il s'observe préférentiellement dans les veines, à Sucaf (SUC-R-4) il se produit dans la porosité.

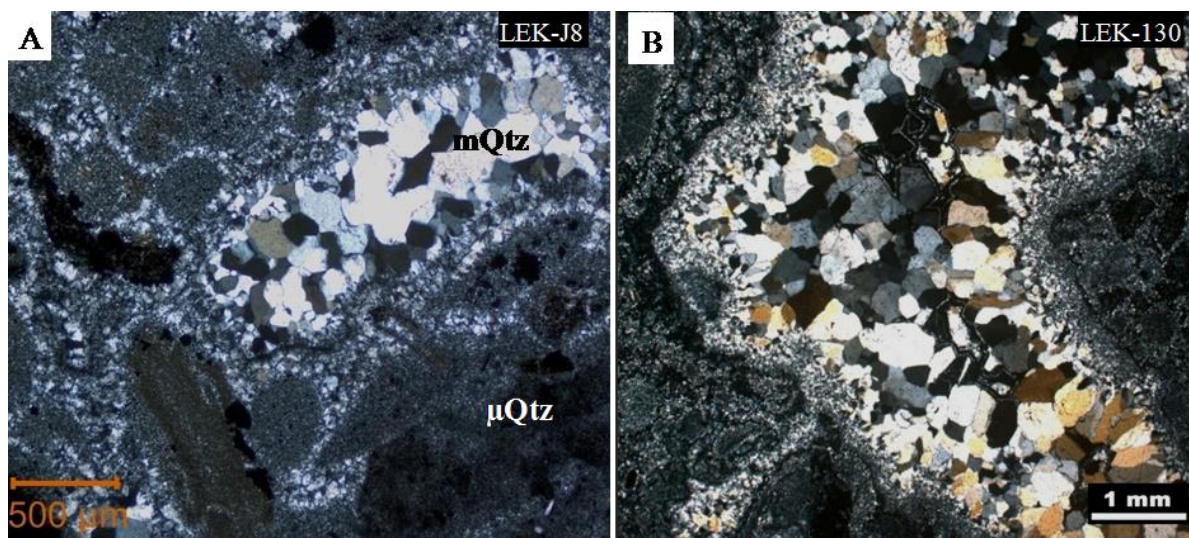


Figure IV.16 : Photographies optiques (lumière polarisée analysée) montrant les textures du megaquartz observé en remplissage des vides entre les grains. mQtz: megaquartz. μ Qtz: microquartz.

II.2.1.3 Le quartz fibreux

Cette forme est observée dans les échantillons de Sucaf et de la route de Moyabi. Elle montre une extinction ondulante. Les fibres sont orientées pour certaines formes (calcédoines fibro-radiées, calcédoines zébrées) mais pour d'autres elles sont sans orientation préférentielle. Le quartz fibreux se manifeste sous plusieurs habitus : (1) il remplit les pores dans le microquartz. C'est le cas des cherts de Sucaf et Route de Moyabi où il dépeint une texture zébrée (exemple RM-E1 et FC-FA, figure IV.17 A-D). Le quartz zébré est uniquement et essentiellement observé dans ces deux affleurements ; (2) il

cimente l'espace intergranulaire. Cette forme mise en évidence assez bien dans les échantillons de Bambaye où elle se retrouve dans les échantillons BAM-E8, BAM-E11, BAM-E12, BAM-E13, BAM-E14 mais également à Lekouba (LEK-305, LEK-320) ;

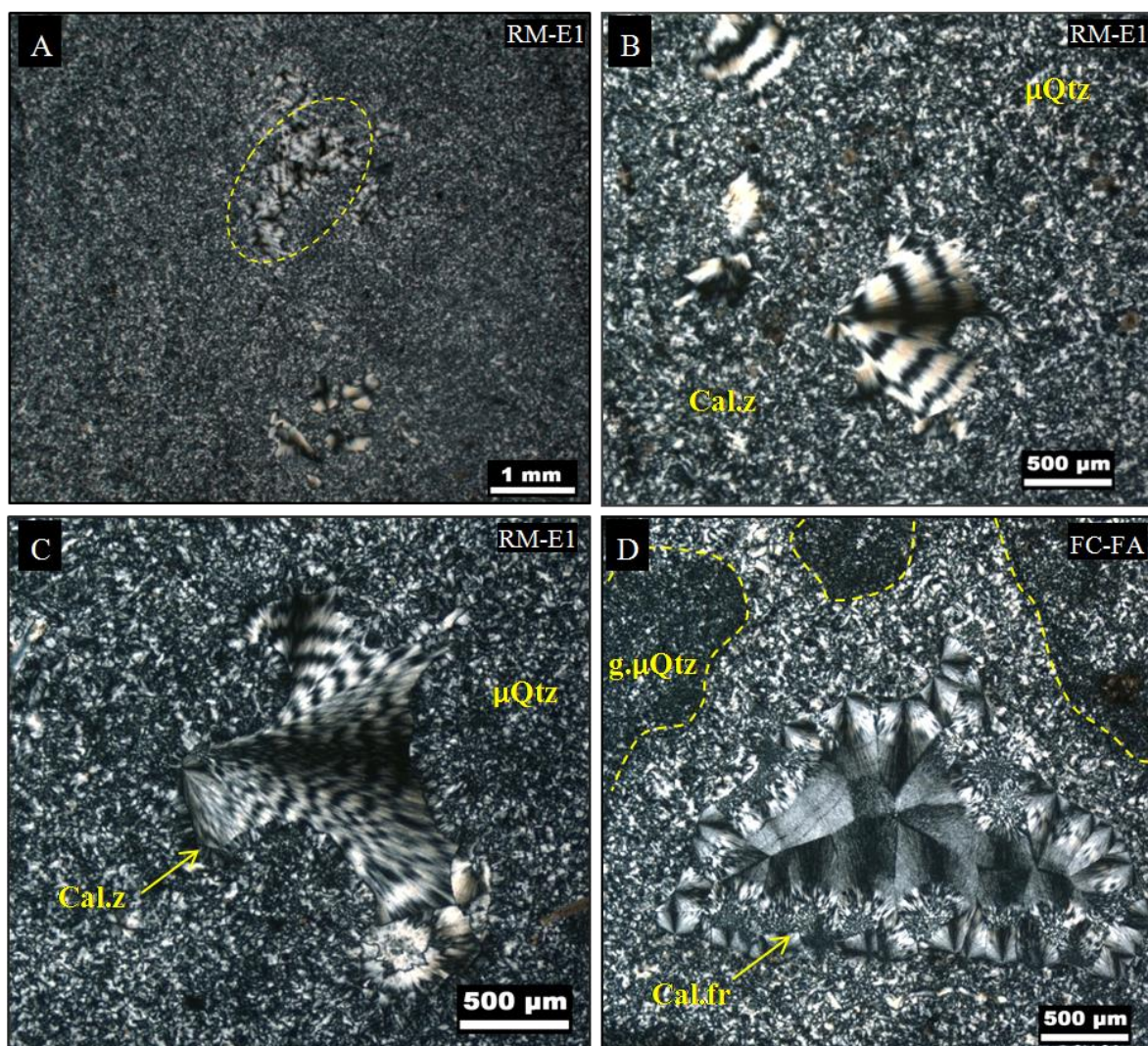
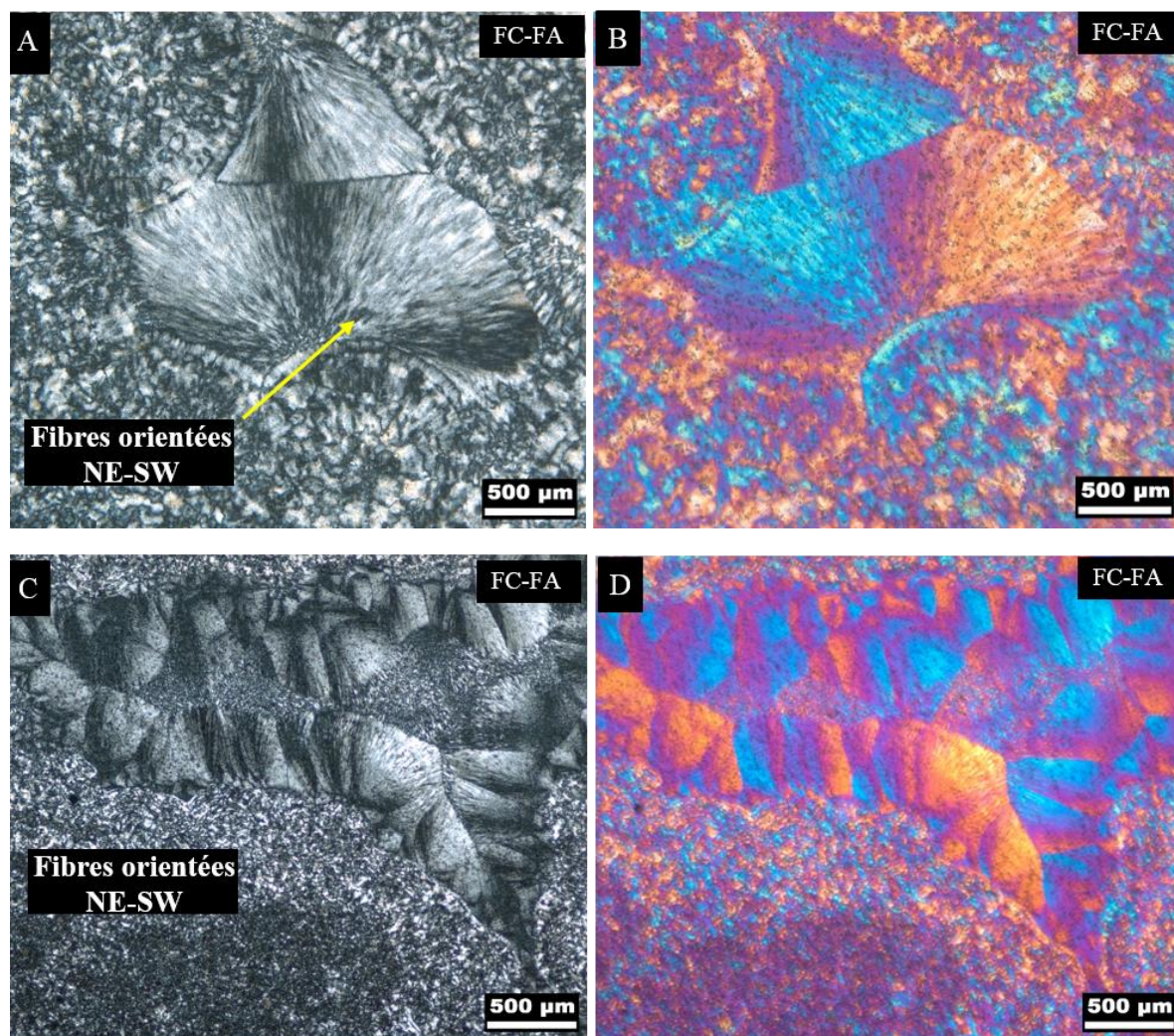


Figure IV.17 : Photographies optiques (lumière polarisée analysée) montrant les textures des calcédoines. A-C : calcédoines zébrées inclus dans un ciment composé de microquartz. D : calcédoines fibro-radié inclus dans la porosité. μQtz : microquartz. $g.\mu\text{Qtz}$: grains arrondis et sub-arrondis de microquartz. Cal.fr : Calcédoine fibro-radié. Cal.z : Calcédoine zébrée.

(3) il cimente les bordures de certaines veines remplies de quartz granoblastique au centre. C'est le cas dans les échantillons LEK-J0 de Lekouba et BAM7 de Bambaye représentés par les figures IV.19A, à IV.19D. Il apparaît également comme de veines uniquement remplies de calcédoine fibroradiée (BAM7 voir en annexe) ; (4) pour finir il

affiche une forme dont les fibres sont parallèles les unes des autres en bordure des cristaux de pyrite. Il est reconnu essentiellement sur les pyrites de l'échantillon de Lekouba (LEK-225) riche en pyrites (figure IV.19 A).

Les calcédoines observées qu'elles soient fibro-radiées (dans le microquartz ou en bordure des veines) ou zébrée sont à longueur rapide. Cette caractéristique est mise en évidence par la coloration jaune qu'elles affichent lorsqu'elles sont observées au microscope optique en lumière polarisée avec une lame teinte sensible (1λ). En effet, les axes longs des fibres de la calcédoine orientés NE-SW au microscope optique, en lumière polarisée, sous analyseur croisé. Une lame teinte sensible (1γ) a été introduite dans le microscope optique et traversant l'analyseur renvoient cette couleur jaune caractéristique des calcédoines à longueur rapide.



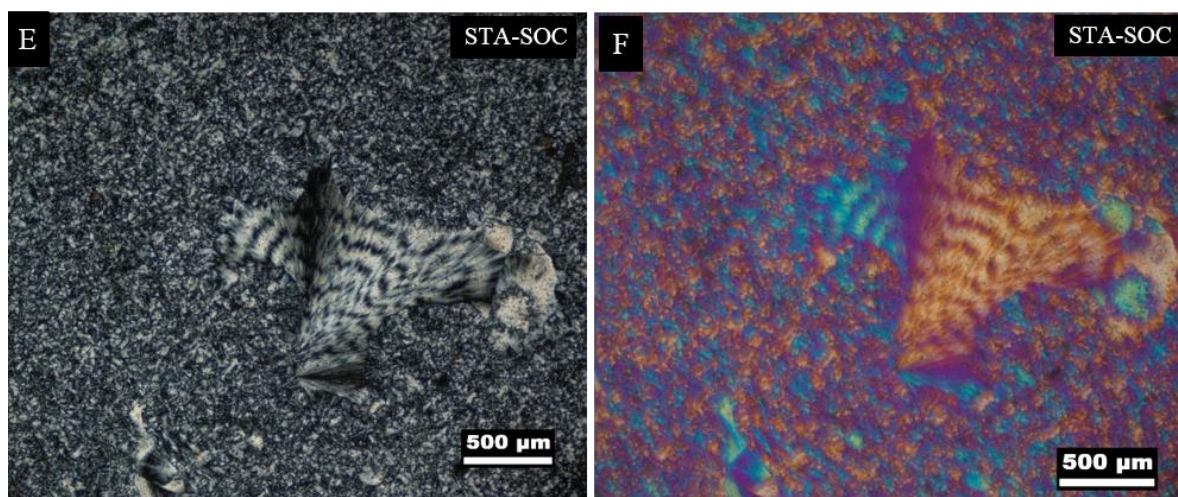


Figure IV.18 : Photographies optiques montrant les textures du quartz fibreux présent dans le microquartz et entre les fragments et grains de quartz. A-D : Calcédoine fibroradiée. E-F : Calcédoines zébrées. A, C, E : lumière polarisée analysée. B, D, F : lumière polarisée + lame teinte sensible

II.2.1.4 Les veines de quartz

Elles sont observées dans la plupart des échantillons des différents affleurements et présentent des largeurs variables (200 µm - 2,4 mm), des compositions et des orientations différentes et semblent distribuées de manière aléatoire. A l'affleurement, ces veines sont perpendiculaires, parallèles, voir même obliques à la stratification. Trois types de veines de quartz sont observées. Des veines composées de quartz granoblastique au centre et du quartz sphérulitique (calcédoine) montrant une extinction radiale des cristaux de calcédoine fibreuses en bordure (figure IV.19A). Les autres types de veines sont soit uniquement à quartz granoblastique (figure IV.19B, BAM7), soit presque essentiellement à calcédoine (figures IV.19C et IV.19D). Le mégaquartz constitue principalement les veines et veinules de quartz (figure IV.19B). Lorsqu'il occupe le centre des veines, les limites des cristaux sont bien définies, le contact entre deux cristaux est net. La limite entre les cristaux de megaquartz et les autres formes de quartz (microquartz et calcédoine) est souvent très net et marqué par des petits cristaux de quartz.

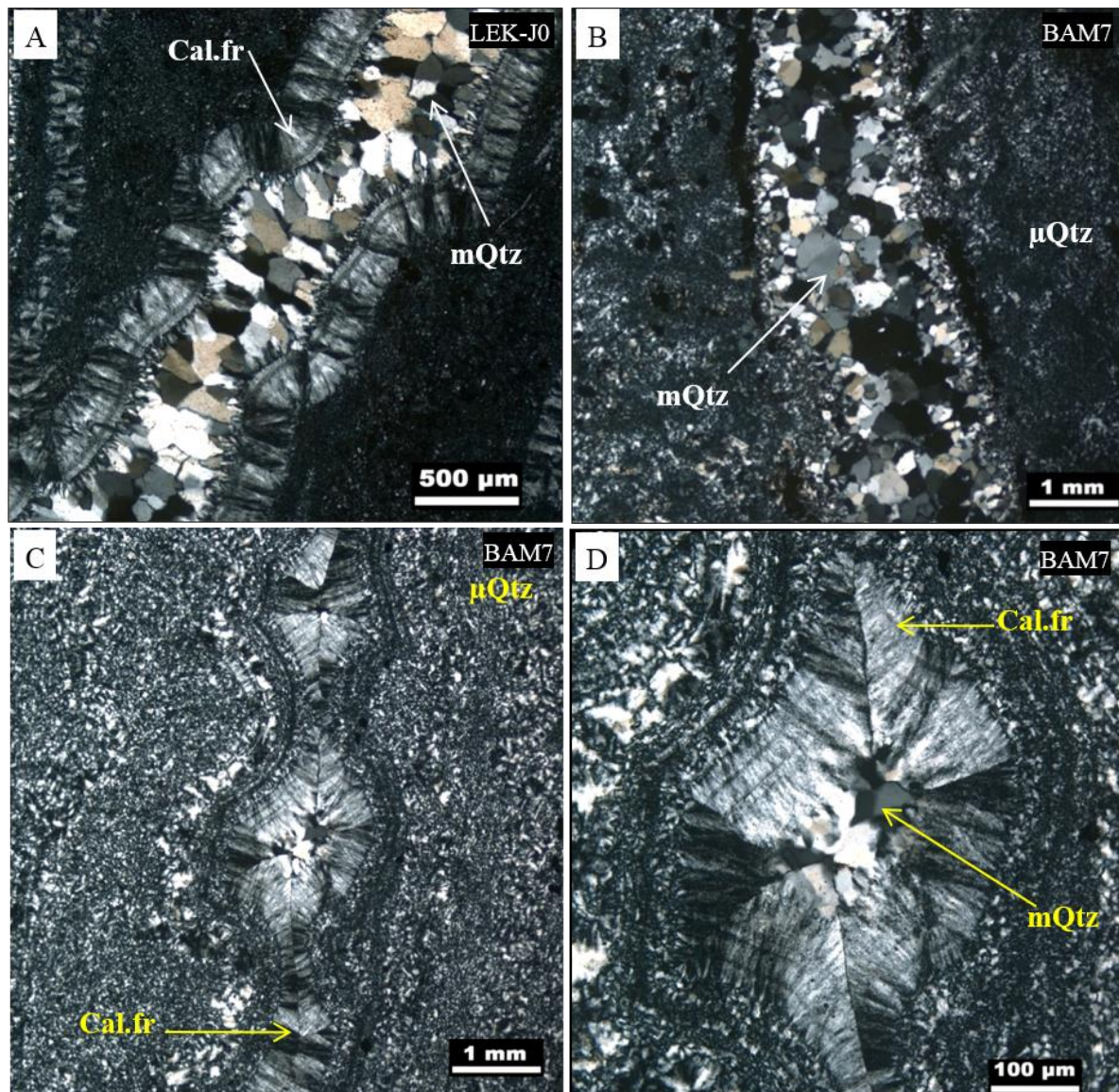


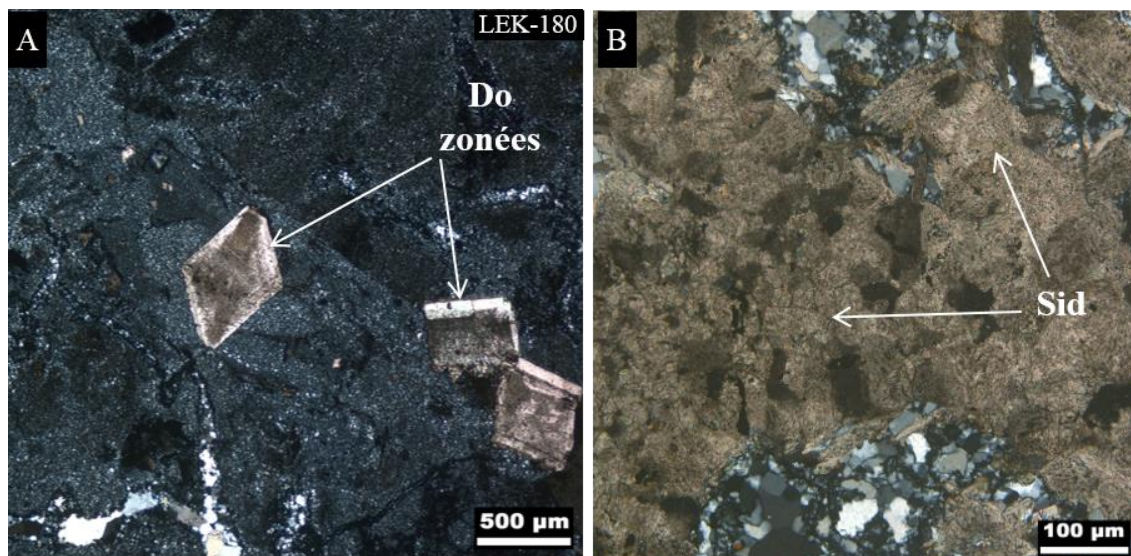
Figure IV.19: Photographies optiques (lumière polarisée analysée) montrant différentes veines observées dans les cherts. A : veine mixte. Quartz granoblastique au centre et calcédoine fibroradiée aux bordures. B : veines de megaquartz. C-D : veines de calcédoine fibroradiée présentant un aspect de collier de perle et montrant du megaquartz au centre des formes en perle. μ Qtz : microquartz, mQtz : megaquartz, Cal.fr : calcédoine fibroradiée.

II.2.2 Les phases mineures

Les cherts ne sont pas composés de silice pure. Comme nous l'avons montrée la DRX ils contiennent des phases mineures. La microscopie permet d'observer la disposition de ces phases, parfois peu présentes et finement dispersées dans la matrice de quartz.

II.2.2.1 Les carbonates

Les carbonates sont dispersés dans la matrice siliceuse. Ils apparaissent sous forme de rhomboédres généralement bien formés. L'analyse au MEB en mode BSE (mode électron rétrodiffusé) montre des rhomboédres chimiquement zonés avec une composition dolomitique au centre et des bordures riches en manganèse et en fer (figure IV.20A et IV.20C et IV.20D). Ils peuvent être altérés ou non altérés. Cependant, ils ne sont pas tous zonés et altérés. Lorsque les cherts sont altérés, les rhomboédres de carbonates laissent des vides identifiants. La projection des compositions chimiques des carbonates révèle leur abondance relative et leur nature variée en fonction des localités (figure IV.20). Des sidérites, des rhodocrosites, des calcites, des ankérites, des magnésites sont les carbonates identifiées en proportion inégales selon les affleurements. A Sucaf et à la route de Moyabi, la majeure partie des échantillons montrent des inclusions de dolomies de quelques dizaines de micron (10 à 50µm). A Lekouba les carbonates sont de nature variée de 60 à 700µm (figure IV.20A). Ils sont visibles dans les échantillons du haut de la coup (LEK50, LEK84, LEK130, LEK180, LEK234). Ils se produisent sous différentes tailles de quelques dizaines de microns à quelques centaines de micron (10 à 500µm). C'est dans cet affleurement que les carbonates zonés apparaissent le mieux (figure IV.20A). Ils sont également altérés et certains présentent des formes difficiles à caractériser (figure IV.20B). Les zonations sont des enrichissements en manganèse et en fer (figure IV.20C et IV.20D). Dans les affleurements de Bambaye et M'vengué ce sont essentiellement des ankérites.



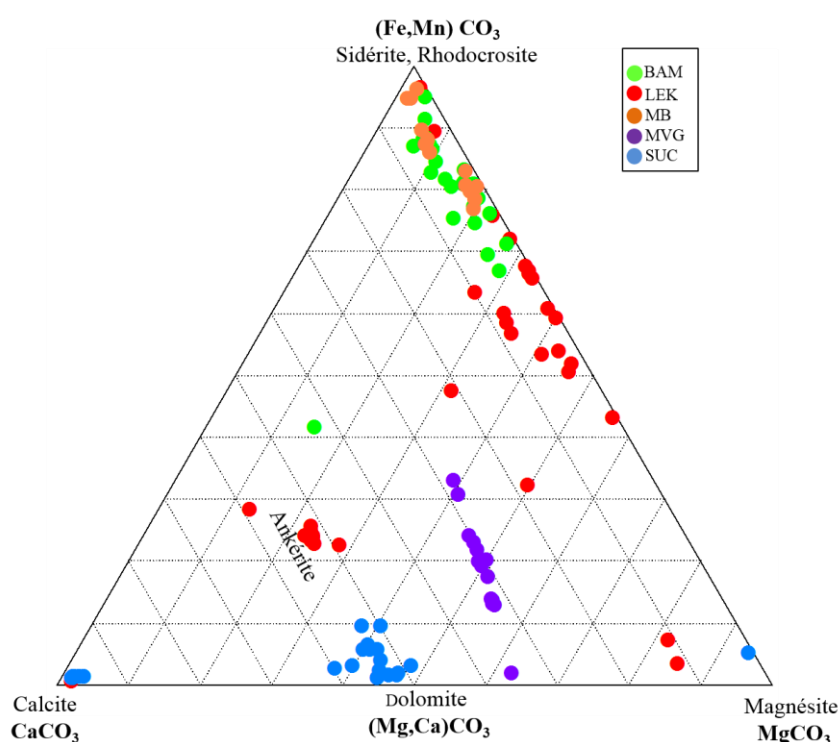
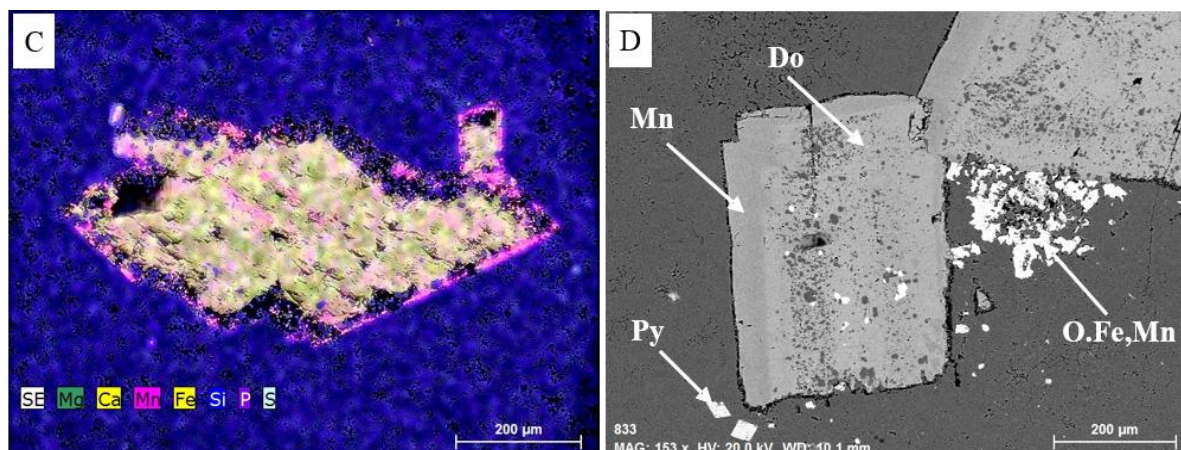


Figure IV.20 : Etude au MEB des carbonates contenus dans les cherts. A, B : photographies optiques (lumière polarisée analysée) montrant des dolomies zonées (A) et des sidérite (B)s. C : cartographie EDX-MEB d'un carbonate altéré et zoné. La bordure extérieure est enrichie en fer et en manganèse. D : image BSE-MEB d'un carbonate mieux préservé avec une bordure extérieure enrichie en manganèse. D : composition chimique des carbonates dans les cherts du FC. Les analyses révèlent que le centre du carbonate est dolomitique et que les bordures sont enrichies en Manganèse et en Fer. Do : Dolomie, Mn : Manganèse, Py : Pyrite, O. Fe, Mn : Oxyde de fer et manganèse.

II.2.2.2 La Pyrite

La pyrite est distribuée dans tous les échantillons en proportion inégale. Elle est très visible montrant des grands cubes automorphes (100 à 200µm maximum de largeur) dans la matrice ou très discrète formant des inclusions de pyrite dans les grains de microquartz. Quelques cristaux de pyrite montrant de la calcédoine en bordure ont été observés dans les échantillons LEK-84 et LEK 225 de Lekouba. La pyrite est parfois associée à la matière organique. La pyrite peut également présenter un aspect plus ou moins sphérique (figure IV.21B) mais la forme cubique reste la plus fréquente.

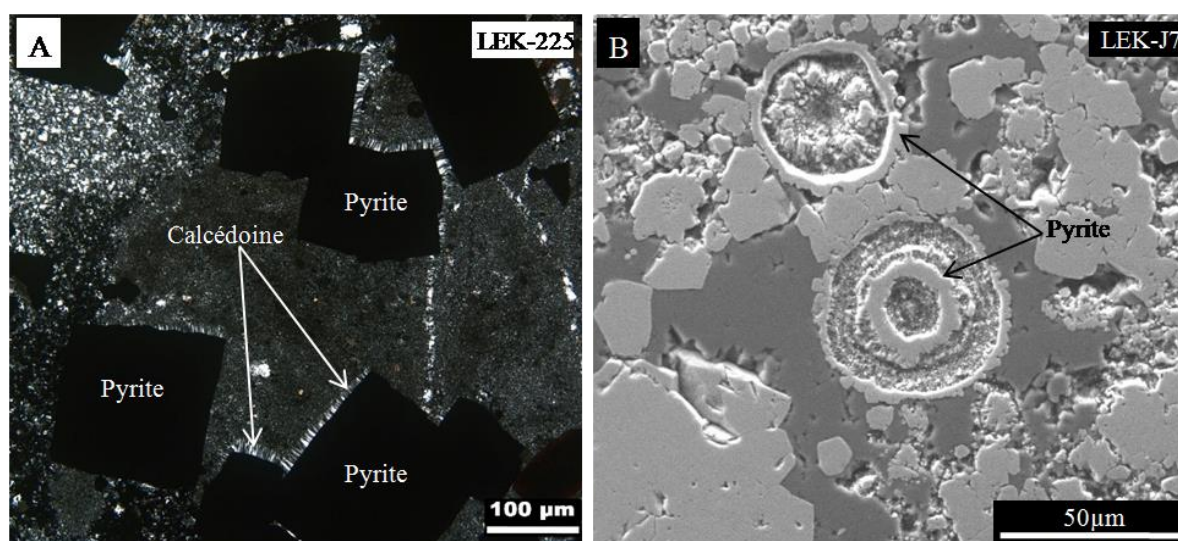


Figure IV.21 : A : photo optique (lumière polarisée analysée) de cubes de pyrites présentant de la calcédoine sur les bordures. B : image SE-MEB montrant des pyrites sphériques.

II.2.2.3 La matière organique

La matière organique s'observe assez bien dans les échantillons stromatolithiques. Elle constitue des lamines organiques (figure IV.22A) qui sont majoritairement enrichies en particules organiques amorphes et en microfossiles (filamenteux et sphériques), eux-mêmes composés de matière organique (figures IV.22B et IV.22C).

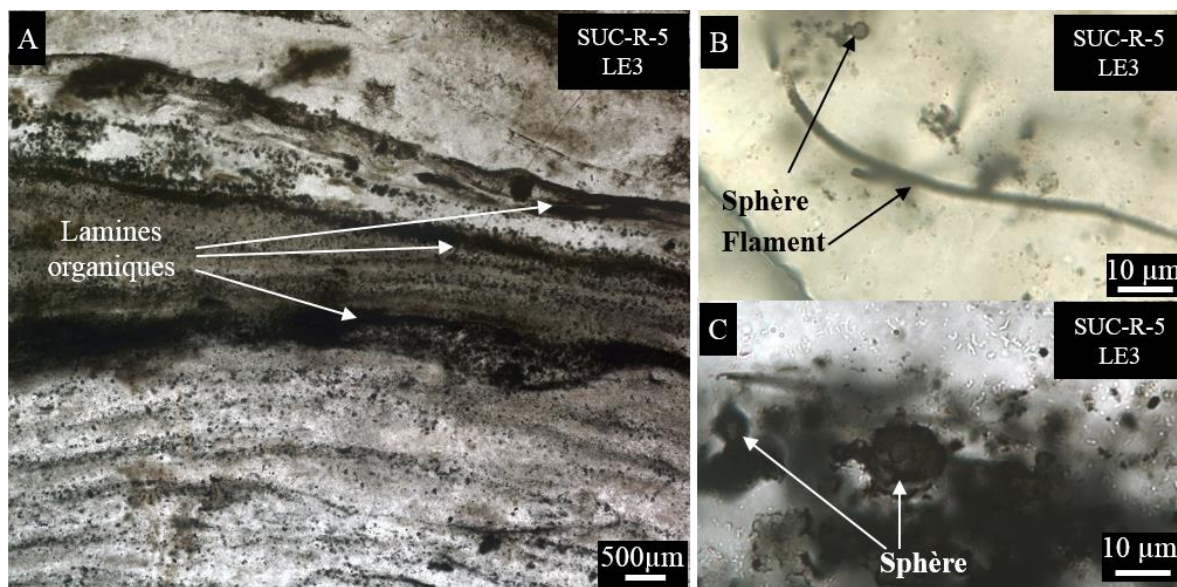


Figure IV.22: Photographies optiques du stromatolithe SUC-R-5-LE3 montrant les lamines organiques (A), les microfossiles représentés par des filaments (B) et des sphères (C).

II.2.2.4 Les phases minérales de très faible abondance

Les analyses au MEB révèlent des inclusions d'argiles dans le microquartz. Elles sont présentes en très faible quantité dans la plupart des échantillons des différents affleurements (LEK-180, BAM-E1, BAM-E8, SUC-R-4, SUC-R-5, MG8). Lorsqu'elles existent ce sont généralement des baguettes d'illites de 3 à 6 µm de long (SUC-C-1, figure IV.23B) et des chlorites de 5 à 30µm de diamètre (SUC-R-4, figure IV.23C). Toutefois, les illites sont celles qui ont été les plus observées au MEB. Les apatites et fluoroapatites (BAM-E8, SUC-R-4) affichent des petits grains sub-automorphes d'environ 2 µm et des amas d'environ 10 µm (SUC-R-4, figure IV.23E). Les oxydes de fer (BAM-E1, SUC-R-4, LEK84) sont généralement cubiques. Mais ces cubes apparaissent souvent dissous par la silice. D'autres cristaux sont parfois regroupés. Un oxyde de titane a été retrouvé dans un cristal de carbonate (LEK-180, figure IV.23F). Ces analyses mettent en évidence la présence de minéraux qui n'ont pas été identifiés à la DRX, comme les apatites et fluoroapatites détectés uniquement dans les échantillons de Bambaye par DRX mais qui sont reconnus ici dans l'échantillon de Sucaf (SUC-R-4).

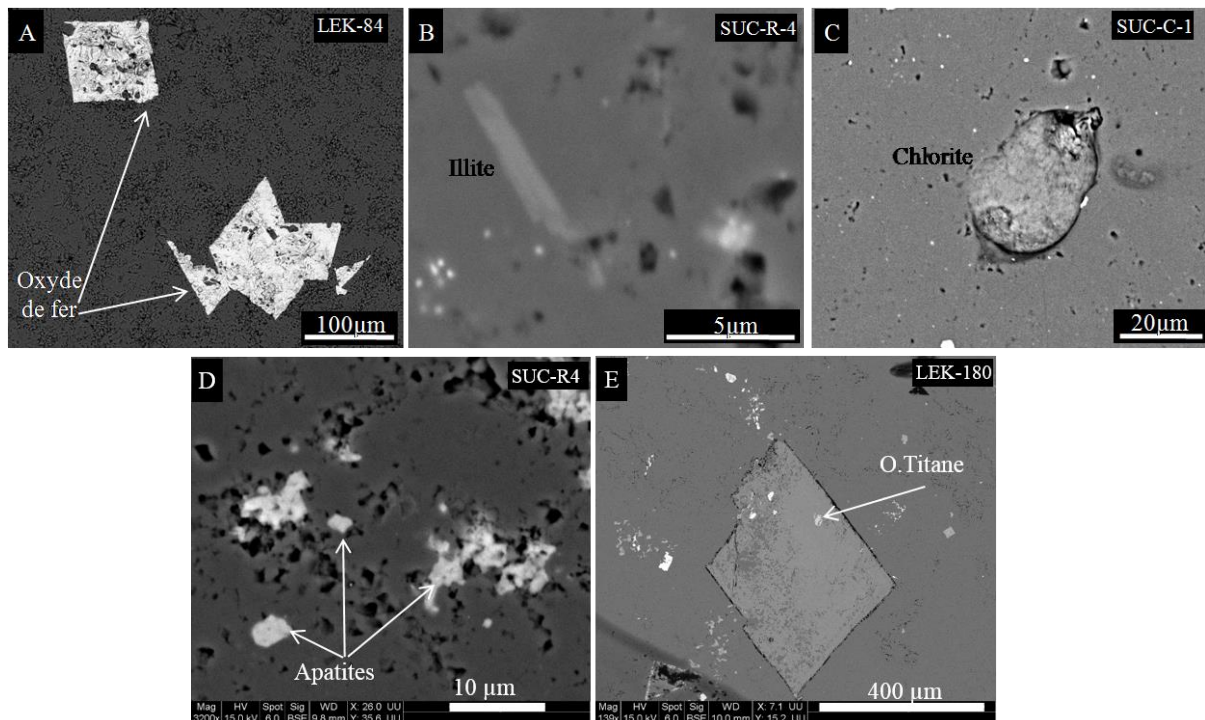


Figure IV.23 : Les images BSE-MEB des cubes d'oxyde de fer (A), d'une baguette d'illite (B) et des chlorites (C), des apatites (D) et d'un oxyde de titane (E).

II.2.3 Les microfaciès observés

Au travers les observations microscopiques on peut remarquer que les cherts de Franceville présentent une minéralogie variée qui traduisent trois microfaciès caractéristiques.

II.2.3.1 Microfaciès laminé

Il est caractéristique des stromatolithes (figure IV.25A). Dans tous les affleurements au moins un échantillon était un stromatolithe où des lamines parallèles et/ou subparallèles composent l'échantillon ; à Lekouba où ils marquent la fin des cherts, à Bambaye (BAM7), Route de Moyabi et Sucaf (SUC-R-5, SUC-R-4, SUC-R-3). En plus des stromatolithes reconnus par (Bouton et al., 2009) ceux de Lekouba, Bambaye et de la route de Moyabi sont pour la première fois reconnus dans cette étude et sont mentionnées sur la carte en figure IV.24.

Les stromatolithes sont caractérisés par une alternance de lamines qui apparaissent noires du fait de la présence de matière organique (figure IV.25B) et de lamines claires

dépourvues de matière organique. L'abondance de la matière organique et des microfossiles varie d'une lamine à l'autre. Les lamines organiques ne contiennent pas toujours des microfossiles et peuvent n'être constituées que de particules amorphes. Des microfossiles ont été observés dans les stromatolithes de Sucaf, et de la route de Moyabi. Les stromatolithes de Mboungou Badouma, Bambaye et Lekouba sont dépourvus de microfossiles, du moins pour les cherts collectés pour cette étude. Parfois, quelques-unes de lamines sont composées de rhomboédres de carbonates (figure IV.25C).

Les carbonates s'observent également soit groupés (figure IV.25D) soit éparpillés dans la porosité. Certains stromatolites montre rarement du megaquartz (figure IV.25E) et des intraclastes (figure IV.25F).

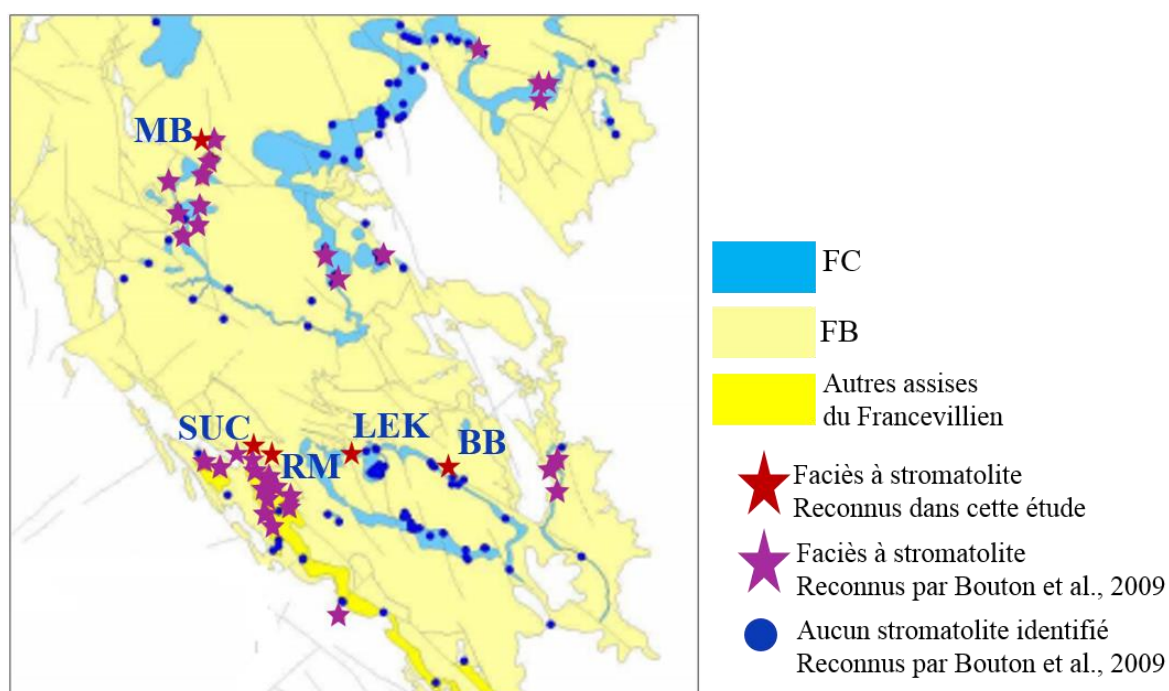


Figure IV.24: carte de la répartition des stromatolithes identifiés dans le Francevillien.

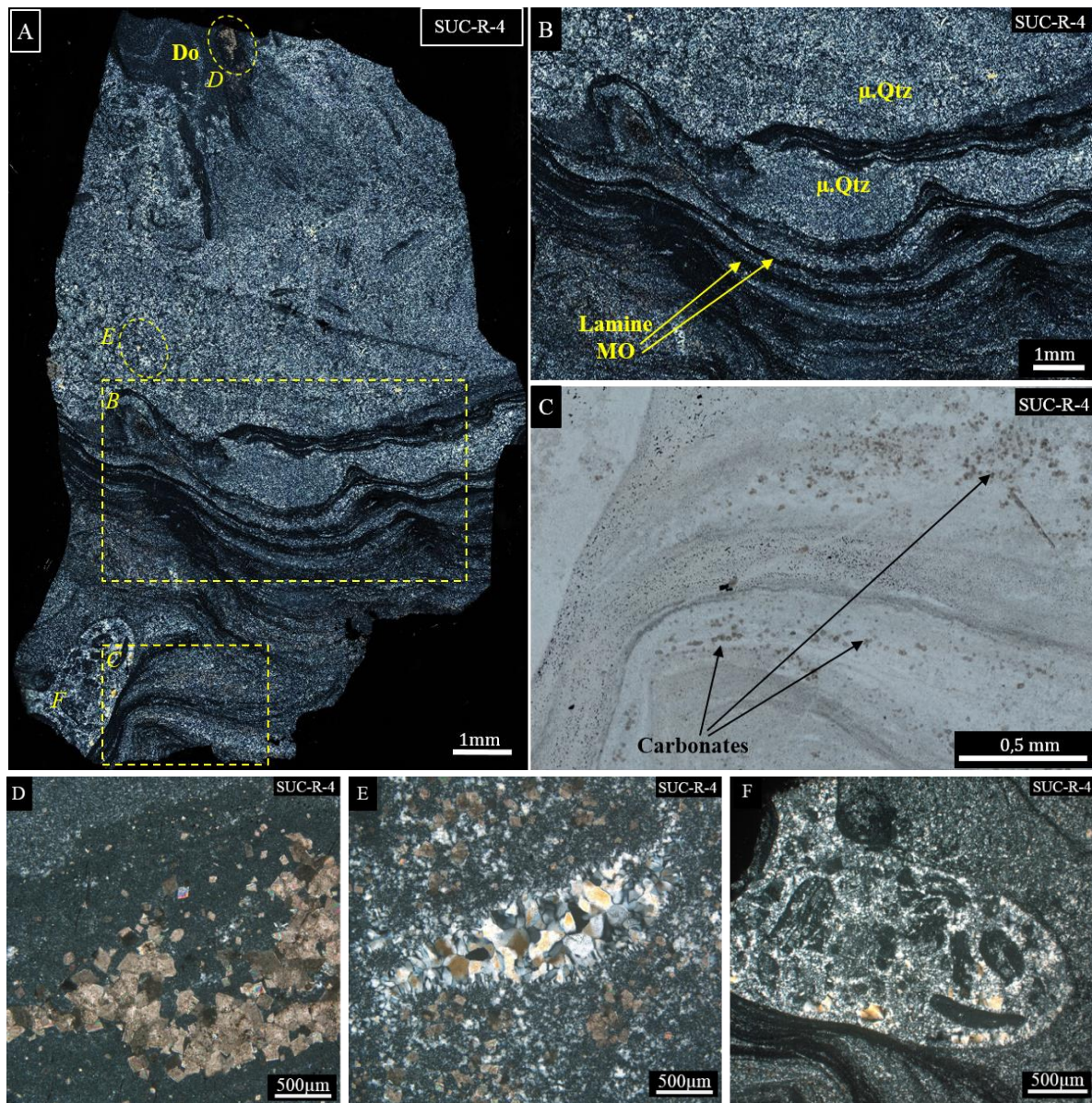


Figure IV.25: Photographies optiques d'un stromatolithe (lumière polarisée analysée, sauf E, lumière polarisée). A : reconstruction de la lame SUC-R-4. B : lamines organiques de stromatolites. C&D : inclusions de dolomies dans le microquartz, E : megaquartz dans le microquartz. F : intraclastes.

II.2.3.2 Microfaciès homogène

Le microfaciès homogène est observé dans les cherts en provenance des sondages de M'vengué, des affleurements de Sucaf et de la route de Moyabi. L'observation microscopique révèle que le microquartz est constitué de cristaux équidimensionnels pour certains échantillons et pluridimensionnels pour d'autres. La répartition des cristaux est

uniforme sur les lames. Dans les échantillons RME2 et FC-MV2 des rhomboèdres de carbonates et des cubes de pyrites sont parfois éparpillés dans cette matrice de microquartz. Les carbonates sont inclus dans la porosité (Figure IV.26 B, C).

une texture en îlot qui se manifeste par des plages de calcédoine irrégulièrement réparties dans la matrice (Figure IV.26A). La calcédoine est directement au contact de microquartz (Figure IV.26 B, C). Dans les échantillons RME2 et FC-MV2 (figure IV.26B et C) la calcédoine est associée à des rhomboèdres de carbonates. Toutefois, cette association n'est pas systématique. Dans de rares cas, les échantillons montrent quelques grains silicifiés, des veines et des veinules de quartz et des veines remplies de carbonates (échantillon MVG8, annexe) au milieu de la matrice de microquartz.

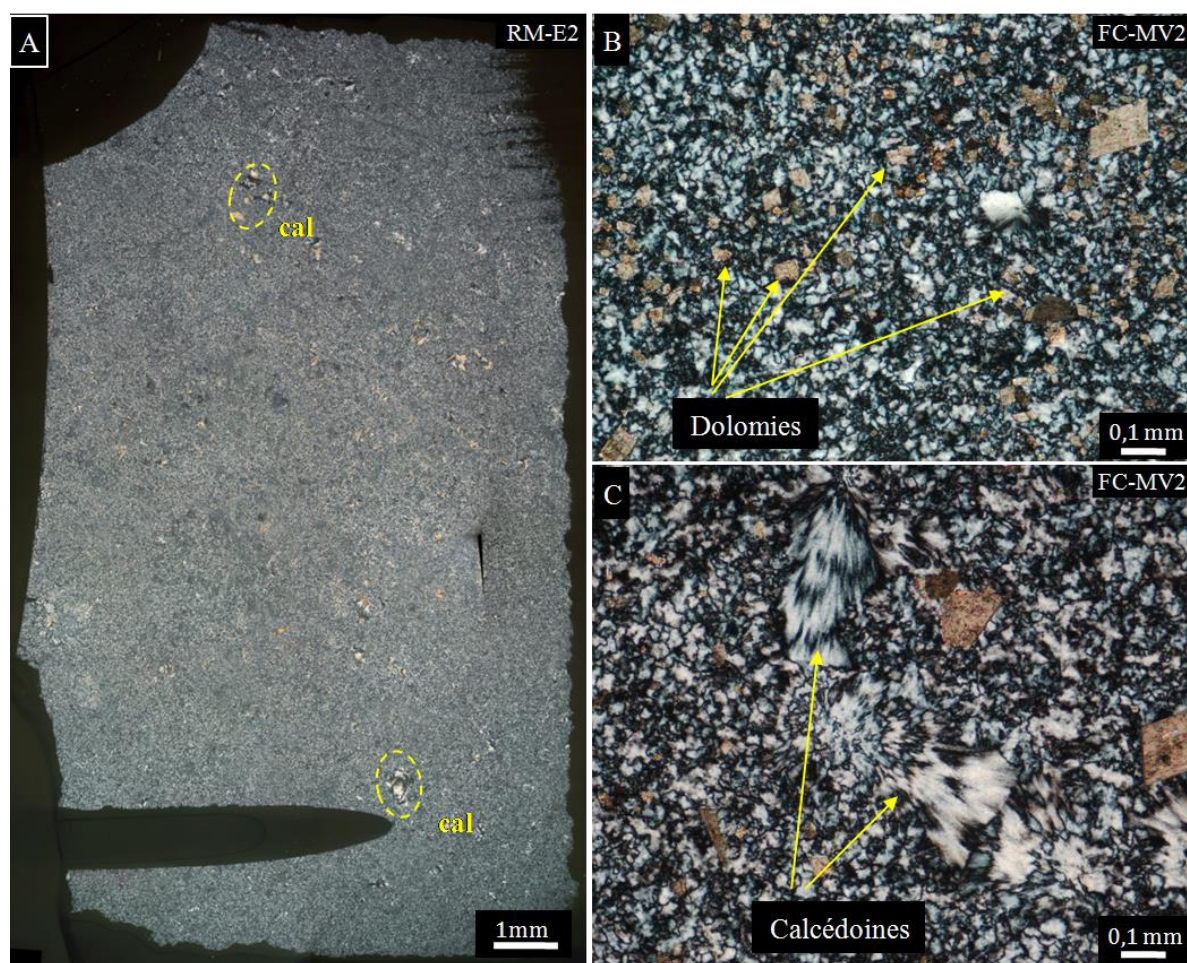


Figure IV.26: Photographies optiques d'un microquartz homogène (lumière polarisée analysée). A : reconstruction de la lame SUC-R-2 montrant des plages de calcédoine (cal) distribuées dans la matrice. B carbonates inclus dans le microquartz. C : plages de calcédoines

Lorsque nous observons les cherts avec attention, l'homogénéité de ce microfaciès n'est pas absolue pour tous les échantillons qui ont montré cette texture. A la différence de l'échantillon RM-E2 (Figure IV.27), une observation attentive révèle des petites lamines, qui sont parfois soulignées par des carbonates (figure IV.27). Les carbonates et les plages de calcédoines sont moins présents.

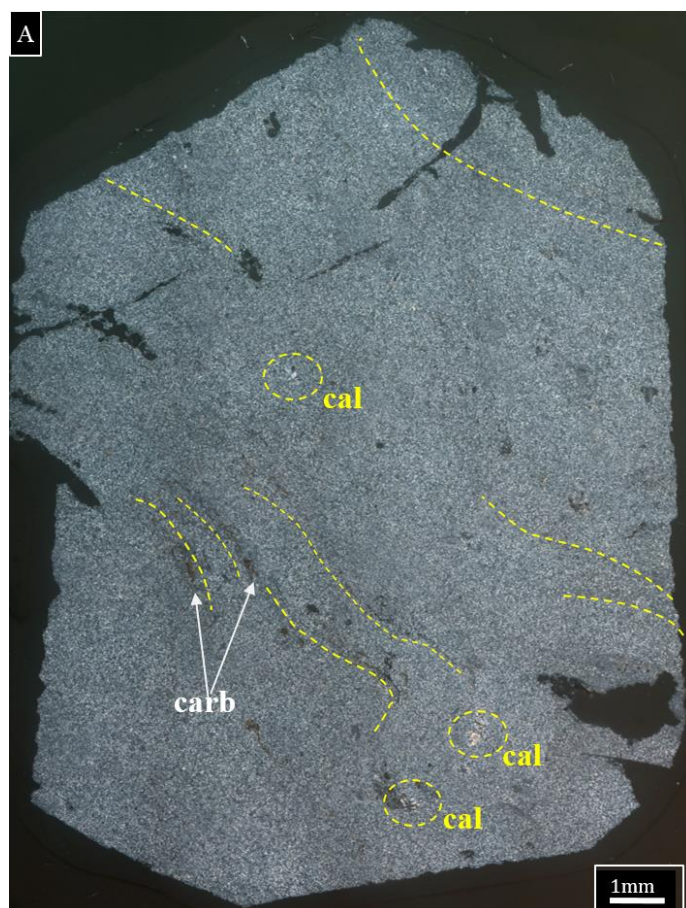


Figure IV.27: Photographies optiques d'un microquartz homogène (lumière polarisée analysée). A : reconstruction de la lame SUC-C-2 montrant les lamines (traits en pointillé jaunes et la calcédoine (cal).

II.2.3.3 Microfaciès hétérogène

Visibles dans les cherts de Bambaye, Mboundou Badouma et Lekouba, deux microfaciès hétérogènes différents peuvent être distingués :

(1) À Lekouba le microfaciès est dominé par des fragments intraclastiques plus ou moins allongés de grande taille (longueur supérieure à 1 mm), associés à des grains arrondis (Figure IV.28). Une proportion notable de ces grains semble montrer une structure interne laminée, parallèle à l'allongement du grain (figure IV.28 B, C). La majorité de ces grains

présente des fractures perpendiculaires ou parallèles à l'allongement du grain, remplies de quartz mésocristallin et de mégaquartz (figure IV.28 B, C). À ces fractures est souvent associée une auréole où le microquartz apparaît plus sombre (figure IV.28 B). Ces fractures évoquent des contractions du sédiment liées à de la déshydratation. Les grains sont soudés par un ciment constitué fréquemment de megaquartz et plus rarement de calcédoine. Une frange isopaque de mésoquartz entoure certains grains, évoquant un ciment isopaque précoce. Outre les fractures liées à la déshydratation, certains grains semblent cassés de manière mécanique sous l'effet de la compaction. Les contacts entre les grains sont parfois concavo-convexes (contacts suturés) suggérant également un phénomène de compaction.

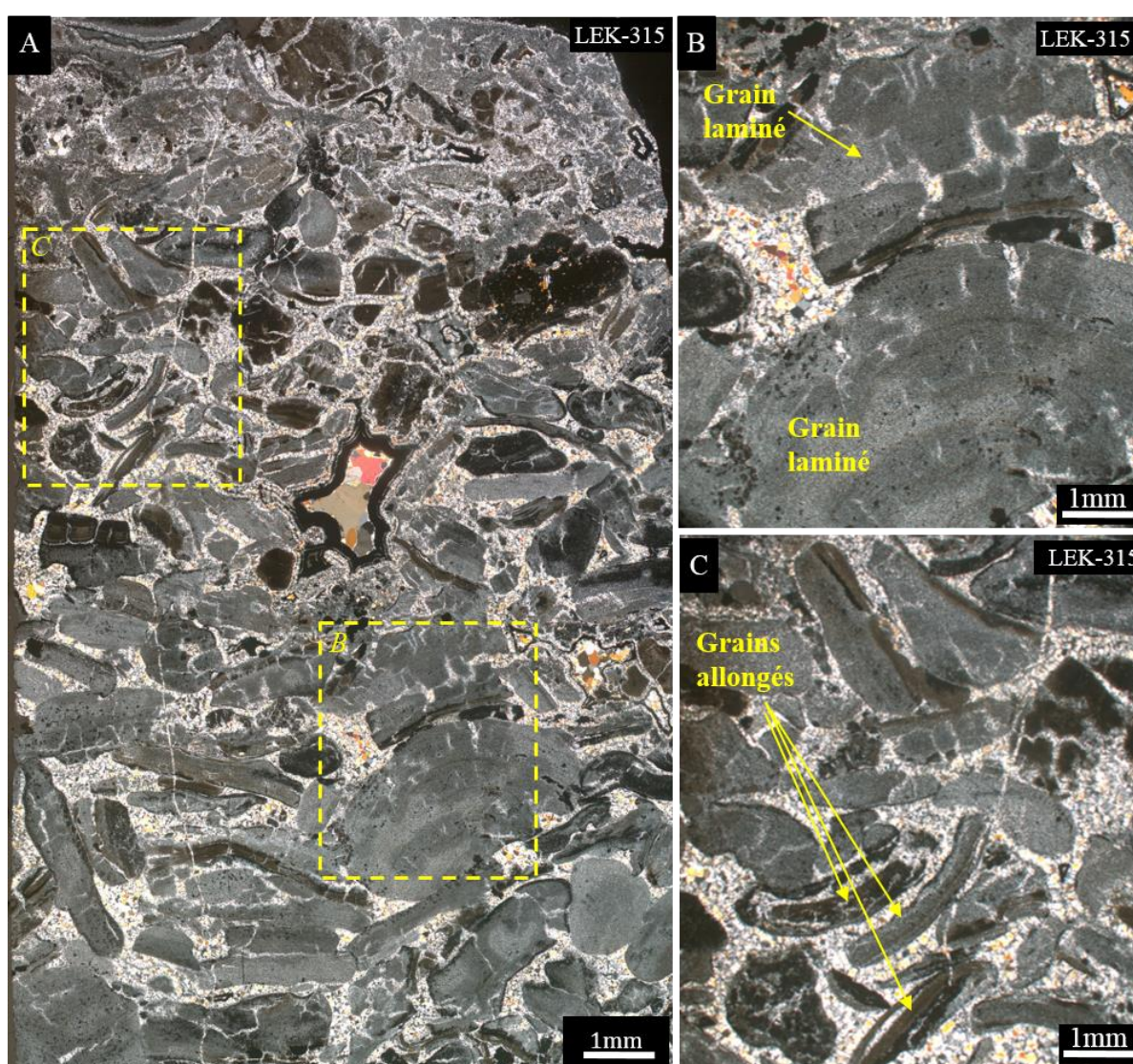
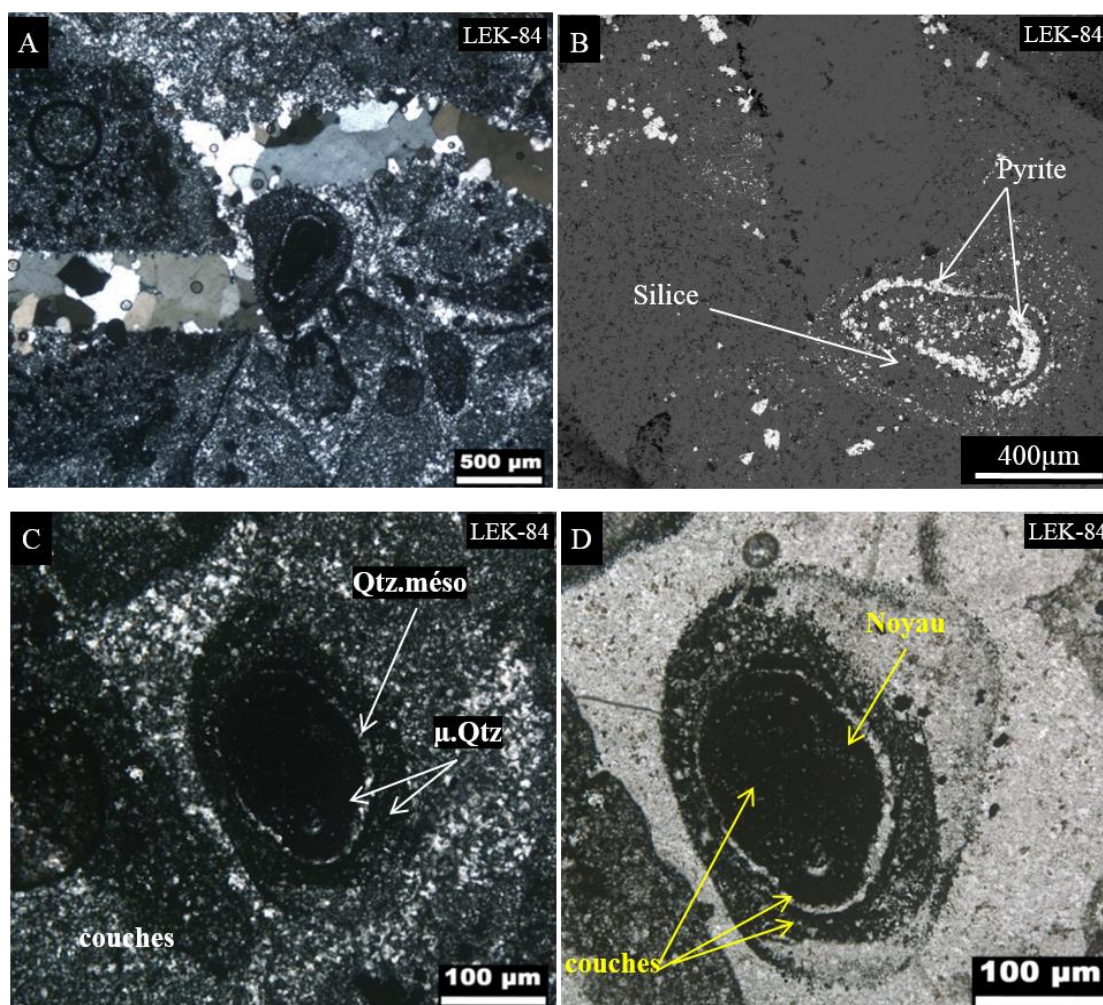


Figure IV.28: Photographies optiques d'un microfaciès hétérogène dans un chert de Lekouba. A : reconstruction de la lame LEK-315. B, C: Détails présentant les fractures et la lamination visibles dans certains grains.

Ces niveaux clastiques ne sont pas représentatifs de tous les niveaux de cherts de Lekouba. Les niveaux supérieurs à ces niveaux clastiques montrent de moins en moins des fragments clastiques. Les grains de quartz sont plus arrondis, parfois ils sont toujours discernables mais plus en plus difficiles à voir à cause de recristallisations. D'autres sont bien visibles mais de moins en moins nombreux. C'est dans ces niveaux du microfaciès hétérogène que des grains plus ou moins ovoïdes ont été observés (figure IV.29) ressemblants à des oncoïdes de par leurs formes, leurs tailles et leur texture. Ces grains sont peu nombreux et ont été uniquement observés à Lekouba (LEK50, LEK84). Ces grains mesurent entre 250 μm et 800 μm de diamètre (Figure IV.29) et sont composés d'un « noyau » de microquartz et de couches concentriques d'épaisseur variable, constituées de micro- et de quartz mésocristallin (figure IV.29 C, D-F). L'observation au MEB en mode électron rétrodiffusé révèle la présence de pyrite, uniquement observée dans la forme la plus large (figure 28A). La pyrite y est présente en bordure du noyau mais également sous forme d'inclusions dispersées dans la structure (figure IV.29B).



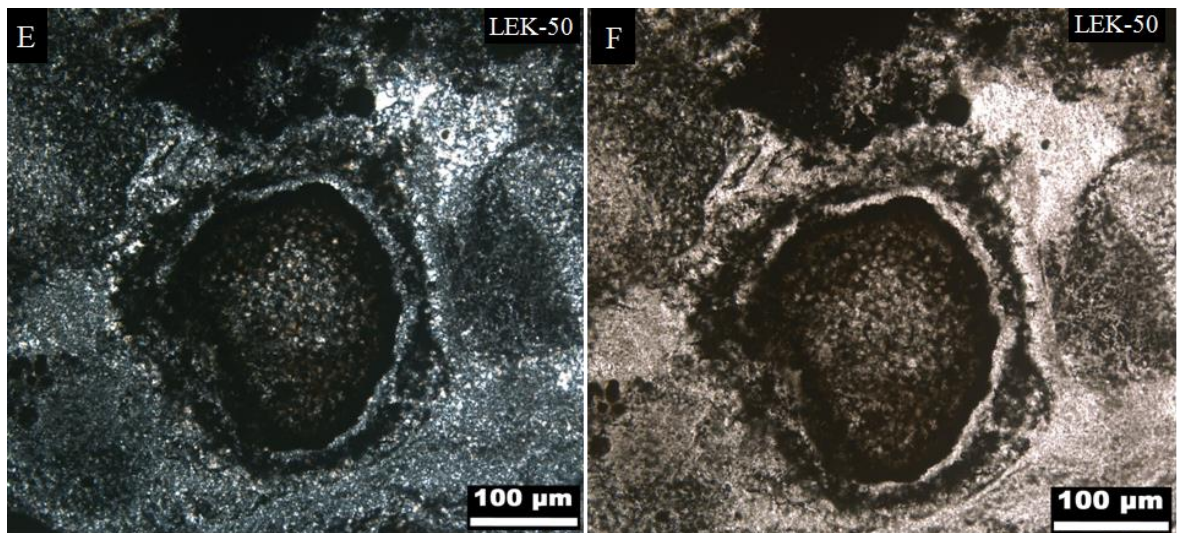


Figure IV.29: Photographies des oncoïdes observés dans les cherts de Lekouba. A, C, E : Lumière polarisée analysée. B : BSE-MEB. D, F : Lumière polarisée. Qtz.méso : quartz mésocristallin. μ .Qtz : microquartz.

(2) A Bambaye et Mboungou Badouma (MB2, MB4), le microfaciès hétérogène montre des grains sub-arrondis, ovales et allongés (figure IV.30). Ces grains sont généralement de diamètre inférieur à 500 μ m et ne montrent que rarement une structure interne. Les grains peuvent être fracturés mais la fracturation est moins prononcée que dans les grains des cherts de Lekouba ; ils sont le plus souvent traversés par des veinules (annexe). Contrairement à Lekouba, l'espace entre les grains est souvent rempli par de la calcédoine fibro-radiées (figure IV.30C). Les grains sont constitués de microquartz mais on y retrouve également des carbonates. Ces carbonates diffèrent de ceux de Lekouba où ils se présentent sous des formes rhomboédriques isolées alors qu'ici ils sont le plus souvent associés. Parfois, on peut voir des grains de carbonates remplissant les grains de silice. Dans tous les cas ces structures ressemblent fortement aux formes couramment appelées « péloïdes » observées dans les formations carbonatées. Les grains ne présentent pas toujours de contact. Lorsque le contact existe il est concavo-convexe.

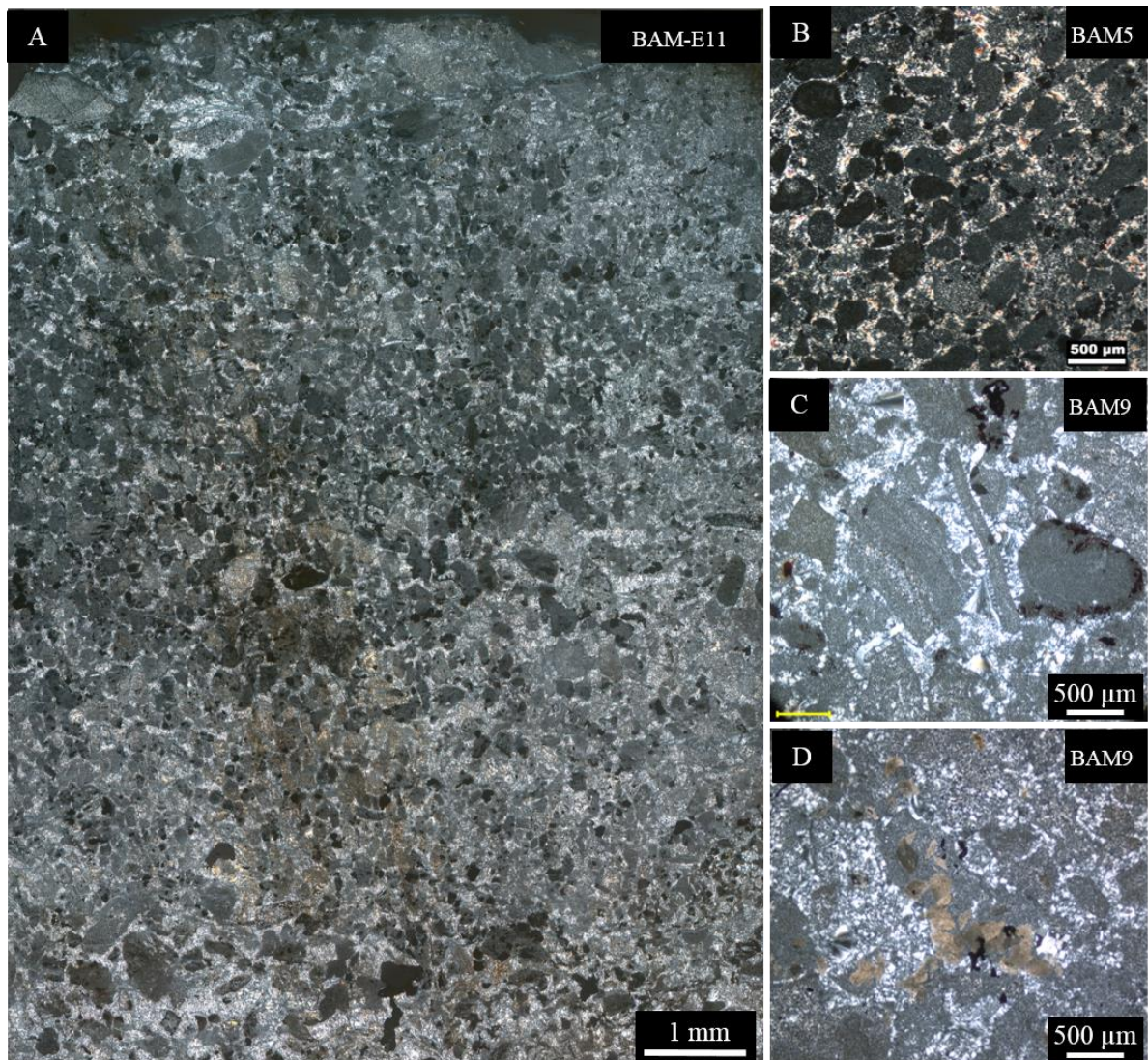


Figure IV.30: Photographies optiques du microfaciès hétérogène de Bambaye (lumière polarisée analysée). A : reconstruction de la lame BAM-E11. B : détail illustrant les grains arrondis et sub-arrondis. C : formes allongées cimentées par la calcédoine. D : Carbonates regoupés.

III. INTERPRETATIONS

III.1 Caractéristiques générales des cherts

L'analyse des différents affleurements parcourus met en évidence trois faciès distincts : un faciès chert massif d'apparence homogène, un faciès de chert béchique et un faciès stromatolithes. Les affleurements de cherts massifs et bréchiques sont d'apparence brunâtre et rougeâtre tandis qu'à la cassure, ces roches montrent des colorations gris clair, gris foncé et noir. Leur couleur noire pourrait être due à la présence de matière organique, qui est plus abondante dans les stromatolithes que dans les bancs de cherts massifs. Les colorations brunâtres et rougeâtres sont en revanche probablement dues à l'altération supergène qui aurait entraîné les décolorations ou des rubéfactions (Bouton et al., 2009).

La brèche observée à Lekouba présente des grains anguleux siliceux, et des grains plus ou moins arrondis entourés d'une frange de pyrite dans les mêmes niveaux. Elle ne montre aucune trace d'évaporite qui nous permettrait de savoir si nous sommes en face d'une brèche de dissolution ou pas. Ainsi, la nature de ces brèches reste difficile à caractériser.

III.2 Les différentes formes de quartz

Les observations microscopiques décrivent des cristaux de microquartz engrenés avec des limites floues. En revanche les observations au MET délimitent bien les cristaux de quartz plus ou moins arrondis qui présentent des tailles variables. Les cristaux de microquartz affichent une texture équi-granulaire, polygonale (Marin-Carbonne et al., 2013). Selon Knauth (1994) le microquartz qui compose les échantillons à plus de 80% dans ces affleurements, pourrait être la première forme de silice qui a cristallisé lors de la formation des cherts. L'origine du megaquartz dans les cherts est encore assez vague. Il peut s'agir d'une précipitation directe, ou d'une recristallisation de microquartz à partir d'un fluide contenant une faible concentration de silice (Folk and Weaver, 1952; Knauth, 1994). Il a été admis que la transformation diagenétique du quartz microcristallin en quartz se fait par dissolution-précipitation (Moxon et al., 2006). La transformation de microquartz en megaquartz serait due à une dissolution-recristallisation suite à une diminution de la concentration de la silice du fluide ou, à cause de la croissance cristalline plus faible pendant le rem-

plissage de veines (Folk and Weaver, 1952). Cependant, une recristallisation implique la présence de points triples au contact des cristaux. Le megaquartz identifié dans les cherts du Gabon s'observe entre les grains des cherts hétérogènes où il montre une augmentation de la taille des cristaux lorsqu'on va des bordures des grains et fragments intraclastiques vers l'intérieur des pores (figure IV.14B et IV.15B). Il se produit également dans les veines. La calcédoine quant à elle peut se produire comme un ciment de remplissage des vides (Wilson, 1966; Hesse, 1989) mais elle peut aussi présenter des caractéristiques de remplacement (Wilson, 1966). En particulier, la calcédoine à longueur lente est caractéristique des cherts formés par remplacement d'évaporites. Dans cette étude, la calcédoine observée est systématiquement à longueur rapide (Figure IV.18) et apparaît comme un ciment de remplissage en bordure des veines ou dans le microquartz (Figure IV.17 et 19A, C, D). Dans les cherts examinés, ces deux types de silice (calcédoine et le megaquartz) apparaissent ainsi comme des remplissages des vides et des pores dans le microquartz. Les veines observées dans ces échantillons témoignent des circulations de fluides.

III.3 Environnements de dépôts

Nos observations de terrain ne fournissent pas suffisamment d'éléments permettant de reconstruire de manière rigoureuse les environnements de dépôts des cherts de Franceville. Toutefois, nous pouvons nous référer à certains éléments comme les péloïdes, les oncoïdes, les intraclastes, ainsi, qu'à la présence presque systématique des stromatolithes sur l'ensemble des zones étudiées.

Le terme péloïde est un terme descriptif complet pour les grains polygéniques composés de carbonate micro- ou cryptocristallin. Les péloïdes sont généralement dépourvus de structures internes mais peuvent contenir des débris squelettiques à grains fins ou d'autres grains (Mckee and Gutschick, 1969; Flügel, 2013). Ils sont arrondis à sub-arrondis et présentent souvent des formes ovoïdes. Leurs tailles sont comprises entre le μm et le mm pouvant atteindre 1 à 2 mm de diamètre (Folk, 1969; Flügel, 2013). Ils sont fréquemment associés aux ooïdes qui se produisent sous la forme de grains sphériques à sub-sphériques, simples à composés, de 0,2 à 0,6 mm de diamètre. Les ooïdes sont structuralement formés d'un noyau (composé de fragments de roches, de bioclastes ou de grains de quartz) et de lamines concentriques (Folk, 1969; Flügel, 2013). Les oncoïdes pour leur part sont des

formes sphériques et sub-sphériques, discoïdales et allongées de 2 à 10 mm de diamètre. Elles sont structurellement formées d'un noyau micritique enveloppé d'un cortex laminé, micritique, ou microsparitique (Folk, 1969; Flügel, 2013). L'uniformité des cortex des ooïdes et oncoïdes reflète l'agitation dans le milieu (Flügel, 2004; Siah et al., 2016). Ces différents types de grains (péloïdes, ooïdes, oncoïdes) sont fréquemment décrits dans les roches carbonatées de tous âges (Flügel, 2013). Néanmoins, de telles structures ont aussi été décrites dans des roches siliceuses (Maliva et al., 2005 ; Petrash et al., 2016). Les intraclastes sont des fragments des sédiments carbonatés, pénécontemporains, faiblement consolidés, qui ont été érodés et redéposés (Folk, 1969; Flügel, 2013). Ils se présentent souvent sous des formes angulaires (Cojan and Renard, 2013). Ils sont généralement observés dans les environnements peu profonds (Flügel, 2013).

Les grains arrondis ressemblant aux péloïdes sont observés à Bambaye dans les échantillons BAM-E8, BAM-E11, BAM-E13 et à Mboundou Badouma (MB2, MB4). À Lekouba ce sont plutôt des intraclastes, assez présents dans les échantillons du bas de la coupe. Les intraclastes deviennent moins anguleux dans la partie haute de la coupe, dans laquelle sont observées ces formes silicifiées ressemblant aux oncoïdes. Dans cette étude les oncoïdes n'ont été reconnues que dans les échantillons de Lekouba (LEK-50 et LEK84). Toutefois, elles avaient déjà été identifiées dans les cherts de Franceville (Bouton et al., 2009; Thiéblemont et al., 2009). Les péloïdes, oncoïdes et intraclastes sont des indicateurs de milieux agités et peu profonds. Les oncoïdes se forment dans des milieux moins agités que les péloïdes et les intraclastes. Toutefois, les oncoïdes peuvent se former sous l'effet d'organismes encroûtants tels des cyanobactéries. Les péloïdes et les intraclastes semblent indiquer des mouvements relatifs à de l'agitation dans le milieu. Comme les oncoïdes ne sont qu'au nombre de quatre, ils ne sont pas très représentatifs et ne peuvent donc aider à retrouver l'environnement de dépôts de ces cherts.

Les intraclastes sont très bien représentés dans les niveaux inférieurs de la coupe de Lekouba. Ces intraclastes allongés et laminés observés ici pourraient tout à fait correspondre à des morceaux de stromatolithes cassés. Les fentes de dessiccation pourraient témoigner d'une émergence de ces dépôts traduisant une très faible tranche d'eau, et une forte agitation. Néanmoins, de telles morphologies ont aussi été attribuées à la déshydratation de l'opale (Stefurak et al., 2015). En montant dans la coupe de Lekouba, les niveaux supérieurs sont moins clastiques. Ils sont plutôt sub-arrondis et montrent moins de

fentes de dessiccation. Ceci semble indiquer que dans les niveaux supérieurs nous sommes toujours sous une faible tranche d'eau avec un milieu moins agité. Ainsi, les cherts de Lekouba commencent à se former dans un milieu peu profond, potentiellement très agité (niveau à intraclastes), et le milieu devient moins agité vers les niveaux supérieurs avant la formation des stromatolites (voir figure IV.31).

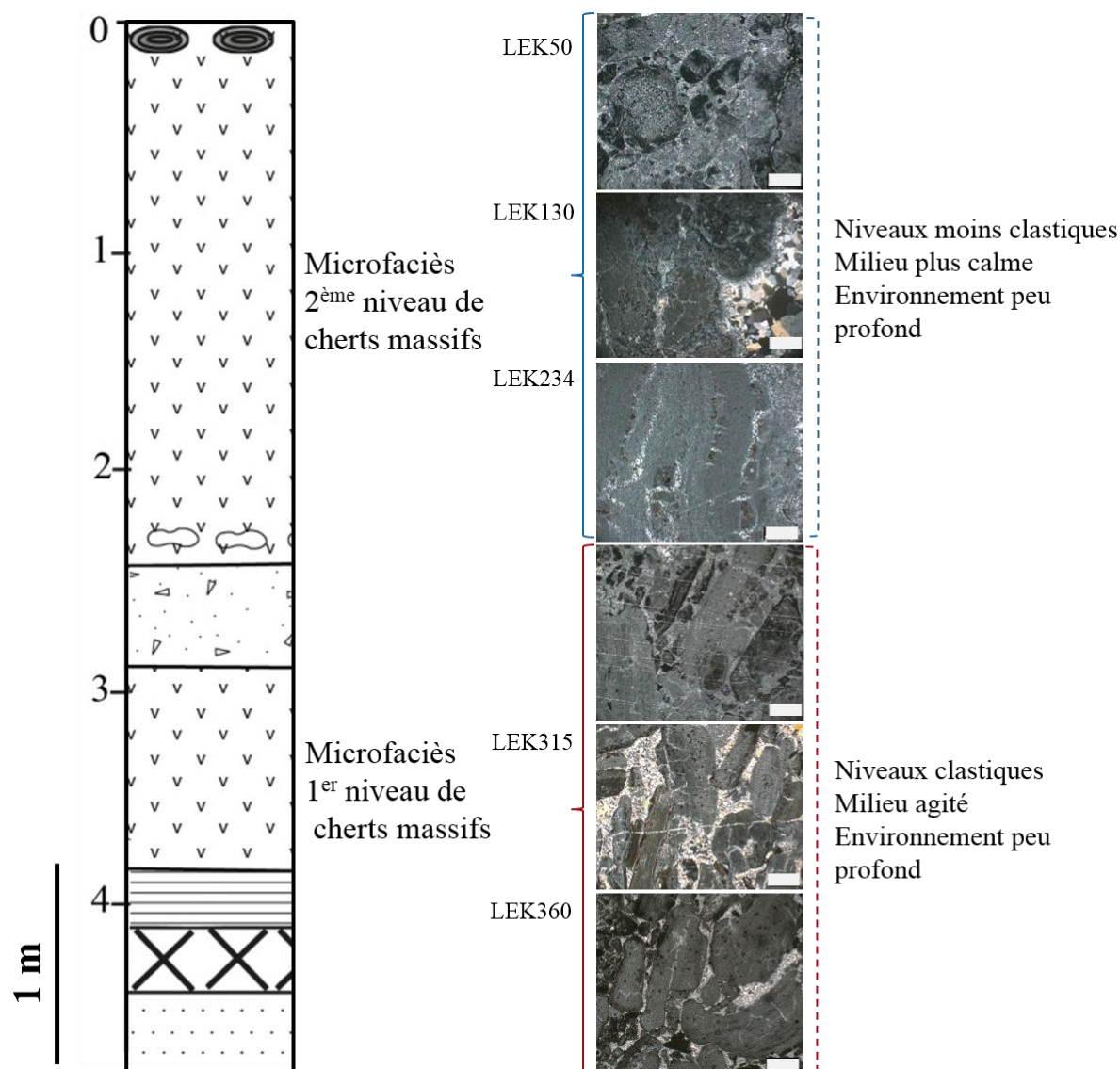


Figure IV.31 : Log de l'affleurement de Lekouba montrant l'évolution du bas vers le haut des microfaciès. La barre en blanc sur les photos représente la barre d'échelle (1mm).

Les cherts de Bambaye montrent des péloïdes tout le long de la coupe. Toutefois, on note un niveau à fragments au milieu de la coupe et un niveau plus ou moins péloïdal dont la recristallisation masque les textures. Ces péloïdes pourraient indiquer des niveaux moins

agités, ou plus distaux qu'à Lekouba. Les niveaux à fragments et recristallisés pourraient traduire des changements dans les mouvements d'agitation. A Bambaye, les cherts se sont probablement formés dans un milieu peu profond, moins agité qu'à Lekouba avec des variations d'agitation par moment (voir figure IV.32). Ces cherts hétérogènes à petit grains, se sont formés dans les environnements de faible énergie.

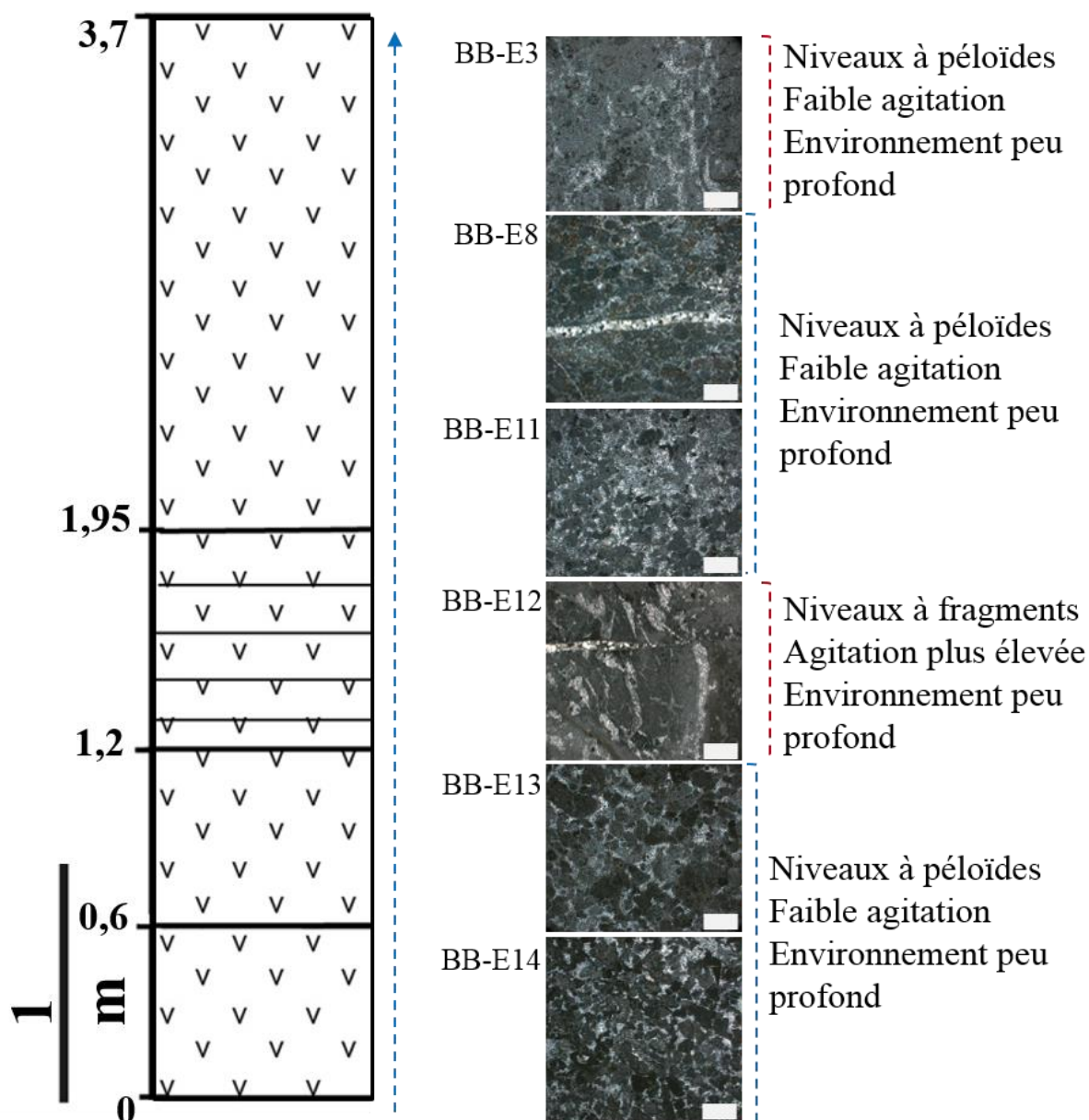


Figure IV.32 : Log de l'affleurement de Bambaye montrant l'évolution du bas vers le haut des microfaciès. La barre en blanc sur les photos représente la barre d'échelle (1mm).

Selon le model paléoenvironnemental tidal-subtidal pour les roches carbonatées du supergroupe Transvall établi à partir de la morphologie des stromatolites, (Truswell and Eriksson, 1973; Eriksson and Altermann, 1998), les stromatolites à dôme plat et relativement peu épais traduisent un milieu intertidal. En outre, les stromatolites stratiformes et les structures observées sur les stromatolithes sont tout aussi indicateurs des environnements de dépôt. Les dômes présentant souvent à leurs surface des structures concentriques (figure 12A, Siah et al., 2016) seraient indicateurs d'environnements supra-intertidaux (Siah et al., 2016). Ainsi, les stromatolithes de Franceville qui affichent des dômes plats, des dômes relativement peu épais et ces structures concentriques (figures 9A et 10B) traduiraient un milieu supra-intertidal.

Même si les stromatolithes ont été identifiés dans tous les affleurements étudiés, ils sont présents en abondance dans les affleurements de Sucaf, route de Moyabi et Mbougou Badouma où ils sont associés aux microfaciès homogènes et stromatolithiques. La nature de ces microfaciès à microquartz homogènes et l'abondance des textures stromatolithiques montre que les cherts de ces affleurements se sont formés dans un milieu supra-intertidal plus calme qu'à Lekouba et Bambaye (voir figure IV.33).

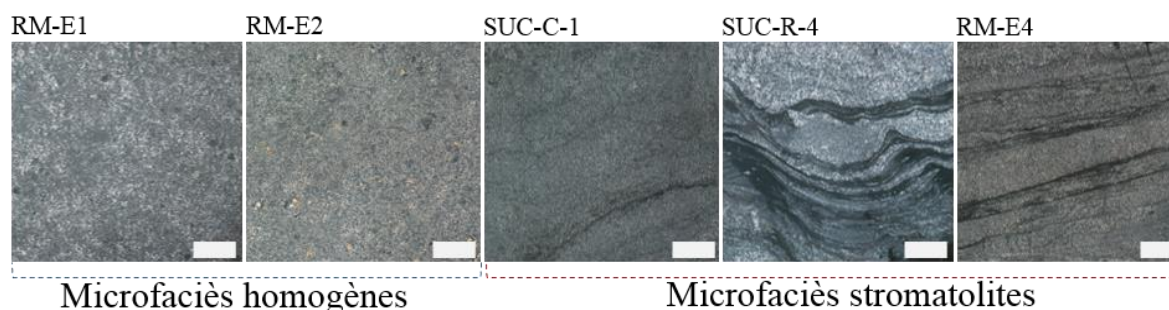


Figure IV.33 : *Microfaciès à textures homogènes et stromatolithiques. La barre en blanc sur les photos représente la barre d'échelle (1mm).*

III.4 Formation des cherts de Franceville

Les cherts Précambriens issus de la silicification par remplacement des carbonates ont été évoqués dans la littérature. Pour Maliva et al., (2005) et Stefurak et al., (2015) les cherts anciens notamment ceux du Protérozoïque, doivent montrer des preuves de leurs pré-curseur carbonatés. Ils sont décrits comme des cherts à faciès stromatolithes et granulaires

dont les phases siliceuses sont représentées par du microquartz, mésoquartz, megaquartz et de la calcédoine. Aussi, les cherts granulaires montrent des péloïdes, des ooïdes et des intraclastes silicifiés qui renferment en leur sein des inclusions de carbonates. En outre, ces grains peuvent être fracturés ou non et compactés. Un compactage léger suggère une cimentation précoce des grains avant le dépôt les rendant plus résistant au compactage (Stefurak et al., 2015b). Un compactage plus prononcé traduirait une cimentation tardive des grains après le dépôt. La fracturation non compactionnelle évoque la déshydratation et le retrait d'une phase de gel siliceux initialement hydratée (Maliva et al., 2005; Stefurak et al., 2015). En outre, d'autres preuves ont été évoquées pour attester du remplacement des carbonates.

Des oolithes sont fréquemment observées dans les cherts Précambriens. Leur étude permet de déterminer comment ce sont formés les cherts dans lesquels elles se produisent. Dans le cas du membre inférieur de l'Alga cherts de la formation Paléoproterozoïque de Gunflint, il a été observé la présence d'oolithes presque entièrement calciques, avec des calcites dans leurs lamines de croissance bien préservés. Ces oolithes montrent des textures qui indiquent une trame tangentielle perturbant les lamines de croissance et des cristaux de quartz qui recoupent les lamines de croissance (Sommers et al., 2000). La taille, la relation aléatoire et les relations transversales des cristaux de quartz avec les lamines de croissance dans les oolithes et les restes de calcites indiquent que le quartz n'est pas primaire, mais qu'il remplace un carbonate (Sommers et al., 2000).

Petrash et al., (2016) ont mené une étude sur les carbonates inclus dans la matrice microquartz des stromatolites de la formation de Gunflint. Ces derniers ont soumis à des analyses EDX au MEB des rhomboèdres de carbonates aux limites corrodées, après les avoir traités selon un protocole de gravure qui impliquait une immersion de 10 secondes d'échantillons polis dans du HCl 6N. Ils ont rapporté que les cristaux de carbonates partiellement dissous montraient des micro-tissus intracristallins qui suggèrent qu'ils sont antérieurs au processus de silicification. Leurs résultats étant en contradiction avec ceux de Maliva et al., (2005), pour ces auteurs, les arguments évoqués par Maliva et al., (2005) sur la formation des stromatolites de Gunflint étaient des interprétations extrapolées des calculs granulaires qui pourraient (ou ne peuvent pas) être représentatifs des environnements sous-marins de Gunflint. De plus, il a été suggéré que des cristaux de dolomite riche en fer, d'une part, partiellement remplacés par des ankerites euhedral et d'autre part, remplacés par la silice (silicifiée) qui ont été rencontrés dans la matrice de cherts des remplacements seraient

des textures indiquant que la croissance de la dolomie a précédé la précipitation de la silice comme procédé post-sédimentation (Petrash et al., 2016).

Dans le cas d'une formation par précipitation directe de silice, les cherts apparaissent purs. La preuve la plus forte que les cherts ne proviennent pas de la silicification d'un précurseur carbonaté est le manque d'inclusion de carbonates (Maliva et al., 2005; Stefurak et al., 2015). Il présentent également des grains aux fracturations non compactes qui sont absents des cherts plus récents ou des carbonates non remplacés (Maliva et al., 2005). Comme ces fracturations sont issues de la déshydratation et du retrait d'une phase de gel siliceux initialement hydratée, elles ne peuvent exister sur des grains issus du remplacement de carbonate. De plus, la préservation de microfossiles a été évoquée. En effet, la formation Paléoproterozoïque Gunflint du groupe Animikie, au Canada, est connue pour ses microfossiles bien préservés et abondants au sein de cherts (voir Barghoorn and Tyler 1965, Awramik and Barghoorn, 1977). La grande fidélité de préservation de ces microfossiles, en particulier à proximité de la réserve de Schreiber, en Ontario a conduit Barghoorn and Tyler (1965) et Cloud (1965) à conclure que la silice était un sédiment gélatineux primaire qui a ensuite recristallisé en quartz, et non le produit du remplacement de carbonate préexistant. En outre, la qualité de préservation des microfossiles et l'absence d'inclusions de carbonate dans les cherts de Gunflint (Maliva et al., 2005b) ont conduit à considérer ces organismes comme ayant vécu dans un environnement riche en silice. Pour Stefurak et al., (2015), les granules doivent être composées de microquartz relativement pur, dépourvu de structures internes telles que les lamines concentriques, les distributions irrégulières des traces d'impuretés, les textures à reliques reflétant différentes minéralogies primaires, ou à fissures formées pendant la déshydratation et le retrait initial d'une phase de gel hydratée. La nature non structurée des granules dépourvus de fer et le manque de textures reliques résultant de transformations diagénétiques différencient ces granules de silice pure à d'autres types de grains, comme le lapilli accréionnaire (Lowe, 1999b), les sphérules d'impact (Lowe and Byerly, 1986), les grains volcaniques (DiMarco et Lowe, 1989), des huiles ou d'autres grains de carbonate primaire (Maliva et al., 2005).

Pour finir, les cherts évaporitiques sont caractérisés par la présence d'anhydrite, de gypse ou d'autres inclusions d'évaporites dans des cristaux de quartz, des pseudomorphes de minéraux évaporitiques, des ooïdes fissurés (Folk and Pittman, 1971), et la présence de calcédoine à longueur lente dans le microquartz. C'est par exemple le cas de la calcédoine pré-

sente dans certaines dolomies et calcaires Phanérozoïques déposés dans des environnements hypersalins (Maliva et al. 2005*b*).

La silice des cherts de Franceville datant du Paléoprotérozoïque a sans doute subi des modifications diagénétiques. Cette diagenèse de la silice, par le biais des phénomènes de précipitation-dissolution, a sans doute voilé certaines textures primaires des roches tout en préservant, ou pas, des formes et des phases mineures. Néanmoins, différentes textures étant au moins partiellement reconnaissables dans les cherts francevilliens, une origine peut être discutée pour chaque type observé.

III.4.1 Formation des cherts homogènes

Tous les microfaciès homogènes observés dans les cherts Francevilliens ne présentent pas systématiquement d'inclusions de carbonates. Ceux qui renferment des carbonates montrent pour la plupart des dolomites rhomboédriques zonées, avec des zonations enrichies en fer et en manganèse, et des ankérites. Ces carbonates apparaissent dans la porosité où ils présentent des formes rhomboédriques intactes ou des formes corrodées. Au regard des données de la littérature, ces cherts apparaissent comme des cherts formés par remplacement des carbonates, car ils renferment d'abondantes inclusions de carbonates dans le microquartz (figure IV.26). Cependant, les échantillons à inclusions de carbonates ne montrent pas de réelles figures de remplacement par la silice (absence de pseudomorphose de carbonate par le quartz) qui peuvent être des preuves que le microquartz est tardif, mais apparaissent plutôt comme des précipitations dans la porosité. Un échantillon à microquartz homogène (MVG8) présente une veine tardive de carbonates rhomboédriques recoupant des veines de mégaquartz. Ceci indique que la formation des carbonates peut être postérieure à la précipitation du quartz. Enfin, certains cherts homogènes semblent totalement dépourvu de carbonates, ils apparaissent pratiquement purs. Ces derniers pourraient renvoyer à une précipitation directe de la silice.

III.4.2 Formation des stromatolithes

Alors que les stromatolithes de Gunflint sont dépourvus de carbonates, les stromatolithes de Franceville riches en microfossiles montrent des inclusions de carbonates (IV.25D). Ces carbonates ne sont pas repartis sur toute la surface du stromatolithe observée

en lame mince. Ils sont présents en bordures de lame, parfois, entre les lamines stromatolithiques. Ces carbonates sont semblables à ceux que nous observons dans le microquartz homogène. Ils se montrent également comme précipités dans la porosité et ne montrent pas de carbonates se faisant remplacer par la silice. Comme indiqué précédemment les inclusions de carbonates renvoient à une formation par remplacements des carbonates. Bien que les carbonates inclus dans le microquartz des stromatolites de Franceville n'aient pas été soumis au protocole évoqué par Petrash et al., (2016), l'analyse au MEB montrent des carbonates corrodés pour certains. L'analyse de la veine tardive des carbonates observés dans les cherts homogènes montre également des carbonates corrodés. Ces critères ne sont pas suffisant pour retrouver le mode de formation des stromatolites de Franceville. Etant donné que les carbonates dans les stromatolites de Franceville, riche en microfossiles ne montrent pas de pseudomorphose de quartz, et se retrouvent souvent dans la porosité, ces stromatolites peuvent avoir été formés soit par précipitation directe de la silice, soit par remplacement des carbonates. Pour les échantillons soumis à cette étude, les données ne sont pas suffisant pour déterminer de manière rigoureuse le mode de formations des stromatolites de Franceville.

III.4.3 Formation des cherts hétérogènes

Le microfaciès hétérogène (cherts granulaires et clastiques) présente deux sous-microfaciès distinctifs, à grains types péloïdes et à intraclastes. Néanmoins dans les deux cas, les grains sont plus ou moins fracturés et légèrement compactés, ce qui pourrait refléter une déshydratation et le retrait d'une phase de gel initialement hydratée (Stefurak et al., 2015b). L'absence d'inclusions d'évaporites (anhydrite) et la présence de calcédoine à longueur lente indiquent que ces faciès hétérogènes ne résultent pas de la silicification de dépôts évaporitiques. Les intraclastes sont observés à Lekouba où ils montrent des fracturations des grains et une légère compaction. Quelques grains de carbonates apparaissant bien formés sont présents dans la porosité (IV.20A) et d'autres montrent de la dissolution (IV.20C). Ces structures présentent les mêmes caractéristiques que les cherts de la formation de Gunflint de Maliva et al., (2005) qui ont été interprété comme des cherts issus d'une silicification primaire. De plus, certains intraclastes sont clairement laminés et ressemblent à des morceaux de stromatolithes remaniés. Ainsi, si nos stromatolites sont formés par précipitation directe de la silice, ces microfaciès intraclastiques le sont

également. Pour ce qui est des péloïdes et des intraclastes de Bambaye, ils ne sont pas fracturés, et présentent une légère compaction. Les carbonates y sont également présents. Cependant, certains semblent remplacer les grains de microquartz (Figure IV.34). Ceci dit, aucune preuve effective de remplacement de carbonates n'est relevée. Ce microfaciès semble donc s'être formé comme les autres microfaciès.

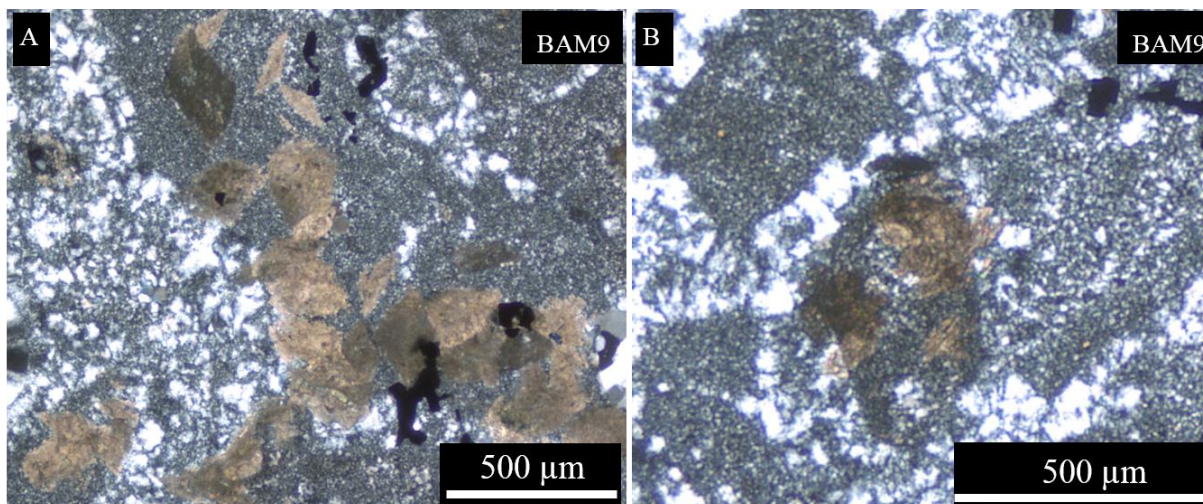


Figure IV.34 : Photographie optique (lumière polarisée) des carbonates remplaçant le microquartz dans le microfaciès granulaire et clastique de Bambaye.

L'étude des cherts soumis à cette étude nous permet de retenir comme mode de formation de la silice : (1) la précipitation directe de la silice et, (2) le remplacement de carbonates. Pour aller plus loin, nous allons regarder les signatures géochimiques.

CHAPITRE V

GEOCHIMIE ELEMENTAIRE ET ISOTOPIQUE : ORIGINE ET RECONSTRUCTION DES PALEOTEMPERATURES DE CHERTS DE FRANCEVILLE

L'importance de l'étude des cherts est attachée au fait qu'ils constituent les plus vieux vestiges des dépôts sédimentaires et renferment des informations sur des conditions ambiantes à la surface de la Terre primitive (van den Boorn et al., 2010). En particulier, elles contiennent les preuves des plus anciens fossiles (Awramik et al., 1983*b*; Schopf, 1993; Allwood et al., 2007; Hofmann and Bolhar, 2007; Schopf et al., 2007*a*; Van Kranendonk et al., 2007; Wacey, 2010).

Les cherts ont plusieurs origines et dans la majorité des cas ils sont le résultat d'une maturation par le temps et la diagenèse d'une phase amorphe précurseur. La silice amorphe se transforme en quartz par des réactions de dissolution-précipitation. Toutefois, la silice peut avoir différentes origines. De ce fait, la question de l'origine et des paléo-températures de formation des cherts reste incontournable.

Les données isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{30}\text{Si}$) ont tout d'abord permis une meilleure compréhension des conditions de progression de la diagenèse de la silice (Knauth, 1973). Les études paléothermométriques basées sur la composition isotopique des cherts Précambriens ont depuis permis de reconstruire des températures ambiantes jusqu'à 70°C à 3,5 Ga (Knauth, 1973; Knauth and Lowe, 2003*b*; Robert and Chaussidon, 2006). Néanmoins, ces fortes températures observées à l'Archéen suscitent un débat concernant l'histoire de la composition isotopique de l'eau des océans. En plus de la composition isotopique, les cherts enregistrent lors de leur précipitation, la composition en terres rares du fluide dont ils sont issus. L'abondance des terres rares et de l'yttrium (REE+Y) varie dans les fluides en fonction de leur origine : il est ainsi possible de distinguer le profil (REE+Y) de l'eau de mer moderne de celui des eaux issues de l'altération des continents et de celui des eaux hydrothermales (Bau, 1991; Bau and Dulski, 1996*a*; Bolhar et al., 2004). Ainsi l'analyse des terres rares dans les cherts Précambriens a été utilisée pour contraindre l'origine de ces cherts, ainsi que pour mettre en évidence la composition chimique de l'eau de mer au Précambrien (Murray et al., 1992; Sugitani, 1992).

Le chapitre 4 nous a permis de caractériser pétrographiquement les cherts du Francevillien et de dresser une esquisse de leur environnement de dépôt et mode de formation. Nous proposons dans ce chapitre de tracer l'origine de la silice formant ces cherts et d'estimer les paléo-températures au moment de leur formation. Ces informations sont obtenues grâce à l'analyse élémentaire et isotopique de ces cherts.

I. GEOCHIMIE DE LA ROCHE TOTALE

I.1 LES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES

I.1.1 Elements majeurs

La répartition des éléments majeurs est cohérente avec les observations minéralogiques. Les cherts étudiés sont composés presque exclusivement de SiO_2 . Sur l'ensemble des échantillons analysés, deux (un de Lekouba et un de M'vengué) présentent cependant des teneurs en SiO_2 inférieures à 75% et n'ont donc pas été considérés dans la suite de ce travail. La teneur moyenne en SiO_2 des cherts considérés est de 93,99% (Tableau 1). Les autres éléments sont présents avec des contributions mineures. En dehors de Fe_2O_3 dont la teneur moyenne est de 2,6%, les éléments dits majeurs et mineurs (Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5) sont présents en quantités très faibles (0,01% à 3,05%) n'excédant pas 1% en moyenne. Les teneurs moyennes de ces éléments majeurs et mineurs sont présentées dans le tableau V.1. Le détail des résultats d'analyses de la collection des cherts du bassin du Franceville est reporté en annexe IV.I.

Les teneurs en SiO_2 de la majorité des cherts Francevillien sont supérieures à 85% (la gamme varie de 86% et 99%), excepté deux échantillons de Bambaye qui affichent des teneurs de 79,9% et 80,0%. Ces deux échantillons, ainsi que les deux qui ont été exclus de par leur très faible teneur en silice, se caractérisent par des concentrations plus élevées en Fe_2O_3 (annexe IV.I).

SiO_2 ne montre aucune corrélation significative avec les éléments majeurs et mineurs, à deux exceptions. La première est Fe_2O_3 avec qui SiO_2 montre une bonne corrélation négative sur l'ensemble des échantillons ($R=-0,876$, $n=34$; Figure V.1). La seconde est la perte au feu avec qui une bonne corrélation négative est également observée ($R=-0,925$, $n=34$; annexe IV.I).

Les teneurs en Fe_2O_3 varient d'un affleurement à l'autre : elles sont considérablement élevées dans les cherts de Lekouba (2,38% en moyenne ; $n=11$), Bambaye (3,23% en moyenne ; $n=11$), M'vengué (5,27% en moyenne; $n=3$) et Mbougou Badouma (3,07% en moyenne; $n=3$). Elles sont significativement faibles dans les cherts de Route de Moyabi

(0,24% en moyenne ; n=4) et Sucaf (0,30% en moyenne; n=2). Fe_2O_3 montre une corrélation négative significative avec SiO_2 dans tous les affleurements (tableau 1, Figure V.1).

Affleurements	LEK	BAM	MVG	R.M	SUC	M.B	Moyenne totale
Nb échant.	11	11	3	4	2	3	34
SiO_2 (%)	94,84	90,35	87,53	98,33	98,63	94,27	93,33
Al_2O_3	0,22	0,40	0,40	0,39	0,15	0,63	0,35
Fe_2O_3	2,38	3,23	5,27	0,24	0,30	3,07	2,60
MnO	0,02	0,65	0,19	0,01	0,01	0,44	0,27
MgO	0,15	0,52	0,64	0,14	0,07	0,06	0,34
CaO	0,18	1,00	1,18	0,26	0,14	0,05	0,64
Na_2O	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,02	0,02
K_2O	0,03	0,05	0,11	0,09	0,03	0,14	0,12
TiO_2	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,04
P_2O_5	0,01	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61
PF	2,03	3,09	4,88	0,77	0,53	1,09	2,31
Total	99,87	99,70	100,22	100,26	99,85	99,79	99,88

Tableau V.1 : Tableau présentant les moyennes des teneurs en éléments majeurs, sous formes de poids d'oxyde, des cherts des différents affleurements. PF : perte au feu.

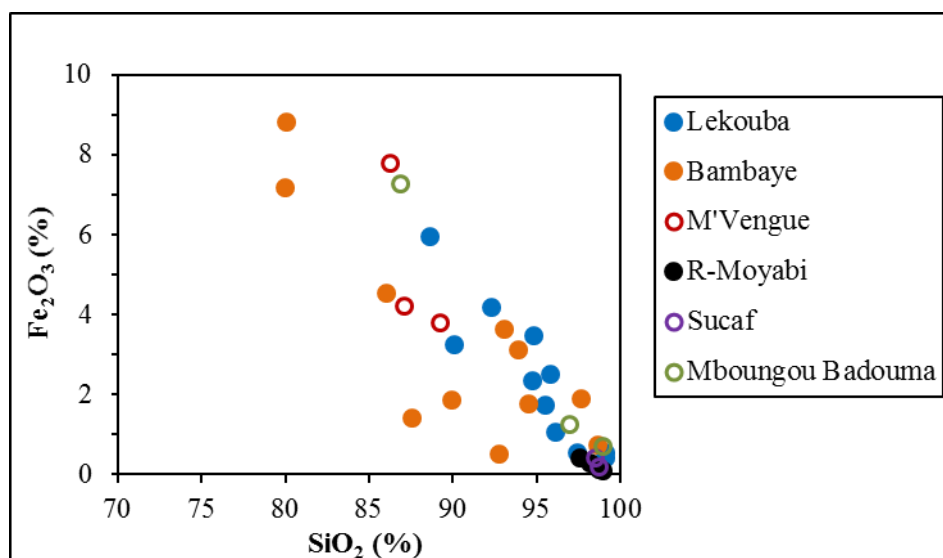


Figure V.1 : Variations des teneurs de Fe_2O_3 en fonction de SiO_2 dans les cherts du bassin de Franceville.

Les teneurs en Al_2O_3 sont relativement faibles dans tous les cherts. Elles montrent des valeurs allant de 0,03% à 0,66%. Seuls trois échantillons affichent des teneurs en Al_2O_3 supérieures à 1% (annexe IV.I). Malgré les faibles teneurs d'ensemble des éléments autres que SiO_2 dans ces cherts, Al_2O_3 montre une corrélation positive avec K_2O pour l'ensemble des échantillons ($R=0,952$; $n=17$). Celle-ci est bien visible dans les affleurements de Bambaye, Route de Moyabi, Mboundou Badouma et Sucaf (figure V.2a). Malgré le faible nombre de valeurs disponibles, une corrélation positive entre Al_2O_3 et TiO_2 est également observée ($R=0,890$; $n=7$; Figure V.2b).

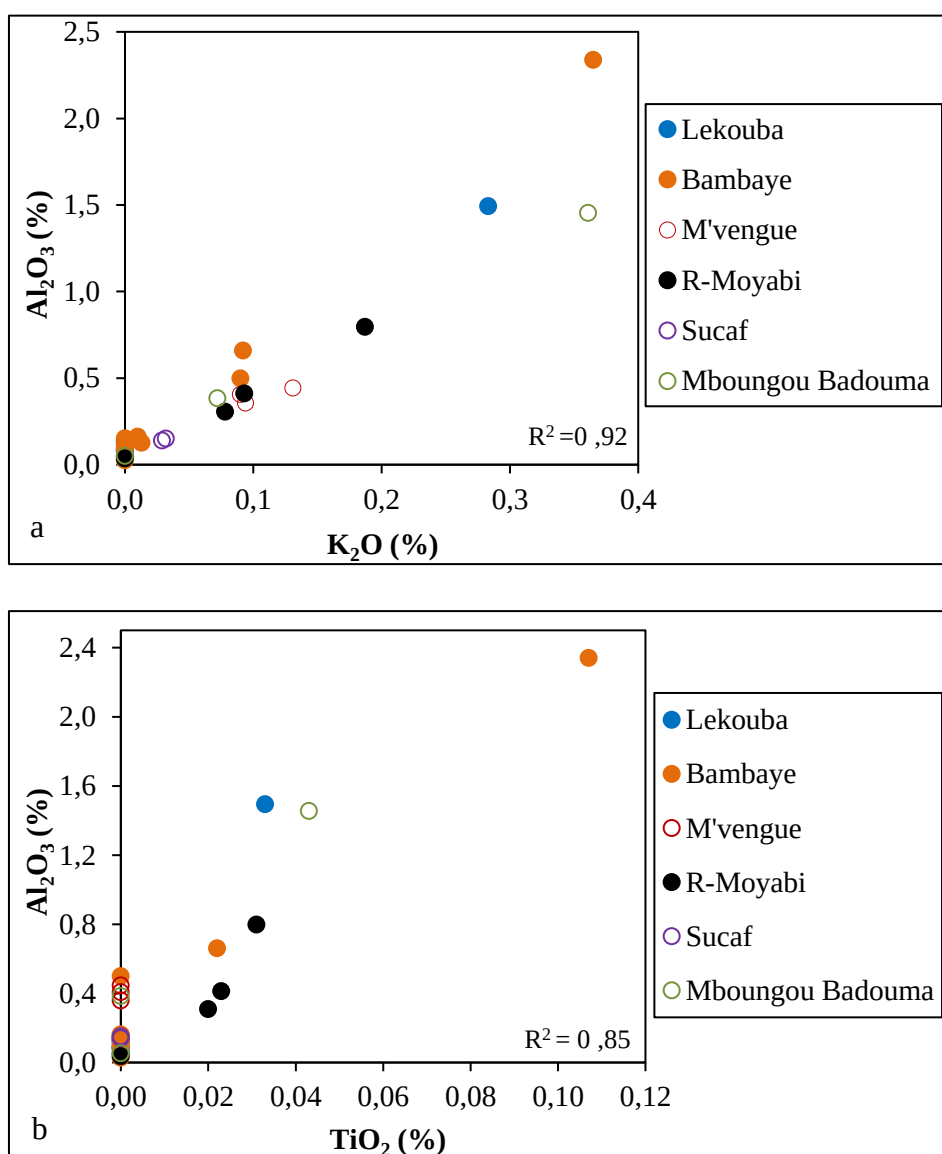


Figure V.2 : Variations des teneurs en Al_2O_3 en fonction du K_2O (a) et du TiO_2 (b) dans les cherts du bassin de Franceville.

Comme le Fe_2O_3 se corrèle négativement au SiO_2 , des diagrammes binaires ont été réalisés entre le Fe_2O_3 et d'autres éléments pour tenter de déterminer quelle phase minérale contrôle les teneurs en Fe_2O_3 dans les cherts du Francevillien. En effet les analyses pétrographiques (chapitre 4) ont révélé que ces cherts comportent plusieurs phases riches en fer. C'est le cas de la pyrite, des carbonates (dolomite ferrière, ankérite, sidérite) ainsi que des argiles (illites), révélés par l'analyse chimique ponctuelle des échantillons aux MEB. La figure V.3 montre plusieurs graphiques de comparaison des teneurs en différents éléments impliqués dans les potentiels minéraux porteurs de fer. Fe_2O_3 ne montre aucune corrélation avec Al_2O_3 , CaO ou MgO (Figure V.4a, b, c). Fe_2O_3 montre en revanche une corrélation positive notable avec la perte au feu ($R=0,782$; $n=34$; Figure V.4d). Une corrélation meilleure encore est cependant obtenue entre la perte au feu et la somme $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($R=0,897$; $n=29$; annexe IV.I).

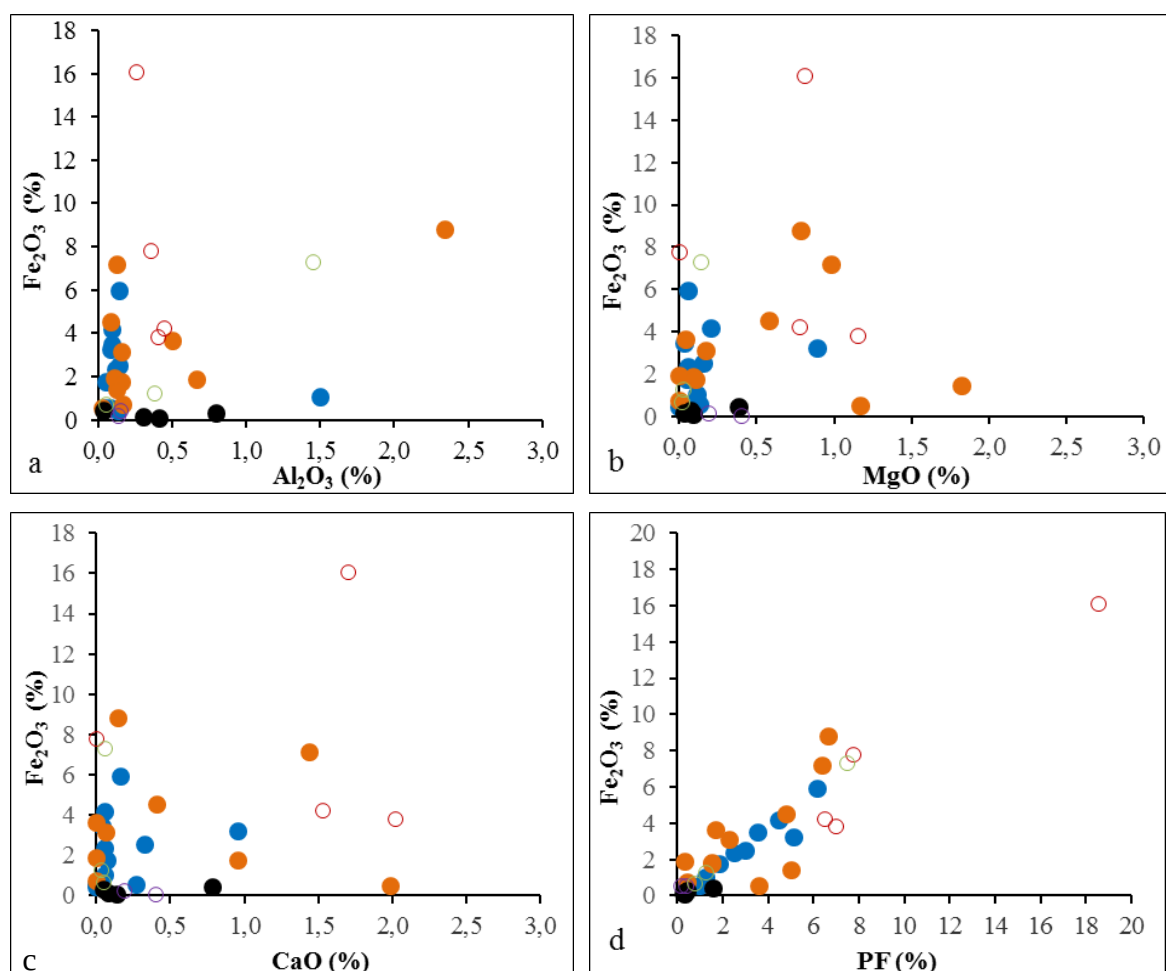


Figure V.3 : Diagrammes binaires entre les teneurs en éléments majeurs dans les cherts du bassin de Franceville. Fe_2O_3 en fonction de Al_2O_3 (a) ; MgO (b) ; CaO (c) ; PF (d).

Les diagrammes binaires des éléments majeurs entre eux montrent qu'il existe globalement une corrélation positive entre MgO et CaO dans tous les affleurements sauf à Bambaye où les teneurs sont dispersées (figure V.4).

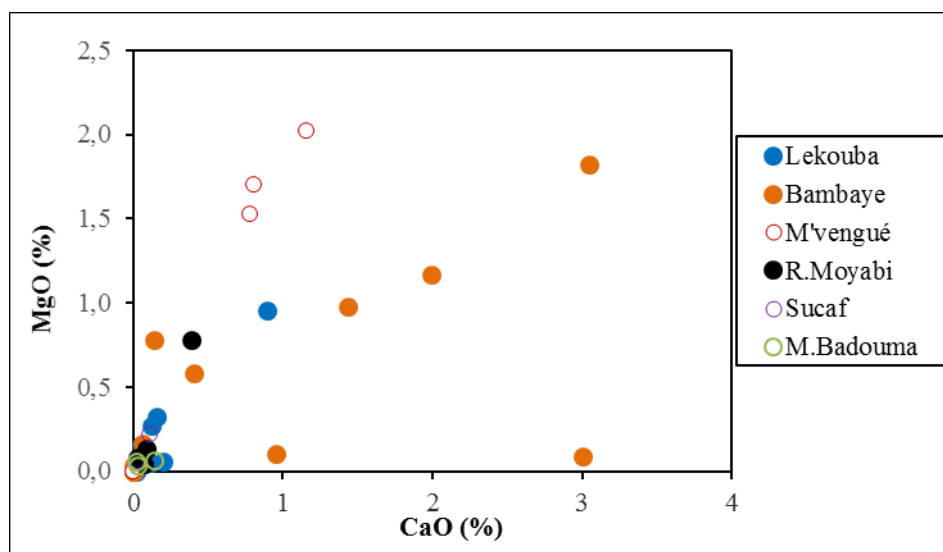


Figure V.4 : Variations des teneurs en MgO en fonction du CaO dans les cherts du bassin de Franceville

I.1.2 Les traces

Les éléments en trace dans les roches sédimentaires peuvent être distribués en quelques grandes catégories (Tribovillard et al., 2006).

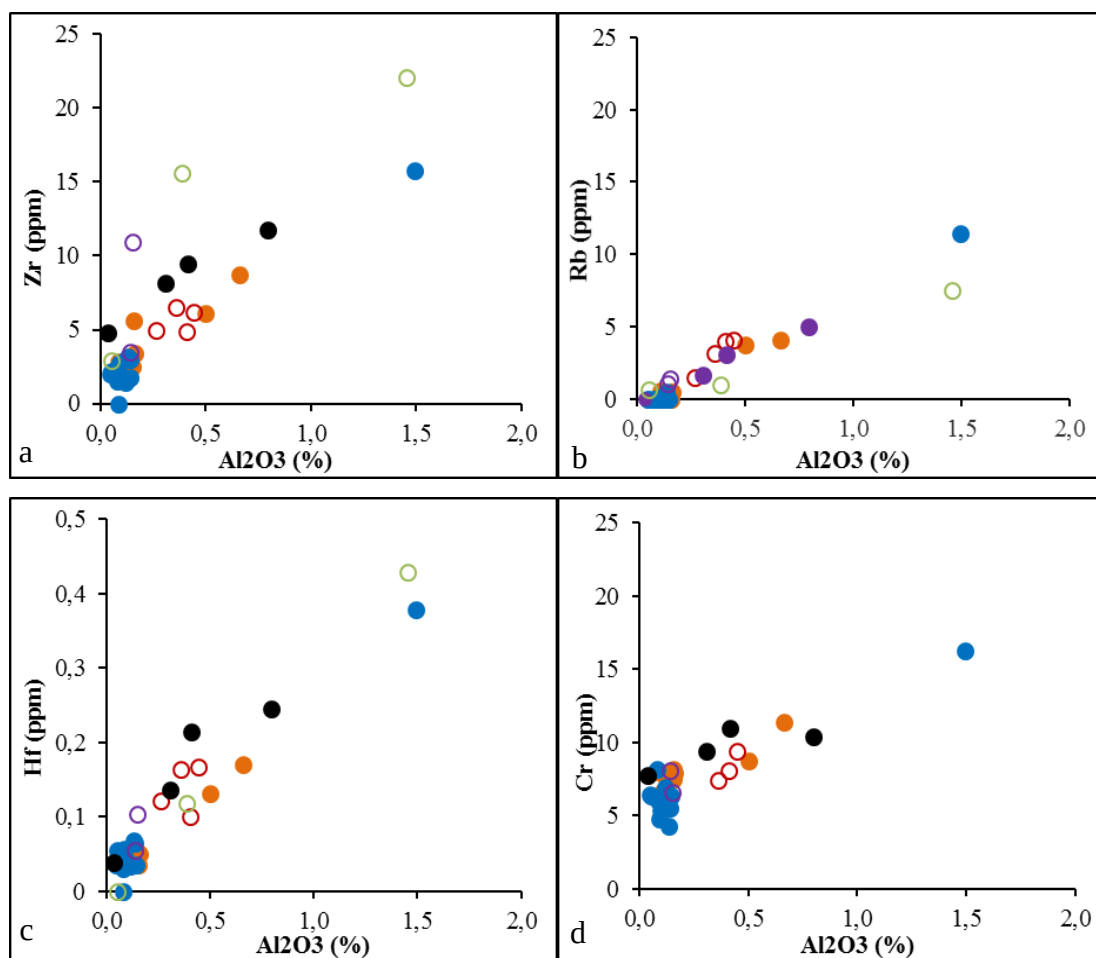
Plusieurs éléments sont influencés par les apports détritiques. Parmi ceux-ci on peut citer Th, Zr, Rb, Hf, Ta, W, Sc, Cr et Co qui sont partiellement influencés par l'apport détritique.

Les éléments dépendant des conditions rédox. Ceux-ci correspondent principalement à U, V et Mo. Un certain nombre d'autres éléments sont également sensibles aux conditions rédox et sont fixés dans le sédiment sous forme de sulfures, plus ou moins en inclusion dans la pyrite. Ces derniers correspondent principalement à Ni, Cu, Zn, As et Pb, ainsi que Cr et Co.

Les éléments associés au flux de matière organique. L'élément le plus classiquement cité est Ba, cependant, Mo, Cu et Ni sont également concernés. Les éléments associés aux carbonates. Il s'agit principalement de Sr. Les teneurs en éléments traces sont de manière générale très faibles. Pour de nombreux éléments, les concentrations sont fréquemment in-

férieures au seuil de détection. Seuls Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hf, Nb, Pb, U, V et Zr ont des valeurs au-dessus du seuil de détection pour plus de 75% des échantillons. Dans le détail, cependant, les résultats fluctuent d'un affleurement à l'autre : à Bambaye et M'vengué plus de 73% des analyses en éléments traces sont au-dessus du seuil de détection, alors que seuls 51% des analyses le sont à Lekouba (annexe IV.II).

De même que pour les éléments traces, les diagrammes binaires ont été réalisés avec les teneurs en éléments traces et en éléments majeurs, afin d'observer les variations de ces éléments et d'identifier leurs facteurs de contrôle. Des corrélations positives sont observées entre un certain nombre d'éléments traces détritiques, dont Cr, Ga, Zr, Hf, Rb, Th et Al_2O_3 (figures 4a, 4b et 4c ; annexes). Les mêmes éléments montrent également une bonne corrélation positive avec K_2O (annexe IV.II).



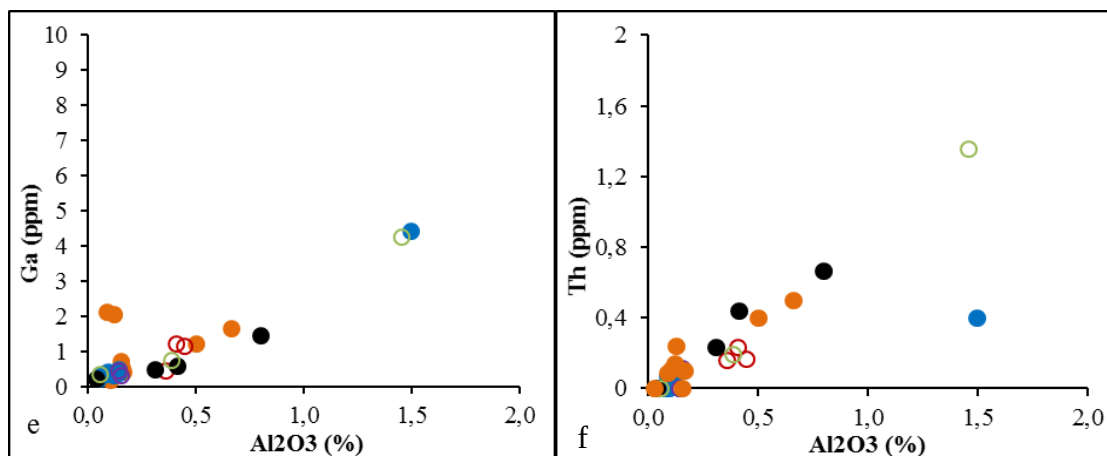


Figure V.5 :Diagrammes binaires entre les teneurs en éléments majeurs et mineurs dans les cherts du bassin de Franceville. Zr(a) ; Rb (b) ; Hf (c) ; Cr (d) ; Ga (e) ;Th (f) en fonction de Al_2O_3 .

Cu, Pb et Zn sont corrélés entre eux mais avec aucun élément majeur (annexe IV.II). Des éléments sensibles aux conditions rédox, Mo est présent en trop faible quantité. K_2O ne montre qu'une modeste corrélation avec Cr, tandis que V est corrélé avec les éléments détritiques ainsi Al_2O_3 et K_2O (annexe IV.II). Ba est présent en relativement grande quantité dans les échantillons : c'est l'élément trace présent en plus grande concentration. Pour autant, il n'est corrélé à aucun autre élément, majeur ou trace. Sr, généralement associé aux carbonates, n'est que faiblement corrélé à CaO (annexe IV.II).

Interprétations

La corrélation négative entre Fe_2O_3 et SiO_2 indique que les phases porteuses de fer dans les cherts du Francevillien sont diluées par la silice. Ces différentes phases identifiées par DRX et par MEB EDX sont de la pyrite, des carbonates (dolomite ferrique, ankérite, sidérite) ainsi que des argiles (illites). L'absence de corrélation entre Fe_2O_3 et Al_2O_3 (Figure V.3) suggère que les argiles ne sont pas les principales phases porteuses de fer. A l'inverse, la corrélation positive entre Fe_2O_3 et $CaO+MgO+Fe_2O_3$ et entre $CaO+MgO+Fe_2O_3$ et la perte au feu d'autre part indiquent que les carbonates sont des phases porteuses de fer importantes. En effet, la perte au feu est connue pour dépendre à la fois de la teneur en matière organique et de la teneur en carbonates de la roche (Dean, 1974). La teneur en matière organique de ces cherts est généralement très faible, ce qui implique que la perte au feu représente principalement les carbonates. Les mesures MEB-EDX sur les carbonates dispersés

(Figure IV.18) ont montré que les carbonates ferrifères représentent une proportion importante des carbonates présents dans ces cherts, à l'exception des cherts de Sucaf, et confirme donc cette interprétation. Des proportions variables de pyrite et d'oxydes de fer ont été observées dans ces cherts (Chapitre 4). A défaut de bénéficier d'analyses de la teneur en soufre des échantillons, et du fait de la bonne corrélation entre la teneur en fer et la perte au feu, il peut être supposé que la pyrite et les oxydes de fer exercent un contrôle secondaire sur la teneur en fer des échantillons.

La corrélation positive entre Al_2O_3 et K_2O a précédemment été observée dans différents travaux. L'interprétation la plus couramment utilisée est que le potassium est associé à la part détritique du sédiment (Rouchon et al., 2009). Néanmoins, une telle corrélation peut également être attribuée au métasomatisme du K (addition diagénétique de potassium), phénomène fréquemment observé dans les roches d'âge Précambrien (Fedo et al., 1996; Sugitani et al., 2006). Les minéraux détritiques porteurs de potassium les plus courants sont les feldspaths potassiques, les muscovites et les minéraux argileux potassiques, notamment l'illite. Les analyses DRX et les observations au MEB-EDX n'ont révélé aucune présence de feldspaths ni de muscovite dans les cherts étudiés, en revanche des illites dispersées dans certains cherts ont été observées (Chapitre IV). Le métasomatisme du potassium se révèle avec les analyses géochimiques par l'étude du comportement des éléments dans un diagramme ternaire A-CN-K (Nesbitt and Young, 1984; Fedo et al., 1995, 1996). Ce diagramme est basé sur les pourcentages molaires d' Al_2O_3 (pôle A), de CaO détritique + Na_2O (pôle CN) et de K_2O (pôle K), et permet en particulier d'étudier le degré de transformation des roches magmatiques sous l'effet de l'hydrolyse (Nesbitt and Young, 1984). Le nombre d'analyses des cherts Francevilliens inférieures à la limite de détection ne permet pas de représenter beaucoup de points dans ce diagramme, néanmoins, la figure V.6 montre le résultat obtenu en appliquant les corrections de Fedo et al., (1995) pour estimer la part de CaO détritique. Les échantillons se répartissent sur une tendance à mi-chemin entre celle montrée par une évolution liée à l'hydrolyse et celle résultant d'un métasomatisme du potassium. De ce fait, un métasomatisme n'est pas totalement exclu et les illites observées pourraient au moins partiellement résulter d'une transformation diagénétique d'un autre minéral argileux (Fedo et al., 1995, 1996).

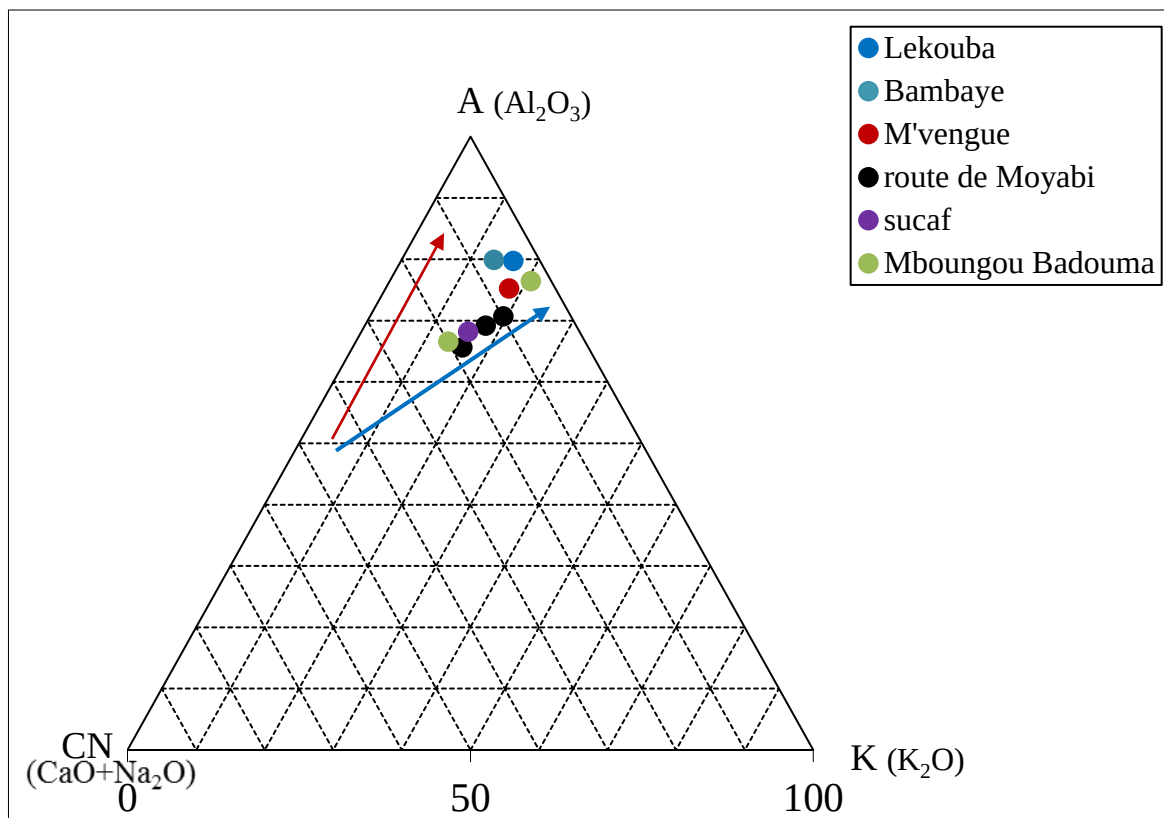


Figure V.6 : *Diagramme A-CN-K obtenu à partir des analyses des éléments majeurs dans les cherts Francevilliens. La flèche en rouge, parallèle à la ligne A-CN indique la tendance montrée par des roches soumises à une hydrolyse. La flèche en bleu, partant vers la ligne A-K indique la tendance des échantillons ayant subi un métasomatisme (d'après Fedo et al., 1996).*

Malgré le nombre important d'échantillons dont la teneur en TiO_2 est en dessous de la limite de détection, une corrélation positive est observée entre Al_2O_3 et TiO_2 (figure V.2b). Cette relation est fréquemment observée dans les roches sédimentaires, le titane étant souvent associé à des minéraux lourds détritiques tels que le rutil ou l'anatase, ou aux minéraux argileux (Hofmann et al., 2013). De même, les corrélations positives observées entre Al_2O_3 ou K_2O et Cr, Ga, Zr, Hf, Rb et Th, éléments qui sont fréquemment associés aux minéraux détritiques, sont généralement observées dans les roches sédimentaires (Sugitani, 1992; Sugitani et al., 2006; Basta et al., 2011). Les rapports d'abondance entre ces éléments ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Cr/Th, ...) sont fréquemment utilisés pour caractériser la nature des roches érodées (Sugitani, 1992; Sugitani et al., 2006; Rouchon et al., 2009), néanmoins, dans le cas présent, les valeurs sont très variables (entre 15-45 pour $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, entre 13 et

92 pour Cr/Th) sans montrer de tendance nette par affleurement. Il n'est donc pas possible d'interpréter ces données en termes de nature du substratum érodé.

Une corrélation positive entre MgO et CaO est fréquemment observée dans les roches sédimentaires et indique que ces éléments sont associés dans les carbonates (Basta et al., 2011). Dans le cas des cherts Francevilliens, la corrélation entre CaO et MgO est cependant médiocre ($R=0,723$; $n=30$). Ceci s'explique par la forte variabilité de la composition chimique des carbonates. En effet, les analyses chimiques ponctuelles sur carbonates par MEB EDX (Chapitre 4) ont révélé que ceux-ci correspondent à de la calcite, dolomite, sidérite et parfois rhodochrosite, avec une chimie qui est très fluctuante d'un affleurement à l'autre (figure 17C du chapitre 4). Cette variabilité dans la chimie des carbonates explique également pourquoi le strontium n'est que faiblement corrélé à la teneur en CaO des cherts Francevilliens.

Les éléments marqueurs de conditions rédox (Mo, U et V) ne sont présents qu'en très faible quantité. De plus, leur concentration s'avère principalement corrélée aux éléments détritiques. De ce fait, aucune interprétation sur les conditions redox ne peut être tirée. Les marqueurs de flux organique (Cu, Ni, Pb) ne montrent pas de corrélation nette avec d'autres éléments. Sachant que ces éléments ont une affinité pour les sulfures, il peut être supposé que leur abondance dans les cherts est directement liée à l'abondance de la pyrite. L'analyse de la teneur en soufre dans les cherts permettrait de confirmer cette hypothèse.

Les éléments majeurs et traces sont souvent exploités pour discriminer les sédiments. Les fortes teneurs en SiO₂ par rapport aux teneurs très faibles des autres éléments que montre les diagrammes binaires des éléments majeurs sont compatibles avec les observations pétrographiques du chapitre 4. De manière générale, il est noté que les corrélations entre éléments s'observent mieux à l'échelle du bassin plutôt qu'à l'échelle des affleurements. Ceci s'explique par le faible nombre d'échantillons (2 à 4) analysés dans certains affleurements. Les conclusions obtenues ici ne permettent donc que de tracer des grandes tendances. L'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons par affleurement permettrait de voir si des tendances se dégagent plus spécifiquement pour chaque affleurement. Une telle analyse plus détaillée pourrait être pertinente afin de mieux caractériser les sources détritiques et la nature des roches à l'affleurement lors du dépôt de ces cherts. Enfin, il apparaît que les analyses des éléments majeurs et traces ne permettent pas d'identifier les sources

potentielles de la silice. Pour ce faire, d'autres éléments (terres rares) ainsi que les analyses isotopiques doivent être mis en œuvre.

I.1.3 Les terres rares

Les terres rares (REE pour Rare Earth Elements) comprennent les éléments allant du lanthane au lutétium. Elles sont fréquemment subdivisées en terres rares légères (LREE, de La à Sm) et terres rares lourdes (HREE de Gd à Lu). Les terres rares ont des propriétés chimiques voisines (Jambon and Thomas, 2009). Cependant, elles présentent des comportements qui diffèrent de par les variations de leur rayon ioniques. L'étude de la concentration des terres rares nécessite une normalisation par rapport à un standard, car leurs concentrations dans l'environnement sont en partie liées à la nucléosynthèse (Jambon and Thomas, 2009). Plusieurs standards existent mais le standard Post Archean Australian Shale (PAAS – (Taylor and McLennan, 1985) a été privilégié dans cette étude car il est le plus utilisé pour l'étude des roches sédimentaires, ce qui facilite ainsi la comparaison avec les données issues de la littérature.

Les terres rares sont particulièrement intéressantes pour tracer des processus ou identifier des sources de sédiments, car elles font partie des éléments les moins mobiles au cours des processus sédimentaires. De plus, elles ont un temps de séjour très court dans l'eau de mer. La faible mobilité des terres rares les rend résistantes à l'altération au cours des processus sédimentaires et leur permet d'être peu affectées par l'altération post-dépôt à basse température (Taylor and McLennan, 1985; McLennan et al., 1990, 1993). De ce fait, il a été suggéré que les terres rares sont capables de refléter la signature géochimique des sources des sédiments (Taylor and McLennan, 1985).

Dans le cas de la formation des cherts, plusieurs processus de silicification sont connus : les circulations de fluides hydrothermaux (Knauth and Lowe, 1978; Paris et al., 1985; Knauth, 1994; Perry and Lefticariu, 2003; Hofmann, 2005) ou une interaction eau-roche à basse température lors de la diagénèse précoce (Knauth and Lowe, 1978; Sugitani, 1992; Lowe, 1999; Rouchon and Orberger, 2008). Par ailleurs, la précipitation directe de silice peut se faire à partir d'une eau de mer saturée en silice dissoute (Knauth and Lowe, 1978; Hesse, 1989; Sugitani et al., 1998; Perry and Lefticariu, 2003; Hofmann, 2005), à partir de fluides d'évacuation hydrothermaux près de zones volcaniques actives (Sugitani, 1992), ou d'un mélange des deux (Van der Boorn et al., 2007; van den Boorn et al., 2010;

Marin-Carbonne et al., 2012). L'étude des profils de terres rares dans les cherts permet d'identifier le type de mécanisme à l'origine de la silicification.

La composition en terres rares dans les eaux de mer modernes est contrôlée par différents facteurs : 1) les différentes sources d'apports de terres rares, qui peuvent être terrestres, issues de l'érosion des continents, ou hydrothermales, issues du manteau terrestre et des fluides qui circulent dans la croûte océanique ; 2) les interactions entre les roches en présence et les solutions ; 3) le comportement des terres rares en solution (Bau and Dulski, 1996a; Bolhar et al., 2004). Ce dernier est fortement influencé par les conditions ambiantes : la température, la salinité, l'état redox de l'eau, le rapport fluide/roche, le rapport pH/Eh (Bau, 1991).

Les concentrations des terres rares plus l'abondance de l'yttrium (Y) de l'eau de mer moderne ont des caractéristiques qui peuvent être utilisées comme empreintes chimiques (Bolhar et al., 2004). Après normalisation au PAAS, le profil REE + Y de l'eau de mer moderne se caractérise par une anomalie positive en La, anomalie négative en Ce, absence d'anomalie en Eu, anomalies positive en Y et appauvrissement en LREE par rapport à HREE qui peut être exprimé par des rapports $[(La/Yb)_N]$ et $(Pr/Yb)_N$.

L'enrichissement REE des solutions augmente lorsque le pH diminue (Michard, 1989). Aussi, leur contribution au budget chimique de l'eau de mer est limitée par l'incorporation rapide des REE dans les oxydes de Fe-Mn qui précipitent près des cheminées hydrothermales (Bau and Dulski, 1996a; Bau, 1999). Ainsi, contrairement à l'eau de mer une anomalie positive, fiable ou absente en Ce, une anomalie positive en Eu, et un enrichissement en LREE par rapport à HREE sont révélateur de la présence d'un composant hydrothermique à haute température (Michard, 1989; Bau and Dulski, 1996).

Les anomalies en terres rares ont été calculées à l'aide des équations proposées par Bau and Dulski, (1996) :

$$\text{Lanthane } (La/La^*) = La_N / (3Pr_N - 2Nd_N)^1$$

$$\text{Europium } (Eu/Eu^*) = Eu_N / (0,66Sm_N + 0,33Tb_N)$$

$$\text{Cérium } (Ce/Ce^*) = Ce_N / 0,5(Pr_N + La_N)$$

$$\text{Praséodyme } (Pr/Pr^*) = Pr_N / 0,5(Ce_N + Nd_N)$$

¹ La notation $_N$ indique la normalisation au standard (ici le PAAS). $La_N = La/La_{PAAS}$

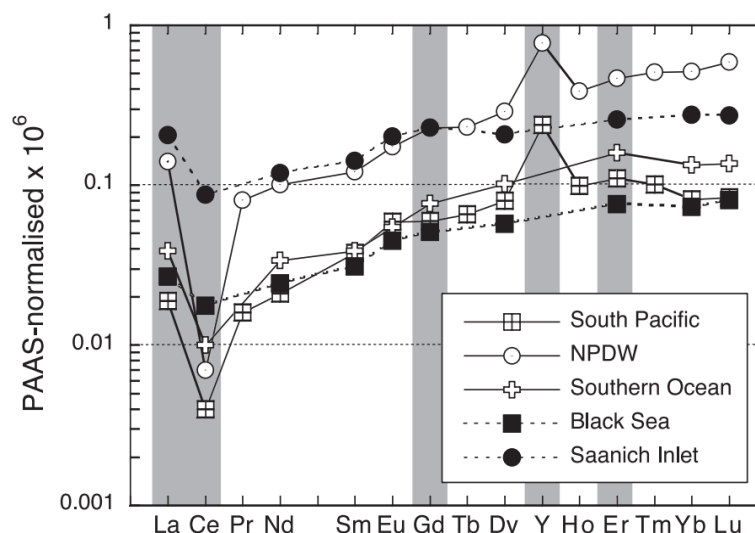


Figure V.7: Diagramme REE + Y normalisé par PAAS montrant des compositions représentatives pour l'eau de mer moderne: Pacifique Sud (moyenne des échantillons de 0, 9 et 30 m de profondeur des stations SA-5: (Zhang et al., 1994), eau profonde du Pacifique Nord (NPDW à 2500 m de profondeur : (Alibo & Nozaki, 1999), Océan Sud (à 3 m de profondeur: (German et al., 1995), mer Noire (moyenne des échantillons de 180, 800 et 2185 m de profondeur: (German et al., 1991) et Saanich Inlet (moyenne de 165 et 215 m de profondeur: (German & Elderfield, 1989). Notez que les trois derniers ensembles de données manquent de concentrations pour les éléments essentiels au calcul des anomalies élémentaires caractéristiques de l'eau de mer (anomalies La, Ce et Y).

I.3.1.1 Comportement des terres rares et anomalies relatives

Les résultats des analyses chimiques des terres rares des cherts du bassin de Franceville sont présentés en annexe IV.V. Les profils de terres rares normalisés au PAAS par site sont présentés en figure V.8, à V.11.

Les spectres des REE+Y de l'affleurement de Lekouba montrent un léger appauvrissement ($Pr_N/Yb_N = 0,75-0,94$) et un enrichissement ($Pr_N/Yb_N = 1,19-1,82$) des terres rares légères (LREE) par rapport aux terres rares lourdes (HREE). Ils sont caractérisés par une positive La/La* (0,90-1,45 ; moyenne = 1,11), une positive Eu/Eu* (1,58-6,95 ; moyenne = 3,35), une négligeable Ce/Ce* (0,89-1,08 ; moyenne = 0,98) sauf un échantillon avec 2,07, et une anomalie positive en Y caractérisée par un rapport Y_N/Ho_N (2,23-31,6) moyen de 4,25 est observé dans quatre échantillons (l'abondance en Y de 7 échantillons est en dessous de la limite de détection). Une absence d'anomalie en Ce et en La bien visible dans la diagramme Pr/Pr* versus Ce/Ce* (figure V.12) qui permet de distinguer le vrai anomalie en La et Ce.

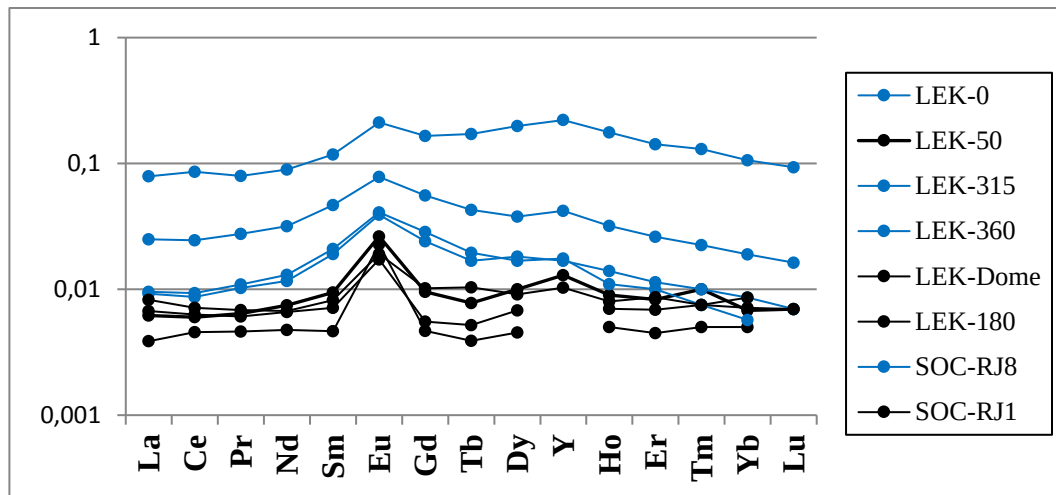
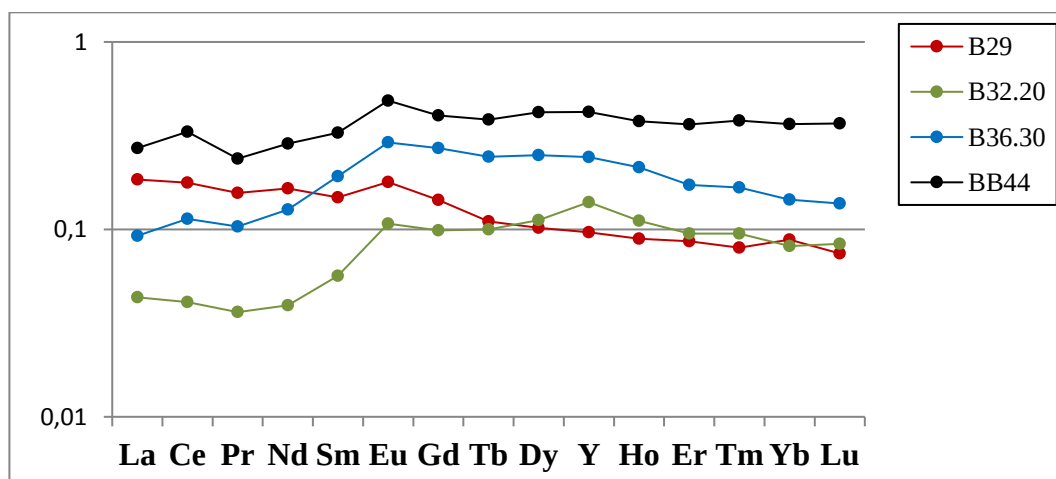


Figure V.8: Spectres des terres rares normalisés aux PAASde Lekouba

A Bambaye (sondage et affleurement) les spectres des REE+Y se comportent différemment. On peut relever : un léger appauvrissement des LREE par rapport aux HREE dans les échantillons B32,20 B36,30, B44, BB-E1, BB-E2, BB-E7, BB-E12 et BAM5 ($Pr_N/Yb_N = 0,19-0,78$). Inversement, les échantillons B29, BAM9, BB11 présentent un enrichissement des LREE par rapport aux HREE ($Pr_N/Yb_N = 1,77-2,50$). Enfin un dernier groupe d'échantillons (BB-E6, BB-E8, BB-E13) montre des spectres REE +Y relativement plats ($Pr_N/Yb_N = 0,71-0,82$). Les échantillons de Bambaye sont caractérisé par une positive La/La* (1,23-1,97 ; moyenne = 1,54), une légère positive Ce/Ce* (0,89-1,54 ; moyenne = 1,13), une légère positive Eu/Eu* (1,26-1,64 ; moyenne = 1,42). Ces spectres des REE+Y montrent une anomalie positive en Y caractérisée par un rapport Y/Ho (24,22 à 42,74 ; moyenne = 31,34). Une d'anomalie positive en Ce est bien visible dans la diagramme Pr/Pr* versus Ce/Ce* (figure V.12) qui permet de distinguer le vrai anomalie en La et Ce.



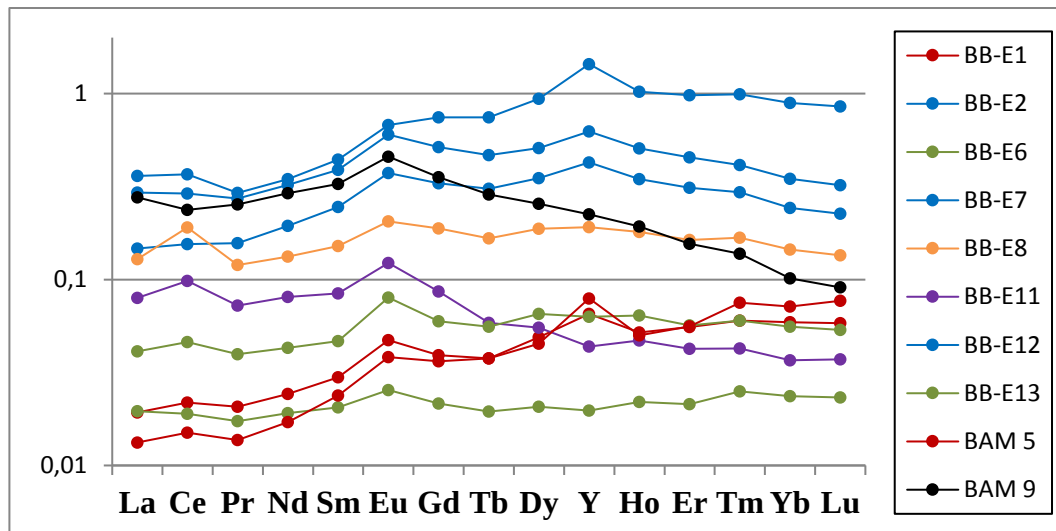


Figure V.9 : Spectres des terres rares normalisés aux PAAS de Bambaye.

A Moyabi les échantillons R-MOY-E1, R-MOY-E2 et R-MOY-E5 montrent un enrichissement en LREE par rapport aux HREE ($Pr_N/Yb_N = 1,72-5,42$). Le spectre de l'échantillon R-MOY-E3 est relativement plat. Les spectres des REE+Y de l'affleurement de Moyabi sont caractérisés par une La/La^* (1,00-2,07; moyenne = 1,31), une anomalie négative Ce/Ce^* (0,45-0,83; moyenne = 0,64), excepté R-MOY-E5 qui montre une anomalie positive Ce/Ce^* (1,97), une anomalie positive Eu/Eu^* (1,29-3,70 ; moyenne = 2,50), excepté R-MOY-E5 qui montre une anomalie négative Eu/Eu^* (0,88). Les spectres des REE+Y sont caractérisés par un rapport Y/Ho (23,87-27,4. moyenne = 24,98. R-MOY-E5 montre une anomalie positive en Ce et R-MOY-E1, R-MOY-E2, R-MOY-E3 montre une vraie anomalie négative en Ce dans la diagramme Pr/Pr^* versus Ce/Ce^* (figure V.12) qui permet de distinguer le vrai anomalie en La et Ce.

A Sucaf les trois échantillons étudiés montrent des spectres REE+Y plus ou moins plats. Le spectre REE+Y de SUC-C-1 et 1VFA/FC montrent un appauvrissement négligeable de LREE par rapport à HREE ($Pr_N/Yb_N = 0,73$). SUC-C-2 montrent un enrichissement des LREE par rapport aux HREE ($Pr_N/Yb_N = 2,32$). Les spectres des REE+Y sont caractérisés une anomalie positive négligeable La/La^* (1,30-1,59; moyenne = 1,41), une anomalie positive Ce/Ce^* (1,39-1,60; moyenne = 1,46), une anomalie positive Eu/Eu^* (1,11-1,35; moyenne = 1,27). Les spectres des REE+Y sont caractérisés par un rapport Y/Ho (18,35-36,32 ; moyenne = 25,62). Les échantillons montrent une anomalie positive en Ce dans la diagramme Pr/Pr^* versus Ce/Ce^* (figure V.12) qui permet de distinguer le vrai anomalie en La et Ce.

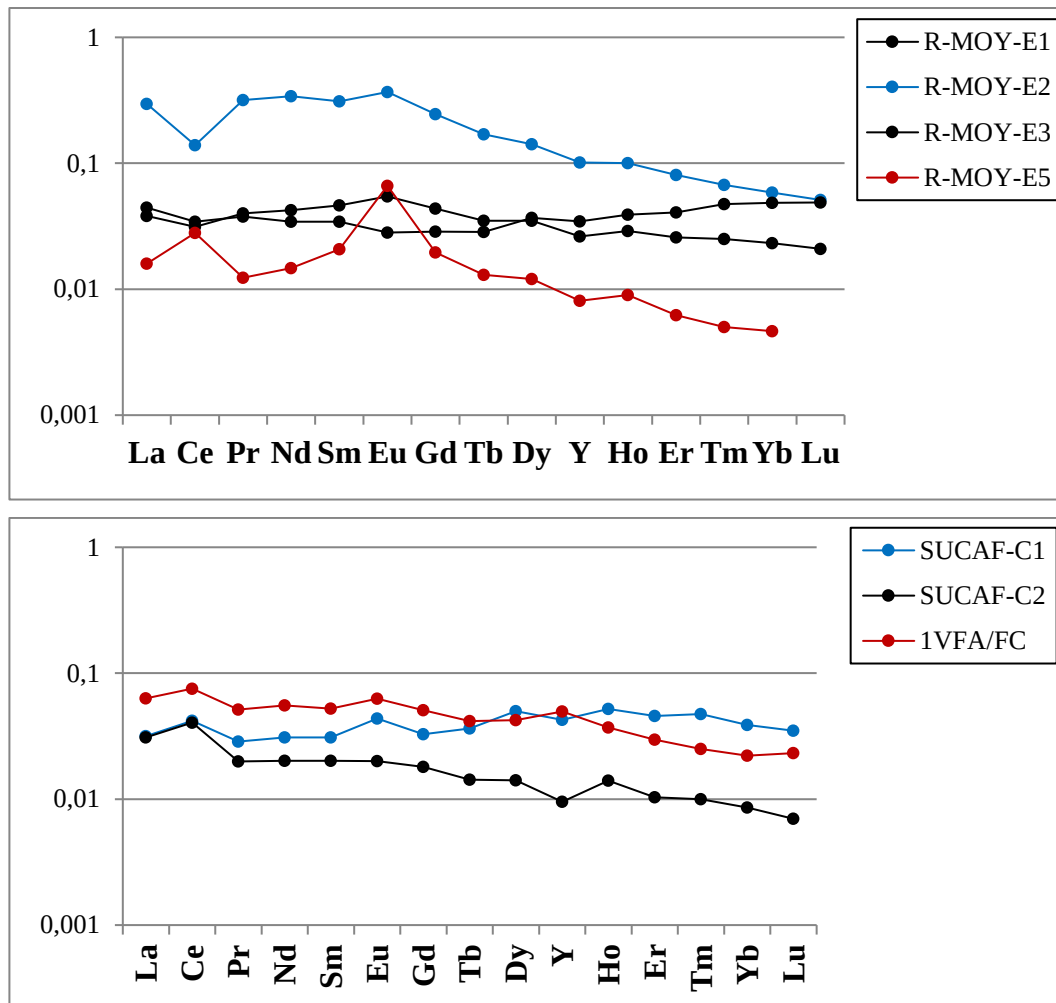


Figure V.10 : Spectres des terres rares normalisées aux PAASde route de Moyabi et Sucaf

A M'vengué, le spectre REE+Y MVG1bis montre un enrichissement en LREE par rapport aux HREE ($Pr_N/Yb_N = 1,73$) alors que ceux de MVG4 et MBG6 montrent un appauvrissement de LREE par rapport à HREE ($Pr_N/Yb_N = 0,33-0,75$). Les spectres des REE+Y sont caractérisés par La/La^* (1,26-1,38; moyenne = 1,32). Les trois échantillons montrent une anomalie positive Eu/Eu^* (2,43-3,64 ; moyenne = 3,06), une anomalie négative négligeable Ce/Ce^* (0,88-0,96 ; moyenne = 0,91). Les spectres des REE+Y sont caractérisés par un rapport Y/Ho (29,66-46,19 ; moyenne = 37,28). Une absence d'anomalie en Ce et en La bien visible dans la diagramme Pr/Pr^* versus Ce/Ce^* (figure V.12) qui permet de distinguer le vrai anomalie en La et Ce.

A M'vengou Badouma, les spectres REE+Y des trois échantillons analysés sont relativement plats. Cependant, MB2 montre un enrichissement des LREE par rapport aux HREE ($Pr_N/Yb_N = 1,30$) et MB4 et MB5 montrent un appauvrissement négligeable des

LREE par rapport aux HREE ($Pr_N/Yb_N = 0,69-0,74$). Ils sont caractérisés par La/La^* (1,01-1,49; moyenne = 0,72-0,74), une légère anomalie positive Eu/Eu^* (1,17-1,55 ; moyenne 1,39). et une anomalie positive Ce/Ce^* (1,14-1,33 ; moyenne = 1,20). Les spectres des REE+Y montrent un rapport Y/Ho (20,95-30,85 ; moyenne= 26,66). le diagramme Pr/Pr^* versus Ce/Ce^* (Figure V.12) montre une anomalie positive en Ce.

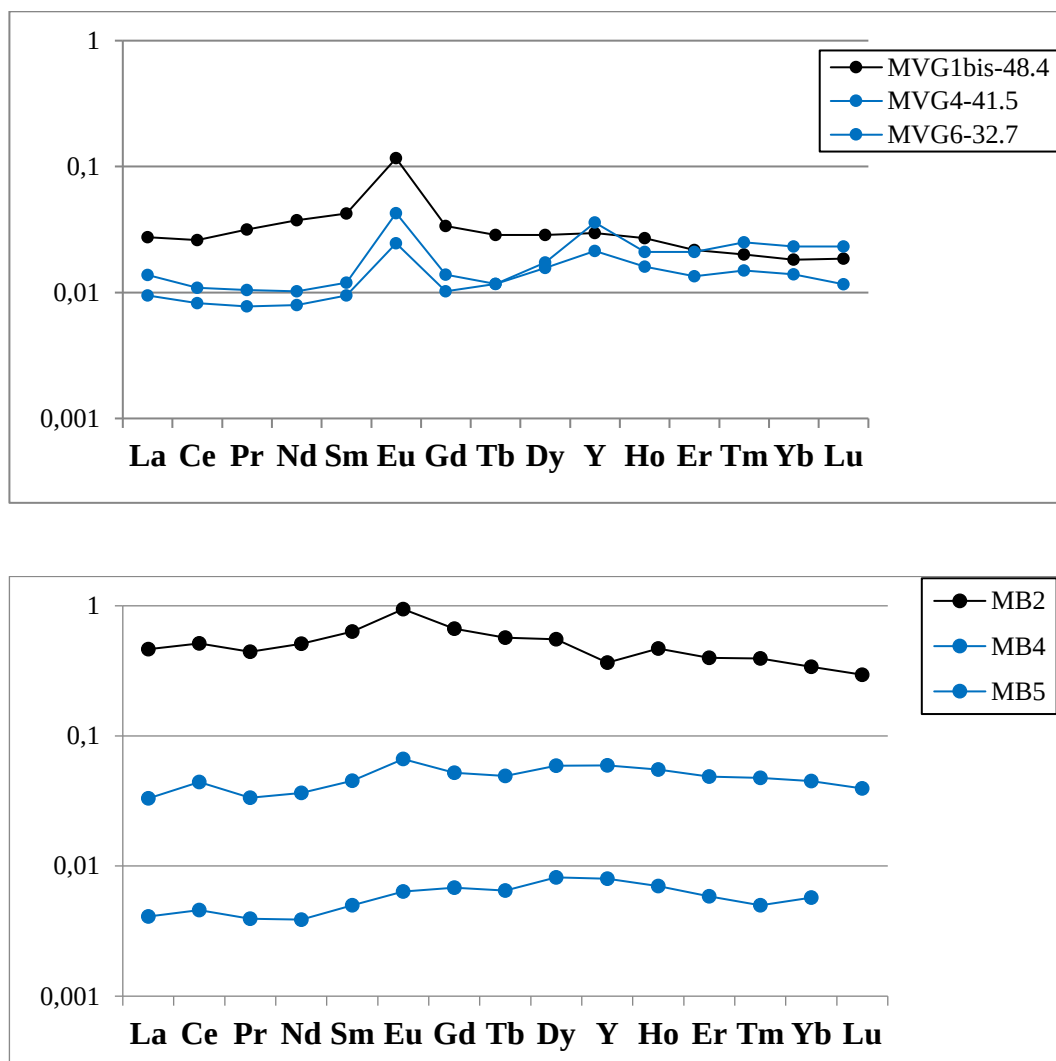


Figure V.11 : Spectres des terres rares normalisées aux PAAS de M'vengué et Mbongou Badouma.

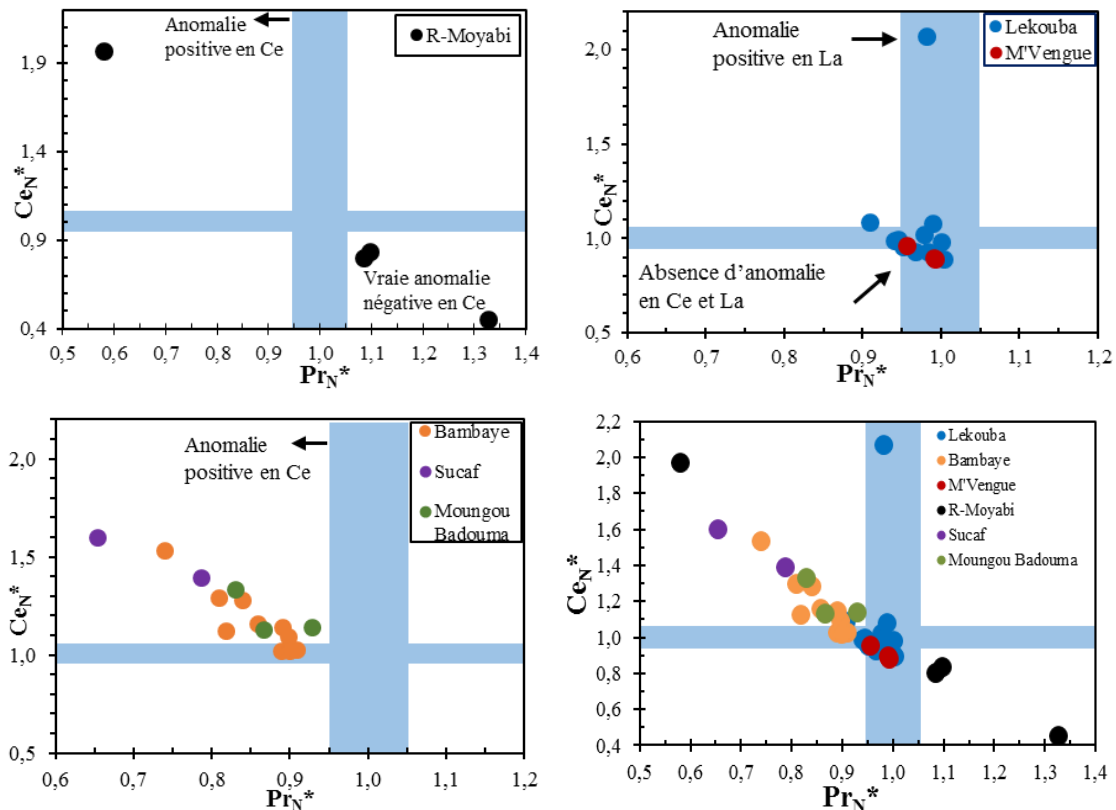


Figure V.12 : Anomalie de Ce_N^* et Pr_N^* respectivement dans les différents affleurements

Interprétations

Bolhar et al., (2004) ont réalisé des profils caractéristiques de l'eau de mer, à partir des REE+Y de différents âges (de l'Archéen au récent). Ces profils montrent des appauvrissements de LREE par rapport à HREE, des anomalies positives en La, Eu, Y, et une anomalie négative en Ce (figure V.7). Toutefois, des diagrammes des REE+Yttrium (REY) des environnements et minéraux naturels clés (annexe IV.III), présentant des caractéristiques anormales typiques telles que les anomalies Ce, La, Eu et Y ont été également réalisés par Tostevin et al., (2016). En comparant les diagrammes REE+Y réalisés dans ces travaux par les diagrammes des environnements et minéraux naturels clés puis, en regardant l'anomalie de Ce_N^* en fonction de Pr_N^* , de manière générale, nos résultats affichent quatre tendances (figure V.13) : (1) des diagrammes qui se rapprochent des diagrammes de l'eau de mer (Appauvrissement des LREE par rapport aux REEH) ; (2) Diagramme plat avec anomalie positive en Eu qui correspond au diagramme des argiles (3) ; Des diagrammes REE qui se rapproches du diagramme de fluide hydrothermal (avec des enrichissement de LREE par rapport aux REEH) et des anomalies positives de Ce et Eu); (4) Enrichissement des LREE

par rapport aux REEH, des diagrammes qui se rapprochent du diagramme aux eaux des rivières.

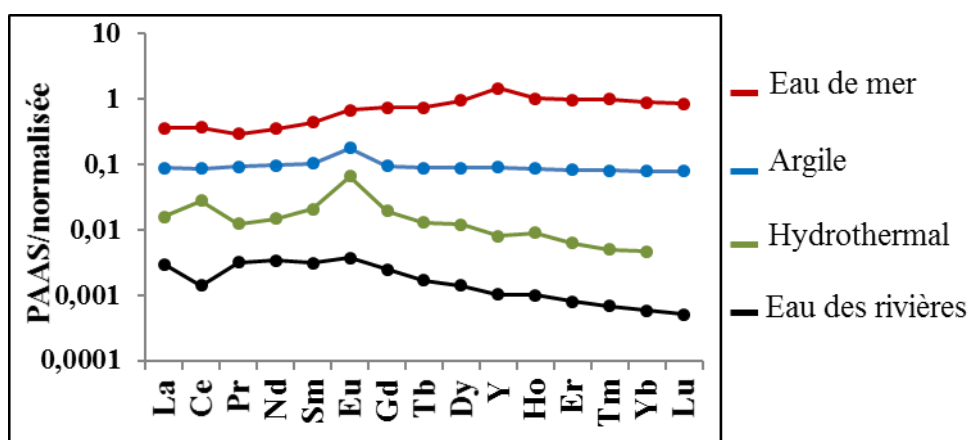


Figure V.13 : Profils REE+Y caractéristiques affichés par les cherts des échantillons analysés.

Pour regarder ces résultats à l'échelle de l'affleurement, en plus des diagrammes REE+Y, un diagramme de l'Europium en fonction du cérium a été réalisé. Il montre deux tendances. Une tendance avec les échantillons de Lekouba et M'vengué qui présentent une anomalie positive en Eu caractéristique du fluide hydrothermal, et une tendance avec les autres échantillons (Bambaye, Sucaf, Route de Moyabi, Mbougou Badouma) qui sont étalés sur l'axe représentatif de l'anomalie en cérium. Dans ce dernier cas, nous sommes en présence d'un fluide différent du fluide hydrothermal. Probablement de l'eau de mer avec une contribution en sédiment.

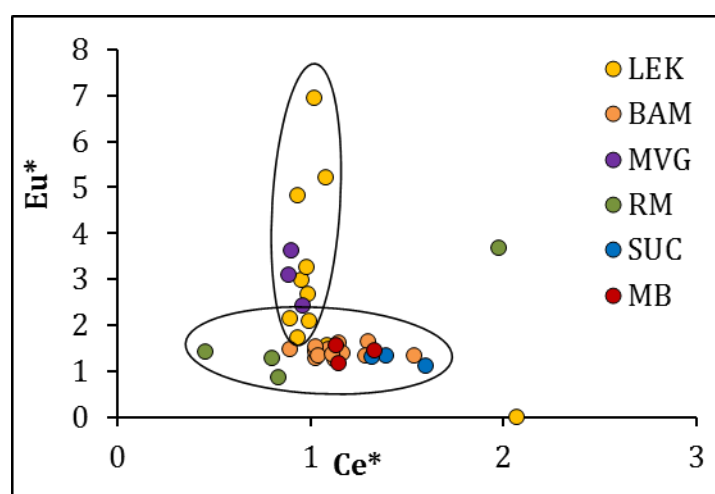


Figure V.14 : Diagramme de l'Europium (Eu^*) en fonction du cérium (Ce^*).

Ce qui semble probable est que l'eau de mer et des fluides hydrothermaux pourraient être à l'origine de la formation de nos cherts. Cependant, Les informations des terres rares et des anomalies ne sont pas suffisamment précises sur le ou les autres fluides impliqués dans la formation de ces cherts. ainsi, nous allons interroger la signature isotopique.

II. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE

II.1 L'ANALYSE ISOTOPIQUE DE L'OXYGENE ET DU SILICIUM

Les isotopes de l'oxygène des cherts archéens ont été utilisés seuls ou couplés avec les isotopes du silicium pour déterminer la température et l'origine des fluides.

Pour tenter de reconstruire les paléo-températures de l'eau de mer au moment de la formation des cherts de Franceville, les compositions isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{30}\text{Si}$) des seize échantillons des différents affleurements ont été analysées par sonde ionique. Les échantillons ont été choisis en fonction de leurs textures, néanmoins, les trois textures décrites dans le chapitre IV sont représentées dans les 16 échantillons.

Les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium sont exprimées en unités pour mille de déviations par rapport au standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour la composition $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, et par rapport au standard NBS28 (sable de quartz) pour la composition $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, selon les équations suivantes.

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{échantillon}})}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}})} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{30}\text{Si} = \left[\frac{(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}_{\text{échantillon}})}{(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}_{\text{SMOW}})} - 1 \right] \times 1000$$

Nous avons calculé les températures à partir de l'équation de (Knauth and Epstein, 1975) : $\Delta_{\text{Chert-H}_2\text{O}} = 1000 \ln \alpha_{\text{Chert-H}_2\text{O}} = 3,09 \times (10^6/T^2) - 3,29$, avec **T** en **K** et en prenant **H₂O** = -1

Les valeurs du fractionnement instrumental induit par l'instrument SIMS sur les standard de quartz sont données dans le tableau V.2. Ces mesures sur un standard donc la composition isotopique a été mesurée en roche totale permettent de corriger le fractionnement instrumental sur les analyses SIMS de cibles de quartz de composition isotopique inconnue.

Quartz Brésil		
Analyses	$\delta^{18}\text{O}$	σ
1	2,52	0,19
2	2,69	0,12
3	2,56	0,15
4	2,61	1,15
5	3,08	0,25
6	3,0	0,2

Standards	Analyses	$\delta^{30}\text{Si}$ (‰)	σ
NBS28	1	-45,00	0,29
	2	-45,31	0,77
	3	-44,00	0,29
	3	-45,72	0,37
Quartz rose	1	-45,59	0,26
	2	-44,13	0,36
chert miocène	1	-45,28	0,36
	2	-45,03	0,3
	3	-44,77	0,57
	4	-45,08	0,32
	5	-44,85	0,27
	6	-45,16	0,44

Tableau V.2: Résultats analytiques des standards utilisés pour les estimations de Si et O

II.1.1 Compositions isotopiques de l'oxygène

Dans cette étude, les analyses de $\delta^{18}\text{O}$ ont été réalisées sur le microquartz et parfois les veines (2 points d'analyses à SUC-C-1 et un point à MVG1), le megaquartz et la calcédoine.

II.1.1.1 $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz

Microquartz : Les données du $\delta^{18}\text{O}$ obtenues à la sonde ionique montrent une gamme de valeurs comprise entre $14,80 \pm 0,20\text{‰}$ et $21,12 \pm 0,83\text{‰}$ (tableau V.3). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ sont la plupart du temps assez homogènes au sein d'un même échantillon. Ces valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ diffèrent d'un échantillon à un autre dans un même affleurement. Elles diffèrent également d'un affleurement à un autre. Par ordre décroissant des valeurs moyennes du $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz par affleurement, on trouve : Route de Moyabi ($17,20\text{‰}$ - 25‰ ; moyenne = $21,05\text{‰}$), Bambaye ($17,49\text{‰}$ - $21,43\text{‰}$; moyenne = $19,99\text{‰}$), Mbougou Badouma ($18,4\text{‰}$ - $20,3\text{‰}$; moyenne = $19,8\text{‰}$), Lekouba ($15,97\text{‰}$ - $19,42\text{‰}$; moyenne = $18,26\text{‰}$), Sucaf ($15,53\text{‰}$ - $21,83\text{‰}$; moyenne = $17,91\text{‰}$), M'vengué ($14,8\text{‰}$ - $18,92\text{‰}$; moyenne = $18,02\text{‰}$) (tableau V.3).

II.1.1.2 $\delta^{18}\text{O}$ des autres formes de silice

Les observations du $\delta^{18}\text{O}$ des autres formes de silice montrent les valeurs suivantes :

Le mégaquartz : Il montrent les valeurs : (1) $19,22 \pm 0,16\text{‰}$, dans l'échantillon LEK-234, (2) $23,19\text{‰}$ - $26,01\text{‰}$; moyenne = $24,08\text{‰}$ dans l'échantillon de BAM-E3 (figure V.4). Ces valeurs sont respectivement supérieures aux valeurs du microquartz environnant ($18,46\text{‰}$ - $19,42\text{‰}$, moyenne = $17,62\text{‰}$) à LEK-234 (tableau V.4).

Le quartz fibreux : La calcédoine montre des valeurs de $15,98\text{‰} \pm 0,13\text{‰}$ - $18,34 \pm 0,13\text{‰}$; moyenne = $17,48\text{‰}$ (tableau V.4). Ces valeurs sont homogènes aux valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz adjacent.

Les veines de quartz : Dans les veines les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ sont : (1) $16,94 \pm 0,13\text{‰}$ - $17,42 \pm 0,13\text{‰}$; moyenne = $17,48\text{‰}$ dans l'échantillon SUC-C-1, (2) $17,11 \pm 0,14\text{‰}$ dans l'échantillon MVG (tableau V.4). Ces valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont presque similaires aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz environnant qui montre des valeurs de $16,82\text{‰}$ à $17,42\text{‰}$ (moyenne

17,04‰) pour SUC-C-1 et 17,11‰ à 18,92‰ (moyenne $18,46 \pm 0,13$ ‰) pour MVG1 (figure V.3).

		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)			
Affleurements	Echantillons				
Microquartz		Min	Max	Moyenne	
Sucaf	SUC-C-1	16,82	17,42	17,04	n=20
	SUC-C-2	20,21	21,83	21,14	n=11
Echantillons microfossiles					
Stromatoltes (palyno)	SUC-R-3	16,73	17,04	16,85	n=7
SUR-R-5 (FIB)	PLOT3	16,73	17,99	17,41	n=11
SUR-R-5 (FIB)	PLOT4	15,53	17,95	17,1	n=33
R-Moyabi	RM-E1	23,98	25,12	24,58	n=11
	RM-E2	17,2	18,95	18,36	n=15
	RM-E3	19,69	20,68	20,2	n=13
M'vengué	MVG1	17,11	18,92	18,46	n=12
	MVG8	14,8	18,75	17,57	n=18
Lekouba	LEK-Dôme	15,97	18,26	17,62	n=13
	LEK-234	18,46	19,42	18,91	n=10
Bambaye	BAM-E7	19,72	21,43	20,6	n=16
	BAM-E13	17,49	20,67	19,2	n=10
M.Badouma	MB2	18,4	20,03	19,65	n=5
	MB3	19,57	19,53	19,95	n=11

Tableau V.3: Valeurs moyennes du $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz de chaque échantillon étudié.

		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)			
Affleurements	Echantillons				
		Minimum	Maximum	Moyenne	
Megaquartz	BAM-E3	23,19	26,01	24,08	n=7
	LEK-234	19,22	19,22	19,22	n=1
Veines	MVG1	17,11	17,11	17,11	n=1
	SUC-C-1	16,94	17,42	17,18	n=2
Calcédoine	LEK-Dôme	15,98	18,34	17,48	n=7

Tableau V.4: valeurs moyennes du $\delta^{18}\text{O}$ des autres formes de quartz.

II.1. 1.3 Eléments de contamination

Les résultats des mesures du $\delta^{18}\text{O}$ ont montré des valeurs variables entre les différents échantillons d'un même affleurement. C'est le cas des échantillons de Sucaf : 17,04‰ pour SUC-C-1 (figure V.15A) et 21,14‰ pour SUC-C-2 (figure V.15B). Nous nous sommes questionnés sur cette différence de valeurs. En se référant sur le fait que les points d'analyses de la sonde ionique peuvent échantillonner différentes phases minérales accessoires (principalement les carbonates, et les phosphates) présentes dans les cherts (Marin-Carbone *et al.*, 2010), les points d'analyses des cherts étudiés ont été observés au microscope électronique à balayage. Finalement, l'échantillon SUC-C-1 a révélé des inclusions d'argiles (figure V.15A) dans les points d'analyse (identifiées grâce à l'analyse chimique ponctuelle en EDXS). Les points d'analyses de SUC-C-2 et des autres échantillons se sont révélés totalement purs (figure V.15B). Ainsi, SUC-C-1 a été retiré. En plus des carbonates et des phosphates, les argiles peuvent être un biais aux analyses isotopiques de l'oxygène.

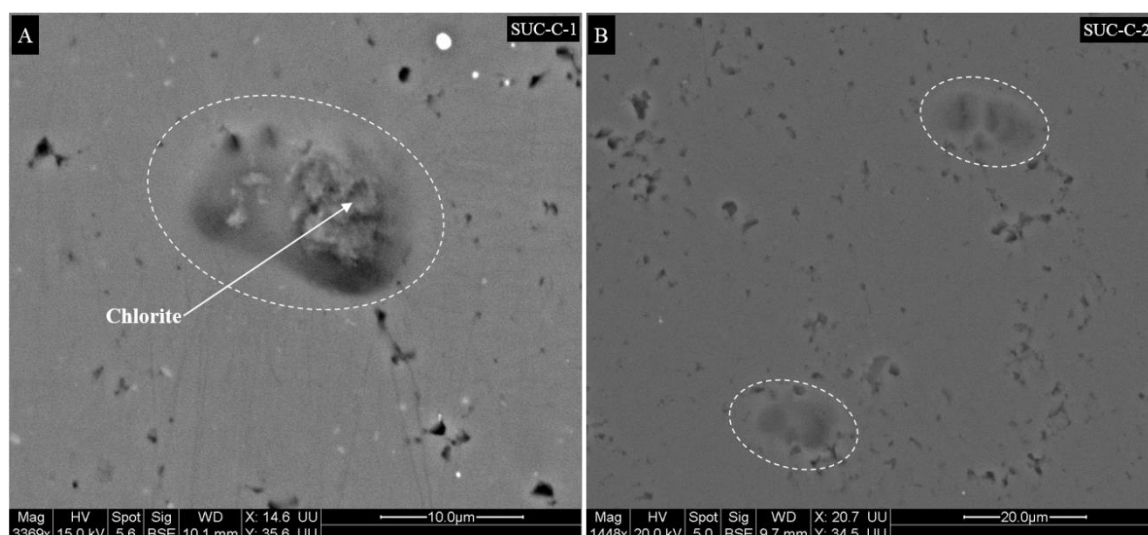


Figure V.15: Images MEB-BSE (électrons rétrodiffusés) des points d'analyses du microquartz: (a) spot du microquartz montrant l'inclusion de chlorite, (b) spots du microquartz purs dépourvus de toute phase susceptible de fausser la mesure.

II.1.1.4 $\delta^{30}\text{Si}$ du microquartz

Les mesures du $\delta^{30}\text{Si}$ n'ont pas pu être réalisées dans tous les échantillons. Toutefois, celles obtenues ont été effectuées le plus près possible des mesures du $\delta^{18}\text{O}$.

Les mesures du $\delta^{30}\text{Si}$ acquises à la sonde ionique rapportent des valeurs qui couvrent une large gamme allant de $-2,09\text{‰} \pm 0,37\text{‰}$ à $5,32\text{‰} \pm 0,45\text{‰}$. Les valeurs $\delta^{30}\text{Si}$ hétérogènes au sein d'un même échantillon et d'un même affleurement. Le microquartz de tous les échantillons montre un $\delta^{30}\text{Si}$ positif et négatif (figure V.5). Les échantillons SUC-C-2, SUC-R-3, SUC-R-5 (PLOT4), RM-E2, et MB3 ne présentent que des valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$ positives (figure V.5). Toutefois, le PLOT4 montre une valeur moyenne de $\delta^{30}\text{Si}$ élevé (4,48‰). On peut conclure que les cherts homogènes et stromotolitiques (Sucaf, Route de Moyabi, Mbougou Badouma) montrent une moyenne de $\delta^{30}\text{Si}$ positive, les cherts de Lekouba, les cherts de Bambaye et M'vengué montrent des moyennes de $\delta^{30}\text{Si}$ positives et négatives et les cherts hétérogènes, à grains et à clastes de Lekouba ont un $\delta^{30}\text{Si}$ négatif.

		$\delta^{30}\text{Si}$			
Affleurements	Echantillons				
Microquartz		Min	Max	Moyenne	
Sucaf	SUC-C-1	-0,5	1,88	1,67	n=20
	SUC-C-2	0,28	1,67	1,08	n=13
Echantillons à microfossiles					
	SUC-R-3	1,76	2,31	1,97	n=5
SUC-R-5	PLOT3	-0,36	2,07	1,18	n=10
SUC-R-5	PLOT4	3,68	5,52	4,58	n=14
R-Moyabi	RM-E1	-0,04	1,57	0,91	n=15
	RM-E2	0,53	2,48	1,35	n=17
M'vengué	MVG1	-1,02	1,21	0,17	n=14
	MVG8	-1,93	0,92	-0,04	n=8
Lekouba	LEK-Dôme	-2,09	1,02	-0,83	n=9
	LEK-234	-0,7	-0,03	-0,02	n=15
Bambaye	BAM-E3	-1,45	1,26	0,18	n=17
	BAM-E7	-0,29	2,37	1,04	n=22
M.Badouma	MB2	-1,08	2,96	1,37	n=11
	MB3	0,15	3,42	1,87	n=9

Tableau V.5: Valeurs moyennes du $\delta^{30}\text{Si}$ du microquartz de chaque échantillon étudié.

II.1.1.5 $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{30}\text{Si}$ du microquartz

Le diagramme binaire des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du $\delta^{30}\text{Si}$ de tous les échantillons analysés sont présentés dans la figure V.16. Les échantillons de Lekouba, M'vengué et

Mbougou Badouma et dans une moindre mesure Bambaye et SUC-R-5 (PLOT3) ont des valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$ positives comme négatives. À part un échantillon de SUC-R-1 qui montre un $\delta^{30}\text{Si}$ négatif, les échantillons de Sucaf montrent des valeurs $\delta^{30}\text{Si}$ essentiellement positives. Ces échantillons ne décrivent aucune corrélation entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{30}\text{Si}$.

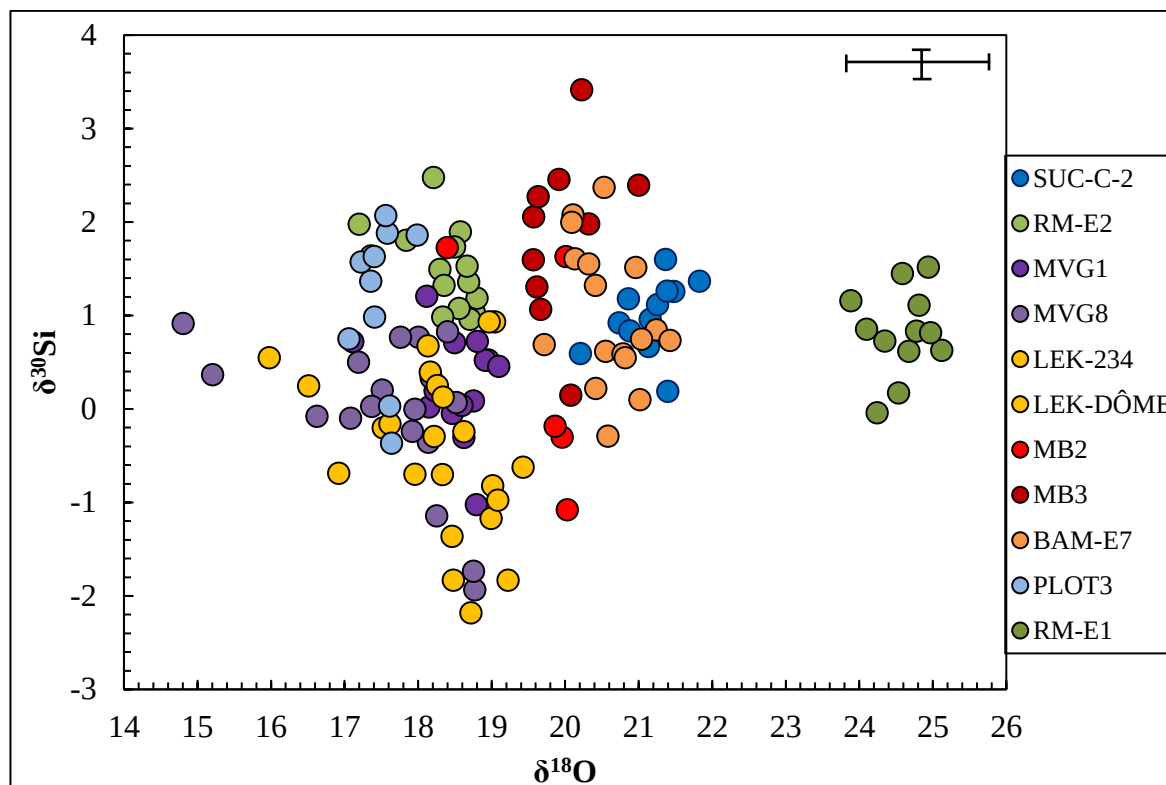


Figure V.16 : Valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du $\delta^{30}\text{Si}$ des analyses du microquartz de chaque échantillon. Sucaf : bleu, Mbougou Badouma : rouge, route de Moyabi : vert, Lekouba : jaune, M'vengué : violet, Bambaye : orange, Plots ; bleu ciel.

La figure V.17 montre les valeurs moyennes du $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du $\delta^{30}\text{Si}$ des échantillons des différents affleurements. Deux tendances s'observent : les affleurements de M'vengué et Lekouba ont des valeurs moyennes de $\delta^{30}\text{Si}$ négatives pour un $\delta^{18}\text{O}$ moyen de 18‰ ; les affleurements Sucaf, Bambaye et Mbougou Badouma et route de Moyabi ont des valeurs moyennes $\delta^{30}\text{Si}$ positives pour un $\delta^{18}\text{O}$ moyen compris entre ~ 20‰ et 21‰. Cette répartition est semblable à celle observée dans la projection (Ce/Ce*) en fonction du (Pr/Pr*) (figure V.12), mais aussi à la répartition affichée par le diagramme Eu* en fonction de Ce* (Lekouba et M'vengué montrant une tendance différente des autres affleurement : Bambaye, Sucaf, route de Moyabi et Mbougou Badouma) (figure V.14).

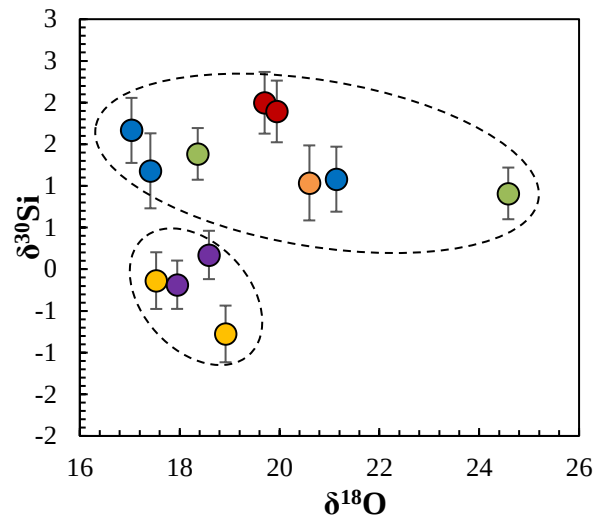


Figure V.17 : Valeurs moyennes du $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz pour chaque échantillon des différents affleurements. Sucaf : bleu, Mbougou Badouma : rouge, route de Moyabi : vert, Lekouba : jaune, M'vengué : violet, Bambaye : orange.

II.1.1.6 Interprétation et discussion

Les températures des cherts étudiés

Les températures des cherts de Franceville qui font l'objet de cette étude ont été calculées à partir des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ mesuré dans le microquartz. Ces températures vont de 59°C à 122°C. Les valeurs les plus élevées sont observées dans l'échantillon de SUC-R-5 (à microfossiles) microfossiles de Sucaf. Tandis que les plus faibles sont celles du microquartz de l'échantillon SUC-C-2 (sans microfossiles). Les températures sont majoritairement au-dessus de 90°C. Les températures de l'environnement de l'époque ont été calculées et rapportées : (1) les températures diagénétiques ont été évaluées à 130°C (Miyano and Klein, 1986) ; les températures de l'eau de mer entre 37°C et 52°C (Marin-Carbone et al., 2010) ; entre 55°C et 76°C (Winter and Kauth, 1992) ; (2) températures diagenétiques comprises entre 130°C et 170°C (Marin-Carbone et al., 2010). D'après ces estimations, les $\delta^{18}\text{O}$ des cherts étudiés ici semblent refléter les températures de l'eau de mer du moins pour les valeurs allant de 59°C à environ 79°C et des températures se rapprochant des températures diégétiques pour les valeurs les plus élevées. Cependant, la matière carbonée des microfossiles a été analysé au Raman et il s'avère que cette matière carbonée est du Kérogène. Puis des températures sont calculées à partir de cette matière carbonée. Elle affiche une température de 296°C. Cette température est discordante avec le géothermomètre des argiles qui est

beaucoup plus faible et indiqueraient que le bassin n'a pas subi de métamorphisme. Trois hypothèses peuvent être évoquées suite à cette température élevée : le métamorphisme, la métagénèse, ou une rétrogradation.

Message des compositions isotopiques dans le quartz

Microquartz

Les gammes de $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz ont été interprétées dans la littérature. Ces gammes ont été étudiées afin d'évaluer les origines possibles des variations de $\delta^{18}\text{O}$ enregistrées dans le microquartz à des échelles micrométriques (20 μm et 2 μm). (1) Winter and Knauth (1992) rapportent une gamme de valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de 3,4 ‰ obtenu sur des analyses bulk du microquartz des cherts de la formation de Gunflint ; (2) Jones and Knauth (1979) évoquent une gamme de 7‰ également dans les analyses bulk du microquartz des cherts, (3) Marin-Carbonne et al., (2010) retrouve une large gamme de 4,6 à 6,6 ‰ dans les analyses à la SIMS le microquartz de cherts de Gunflint. Pour Marin-Carbonne et al., (2010) contrairement aux analyses bulk, les analyses à la SIMS ont démontré que la composition isotopique d'oxygène du microquartz n'a pas été perturbée de manière significative par des processus secondaires tels que l'activité hydrothermale. Les larges gammes de $\delta^{18}\text{O}$ observées seraient donc héritées de la formation du chert. Ainsi, plusieurs processus différents peuvent expliquer cette large gamme de $\delta^{18}\text{O}$ dans le microquartz: (1) en système ouvert, les larges gammes $\delta^{18}\text{O}$ s'explique par de grandes variations de la température et / ou de la valeur du $\delta^{18}\text{O}$ des fluides diagenétiques sous l'influence des eaux météoriques pendant la diagenèse, (2) en système fermé, les larges gammes $\delta^{18}\text{O}$ résultent soit d'une variabilité dans les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ de ses précurseurs, soit à partir des effets du réservoir lors de sa formation à partir du fluide diagenétique. Cependant, pour les larges gammes de $\delta^{18}\text{O}$ 4,6 à 6,6 ‰ observées à Gunflint les processus du système ouvert semblent exclus par le fait que les variations de $\delta^{18}\text{O}$ soient distribuées au hasard à l'échelle micrométrique dans le microquartz (variations de la température et de fluides diagenétiques).

Les échantillons soumis à cette étude ont un point commun. Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz de chaque échantillon sont quasi-homogènes. Ils montrent des gammes de valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ compris entre $\sim +2\text{‰}$ et $\sim +6\text{‰}$ (figure V.18a). La gamme de $\delta^{18}\text{O}$ du microquartz des cherts de Franceville est large comme celle observée à Gunflint (décrite dans les paragraphes ci-dessus). Les gammes de $\delta^{18}\text{O}$ observées seraient donc héritées de la forma-

tion du chert. Contrairement aux variations de $\delta^{18}\text{O}$ des cherts de Gunflint qui sont distribués au hasard, les variations de $\delta^{18}\text{O}$ dans le microquartz intra-échantillons est homogène. Les variations observées dans les cherts de cette étude semblent être le reflet des processus des systèmes ouverts décrit par Marin-Carbonne et al., 2010. Ces variations pourraient refléter les variations de température et les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ des fluides.

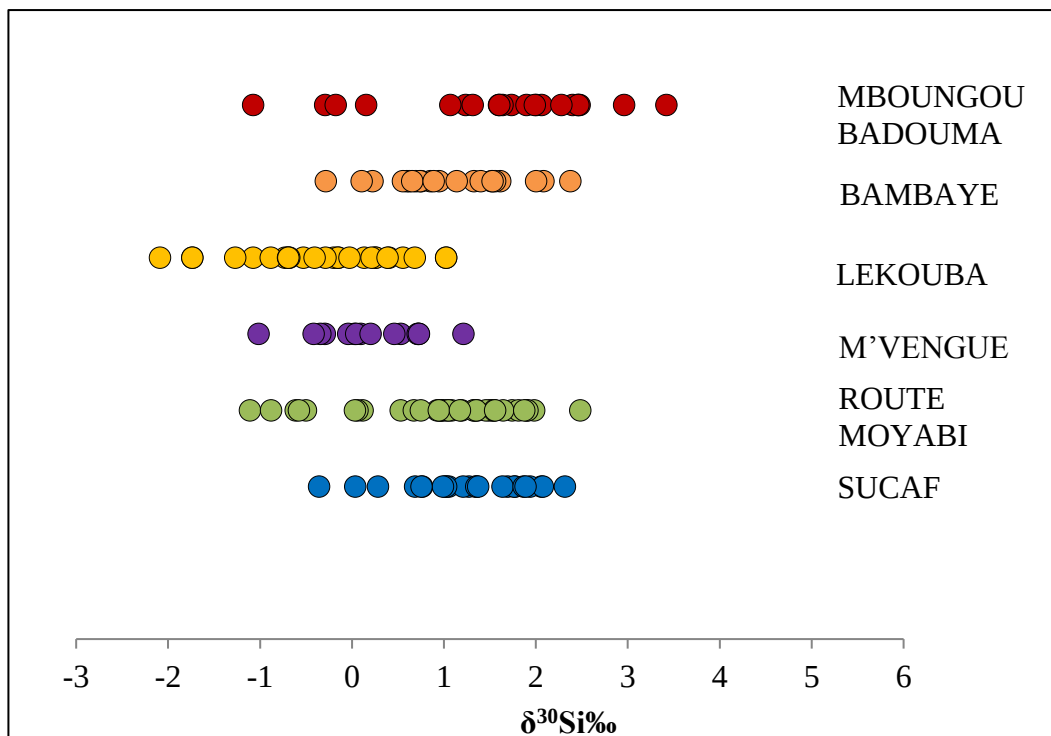
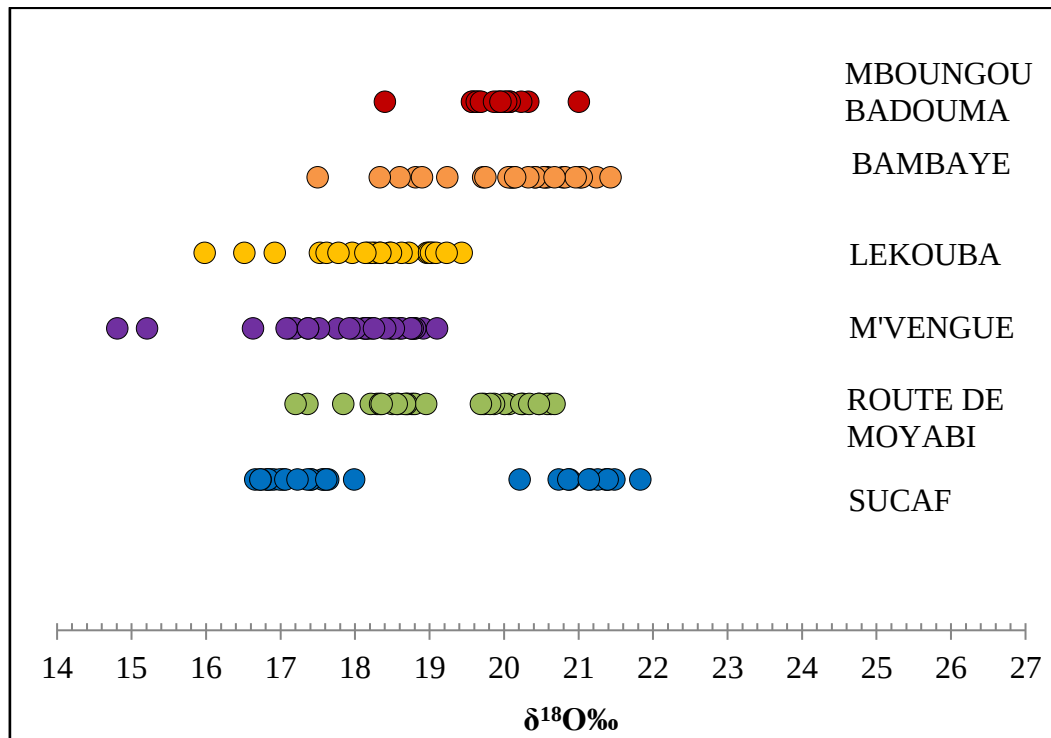


Figure V.18: Variations de $\delta^{18}\text{O}$ dans les échantillons de Chert de Franceville montrant les valeurs homogène du $\delta^{18}\text{O}$. b : Variations de $\delta^{18}\text{O}$ dans les échantillons de Chert de Franceville montrant les valeurs homogène du $\delta^{30}\text{Si}$.

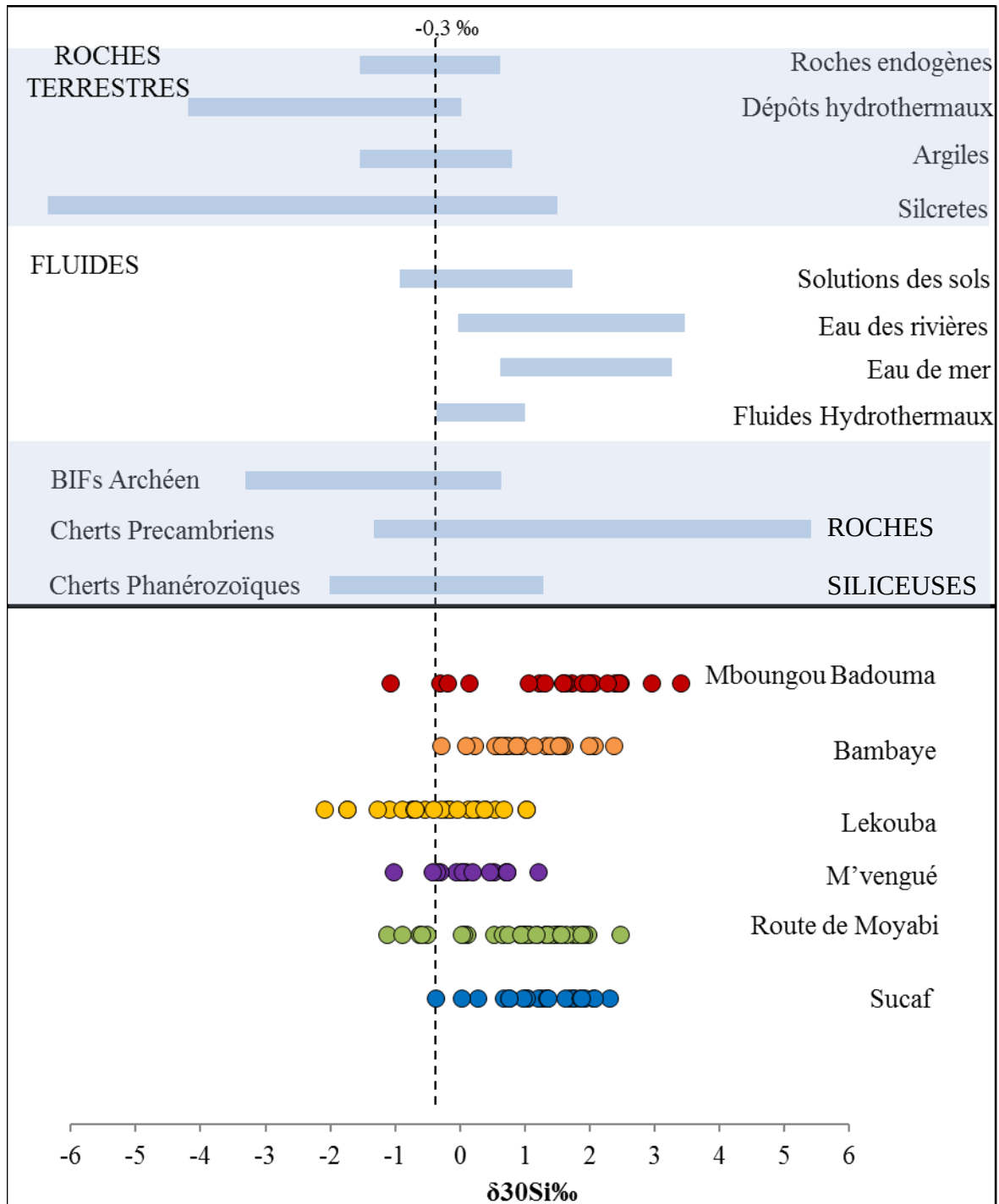


Figure V19: Variations du $\delta^{30}\text{Si}$ des cherts de Franceville comparées aux gammes des compositions du $\delta^{30}\text{Si}$ des roches terrestres, des eaux et des roches siliceuses (modifié

d'après Basile-Doelsch et al., (2005), Robert and Chaussidon, (2006), et Van den Boorn et al., (2007).

Des premières mesures de hautes précisions de la composition isotopique de $\delta^{30}\text{Si}$, des cherts de Protérozoïque réalisées par ICPMS présentent de larges gammes de Si, de +2,85 à -4,29. Ces tendances reflètent en partie des contributions variables entre les sources hydrothermales et continentales isotopiquement différentes de la silice à l'eau de mer. Les variations $\delta^{30}\text{Si}$ intra-échantillons sont larges avec une gamme de valeurs comprises entre 0,2‰ et 1,7‰ (figure V.18b). Toutefois, le $\delta^{30}\text{Si}$ montrent une large gamme de valeurs représentée dans sur la figure V.19 qui affiche des variations du $\delta^{30}\text{Si}$ selon les réservoirs terrestres : roches terrestres, fluides et roches siliceuses (Robert and Chaussidon, 2006; Basile-Doelsch et al., 2005; Van den Boorn et al., 2007). En dehors des échantillons de Sucaf et de M'vengué qui montrent des gammes du $\delta^{30}\text{Si}$ de 2‰ et 2,5‰, les autres affleurements montrent des gammes plus larges: Bambaye (3,0‰), route de Moyabi (3,6‰), Lekouba (3,2‰), Mbougou Badouma (5‰), Sucaf Plots (5,8‰). Ces gammes semblent refléter plusieurs origines (eau de mer, hydrothermales, diagenétiques, etc). Ces valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$ peuvent être couplées aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ pour tenter de retrouver l'origine des fluides impliqués dans la formation des cherts de Franceville.

Robert and Chaussidon, (2006) ont réalisé une étude qui met en évidence deux populations de cherts. Une population ayant préservé un signal de l'eau de mer et une population ne l'ayant pas préservée. Pour établir cette distinction, les auteurs se sont basés sur les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de leurs étude et celle de l'étude de (Knauth and Lowe, 1978). Les cherts n'ayant pas préservé une signature de l'eau de mer enregistrent un $\delta^{18}\text{O}$ inférieur à celui de Knauth and Lowe, 1978 (-6‰). Ils présentent deux diagrammes : un diagramme qui montre une corrélation positive entre $\delta^{30}\text{Si}$ et $\delta^{18}\text{O}$, relative aux cherts ayant préservé une signature océanique; et un diagramme dont les valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ne montrent aucune corrélation, relative aux cherts hydrothermaux. Notre étude a été comparée aux données de $\delta^{30}\text{Si}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans deux diagrammes binaires, aux diagrammes de $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ réalisés par (Robert and Chaussidon, 2006). Nos valeurs ne présentent pas de manière significative les corrélations observées par ces auteurs. Toutefois, le diagramme binaire (d) des $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ se rapproche de la figure V.20b.

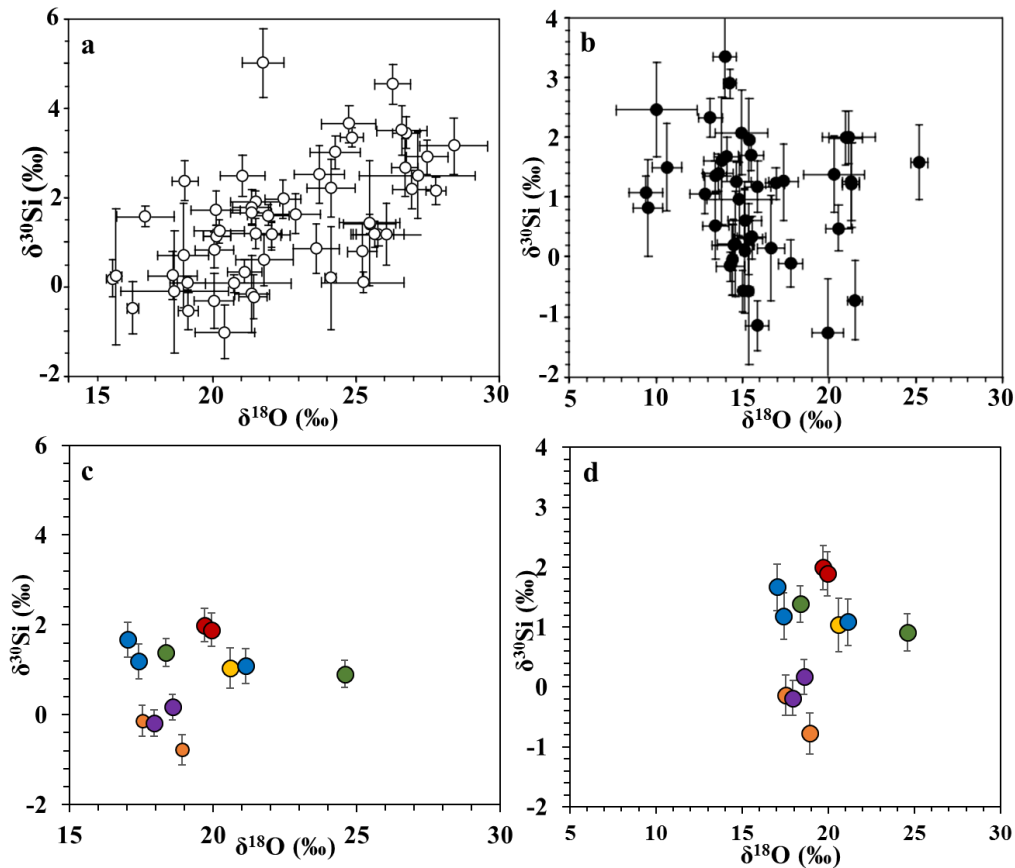


Figure V.20 : $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ des cherts précambriens (Robert and Chaussidon, 2006) et des cherts de Franceville (c). (a) : corrélation relative aux cherts à signature océanique (b) : corrélation relative aux cherts à signature hydrothermale. (C) : cherts de Franceville.

Marin carbone et al., 2012, ont réalisé des diagrammes du $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction des éléments traces Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O à partir desquels on peut retrouver l'origine du microquartz. pour des valeurs négatives de $\delta^{30}\text{Si}$ et des faibles valeurs en éléments traces (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O), le microquartz se serait formé à partir d'un fluide hydrothermal ; pour des valeurs positives de $\delta^{30}\text{Si}$ et des faibles valeurs en éléments traces (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O), le microquartz se serait formé à partir d'une eau de mer; pour des valeurs positives ou négatives de $\delta^{30}\text{Si}$ et des fortes valeurs en éléments trace (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O) le microquartz formé par le remplacement d'un précurseur. Dans ce dernier cas deux cas de figures sont observées : (1) lorsque le $\delta^{30}\text{Si}$ est négatif et que les valeurs d' Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O sont élevées le microquartz se serait formé par remplacement à partir d'un fluide hydrothermal ; (2) lorsque le $\delta^{30}\text{Si}$ est positif et que les valeurs de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O sont élevées le microquartz

se serait formé par remplacement à partir d'eau de mer. (van den Boorn et al., 2010; Marin-Carbonne et al., 2012).

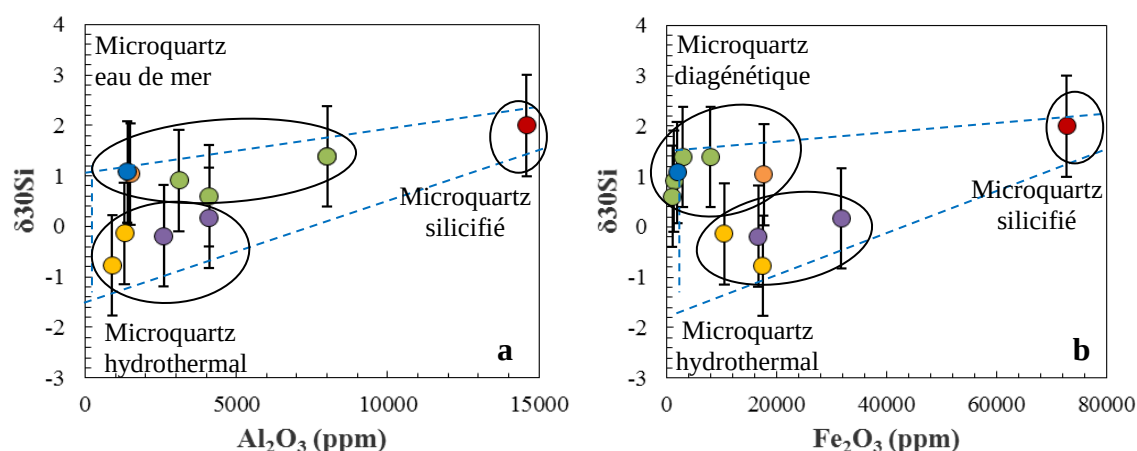


Figure V.21 : Concentrations de Al_2O_3 et Fe_2O_3 par rapport à $\delta^{30}\text{Si}$ des cherts de Franceville. D'après les modèles établis par (Marin-Carbonne et al., 2012). Sucaf : bleu, Mbougou Badouma : rouge, route de Moyabi : vert, Lekouba : jaune, M'vengué : violet, Bambaye : orange.

Les données de nos $\delta^{30}\text{Si}$ sont exprimées en fonctions des éléments traces, Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Nous remarquons que les échantillons de Lekouba et M'vengué présentent un $\delta^{30}\text{Si}$ négatifs et des faibles valeurs en élément traces Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Le microquartz de ces affleurements se serait formé à partir d'un fluide hydrothermal. Les échantillons de Lekouba et M'vengué montrent également les mêmes caractéristiques : (1) dans le diagramme de $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ (Figures V.17), leurs $\delta^{30}\text{Si}$ sont négatif pour des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ comprises entre $\sim 15\text{‰}$ et 19‰ ; (2) dans le diagramme de l'Eu* en fonction de Ce* (figure V.14) où ils présentent une anomalie positive en Eu*. Ces caractéristiques sont attribuées aux circulations de fluides hydrothermaux.

Les échantillons de Sucaf, Bambaye, route de Moyabi présentent un $\delta^{30}\text{Si}$ positifs et des faibles valeurs en élément traces Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Le microquartz de ces affleurement se serait formé à partir d'eau eau de mer. Les échantillons Sucaf et Bambaye et route de Moyabi montrent des valeurs de $\delta^{30}\text{Si}$ positives et des faibles valeurs en . Les cherts de ses affleurements se caractérisent par de très faibles teneurs en éléments traces Al_2O_3 et

Fe₂O₃. Le microquartz de ces affleurements se serait formé à partir d'une eau de mer. De même que pour les affleurement de Lekouba et M'vengué, ces derniers montrent également les mêmes caractéristiques : (1) dans le diagramme de $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ (Figures V.17), leurs $\delta^{30}\text{Si}$ est positif pour des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ comprises entre $\sim 18\text{‰}$ et 24‰ ; (2) dans le diagramme de l'Eu* en fonction de Ce* où ils s'étalent sur l'axe de Ce* (figure V.14). Ces caractéristiques sont attribuées à l'eau de mer.

Les échantillons de Mboundou Badouma présentent un $\delta^{30}\text{Si}$ positifs et des fortes valeurs en élément traces Al₂O₃ et Fe₂O₃. Le microquartz de cet affleurement se serait formé par remplacement d'une roche préexistante à partir d'eau eau de mer.

En couplant les informations : terre rares, anomalies en Eu* et Ce* (figure V.14) et le $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction de Al₂O₃ et Fe₂O₃ (figure V.21), nous proposons trois origines possibles pour la formation de ces cherts de Franceville. Des cherts d'origine hydrothermale mise en évidence par l'anomalie positive en Eu affiché par les REE, le digramme Eu/Ce et le $\delta^{30}\text{Si}$ négatif pour des faibles valeurs des éléments traces. Les cherts formé par de l'eau de mer mise en évidence par les REE, l'anomalie en cérium dans le diagramme Eu/Ce et le $\delta^{30}\text{Si}$ positif pour des faibles valeurs du fer. Les cherts formés par des remplacement de carbonates comme le montre le $\delta^{30}\text{Si}$ positif pour des fortes valeurs en éléments traces Al₂O₃ et Fe₂O₃.

En définitives, les cherts de Lekouba et M'vengué semblent être le résultat d'une silicification et ou d'un remplacement par un fluide hydrothermal riche en silice; Sucaf, Bam-baye et Moyabi semblent être le résultat d'une silicification par une eau de mer et les cherts de Mboundou Badouma semblent être formés par le remplacement d'une roche préexistante à partir d'une eau de mer riche en silice.

CHAPITRE VI

ANALYSES AUX ECHELES MICRO ET NANOMETRIQUES DES MICROFOSSILES DE FRANCEVILLE

Nanoscale analysis of preservation of ca. 2.1 Ga old Francevillian microfossils, Gabon

Stellina G. Lekele Baghekema^{1,2}, Kevin Lepot¹, Armelle Riboulleau¹, Alexandre Fadel¹, Alain Trentesaux¹, Abderrazak El Albani^{2*}

¹Université de Lille, CNRS, Université Littoral Côte d'Opale, UMR 8187, LOG, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

² Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS UMR7285, Université de Poitiers, 86000 Poitiers, France

*Correspondence and requests for materials should be addressed to K.L. (kevin.lepot@univ-lille1.fr) or A.E.A. (abder.albani@univ-poitiers.fr).

KEY WORDS: microfossils, Proterozoic, Gunflint type, Francevillian, Gabon, Eoastrion, Gunflintia, Huroniospora

ABSTRACT

The FC Formation of the Francevillian of Gabon displays the oldest Gunflint-type assemblage of microfossils that is hosted in shallow-water stromatolites. It deposited between 2.2 and 2 billion years ago (Ga) that is after the Great Oxygenation Event. Although they have been used as a benchmark for the search for older microfossils, the nature of Gunflint-type microfossils has remained elusive due to their simple shapes, their small sizes, and their alteration. Here, we report the first nanoscale study of Francevillian Gunflint-type microfossils. We used a combination of Raman spectroscopy, palynology, *in situ* Focused Ion Beam sectioning, and analytical electron microscopy. In spite of the relatively high maturity of organic matter (inferred peak burial temperature $\sim 296 \pm 30^\circ\text{C}$), spherical cell walls are preserved (*Huroniospora*) and filamentous sheaths are preserved (*Gunflintia minuta*: $\leq 3 \mu\text{m}$ in diameter, and broader

filaments). Organic matter in/on cell walls and sheaths is associated with nanocrystalline quartz, whereas coarser quartz crystals fill and surround the microfossils. This pattern, likely inherited from recrystallization of texturally heterogeneous opal generations, could have allowed the observed preservation of organic structures and limited migrations of organic matter. Moreover, we demonstrate the preservation of thick-sheathed broad ($>3\ \mu\text{m}$) filaments for the first time in a stromatolitic Gunflint-type assemblage; such thick sheaths are common in cyanobacteria, but not in other filamentous bacteria. We distinguished two types of star-shaped organic microstructures (*Eoastrion*) but found no diagnostic evidence for/against a microfossil nature at the nanoscale. Furthermore, we show that titanium is commonly associated with organic structures of microfossils, likely as the result of diagenetic mineralization. In contrast, iron-rich nanocrystals associated with microfossils occur in quartz, not in organic matter, and could represent biominerals as well as post-mortem mineralization.

I. INTRODUCTION

The Paleoproterozoic era (2.45 - 1.6 Ga, billion years) was the scene of some of the most dramatic environmental changes undergone by Earth. This era includes the Great Oxidation Event (the first significant increase in $p\text{O}_2$ in the atmosphere), likely followed by a decline in $p\text{O}_2$, and was characterized by stratified seawater that locally and temporally fluctuated between anoxic ferruginous, euxinic and oxygenated (Lyons et al. 2014). These environmental changes have likely been driven by a strong coupling between geodynamics (Condie et al. 2009; Rasmussen et al. 2012) and biological evolution (Knoll 2003). The Paleoproterozoic fossil record is dominated by Gunflint-type microfossil assemblages, which are commonly found in stromatolitic cherts (review in Javaux & Lepot). The finding of microfossils in the 1.88 Ga Gunflint Iron Formation of Ontario (Barghoorn and Tyler 1965) in the 1950's stirred the search for the earliest traces of life (Schopf and Klein 1992). Gunflint-type assemblages host enigmatic microfossils, among which the dominant morphospecies have been variously interpreted as possible cyanobacteria (Barghoorn and Tyler 1965; Awramik and Barghoorn 1977b; Knoll et al. 1978; Lepot et al. 2017), chemotrophic Fe-oxidizing bacteria (Cloud 1965; Planavsky et al. 2009), and/or heterotrophs (Strother and Tobin 1987). They also include more enigmatic forms (Barghoorn and Tyler 1965;

Cloud 1965) as well as evidence of heterotrophic bacterial sulfate reduction (Wacey et al. 2013).

Paleoproterozoic Gunflint-type microfossils have been used as a benchmark for the search and identification of Archean microfossils. Paleoarchean cherts bearing putative microfossils usually have suffered higher metamorphic grades than Proterozoic cherts and often have been submitted to hydrothermal alteration, including hydrothermal transport of organic matter in fractures (Buick 1990a). This, together with the possibility to accrete/displace organic matter onto cell-mimicking mineral microstructures fueled the controversy (Buick 1990a; García Ruiz et al. 2002b; Brasier et al. 2005) over the authenticity of the oldest putative fossils (Schopf 1993; Brasier et al. 2002; Eriksson et al. 2004). Even the biogenicity of the dominant microfossils of Gunflint-type assemblages (*Gunflintia*: filaments), *Huroniospora* (spheres) and *Eoastrion* (star-shaped) has been recently questioned as possible abiotic shapes formed by templating of organic matter texture onto fossil-mimicking minerals (García Ruiz et al. 2002b; Cosmidis and Templeton 2016). Chain-of-beads and spherical structures similar to *Gunflintia* and *Huroniospora*, respectively, may form during abiotic, mineral-free auto-assembly of organic molecules (Fox and Yuyama 1963). However, the biogenicity of *Gunflintia* and *Huroniospora* morphospecies is supported by their distribution in stromatolites with respect to clastic fragments and laminae (Lanier 1986; Knoll et al. 1988) that is often similar to the distribution of microorganisms in modern stromatolites (Reid et al., 2000). However, other microfossils such as *Eoastrion* remain highly problematic.

The main problem of early- to mid-Paleoproterozoic microfossils are their simple shapes (e.g. spheres, filaments, stars) that provide little taxonomic information under the optical microscope. Small size and post-mortem (taphonomic) alteration of the microfossils blur the information that can be derived using conventional microscopy. Transmission electron microscopy (TEM) has recently been used to investigate the biogenicity of Proterozoic microfossils (Kempe, 2003; Moreau and Sharp, 2004; Wacey et al., 2012). This provided important constraints to decipher the evolution of the organic matter and silicification processes and observations that are consistent with silicification and diagenesis of cellular structures, including in *Gunflintia* of the Gunflint Iron Formation. The latter has the lowest organic matter maturity (Schopf et al. 2005; Alleen et al. 2016) and, hence displays the best preserved Gunflint-type microfossils (Barghoorn and Tyler 1965). Investigation of more al-

tered Gunflint-type assemblages could provide a better understanding of diagenetic and metamorphic transformations, hence providing a closer connection with the even more mature putative microfossils of the Archean.

Microfossils in the Paleoproterozoic Franceville basin (2.2-2.0 Ga) were first described by Bertrand-Sarfati and Potin, (1994). They occur in stromatolitic cherts of the siliceous FC formation (Bertrand-Sarfati and Potin 1994; Amard and Bertrand-Sarfati 1997). They correspond to microfossils that define Gunflint-type assemblages, with filamentous *Gunflintia*, coccoid *Huroniospora*, star-shaped *Eoastrion*, as well as the tubular-budding *Archeorestis*. These microfossils (2.2-2.0 Ga) therefore represent the oldest stromatolitic assemblage of the Gunflint type (review in Javaux & Lepot). In addition, the FC stromatolites are the only Gunflint-type assemblage that host *Archaeoellipsoides* microfossils, which have been interpreted as fossils of cyanobacterial akinetes (Amard and Bertrand-Sarfati 1997). The latter suggests that heterocystous cyanobacteria with the ability to fix N₂ in substantially oxygenated conditions existed by this time (Tomitani et al. 2006). Previous studies (Bertrand-Sarfati and Potin 1994; Amard and Bertrand-Sarfati 1997) on these Francevillian microfossils were based on optical microscopy of petrographic thin sections on outcrop and drill core samples.

This study presents contributions to the understanding of the morphology, texture and preservation of these key Paleoproterozoic microfossils in the stromatolitic cherts of the FC Formation using integrated, state-of-the-art analytical techniques. The morphology and ultrastructure of these microfossils were determined by petrographic observations at the micrometric and nanometric scales by coupling Confocal Laser Scanning Microscopy (Schopf and Kudryavtsev 2009), Scanning Electron Microscopy on palynological extracts, and Scanning Transmission Electron Microscopy on Focused Ion Beam sections (Moreau and Sharp, 2004; Wacey et al., 2012). Thus we document the mineralogical textures, the behavior of kerogen and the mineralizations associated with microfossils in order to better constrain the preservation, biogenicity, and affinity of diverse microfossils.

II. GEOLOGICAL SETTING

Located in South East part of Gabon, the Francevillian Series is a low deformation Palaeoproterozoic sedimentary succession that was deposited between 2.2 and 2.0 Ga (Préat et al. 2011). The Francevillian deposits are located in four sub-basins (Booué, Lastourville, Franceville and Okandja) formed by series of normal faults and delimited by Ondili and Amiéni horsts (Gauthier-Lafaye 1986*b*; Préat et al. 2011). The Franceville sub-basin covers an approximate area of 35,000 km² (Fig. 1), and is the basin where the stratigraphic column for the Franceville Series was established (Weber, 1969). Four different lithostratigraphic formations (FA, FB, FC, and FD) have been recognized in the Franceville basin.

The evolution of the Franceville basin has been linked with the rupturing of the Archean blocks of the West Central African (WCA) Belt during the Eburnean orogeny (Feybesse et al. 1998; Préat et al. 2011). The Archean basement is composed of granitoids and gneisses rocks that were emplaced between 3.0 and 2.5 Ga (Gauthier-Lafaye and Weber 1989; Gauthier-Lafaye 2006*b*; Thiéblemont et al. 2009; Préat et al. 2011). The first phase of basin opening was characterized by the breaking of the Archean continental blocks, which was accompanied by the development of NW-SE and N-S trending faults, subsidence and deposition of the continental FA Formation sediments. Rapid subsidence along the NW-SE and N-S grabens led to the deposition of fine-grained clastic and chemical sedimentary rocks of the FB and FC formations, respectively. Further expansion of the basin due to tectonic instability resulted in the deposition of volcano-sedimentary rocks of FD Formation (Gauthier-Lafaye 1986*b*; Gauthier-Lafaye and Weber 1989, 2003*b*). The FA Formation represents the basal rock units of the Francevillian Series and unconformably rests on the Archean crystalline basement rocks (Gauthier-Lafaye 1986*b*; Bouton et al. 2009). It comprises mainly fluvial sandstones at the base and fluvio-deltaic sediments towards the top. It contains all the uranium deposits in the basin and also hosts the famous natural nuclear reactors at Oklo (Gauthier-Lafaye and Weber 1989, 2003*b*).

The FB Formation displays a variable thickness from 300 to 1000 m and has the characteristics of a marine sedimentation. It is divided into two major groups: FB1 and FB2 (Azziley Azzibrouck 1986; Pambo 2004). The FB1 is composed mainly of black shales and silts containing varying amounts of dolomite and kerogen. Manganese deposits locally oc-

cur in the upper part of FB1. FB2 consists of fine-grained sandstones overlain by laminated black shales and siltstones where assemblages of pyritic structures interpreted as macrofossils were found (El Albani et al. 2010).

The FC Formation has a thickness varying between 10 m and 50 m and a wide geographical extension; it constitutes a marker level in the Francevillien. Deposits of the FC formation often present an angular discordance with the underlying layers and seal the tectono-sedimentary activity of Francevillien B (Bouton et al. 2009; Thiéblemont et al. 2009). According to (Bouton et al. 2009) the limits of the FC formation are not clear because the silicification which allows identifying the formation on the outcrop extends to underlying layers of FB. Similarly, for (Gauthier-Lafaye and Weber 2003b) the FC formation is not synchronous: it covers the FB formation in the central parts of the basin, while in the heights separating the Franceville and Okandja basins, a condensed series that appears equivalent to the FB and FC set rests on the FA sandstone and on the Archean basement (Weber et al. 2016). The FC formation is composed of massive evaporitic dolomite, thick bands of cherts and stromatolitic cherts interstratified with black shales (Gauthier-Lafaye and Weber 1989; Bertrand-Sarfati and Potin 1994; Gauthier-Lafaye and Weber 2003b; Bouton et al. 2009; Thiéblemont et al. 2009; Weber and Gauthier-Lafaye 2013; Weber et al. 2016). Its monotonous appearance due to silicification masks facies heterogeneity. The structures necessary for the reconstruction of the sedimentary environments of the FC formation are thus difficult to find. However, new data reveal abundance and omnipresence of stromatolites, thus evoking shallow, intertidal to supratidal environments. Column-shaped stromatolites are associated to oncoids and oolites. Between the most important stromatolitic buildings are placed oncoid rudstones and stromatolite debris indicating periodically agitated media. Microbial veils are also present at the limits of laminations with regular centimetric rounds of stromatolites (Bouton et al. 2009; Thiéblemont et al. 2009). Laterally, the formation passes to evaporitic sebkhas (base of FC Djibalonga) and to anoxic lagoons where are deposited shales rich in organic matter and sometimes containing gypsum. The presence of these stromatolites evidenced a very low bathymetry. On the outcrop, the stromatolites occur in close contact and show nipple, dome and cauliflower shapes. They present laminae in plane section and concentric structures on the surface (Bouton et al. 2009; Ngombi-Pemba et al. 2014). The silica forming cherts could be of volcanic origin, as sug-

gested by the presence of acidic volcanic ashes interlayered between the cherts (Weber, 1969).

The FD formation consists of black shales, silicified rhyolitic tuffs, and epiclastic sandstones interbedded with shales in the upper part (Gauthier-Lafaye and Weber 2003b; Thiéblemont et al. 2009).

III. SAMPLES AND METHODS

III.1 Samples

The studied samples (SUC-R-5, SUC-R-5-LE3 and SUC-R-4) are from a surface outcrop close to sugarcane cultures of the SUCAF group, south of Bangombé anticline (S01°40.522'; E13°22.386') at the edge of the Franceville basin and within the FB Formation [Fig. 1; (Bouton et al. 2009)]. The collected cherts for this study are a few centimeters thick, and show small domes and concentric structures on the surface of the rock with visible laminae along cutting planes. The samples are mostly black and contain well preserved silicified stromatolites. These samples were studied in the form of uncovered thin section (SUC-R-5), thick section (SUC-R-5-LE3), and palynological extract (SUC-R-4).

III.2 Methods

III.2.1 Optical microscopy

A polished thin section ca. 50 µm-thick, a polished section ~ 400 µm thick and a palynological extract were prepared for observation of samples SUC-R-5, SUC-R-5-LE3 and SUC-R-4, respectively. These samples were observed in transmitted, plain and polarized light and reflected light using an Olympus BX60 microscope equipped with a 16 Mpixel SPOT Flex camera at Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, Université de Lille. General pictures of large areas and of the whole sections were acquired as mosaics and stitched with Microsoft Image Composite Editor. Multiplan images were assembled using Combine ZP (software by Alan Hadley) from stacks of photomicrographs taken at focal depth intervals of 1.5 µm (1.5 µm corresponds to one graduation on the micrometer screw), starting from the surface of the section. The obtained images were used as support for mi-

crofossils analysis using scanning electron microscopy (SEM), and preparation of focused ion beam (FIB) sections for transmission electron microscopy (TEM).

III.2.2 Raman spectroscopy

The Raman spectra of the microfossils were obtained using a Horiba Jobin Yvon LabRam HR800UV Raman micro-spectrometer at Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, Université de Lille. The spectra were acquired with a 532 nm laser focused through an Olympus BX41 microscope with $\times 50$ (long working distance NA=0.75) and $\times 100$ (NA=0.9) objectives for a duration varying between 3 and 5 minutes. In order to avoid heating damage to organic matter, filters were used to limit incident laser power to ~ 0.5 mW, and targets were in focus several micrometers below the polished surface. The Raman spectra show five bands/shoulders G, D1, D2, D3, and D4, which are diagnostic of medium-grade carbonaceous material (Kouketsu et al. 2014). These spectral features were fitted using a mixture of Gaussian, Lorentzian and pseudo-Voigt mathematical functions in the software PeakFit. We used the fitting method F of (Kouketsu et al. 2014), which is best suited to observed spectral characteristics (a $1600\text{ cm}^{-1}/1350\text{ cm}^{-1}$ intensity ratio lower than 1.5 and the presence of D4). For the calculation of the geo-temperatures we used Equation 1 of Kouketsu et al. (2014): $T\text{ (}^{\circ}\text{C)} = -2.15(\text{FWHM-D1}) + 478$. FWHM represent the full width at half maximum.

III.2.3 Confocal laser scanning microscopy (CLSM)

The microfossils in petrographic thin section were analyzed with a the Zeiss LSM 780 (Carl Zeiss) confocal head connected to a Z1 Zeiss observer microscope at BiCeL laboratory, Université de Lille. The images are acquired through a $\times 60$ (numerical aperture 1.45) oil immersion objective using 488 nm laser excitation and collecting the reflectance+ fluorescence signals over the entire visible spectrum, thus enabling kerogen imaging. Data acquisition was performed using the software ZEN 2012. Images were processed using the software Fiji to extract single confocal slices that were combined as multiplane images using CombineZP. To prevent contamination by immersion oil, CLSM was performed after extraction of Focused Ion Beam sections as described below.

III.2.4 Scanning electron microscope (SEM)

The thin section was covered with an Au-Pd film and observed with a FEI Quanta 200 SEM equipment coupled with X Flash Bruker 3001 energy dispersive spectra (EDS) detector at Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, Université de Lille. Mineral observations and chemical analyses were obtained in secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) modes operated at 15-20 kV and working distance of 10 mm. SEM images were combined with transmitted/reflected optical photomicrographs to locate precisely microfossils for FIB.

III.2.5 Focused Ion Beam (FIB)

Ultrathin sections of microfossils in their quartz matrix were cut using a Dual Beam Strata 235 FEI FIB at Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Université de Lille. For each target, a zone of interest 10-20 μm long is covered with a micrometer-thick platinum layer to protect the surface of the material during thinning. The area of interest is thinned with a gallium ion beam that operates with a voltage of 30 kV and a current of 23 nA. Differently from the method of (Wacey et al. 2012b), thinning is done at an angle of 40° to obtain a tapered section containing the area of interest at the center. The resulting section ca. 2 μm thick was cut out and, using a micromanipulator, was fixed on a copper TEM grid by depositing platinum at contacts between the section and the grid. The micromanipulator is detached and the section is thinned to ~100 nm or ~300 nm thick with decreasing currents. Superficial amorphous nano-layer is removed using an ion beam of 5 kV at a 50° angle.

III.2.6 Transmission electron microscopy (TEM)

TEM analysis was performed on a Philips CM30 equipped with a LaB6 filament operating at 300 kV at Centre Commun de Microscopie, Université de Lille. It is equipped with a XFlash 6 Ti60 Bruker EDX detector and operated with Quantax 4000 software for chemical mapping. Scanning TEM (STEM) images were obtained in "bright field" and "dark field". They exhibit a contrast dependent on the chemical composition as well as crystal orientation (diffraction contrast, more important in bright-field images), and highlight grain boundaries. The beam was focused on analysis spots at an inclination of 20°, 13 nm spot size, and a transmission beam current of 4 nA. The time of acquisition of chemical maps

depends on the resolution and size of analyzed area, ranging from 10 to 25 minutes. Bright-field TEM images and selected area electron diffractions (SAED) were collected using an Auris CCD camera and the software Digital Micrograph and indexed using JEMS (software by P. Stadlemann). We used a cryo-trap (cooled with liquid N₂) to limit electron beam deposition of volatile contaminants.

III.2.7 Palynology

Sample SUC-R-4 was prepared according to a modified version of the procedure established by Grey (1999). About 50 g of the sample was washed and crushed into pieces of about 2 mm. The extraction was carried out according to the following steps: (1) decarbonation in boiling 10% chloridic acid (HCl) until the end of the reaction; (2) removal of silicates with 200 ml of 70% cold fluorodric acid until the end of the reaction; (3) removal of neoformed minerals such as fluorides in HCl (10%); (4) oxidation with 200 ml of nitric acid until brown fumes disappeared; (5) separation in three fractions using filters (>27 µm, 27-11 µm and <11 µm); (6) removal of water and storage in ultrapure ethanol, (7) deposition onto a glass slide for optical microscopy. The extract was observed with aforementioned optical microscope, Raman and SEM (with Au-Pd coating) protocols.

IV. RESULTS

IV.1 Mineralogy of the cherts

The analyzed sample (SUC-R-5) is composed mainly of quartz. Stratification is defined by the distribution of zoned rhombohedral carbonates and laminae rich in kerogen (Fig. 2A). These laminae contain abundant microfossils as described below (Figs. 2C and 2D). Quartz crystals are almost essentially sub-micrometric to micrometric (~90%), while small amounts of fibrous- and coarse (>20 µm) quartz are also present. Fibrous quartz forms radial structures. Megaquartz occurs as clusters of coarse crystals. Carbonates occur dispersed in the quartz matrix and concentrate in specific laminae (Fig. 2B). The carbonates are Fe-rich dolomites, and calcite. Some carbonates have regular contours while others appear altered and zoned. The SEM-EDXS spectra (not shown) indicate that the zoned carbonates are composed of dolomite in the center and are enriched in iron in the outer zone.

Cubic pyrites are rarely observed in the cherts, usually near carbonates. Fluoroapatite, iron and manganese oxides occur as microscopic grains. Mn-and Fe-oxides sometimes substitute for carbonates. Clays (probably chlorites) occur as streaks. SUC-R-5-LE3 and SUC-R-4 have the same characteristics as SUC-R-5 described above.

IV.2 Nature and geothermometry of carbonaceous material

Raman spectra were acquired on the dark brown carbonaceous materials that form walls and sheaths of microfossils. The same Raman spectrum as displayed in Fig. 3 characterized all types of microfossils (filament, sphere, star-like) as well as shapeless kerogen, whatever the context (*in situ* in the chert and after palynological preparation). These Raman spectra reveal five main bands between 1000-2000 cm⁻¹ that are related to kerogen (Fig. 3). The microfossils studied are therefore essentially composed of kerogen. Peak metamorphism temperatures calculated from the Raman spectra of the carbonaceous material of the Francevillian microfossils give values of 296 ± 30 °C, which corresponds to medium grade carbonaceous matter that has not suffered graphitization (Kouketsu et al. 2014).

IV.3 Microfossil morphotypes

The microfossils in SUC-R-5 are mainly observed within laminae that are densely populated by microfossils (Figs. 2C and E), while some occur on the edge of the laminae and others are dispersed in kerogen-poor laminae (Figs. 2F-2H). Two types of filamentous microfossils were identified by morphometric analysis: *Gunflintia minuta* (diameter ≤ 3 µm, Figs. 4A, Fig 5A), and broad filaments (diameter > 3 µm, Fig. 4B). Filaments are preserved as brown and dark brown tubes, with variations of color possibly reflecting variations of organic matter thickness difficult to distinguish under the optical microscope. Most filaments are oriented parallel to subparallel to the laminae of the stromatolites (Fig. 2E), some are occasionally oriented perpendicular to the laminae and others are randomly oriented. They appear straight, curved, and often coiled (Figs. 4A and B). Their maximum lengths usually reach several hundred micrometers. Spheres 2-11 µm in diameter are dominated by thick-walled *Huroniospora* (Figs. 4C-D, 5B). *Huroniospora* are light- to dark-brown, again likely reflecting variations in organic wall thickness (Fig. 4C-D). Finally, two types of star-shaped microfossils with radially-distributed branches were assigned as *Eoastrion* (Fig. 4E-

F). Type 1 *Eoastrion* display 3.5 μm to 6 μm long branches that are very thin (needle-like) (Figs. 4E, 5C). In contrast, Type 2 *Eoastrion* display relatively bended, thicker branches up to 12 μm long that are often branched, and that are attached to a well-defined spherical central body $\sim 5 \mu\text{m}$ in diameter (Fig. 4F, 5C). Organic matter is dark brown in all *Eoastrion*. The three types of microfossils are present in unequal proportions. The filaments are the most abundant. *Huroniospora* are much less abundant than the filaments, and *Eoastrion* even less numerous. Some laminae display dispersed individuals of all microfossil morphotypes (Fig. 2C and D) or clusters (Fig. 2F-H) regrouping all morphotypes. Other laminae essentially comprise filaments (Fig. 2E). A selection of these microfossils spanning the different forms and types were sectioned by FIB and characterized at the nanoscale using STEM and at the sub-micrometer scale using CLSM as well as palynological extraction and SEM.

IV.4 Nanoscale analyses of microfossils

IV.4.1 *Gunflintia minuta*

Lepot et al., (2017) distinguished two morphotypes among *Gunflintia minuta* filaments of the Gunflint Iron Formation: Type 1 comprises cell-free filamentous sheaths, whereas Type 2 comprises chains of cells. Here, STEM analyses of Francevillian *Gunflintia minuta* revealed narrow, non-septate tubes formed by a Type 1 sheath of organic matter free of cell remnants (Fig. 6). The sheaths usually are 1.2 μm to 2.2 μm in diameter and about 180-250 nm thick (Fig. 6). STEM and EDXS mappings show that kerogen forms almost continuous sheaths (Fig. 6D, H), sometimes interspersed with $\text{Ti} \pm \text{O}$ nanocrystals that likely are TiO_2 (Fig. 6D). The inner surface of the sheath is almost regular. In contrast, the kerogen on the external surface is highly irregular (Figs. 6C, F, G). Inside filaments quartz crystals range between 0.5 to 1 μm in diameters (Fig. 7B, F). Some nano-crystals of quartz are also present in the wall (Fig. 6C). Outside *Gunflintia minuta*, quartz crystal range between 0.5 to 3.5 μm and dominated by crystals coarser than 1 μm (Figs. 6B, F). In one filament, quartz crystals 100-500 nm large are observed against the wall (Fig. 6C) and make a transition with coarser quartz crystals outside the microfossil. Kerogen occur between the sub-micrometric quartz grains on the outer surface of this filament, hence forming the irregular surface texture (green arrows, Fig. 6D, H). In the second filament (Fig. 6E), coarser quartz

crystals are directly in contact with the organic sheath. The micrometric crystals arranged along the outer edge of the sheath have indentations filled with kerogen (green arrows in Figs. 6G and H).

Palynological extracts from the SUC-R-4 sample confirm that even the best preserved filaments display a relatively irregular outer surface (Fig. 7B). Some of the *Gunflintia minuta* with locally transpierced/torn sheaths (Fig. 7C) reveal the absence of internal segmentation and confirm the very regular shape of the inner surface. The microstructure of the best-preserved filamentous palynomorphs in Figs. 7A and B is consistent with that of FIB-sectioned *Gunflintia* in Fig 6. A gradient of increasing degradation is observed in filaments shown in figure 7A through 7E, with an increase in roughness. In the most altered filaments, the tubular structure has completely been obliterated; the possibility that these (Figs. 7E and G) represent altered sheaths rather than sheath-less trichomes is suggested by the locally pierced and crumpled shape of moderately altered sheaths (Figs. 7C and D).

IV.4.2. Broad filaments

Tubular sheath structure is usually not distinct under the optical microscope in broad filaments, which usually appear as dark, granular tubes (Fig. 2G-H). In one FIB section of a broad filament, an organic-poor region defining a central canal about 1 μm in diameter runs through a sheath-like structure about 4.75 μm in total diameter (Fig. 8A). The sheath is interspersed by quartz nanograins, whereas the central canal comprises slightly coarser sub-micrometric quartz. Only micrometric quartz is observed outside the sheath. TiO_2 nanocrystals are abundant in organic matter of the sheath structures. Unidentified Fe-rich nanocrystals also occur in this microfossil.

IV.4.3 Huroniospora

FIB sections of three thick-walled *Huroniospora* spheres 5.5-10 μm in diameter revealed cell walls 120-500 nm in thickness that are variably preserved (Figs. 9-10). The global aspect of organic walls ranges from relatively continuous to locally pierced (Fig. 9) to hemispherical only (Fig. 10). Quartz nano-crystals occur inside the walls (Fig. 9C, 10B). Quartz nano-crystals also occur against the walls, dominantly on the outside of microfossils. Quartz micro-crystals dominate away from kerogenous walls inside and outside the

microfossil. Preserved parts of two *Huroniospora* walls displayed (Fig. 9C, 10B) textures similar to sheaths of *Gunflintia minuta* with a smooth inner boundary and irregular outer surface, i.e. kerogen pinches and swells preferentially toward the outside of *Huroniospora*. On the inner surface, kerogen is mostly in contact with microcrystalline quartz with small kerogen-filled indentations. In contrast, kerogen on the outer surface is in contact with nanocrystals between which organic matter migrated. In one *Huroniospora* (Fig. 9E-F), the wall comprises a micrometer-thick band of quartz nanograins interspersed with a discontinuous network of organic nanoparticles; this wall is filled and surrounded by microcrystalline quartz.

Rod-shaped titanium oxide nanocrystals are associated with kerogen in the fossil cell walls of one of the studied *Huroniospora* (Fig. 10). Iron-rich nanocrystals are present in quartz microcrystals inside these thick-walled *Huroniospora* (Figs. 10E and F); these could be Fe-(oxyhydro) oxides or Fe-silicates (which cannot be distinguished due to small size and SiO₂ matrix interference), Fe-carbonate (size too small to detect C efficiently with EDXS), but not Fe-sulfides (S not detected).

Spheres resembling *Huroniospora*, of 5 to 6.8 µm in diameter were observed in palynological residues. They display a granular outer surface (Fig. 7F).

IV.4.4 Type 1 *Eoastrion*

Types 1 *Eoastrion* are preserved upon palynological extraction. In 3D, their branches appear as wire to blade shaped (Fig. 7G). A relatively large one (15 µm wide, Fig. 11A) and two smaller Type 1 *Eoastrion* (6 µm and 8 µm wide, Figs. 11B and 12A) were cut with FIB and displayed similar characteristics under STEM. Kerogen branches forming the star-shaped microstructures are relatively continuous and 90 nm to 250 nm in diameter. Quartz nano-crystals are found along and inside organic branches. Quartz microcrystals dominate away from organic branches. Similar to other microfossil morphotypes, organic branches pinch and swell in contact with quartz nanograins. While optical microscopy could not distinguish a central body inside the needle-shaped branches, FIB sectioning shows a micrometric pure kerogen zone in the central part. Branches are thicker at their roots, i.e. at their point of connection with the central part (Figs. 11 and 12). In one Type 1 *Eoastrion* (Fig. 12), two organic branches pass through single chlorite (Fe-Mg aluminosilicate) crystals that

occur close to the central body. Pyrite and TiO₂ are also associated with organic matter in the branches of the same *Eoastrion* (Fig. 12).

IV.4.5 Type 2 *Eoastrion*

Type 2 *Eoastrion* contrast with Type 1 based on the structure of their branches and central body. Type 2 *Eoastrion* display a well-defined sub-spherical central body under the optical microscope (Fig. 13A-C). Sometimes, the central body appears hollow under the optical microscope and CLSM (Fig. 13A-C). Branches in Type 2 *Eoastrion* are discontinuous and form relatively broad (0.9-2 µm) tubes made of a network of kerogen interspersed with quartz nanocrystals. Quartz crystals outside the branches are dominantly micrometric (Fig. 3D-E). STEM (Fig. 13D) and CLSM (Fig. 13B) revealed sub-micrometric to micrometric quartz crystals inside the central body. Titanium-rich nanocrystals are associated with kerogen (Fig. 13E). Type 2 *Eoastrion* are also preserved upon palynological extraction. In comparison with Type 1 *Eoastrion*, their branches appear as stiffer blade to rod shapes (Fig. 6H), consistent with FIB observation.

V. DISCUSSION

The assemblage of microfossils studied here comprises thin- and thick-walled *Huroniospora*, *G. minuta* and *Eoastrion*. These morphospecies are the main components the stromatolitic Gunflint-type assemblages of microfossils that dominate the fossil record between 2.4 and 1.7 Ga (Barghoorn and Tyler 1965; Cloud 1965; Awramik and Barghoorn 1977b; Bertrand-Sarfati and Potin 1994). The studied microfossils represent the oldest (2.2-2.0 Ga) stromatolitic Gunflint-type assemblage. Its thermal maturity is first compared with other Paleoproterozoic occurrences. In this context, we discuss morphological preservation and taphonomic processes based on nanoscale observations. This allows the demonstration of an originally thick-sheathed filamentous morphospecies and its addition to the assemblage. This allows us to discuss the biogenicity of *Eoastrion* microfossils, questioned by Krumbein (2010). The *in vivo* and/or taphonomic origin of Fe and Ti associated with microfossils is discussed.

V.1 Maturity of the kerogen

The Raman spectra of the kerogen of the studied microfossils reveal their carbonaceous nature, consistent with a biochemical origin (Schopf 2006). They also confirm that the extracted palynomorphs had a kerogen composition similar to their counterparts observed in thin sections. Raman spectroscopy moreover provided a geothermometer of peak metamorphic conditions (Beyssac 2002; Kouketsu et al. 2014). According to Kouketsu et al., (2014), the measured $296 \pm 30^\circ\text{C}$ peak temperature corresponds to medium grade (280-400°C) carbonaceous material. At this temperature, organic matter of FC has only initiated the amorphous carbon to graphite transition. This result is consistent with previous studies documenting an anthracite to meta-anthracite stage of thermal maturity for organic matter dispersed in the fine grained deposits of the FC formation in near-by M'Vengue syncline (Cortial, 1985). This maturity is well above that of Gunflint Iron Formation microfossils that range between 160 and 250°C depending on sampled locality (Alleon et al. 2016). Accordingly, the morphology of the microfossils as observed under the optical microscope appears much less distinct, with spheres and filaments for which neither cellular or sheath structures can be distinguished (e.g. Fig. 2H), and with increased granular aspect of the organic microstructures. The thermal maturity of the FC microfossils is similar to that of the Turee Creek microfossils studied by Fadel et al (in review), although morphological comparison with the latter is difficult as these have been largely affected by siderite replacement. The thermal maturity is, however, lower than that of the Duck Creek Formation microfossils, whose Raman spectrum displays smaller D3 and D4 bands (Beyssac 2002; Schopf et al. 2005; Kouketsu et al. 2014). Below, we address the nanoscale morphological preservation of kerogen in palynological extracts and in FIB sections of a selection of the microfossils that appeared best preserved under the optical microscope.

V.2. Preservation of *G. minuta* and *Huroniospora*

The *Gunflintia minuta* (Fig. 4A) show a tubular organic sheath totally devoid of trichomes of cells. They are similar to the non-septate Type 1 *Gunflintia minuta* of Gunflint's stromatolites and contrast with the septate Type 2 *Gunflintia minuta* (Barghoorn and Tyler 1965; Awramik and Barghoorn 1977b; Knoll et al. 1988; Lepot et al. 2017). Trichomes likely have undergone a rapid, early degradation which led to their disappearance. They are more sensitive to degradation and silicification than sheaths (Horodyski 1977; Horodyski

and Bloeser 1977; Bartley 1996; Jones et al. 2001; Lepot et al. 2014). Alternatively, trichomes of cells may have escaped sheaths before death, as is commonly observed in filaments of the chemotrophic Fe-oxidizing bacteria *Leptothrix* (Emerson et al. 2010), or in cyanobacteria submitted to chemical stress (Lepot et al. 2014). The *Huroniospora* display a size and sub-spherical structure similar to those observed in other Gunflint-type assemblages. *Thin-walled* and *thick-walled* *Huroniospora* (Cloud 1965; Lepot et al. 2017) could be distinguished, although we could only analyze the latter, more abundant, with STEM.

Observations of the microfossils under the cross-polarized light microscope show that the microfossils are essentially embedded in microquartz. These observations are in agreement with nanoscale imaging which shows these microfossils embedded in and filled with quartz microcrystals. However, a common feature of *G. minuta* and thick-walled *Huroniospora* of the FC is the occurrence of nano-crystals of quartz inside and against the outer side of the organic wall, a situation similar to what has been observed in Gunflint microfossils (Moreau and Sharp, 2004; Wacey et al., 2012). In contrast, the inner sides of the microfossil organic walls are in contact with coarser, often micrometric crystals of quartz. This textural heterogeneity of quartz crystals in/near microfossils can result of i) the initially heterogeneous texture of amorphous silica (opal) precursors, possibly related with taphonomic sequence, and ii) control of organic matter on the recrystallization of opal precursors into quartz.

Cell walls are preferential sites of silica nucleations during the life of microorganisms as hydrogen bonds form between the hydroxyl groups of silicic acid and those of cell wall molecules (Orange et al. 2009, 2011). Bacteria can survive encapsulation in amorphous silica (Phoenix et al. 2000; Nassif et al. 2002) through slow metabolic activity and sleep (Orange et al. 2009). In these conditions, a first, microscopic layer of amorphous and/or nanocrystalline opal may form on cells or sheaths (Campbell et al. 2015) while cellular contents are still preserved in the cell and/or while bacteria are still alive (Phoenix et al. 2000). Second, formation of a dense matrix, mm- to cm-scale deposit of silica encapsulates the fossils, which may still preserve cell contents at this stage (Campbell et al., 2015; Orange et al., 2009). Third, grainy silica may infill the cells in association with (auto)lysis, desiccation and condensation of cytoplasmic content (Campbell et al. 2015). The distinct textures of these three generations of silica may be carried through recrystallization into

quartz, as suggested by the nanocrystals in/on FC microfossil walls, coarser quartz crystals inside microfossils, and even coarser quartz crystals outside microfossils (e.g. Fig. 6B).

Quartz nanocrystals concentrate in the walls and on their outer surface, but are scarce on the inner surface of microfossil walls, which are in direct contact with coarser quartz grains. This can be explained by a higher porosity of the outer parts of the wall compared to the inner part of the wall, e.g. during initial precipitation of silica nanograins (Wacey et al., 2012). This is consistent with observation of amorphous opal nanospheres embedded in the outer part of the sheath of silicifying, internally intact cyanobacteria (Campbell et al. 2015). Silica nanograins located only in/on the surface of microfossils may have migrated into organic wall during/after their recrystallization into nanoquartz, possibly in association with sub-micrometric organic matter migration. The proximity of organic molecules in the cell wall may also have templated the recrystallization of amorphous silica into nanoquartz; however, the scarcity of quartz nanograins on the inner side of the organic wall suggest that organic matter could not, alone determine the texture of quartz crystals during diagenesis. Rather, the presence of coarser quartz crystals on the inner side of the organic wall suggest that the primary silica precursor was texturally distinct inside and outside the organic wall, consistent with the distinct patterns of opal in/on recently silicified cells (Campbell et al. 2015).

The indented outer margin the type 1 *Gunflintia minuta* (Fig. 6) and of thick-walled *Huroniospora* resemble those observed in the filamentous cyanophytes preserved in Proterozoic cherts (Starmach 1963) and in microfossils of the Gunflint Iron Formation (Cloud, 1965; Wacey et al., 2012). These indentations have been interpreted as the result of the growth of quartz grains during the diagenesis of cherts (Lepot et al., 2017; Moreau and Sharp, 2004; Oehler, 1976; Wacey et al., 2012). This interpretation is consistent with the observation of nanoquartz grains that seem to “push” into organic matter in one *G. minuta* sheath (Fig. 6A-D). In another *G. minuta* sheath, microquartz outlines the outer margin rather than nanoquartz, but series of dents occur along the faces of single quartz microcrystals (Fig. 6E-H), either because i) microquartz recrystallized after nanograins (e.g. Wacey et al., 2012), or ii) organic matter migrated later through local etching of microquartz (e.g. Lepot et al., 2009). The former hypothesis is favored because of the similarity of the indented organic textures in the *G. minuta* sheaths outlined with either nano- or micro-quartz (Fig. 6B vs 6F). This shows that even through diagenetic coarsening of quartz into crystals several

micrometer large (Fig. 6F), the original texture of organic matter defined by initial encapsulation in nanograins can be preserved.

The inner boundary of type 1 *G. minuta* and thick-walled *Huroniospora* appears more smooth and regular than the outer boundary. Intra-microfossil quartz crystals can be sub-micrometric (Figs. 6; 9-10) but in some case have grown into interlocked masses of pluri-micrometric crystals (Fig. 9C). Nevertheless, the pluri-micrometric quartz crystals display a hemispheric contour following the shape of the organic wall, indicating that they crystallized, or recrystallized (likely after amorphous/nanocrystalline SiO₂), without disrupting organic matter. We suggest that the cell-filling precursor to quartz had less open porosity than the external nanograins that formed earlier on the wall of the still living cell. Hence, this could have limited organic matter displacement and compressive imprints of quartz nanograins to the outer margin of the filaments. This is consistent with the observation of coarser silica inside recently fossilized cyanobacteria (Campbell et al. 2015) and should be verified with nanoscale and crystallographic characterization of the internal structures of recently silicified cell interiors.

Altogether, these observations support that the textures of soft organic parts of FC microfossils and associated quartz crystals have strongly been influenced by the original organic biopolymers and the taphonomic sequence associated with cellular decay. Such observations can provide criteria to distinguish putative Archean microfossils (Wacey et al. 2012b; Sugitani et al. 2015) against bitumen accreted onto abiotic filamentous/sub-spherical siliceous microstructures. Moreover, these observations confirm that the indented texture observed on the surface of *Huroniospora* and *G. minuta* are taphonomic in origin rather than anatomic features such as wall reticulation as proposed by (Wacey et al. 2012b).

Experimental taphonomy shows that sheaths may contract/shrink after decay of the trichome (Bartley 1996; Jones et al. 2001). Outward displacement of organic matter in silica may increase the apparent diameter (or sheath thickness) of microfossils (Knoll et al. 1988). Shrinkage preceding silicification is usually irregular along the length of filaments and associated with folding (Bartley 1996). The smooth, regular internal boundary of the best preserved *Gunflintia* observed here in FIB sections (Fig. 6) and palynological extract (Figs. 7A and B) is not consistent with sheath shrinkage before silicification. The absence of organic matter displacement toward the inside of the studied *G. minuta* argues that

sheath shrinkage has not occurred after silicification either. This migration is observed only on the outer layer of the wall. In the case of a contraction of the diameter, the internal and external textures of the organic wall would both appear irregular. Similarly, in the case of a widening of the diameter, the internal and external layers of the organic wall would both be irregular in appearance due to constraints applied to the wall. Our observations indicate that the inner layer of the tube wall is well preserved and that the inner diameter of *G. minuta* reflects that of the unpreserved cells in the trichome. Similarly, the continuous wall structure and regular inner diameter of the best preserved *Huroniospora* (Fig. 9C) indicate that the original cell diameter is preserved.

V.3 Broad filaments

In the best preserved of the broad filaments, the central organic-poor canal demonstrates the preservation of a sheath ultrastructure. Growth of nanocrystals inside the organic matter in the sheath could have been favored by impregnation of porous polysaccharides with silica as well as volume loss of organic matter during desiccation, condensation and/or cracking. Migration of organic matter may, however, have occurred between nanocrystals inside the microfossil. However, migration was not observed in broad filaments of the Turee Creek Group (Fadel et al., in review), where similar nanoquartz occurred in the canal, the sheath and outside the filament irrespective of the distribution of organic matter. Moreover, the relatively regular diameter of the central canal observed here suggests that it could reflect the diameter of the cells in the obliterated trichome. The absence of segmentation and the sheath thickness contrast with other broad filaments of Gunflint-type assemblages such as *Animikiea* and *Gunflintia grandis* (Barghoorn and Tyler 1965). Broad filaments with thick sheaths have, to our knowledge not yet been reported in shallow-water Gunflint-type assemblages (Javaux & Lepot, in review). Such thick-sheathed filaments have been reported as a minor fraction of cobweb-forming assemblages in nodular cherts of the 2.45-2.21 Ga Turee Creek Group, Western Australia (Fadel et al., in review).

V.4 Biogenicity of *Eoastrion*

The star-shape microfossils resemble the *Eoastrion* described in the Gunflint Iron Formation, which have been compared to the Fe and Mn oxidizing bacteria *Metallogenium*

(Cloud 1965). The variety of *Eoastrion* shapes and the presence of similar star-like structures in void-filling shapes has been used to suggest that they could have formed after radial migration of organic matter (review in Javaux & Lepot). Indeed, “filaments” of organic matter have been observed to radiate away from clots of organic matter in hydrothermal silicification experiments (Fig. 5J in (Oehler 1976). The star-shape may also represent the taphonomic alteration of other type of microorganisms, including fungi (Krumbein 2010). Nevertheless, *Metallogenium* display a variety of star-shapes (Dubinina 1970) that are consistent with a biological interpretation for the morphologies observed here and in other Gunflint-type assemblages.

Two morphologically distinct types of *Eoastrion* have been extracted from palynological maceration of FC stromatolites. This indicates that both types are self-supported, cohesive organic microstructures rather than aggregates of organic nano-particles formed through displacement of droplets at the grain boundaries of quartz. This features is consistent with of a microfossil nature, though not diagnostic alone. In one FIB section (Fig. 12) two branches of *Eoastrion* pass through a single crystal of chlorite. This petrographic relationship can be interpreted either as the result of migration of organic matter dissolving its way through chlorite, or as the result of chlorite embedding organic branches during its growth.

The two types of *Eoastrion* we studied in the FC display quartz textures similar to those associated with *Gunflintia* and *Huroniospora*. Quartz nanocrystals are observed along the branches and the central kerogen grain, whereas quartz microcrystals occur on the outside in the matrix. The process of preservation of these *Eoastrion* could be compared to that of the *Gunflintia* and the *Huroniospora*. However, no differentiated organic wall or sheath structures are found in branches. Branches of living *Metallogenium* are appendages that sprout from a coccoidal microorganism (Zavarzin 1981) and that, unlike sheaths of filamentous microorganisms, may not form tubular structures. Moreover, the central part usually forms a dense central mass (Figs. 11-13), and only rarely display a central quartz crystal suggestive of central cell (Figs. 13A and B). *Metallogenium* is a polymorph microorganism that does not possess a resilient cell wall and that is only bound by a cytoplasmic membrane (Zavarzin 1981), hence limiting the possibility for preservation of cell shape. Altogether, the ultrastructure of FC’s *Eoastrion* is compatible with hypothetic degradation pattern of *Metallogenium*. Taphonomic ultrastructural studies on *Metallogenium* and other star-shaped

microorganisms (Krumbein 2010) should be performed to better support this hypothesis. We cannot completely rule out that the observed microstructures may have formed through radial displacement of organic matter during diagenesis.

V.5 Titanium in microfossils

This is to our knowledge the first observation of titanium oxide (likely anatase) in the organic matter of Gunflint-type microfossils (here *Huroniospora* and *Eoastrion*). Titanium mineralization of organic matter is uncommon (Pe-Piper and Murphy 1992; Parnell 2004). Anatase has also for example been reported in bitumen nodules (Parnell 2004), in plant fossils in blueschist facies (Galvez et al. 2012), in organic matter associated with Neoproterozoic mafic volcanic tuffs (Lepot et al. 2011), and in organic matter associated with putative Paleoproterozoic carbonaceous filamentous microfossils (Hanada 2003; Ueno et al. 2004). The mobility and dissolution of titanium-rich minerals has been demonstrated. A low temperature (<140°C) hydrothermal origin was attributed to Ti concentrations in bitumen (Parnell 2004). Evidence of hydrothermalism was found in the FA and FB formation. Fluid circulations (meteoric water, hydrocarbon fluid, mineralizing fluid, hot fluid) were found in the FA formation of the Franceville basin (Cuney and Mathieu 2000; Mathieu et al. 2000). The Francevillian succession, however, went into the oil window; in particular, shales of the FB formation generated abundant hydrocarbons that migrated into the FA sandstones (Mossman et al. 2005). In the FB numerous sediment dykes crossing the black-shales and sandstone layers have been observed recently. Most of them consist in fluid sands (Ndongo et al. 2016). The existence of a hydrothermal activity in the FC formation that has been little studied is not excluded. Abundant Ti-oxides observed in plant fossils were interpreted as resulting from diagenetic mobilization of Ti of the protolith under acidic and reducing conditions, possibly associated with aqueous fluids rich in organic ligands (Galvez et al. 2012). Following this model, alteration of (volcano)clastic material associated with oil generation may have permitted transport and deposition of Ti in organic matter of the stromatolites we studied. Ti may also be mobilized and recrystallized through weathering in presence of living cyanobacteria (Bower et al. 2015), although it is not known whether this could impregnate microfossils with TiO₂ as observed in burial diagenetic processes.

V.6 Iron in microfossils

The observation of hematite (Fe_2O_3) in association with several assemblages of Gunflint-type microfossils (Barghoorn and Tyler 1965; Cloud and Licari 1968; Walter et al. 1976; Knoll and Simonson 1981) has been proposed as the result of Fe^{3+} -biomineralization by chemotrophic iron-oxidation metabolism. Indeed the morphologies of *G. minuta* and at least some *Eoastrion* are consistent with the Fe-oxidizing *Leptothrix* and *Metallogenium* bacteria, respectively. However, in those assemblages, hematite appears to replace organic matter in all microfossils morphotypes, which suggested that hematite could result of *post mortem* diagenetic alteration by oxidizing fluids (Shapiro and Konhauser 2015). A possible precursor for this hematite could be diagenetic Fe^{2+} -minerals, e.g. pyrite (Wacey et al. 2013) or siderite (Fadel et al. in review) that pseudomorph/replace microfossils through organic-matter oxidation coupled to S and/or Fe-reduction. Oxidation of pyritized Gunflint-type microfossils into hematite has indeed been observed by (Cloud and Morrison 1980).

We observed abundant iron-bearing nanocrystals in one *Huroniospora* (Fig. 10) and a smaller amount in one broad filament (Fig. 8). In both microfossils, the iron-bearing nanocrystals are included in quartz grains and not in organic matter, a situation distinct to that of Ti-minerals. The mineralogy of these nanocrystals could not be addressed due to their small size. Diagenetic Fe^{2+} -minerals were otherwise preserved in this sample as disseminatedankerite, pyrite and chlorite. These Fe-nanocrystals could have formed *in vivo* or during degradation of the microfossils. Concentrations of the Fe^{2+} -minerals greenalite and siderite were observed only inside thick-walled *Huroniospora* and Type 2 *Gunflintia*, but not in thin-walled *Huroniospora*, Type 1 *Gunflintia* or *Animikiea* of the Gunflint Iron Formation (Lepot et al. 2017). These concentrations were interpreted as intracellular Fe-biominerals that recrystallized through *in situ* reduction in presence of organic matter. The morphospecies-specific distribution and the absence of mineralization of the cell walls argued against *post-mortem* Fe-mineralization associated with diagenetic transport of external Fe into the microfossils (Lepot et al. 2017). Here, in the Francevillian *Huroniospora*, Fe-minerals are not directly associated with organic matter of the microfossil: they are only observed as inclusions in quartz crystals on each side of the organic wall. This distribution is thus reminiscent of that observed in Gunflint microfossils (Lepot et al. 2017). In the latter, the combination of microfossil morphology and intra-microfossil Fe-mineralization has been used

to support a cyanobacterial origin and argue against chemotrophic or anoxygenic photosynthetic microorganisms that are smaller and do not mineralize intracellularly.

VI. Conclusion

In spite of the poor preservation of the molecular structure of organic matter suggested by Raman spectroscopy, the studied ~2.1 Ga microfossils of the FC display similar pattern of preservation as the much less mature microfossils of 1.88 Ga Gunflint Iron Formation. The preservation of organic structures is allowed by local preservation of nanocrystalline quartz in a matrix where quartz is otherwise coarser, that is microcrystalline. The distribution of quartz nanocrystals in/on FC microfossil walls, coarser quartz crystals inside microfossils, and even coarser quartz crystals outside microfossils suggests that the distinct textures of three generations of opal that progressively impregnated and encapsulated the microfossils may have been carried through recrystallization into quartz. This supports that the textures of soft organic parts of FC microfossils and associated quartz crystals have strongly been influenced by the original organic biopolymers and the taphonomic sequence associated with cellular decay. Indentations created by the imprint of quartz nanocrystals at the surface of microfossils can be preserved during recrystallization into coarser quartz microcrystals. Such observations can provide criteria to distinguish putative Archean microfossils (Wacey et al. 2012b; Sugitani et al. 2015b) against bitumen accreted onto abiotic filamentous/sub-spherical siliceous microstructures.

In *Eoastrion*, similar association of quartz nanocrystals with branches of the microfossils suggests a preservation process similar to those of spherical and filamentous microfossils. The ultrastructures only rarely show a possible cell lumen. For the first time, we could extract *Eoastrion* through palynology, which is consistent though not diagnostic of microfossils in the absence of diagnostic ultrastructure. Observations of *Eoastrion* branches cross-cutting a late diagenetic chlorite crystal is consistent with formation of branches through migration, although it could also form as microfossil-embedding crystal.

Moreover, in the best preserved of the broad filaments, the central organic-poor canal and absence of organic matter migration toward the inside and outside the sheath demonstrates the preservation of a thick sheath ultrastructure. This is the first report of such

microfossils in shallow water Gunflint-type assemblages. The thick-sheath ultrastructure is well known among filamentous cyanobacteria [e.g. *Calothrix*, Lepot et al. 2014; *Petalone-ma*, (Mares et al. 2015)] and uncommon in other filamentous bacteria; to our knowledge, it is unknown in Fe-oxidizing bacteria such as *Leptothrix* (Emerson et al. 2010), anoxygenic photosynthesiser methane oxidizers such as *Crenothrix* (Stoecker et al. 2006), *Sphaerotilus* [heterotrophs, (Van Veen et al. 1978)], or filamentous sulfur oxidizing bacteria (Larkin and Strohl 1983)

Finally, abundant nanocrystals of titanium oxides are embedded in organic matter, likely as the result of diagenetic mobilization of Ti and sequestration in fossil organic matter. In contrast, Fe-rich nanocrystals are located in quartz crystals rather than in organic matter, and may result of diagenetic transformation of intracellular/extracellular Fe-biominerals. The latter were used to support a cyanobacterial affinity for Gunflint's *Huroniospora* and Type 2 *Gunflintia* (Lepot et al. 2017).

Acknowledgements

Philippe Recourt and Sandra Ventalon are thanked for help with SEM and microscopy. Sylvie Regnier is thanked for thin section preparation. Laurence Debeauvais is thanked for palynological extraction. Ahmed Addad is thanked for help with STEM and SAED. David Troadec is thanked for FIB preparation. The TEM national facility in Lille (CCM) was supported by Conseil Regional du Nord-Pas de Calais, European Regional Development Fund, and CNRS-INSU. FIB work was partly supported by the French RENATECH network. Analytical work was funded by Région Hauts-de-France project Vision-AIRR iM4 and ANR M6fossils ANR-15-CE31-0003-01.

References

Alleon, J., Bernard, S., Guillou, C.L., Marin-Carbonne, J., Pont, S., Beyssac, O., McKeegan, K.D., Robert, F., 2016. Molecular preservation of 1.88 Ga Gunflint organic microfossils as a function of temperature and mineralogy. Nat. Commun. 7, 11977. doi:10.1038/ncomms11977

- Amard, B., Bertrand-Sarfati, J., 1997. Microfossils in 2000 Ma old cherty stromatolites of the Franceville Group, Gabon. *Precambrian Res.* 81, 197–221. doi:10.1016/S0301-9268(96)00035-6
- Awramik, S.M., Barghoorn, E.S., 1977. The Gunflint microbiota. *Precambrian Res., Life in the Precambrian* 5, 121–142. doi:10.1016/0301-9268(77)90025-0
- Azziley Azzibrouck, G., 1986. *Sédimentologie et Géochimie du Francevillien B (Protérozoïque inférieur). Métallogénie des gisements de manganèse de Moanda, Gabon (PhD thesis). Université Louis Pasteur, Strasbourg, France. 210pp*
- Barghoorn, E.S., Tyler, S.A., 1965. Microorganisms from the Gunflint Chert. *Science* 147, 563–575. doi:10.1126/science.147.3658.563
- Bartley, J.K., 1996. Actualistic Taphonomy of Cyanobacteria: Implications for the Precambrian Fossil Record. *Palaios* 11, 571–586. doi:10.2307/3515192
- Bertrand-Sarfati, J., Potin, B., 1994. Microfossiliferous cherty stromatolites in the 2000 Ma Franceville Group, Gabon. *Precambrian Res.* 65, 341–356. doi:10.1016/0301-9268(94)90112-0
- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorph. Geol.* 20, 859–871. doi:10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x
- Bouton, P., Thiéblemont, D., Gouin, J., Cocherie, A., Guerrot, C., Tegye, M., Prétat, A., Simo Ndounze, S., Kassadou, A., Boulingui, B., Ekhogha, H., Moussavou, M., 2009. Notice explicative de la Carte géologique de la République du Gabon à 1/200 000, feuille Franceville – Boumango. Editions DGMG – Ministères des Mines, du Pétrole, des Hydrocarbures. Libreville. 79.
- Bower, D.M., Hummer, D.R., Steele, A., Kyono, A., 2015. The Co-Evolution of Fe-Oxides, Ti-Oxides, and Other Microbially Induced Mineral Precipitates In Sandy Sediments: Understanding the Role of Cyanobacteria In Weathering and Early Diagenesis. *J. Sediment. Res.* 85, 1213–1227. doi:10.2110/jsr.2015.76

- Brasier, M.D., Green, O.R., Jephcoat, A.P., Kleppe, A.K., Van Kranendonk, M.J., Lindsay, J.F., Steele, A., Grassineau, N.V., 2002. Questioning the evidence for Earth's oldest fossils. *Nature* 416, 76–81. doi:10.1038/416076a
- Brasier, M.D., Green, O.R., Lindsay, J.F., McLoughlin, N., Steele, A., Stoakes, C., 2005. Critical testing of Earth's oldest putative fossil assemblage from the ~3.5 Ga Apex chert, Chinaman Creek, Western Australia. *Precambrian Res.* 140, 55–102. doi:10.1016/j.precamres.2005.06.008
- Buick, R., 1990. Microfossil Recognition in Archean Rocks: An Appraisal of Spheroids and Filaments from a 3500 M.Y. Old Chert-Barite Unit at North Pole, Western Australia. *Palaios* 5, 441–459. doi:10.2307/3514837
- Campbell, K.A., Lynne, B.Y., Handley, K.M., Jordan, S., Farmer, J.D., Guido, D.M., Foucher, F., Turner, S., Perry, R.S., 2015. Tracing Biosignature Preservation of Geothermally Silicified Microbial Textures into the Geological Record. *Astrobiology* 15, 858–882. doi:10.1089/ast.2015.1307
- Cloud, P., Morrison, K., 1980. New microbial fossils from 2 Gyr old rocks in Northern Michigan. *Geomicrobiol. J.* 2, 161–178. doi:10.1080/01490458009377759
- Cloud, P.E., 1965. Significance of the Gunflint (Precambrian) Microflora. *Science* 148, 27–35. doi:10.1126/science.148.3666.27
- Cloud, P.E., Licari, G.R., 1968. Microbiotas of the Banded Iron Formations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 61, 779–786.
- Condie, K.C., O'Neill, C., Aster, R.C., 2009. Evidence and implications for a widespread magmatic shutdown for 250 My on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 282, 294–298. doi:10.1016/j.epsl.2009.03.033
- Cosmidis, J., Templeton, A.S., 2016. Self-assembly of biomorphic carbon/sulfur microstructures in sulfidic environments. *Nat. Commun.* 7, 12812. doi:10.1038/ncomms12812
- Cuney, M., Mathieu, R., 2000. Extreme light rare earth element mobilization by diagenetic fluids in the geological environment of the Oklo natural reactor zones, Franceville basin, Gabon. *Geology* 28, 743–746. doi:10.1130/0091-7613(2000)28<743:ELREEM>2.0.CO;2

Dubinina, G.A., 1970. Untersuchungen über die Morphologie von Metallogenium und die Beziehungen zu Mycoplasma. *Z. Für Allg. Mikrobiol.* 10, 309–320. doi:10.1002/jobm.19700100502

El Albani, A.E., Bengtson, S., Canfield, D.E., Bekker, A., Macchiarelli, R., Mazurier, A., Hammarlund, E.U., Boulvais, P., Dupuy, J.-J., Fontaine, C., Fürsich, F.T., Gauthier-Lafaye, F., Janvier, P., Javaux, E., Ossa, F.O., Pierson-Wickmann, A.-C., Riboulleau, A., Sardini, P., Vachard, D., Whitehouse, M., Meunier, A., 2010. Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago. *Nature* 466, 100–104. doi:10.1038/nature09166

Emerson, D., Fleming, E.J., McBeth, J.M., 2010. Iron-Oxidizing Bacteria: An Environmental and Genomic Perspective. *Annu. Rev. Microbiol.* 64, 561–583. doi:10.1146/annurev.micro.112408.134208

Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Mueller, W.U., Catuneanu, O., Catuneanu, Octavian, 2004. *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. 967pp

Fadel, A.; Lepot, K., Busigny, V., Addad, A., Troadec, D (In review). Iron mineralization and taphonomy of microfossils of the 2.45–2.21 Ga Turee Creek Group, Western Australia, Precambrian Research.

Feybesse, J.L., Johan, V., Triboulet, C., Guerrot, C., Mayaga-Mikolo, F., Bouchot, V., Eko N'dong, J., 1998. The West Central African belt: a model of 2.5–2.0 Ga accretion and two-phase orogenic evolution. *Precambrian Res.* 87, 161–216. doi:10.1016/S0301-9268(97)00053-3

Fox, S.W., Yuyama, S., 1963. Abiotic Production of Primitive Protein and Formed Micro-particles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 108, 487–494. doi:10.1111/j.1749-6632.1963.tb13404.x

Galvez, M.E., Beyssac, O., Benzerara, K., Menguy, N., Bernard, S., Cox, S.C., 2012. Micro- and nano-textural evidence of Ti(–Ca–Fe) mobility during fluid–rock interactions in carbonaceous lawsonite-bearing rocks from New Zealand. *Contrib. Mineral. Petrol.* 164, 895–914. doi:10.1007/s00410-012-0780-2

García Ruiz, J.M., Carnerup, A., Christy, A.G., Welham, N.J., Hyde, S.T., 2002. Morphology: An Ambiguous Indicator of Biogenicity. *Astrobiology* 2, 353–369. doi:10.1089/153110702762027925

Gauthier-Lafaye, F., 2006. Time constraint for the occurrence of uranium deposits and natural nuclear fission reactors in the Paleoproterozoic Franceville Basin (Gabon). *Geol. Soc. Am. Mem.* 198, 157–167. doi:10.1130/2006.1198(09).

Gauthier-Lafaye F. 1986. Les gisements d'uranium du Gabon et les réacteurs d'Oklo. Modèle métallogénique de gîtes à fortes teneurs du Protérozoïque inférieur. Doctorat d'Etat thesis. Université de Strasbourg, Mémoires Sciences Géologiques Strasbourg. 250 pp.

Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., 2003. Natural nuclear fission reactors: time constraints for occurrence, and their relation to uranium and manganese deposits and to the evolution of the atmosphere. *Precambrian Res.* 120, 81–100. doi:10.1016/S0301-9268(02)00163-8

Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., 1989. The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposits of Gabon. *Econ. Geol.* 84, 2267–2285. doi:10.2113/gsecongeo.84.8.2267

Grey, K., 1999. A Modified Palynological Preparation Technique for the Extraction of Large Neoproterozoic Acanthomorph Acritarchs and Other Acid-soluble Microfossils. Department of Minerals and Energy. 23pp

Hanada, S., 2003. Filamentous Anoxygenic Phototrophs in Hot Springs. *Microbes Environ.* 18, 51–61. doi:10.1264/jsme2.18.51

Horodyski, R.J., 1977. Lyngbya mats at Laguna Mormona, Baja California, Mexico; comparison with Proterozoic stromatolites. *J. Sediment. Res.* 47, 1305–1320. doi:10.1306/212F732E-2B24-11D7-8648000102C1865D

Horodyski, R.J., Bloeser, B., 1977. Laminated algal mats from a coastal lagoon, Laguna Mormona, Baja California, Mexico. *J. Sediment. Res.* 47, 680–696. doi:10.1306/212F7220-2B24-11D7-86

Javaux, E.J., Lepot, K (In review) The Paleoproterozoic microfossil record: implications for the evolution of the biosphere during Earth's Middle-age. under review in *Earth-Science Reviews*.

- Jones, B., Renaut, R.W., Rosen, M.R., 2001. Taphonomy of Silicified Filamentous Microbes in Modern Geothermal Sinters—Implications for Identification. *Palaios* 16, 580–592. doi:10.1669/0883-1351(2001)016<0580:TOSFMI>2.0.CO;2
- Kempe, 2003. Nanostructures in Precambrian Fossils. Herbert Utz Verlag.
- Knoll, A.H., 2003. The geological consequences of evolution. *Geobiology* 1, 3–14. doi:10.1046/j.1472-4669.2003.00002.x
- Knoll, A.H., Barghoorn, E.S., Awramik, S.M., 1978. New Microorganisms from the Aphebian Gunflint Iron Formation, Ontario. *J. Paleontol.* 52, 976–992.
- Knoll, A.H., Simonson, B., 1981. Early proterozoic microfossils and penecontemporaneous quartz cementation in the sokoman iron formation, Canada. *Science* 211, 478–480. doi:10.1126/science.211.4481.478
- Knoll, A.H., Strother, P.K., Rossi, S., 1988. Distribution and diagenesis of microfossils from the lower proterozoic duck creek dolomite, Western Australia. *Precambrian Res.* 38, 257–279. doi:10.1016/0301-9268(88)90005-8
- Kouketsu, Y., Mizukami, T., Mori, H., Endo, S., Aoya, M., Hara, H., Nakamura, D., Wallis, S., 2014. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Isl. Arc* 23, 33–50. doi:10.1111/iar.12057
- Krumbein, W.E., 2010. Gunflint Chert Microbiota Revisited – Neither Stromatolites, Nor Cyanobacteria, in: Seckbach, J., Oren, A. (Eds.), *Microbial Mats, Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*. pp. 53–70. doi:10.1007/978-90-481-3799-2_4
- Lanier, W.P., 1986. Approximate growth rates of early Proterozoic microstromatolites as deduced by biomass productivity. *Palaios* 1, 525–542. doi:10.2307/3514705
- Lepot, K., Addad, A., Knoll, A.H., Wang, J., Troadec, D., Béché, A., Javaux, E.J., 2017. Iron minerals within specific microfossil morphospecies of the 1.88 Ga Gunflint Formation. *Nat. Commun.* 8, 14890. doi:10.1038/ncomms14890

- Lepot, K., Benzerara, K., Philippot, P., 2011. Biogenic versus metamorphic origins of diverse microtubes in 2.7 Gyr old volcanic ashes: Multi-scale investigations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 37–47. doi:10.1016/j.epsl.2011.10.016
- Lepot, K., Compère, P., Gérard, E., Namsaraev, Z., Verleyen, E., Tavernier, I., Hodgson, D.A., Vyverman, W., Gilbert, B., Wilmotte, A., Javaux, E.J., 2014. Organic and mineral imprints in fossil photosynthetic mats of an East Antarctic lake. *Geobiology* 12, 424–450. doi:10.1111/gbi.12096
- Lepot, K., Philippot, P., Benzerara, K., Wang, G.-Y., 2009. Garnet-filled trails associated with carbonaceous matter mimicking microbial filaments in Archean basalt. *Geobiology* 7, 393–402. doi:10.1111/j.1472-4669.2009.00208.x
- Lyons, T.W., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature* 506, 307–315. doi:10.1038/nature13068
- Mares, J., Lara, Y., Dadakova, I., Hauer, T., Uher, B., Wilmotte, A., Kastovsky, J., 2015. Phylogenetic Analysis of Cultivation-Resistant Terrestrial Cyanobacteria with Massive Sheaths (*stigonema* Spp. and *Petalonema Alatum*, Nostocales, Cyanobacteria) Using Single-Cell and Filament Sequencing of Environmental Samples. *J. Phycol.* 51, 288–297. doi:10.1111/jpy.12273
- Mathieu, R., Cuney, M., Cathelineau, M., 2000. Geochemistry of palaeofluids circulation in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon). *J. Geochem. Explor.* 69–70, 245–249. doi:10.1016/S0375-6742(00)00054-6
- Moreau, J.W., Sharp, T.G., 2004. A Transmission Electron Microscopy Study of Silica and Kerogen Biosignatures in 1.9 Ga Gunflint Microfossils. *Astrobiology* 4, 196–210. doi:10.1089/153110704323175142
- Mossman, D.J., Gauthier-Lafaye, F., Jackson, S.E., 2005. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon. *Precambrian Res., Stable Isotopes, Life and Early Earth History* 137, 253–272. doi:10.1016/j.precamres.2005.03.005
- Nassif, N., Bouvet, O., Noelle Rager, M., Roux, C., Coradin, T., Livage, J., 2002. Living bacteria in silica gels. *Nat. Mater.* 1, 42–44. doi:10.1038/nmat709

Ngombi-Pemba, L., Albani, A.E., Meunier, A., Grauby, O., Gauthier-Lafaye, F., 2014. From detrital heritage to diagenetic transformations, the message of clay minerals contained within shales of the Palaeoproterozoic Francevillian basin (Gabon). *Precambrian Res.* Part 1, 63–76. doi:10.1016/j.precamres.2014.09.016

Oehler, J.H., 1976. Experimental studies in Precambrian paleontology: Structural and chemical changes in blue-green algae during simulated fossilization in synthetic chert. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87, 117–129. doi:10.1130/0016-7606(1976)87<117:ESIPPS>2.0.CO;2

Orange, F., Chabin, A., Gorlas, A., Lucas-Staat, S., Geslin, C., Le Romancer, M., Prangishvili, D., Forterre, P., Westall, F., 2011. Experimental fossilisation of viruses from extremophilic Archaea. *Biogeosciences* 8, 1465–1475. doi:10.5194/bg-8-1465-2011

Orange, F., Westall, F., Disnar, J.-R., Prieur, D., Bienvenu, N., Romancer, M.L., Défarge, C., 2009. Experimental silicification of the extremophilic Archaea *Pyrococcus abyssi* and *Methanocaldococcus jannaschii*: applications in the search for evidence of life in early Earth and extraterrestrial rocks. *Geobiology* 7, 403–418. doi:10.1111/j.1472-4669.2009.00212.x

Pambo F. 2004. Conditions de formation des carbonates de manganèse Protérozoïque et analyse minéralogique et géochimique des minerais à bioxydes de manganèse associés dans le gisement de Moanda (Sud-Est Gabon). Phd thesis. Université de Bourgogne. 274. pp

Parnell, J., 2004. Titanium mobilization by hydrocarbon fluids related to sill intrusion in a sedimentary sequence, Scotland. *Ore Geol. Rev.* 24, 155–167. doi:10.1016/j.oregeorev.2003.08.010

Pe-Piper, G., Murphy, J.B., 1992. Late Proterozoic high-titanium basalts in the Avalon Zone of Nova Scotia. *Can. Mineral.* 30, 1167–1176.

Phoenix, V.R., Adams, D.G., Konhauser, K.O., 2000. Cyanobacterial viability during hydrothermal biomineralisation. *Chem. Geol.* 169, 329–338. doi:10.1016/S0009-2541(00)00212-6

- Planavsky, N., Rouxel, O., Bekker, A., Shapiro, R., Fralick, P., Knudsen, A., 2009. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 286, 230–242. doi:10.1016/j.epsl.2009.06.033
- Préat, A., Bouton, P., Thiéblemont, D., Prian, J.-P., Ndounze, S.S., Delpomdor, F., 2011. Paleoproterozoic high $\delta^{13}\text{C}$ dolomites from the Lastoursville and Franceville basins (SE Gabon): Stratigraphic and synsedimentary subsidence implications. *Precambrian Res.* 189, 212–228. doi:10.1016/j.precamres.2011.05.013
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R., Bekker, A., Muhling, J.R., Gregory, C.J., Thorne, A.M., 2012. Deposition of 1.88-billion-year-old Iron Formations as a Consequence of Rapid Crustal Growth. *J. Geol. Soc. India* 80, 147–147. doi:10.1007/s12594-012-0112-1
- Reid, R.P., Visscher, P.T., Decho, A.W., Stolz, J.F., Bebout, B.M., Dupraz, C., Macintyre, I.G., Paerl, H.W., Pinckney, J.L., Prufert-Bebout, L., Steppe, T.F., Des Marais, D.J., 2000. The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites. *Nature* 406, 989–992. doi:10.1038/35023158
- Schopf, J.W., 2006. Fossil evidence of Archaean life. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 361, 869–885. doi:10.1098/rstb.2006.1834
- Schopf, J.W., 1993. Microfossils of the Early Archean Apex Chert: New Evidence of the Antiquity of Life. *Science* 260, 640–646. doi:10.1126/science.260.5108.640
- Schopf, J.W., Klein, C., 1992. *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge University Press.
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., 2009. Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Res., World Summit on Ancient Microscopic Fossils World Summit on Ancient Microscopic Fossils* 173, 39–49. doi:10.1016/j.precamres.2009.02.007
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Agresti, D.G., Czaja, A.D., Wdowiak, T.J., 2005. Raman Imagery: A New Approach to Assess the Geochemical Maturity and Biogenicity of Permineralized Precambrian Fossils. *Astrobiology* 5, 333–371. doi:10.1089/ast.2005.5.333

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

Starmach, K., 1963. *Plectonema tatricum* Starmach :: Algaebase

Stoecker, K., Bendinger, B., Schöning, B., Nielsen, P.H., Nielsen, J.L., Baranyi, C., Toenshoff, E.R., Daims, H., Wagner, M., 2006. Cohn's *Crenothrix* is a filamentous methane oxidizer with an unusual methane monooxygenase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 2363–2367. doi:10.1073/pnas.0506361103

Strother, P.K., Tobin, K., 1987. Observations on the genus *Huroniospora* Barghoorn: Implications for paleoecology of the gunflint microbiota. *Precambrian Res.* 36, 323–333. doi:10.1016/0301-9268(87)90029-5

Sugitani, K., Mimura, K., Takeuchi, M., Lepot, K., Ito, S., Javaux, E.J., 2015. Early evolution of large micro-organisms with cytological complexity revealed by microanalyses of 3.4 Ga organic-walled microfossils. *Geobiology* 13, 507–521. doi:10.1111/gbi.12148

Thiéblemont, D., Castaing, C., Billa, M., Bouton, P., Prétat, A., 2009. Notice explicative de la Carte géologique et des Ressources minérales de la République Gabonaise à 1/1 000 000. Editions DGMG, Ministère des Mines, du Pétrole, des Hydrocarbures. Libreville, 384 p. 384.

Tomitani, A., Knoll, A.H., Cavanaugh, C.M., Ohno, T., 2006. The evolutionary diversification of cyanobacteria: Molecular–phylogenetic and paleontological perspectives. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 5442–5447. doi:10.1073/pnas.0600999103

Ueno, Y., Isozaki, Y., Yurimoto, H., Maruyama, S., 2001. Carbon Isotopic Signatures of Individual Archean Microfossils(?) from Western Australia. *Int. Geol. Rev.* 43, 196–212. doi:10.1080/00206810109465008

Van Veen, W.L., Mulder, E.G., Deinema, M.H., 1978. The *Sphaerotilus-Leptothrix* group of bacteria. *Microbiol. Rev.* 42, 329–356.

Wacey, D., McLoughlin, N., Kilburn, M.R., Saunders, M., Cliff, J.B., Kong, C., Barley, M.E., Brasier, M.D., 2013. Nanoscale analysis of pyritized microfossils reveals differential

heterotrophic consumption in the ~1.9-Ga Gunflint chert. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 8020–8024. doi:10.1073/pnas.1221965110

Wacey, D., Menon, S., Green, L., Gerstmann, D., Kong, C., Mcloughlin, N., Saunders, M., Brasier, M., 2012. Taphonomy of very ancient microfossils from the ~3400 Ma Strelley Pool Formation and ~1900 Ma Gunflint Formation: New insights using a focused ion beam. *Precambrian Res.* 220–221, 234–250. doi:10.1016/j.precamres.2012.08.005

Walter, M.R., Goode, A.D.T., Hall, W.D.M., 1976. Microfossils from a newly discovered Precambrian stromatolitic iron formation in Western Australia. *Nature* 261, 221–223. doi:10.1038/261221a0

Weber F. 1969. Une Série Précambrienne du Gabon: le Francevillien. *Sédimentologie, géochimie, relations avec les gîtes minéraux associés*. PhD. thesis. Université Louis Pasteur and Memoire Service Cartes Géologique Alsace-Lorraine, Strasbourg, France. 328 pp

Weber, F., Gauthier-Lafaye, F., 2013. No proof from carbon isotopes in the Francevillian (Gabon) and Onega (Fennoscandian shield) basins of a global oxidation event at 1980–2090 Ma following the Great Oxidation Event (GOE). *Comptes Rendus Geosci.* 345, 28–35. doi:10.1016/j.crte.2012.12.003

Weber, F., Gauthier-Lafaye, F., Whitechurch, H., Ulrich, M., El Albani, A., 2016. The 2-Ga Eburnean Orogeny in Gabon and the opening of the Francevillian intracratonic basins: A review. *Comptes Rendus Geosci.* 348, 572–586. doi:10.1016/j.crte.2016.07.003

Zavarzin, G.A., 1981. The Genus Metallogenium, in: Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A., Schlegel, H.G. (Eds.), *The Prokaryotes*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 524–528. doi:10.1007/978-3-662-13187-9_43

Figure Captions

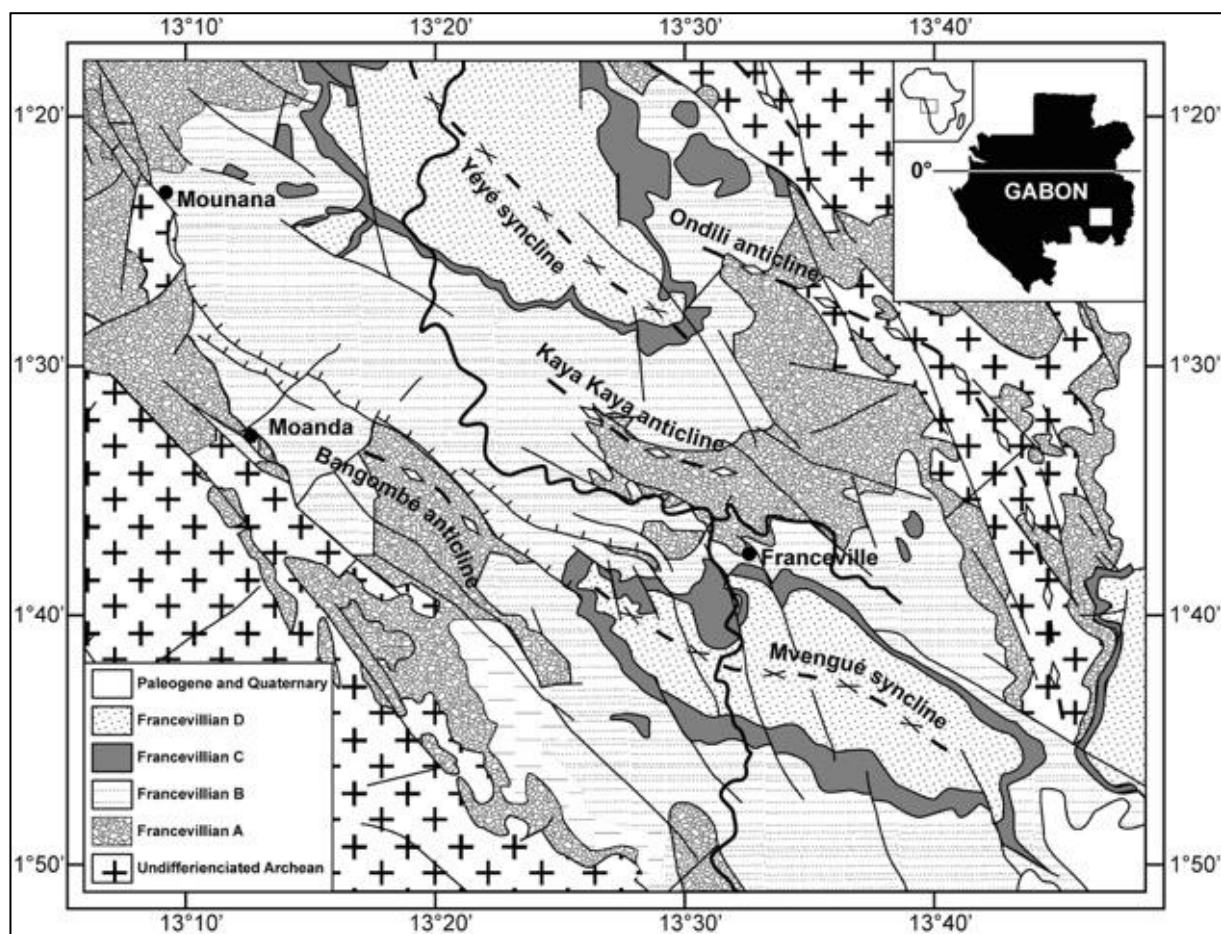


Fig. 1. Structural geological map of the Francevillian basin (Bouton et al. 2009). Location of the SUCAF outcrop with studied microfossils is indicated by the star.

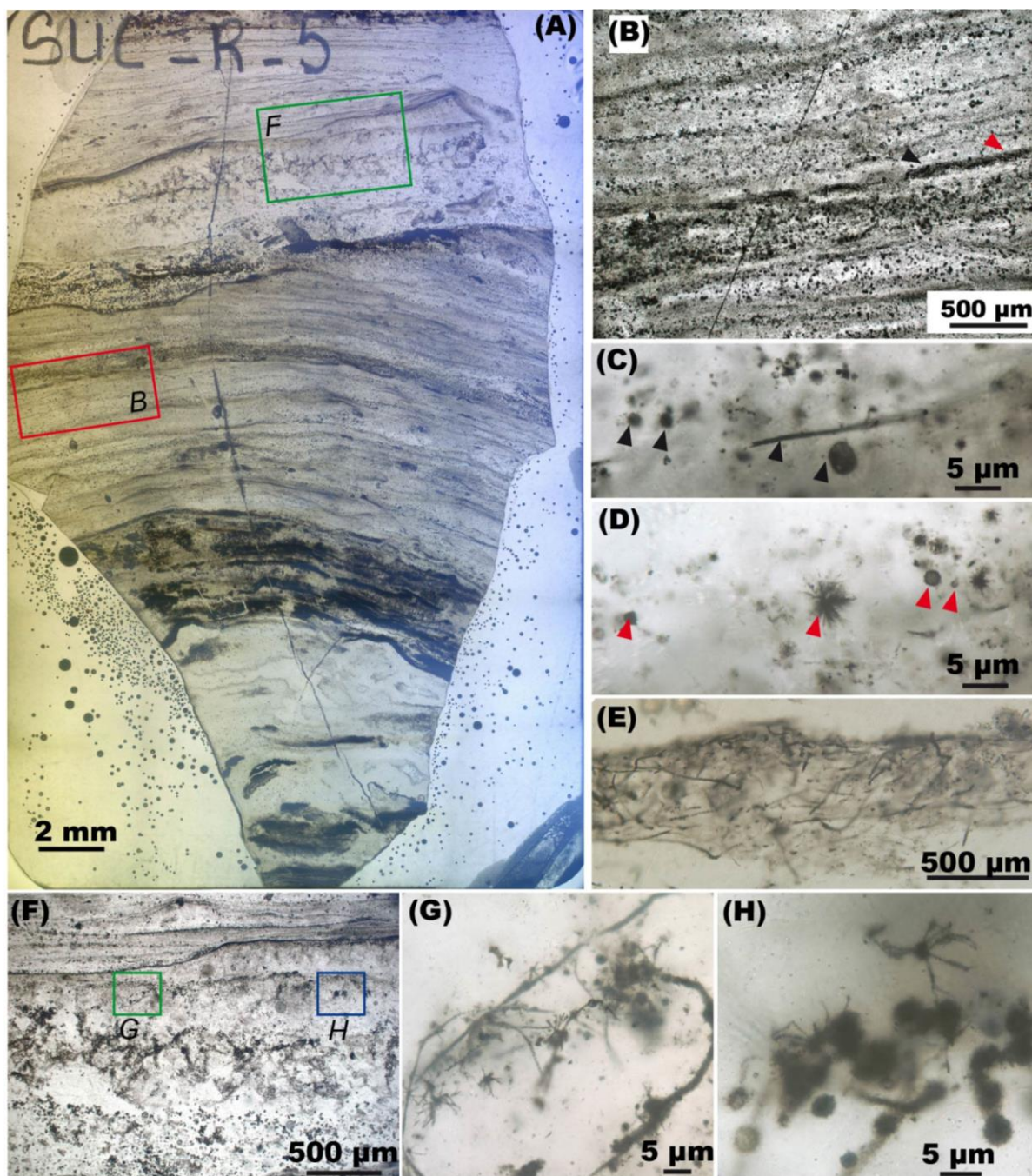


Fig. 2. Plain polarized light photomicrograph of sample SUC-R-5. (A) General view. (B) Close up of the red box in (A) showing laminae rich in organic matter and microfossils (undistinguishable at this scale) and carbonate rhombohedra (small black dots). (C-D) Microfossils (filament, sphere, star-like) in laminae located respectively at the red and black arrowheads in (B). (E) Lamina formed by horizontal and sub-horizontal microfossils. (F) Close up of the green box in (A) showing microfossil clusters in a millimetre-thick lamina

(top) above thin, overlapping lamina. (G-H) Close up on microfossil clusters in (F) showing the close association of three forms of microfossils described in the text.

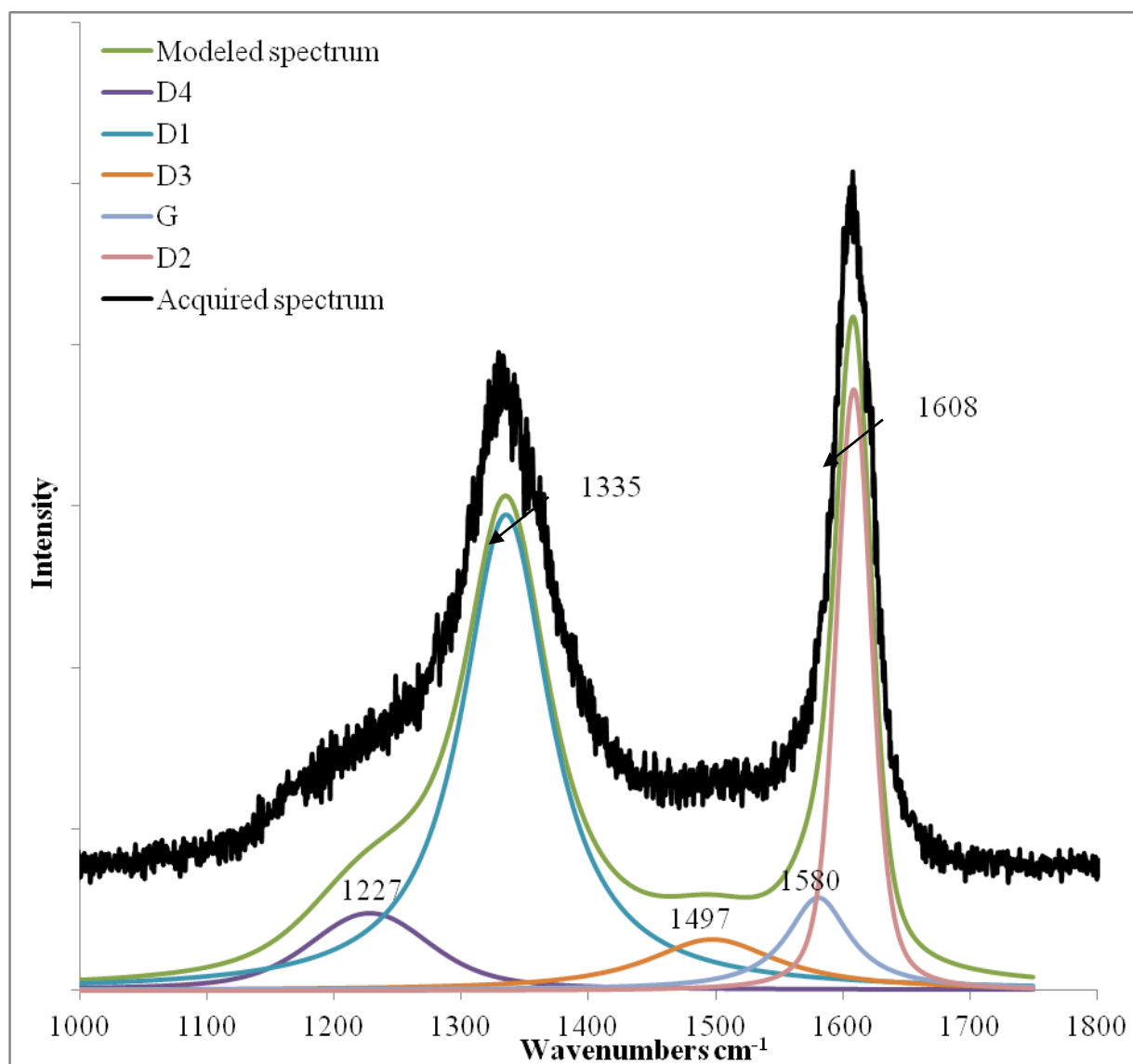


Fig. 3. Raman spectrum of a filamentous microfossil of sample SUC-R-5 and its deconvolution in five bands (goodness of fit criterion R^2 of 0.989, see method section).

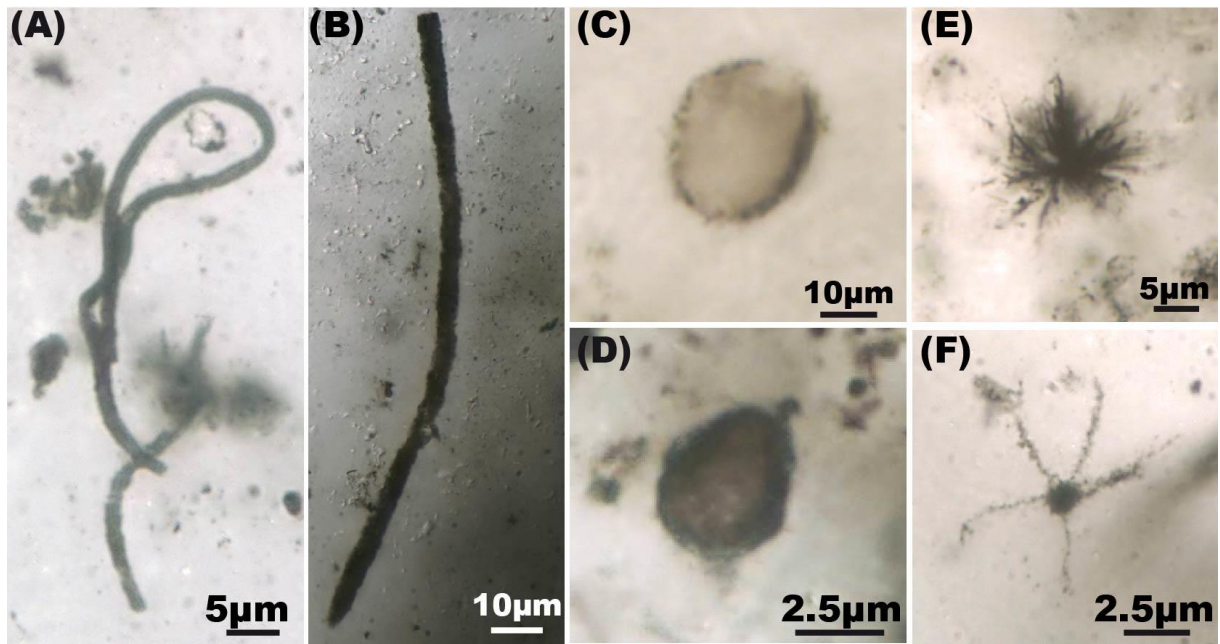


Fig. 4. Photomicrographs in plain polarized light of the different microfossil morphologies that dominates the microfossil assemblage in SUC-R-5. (A) Filaments (1.5 μm in diameter) composed of a narrow central quartz-filled tube wrapped in an organic sheath. (B) Broad filament wrapped in an organic sheath (4.5 μm in diameter). Absence of septae in the sheaths indicate Type 1 *Gunflintia* morphospecies of Lepot et al. (2017). Filaments are straight to coiled. (C) thick-walled *Huroniospora*, brown sphere of 11 μm of diameter; the thickness of the wall was not confirmed with FIB-STEM. (D) thick-walled *Huroniospora* dark brown sphere of 9 μm of diameter. (E-F) *Eoastrion*: star-shaped microfossils. (E) Type 1 *Eoastrion* (here, 13 μm in total diameter) showing very thin needle-like branches that are non-segmented, sometimes sinuous, and generally non-bifurcating. Branches radiate irregularly and are attached to an ill-defined central structure. (F) Type 2 *Eoastrion* (here, 22 μm in total diameter) display a spherical central body and relatively bended branches connected to the central body.

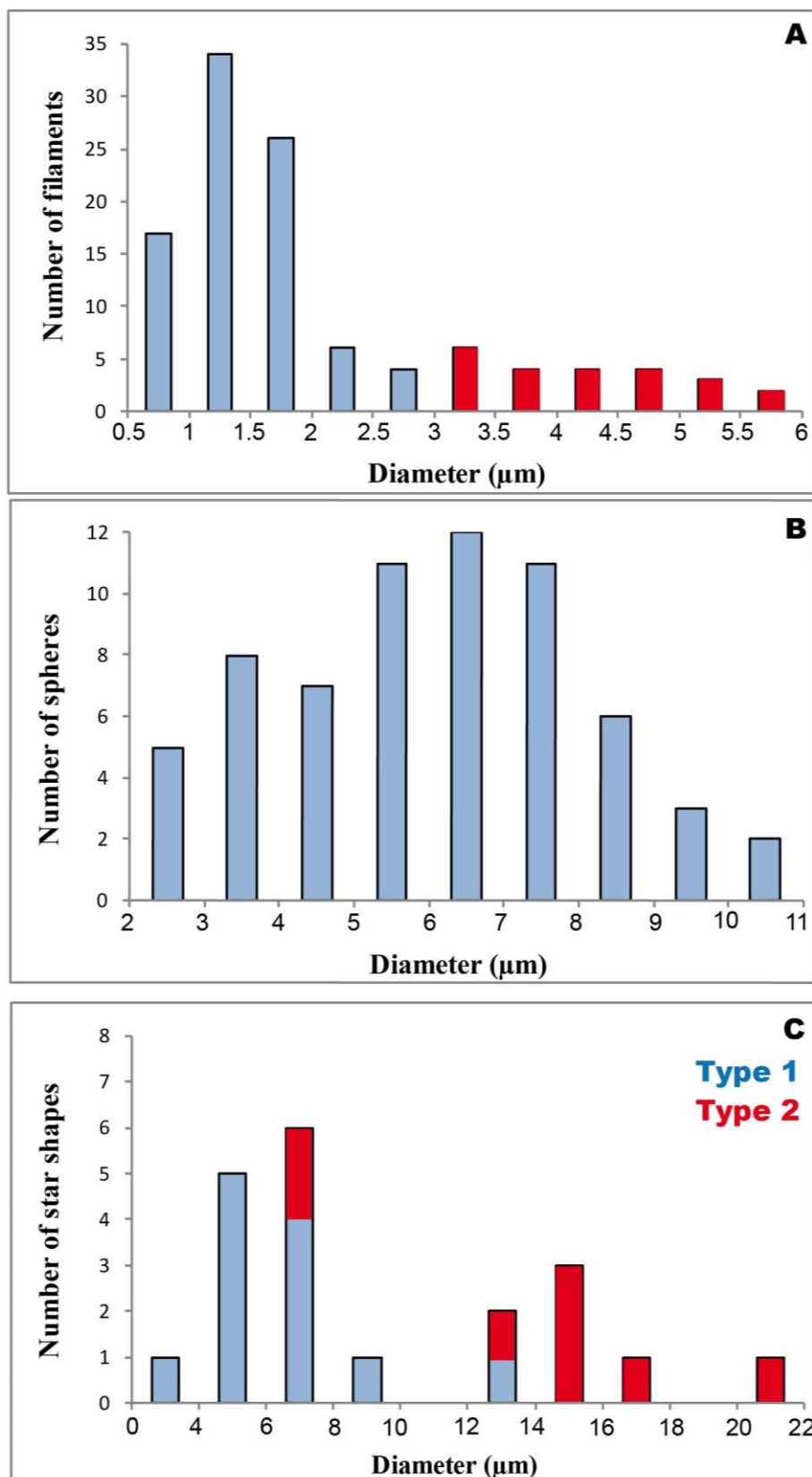


Fig. 5. Histograms showing the diameter distribution of filaments, *Huroniospora* and *Eoastrion* in the Francevillian cherts. A. filaments. *Gunflintia minuta* in blue and Broad filament in red. B. *Huroniospora*. C. *Eoastrion* type 1 in blue and type 2 in red.

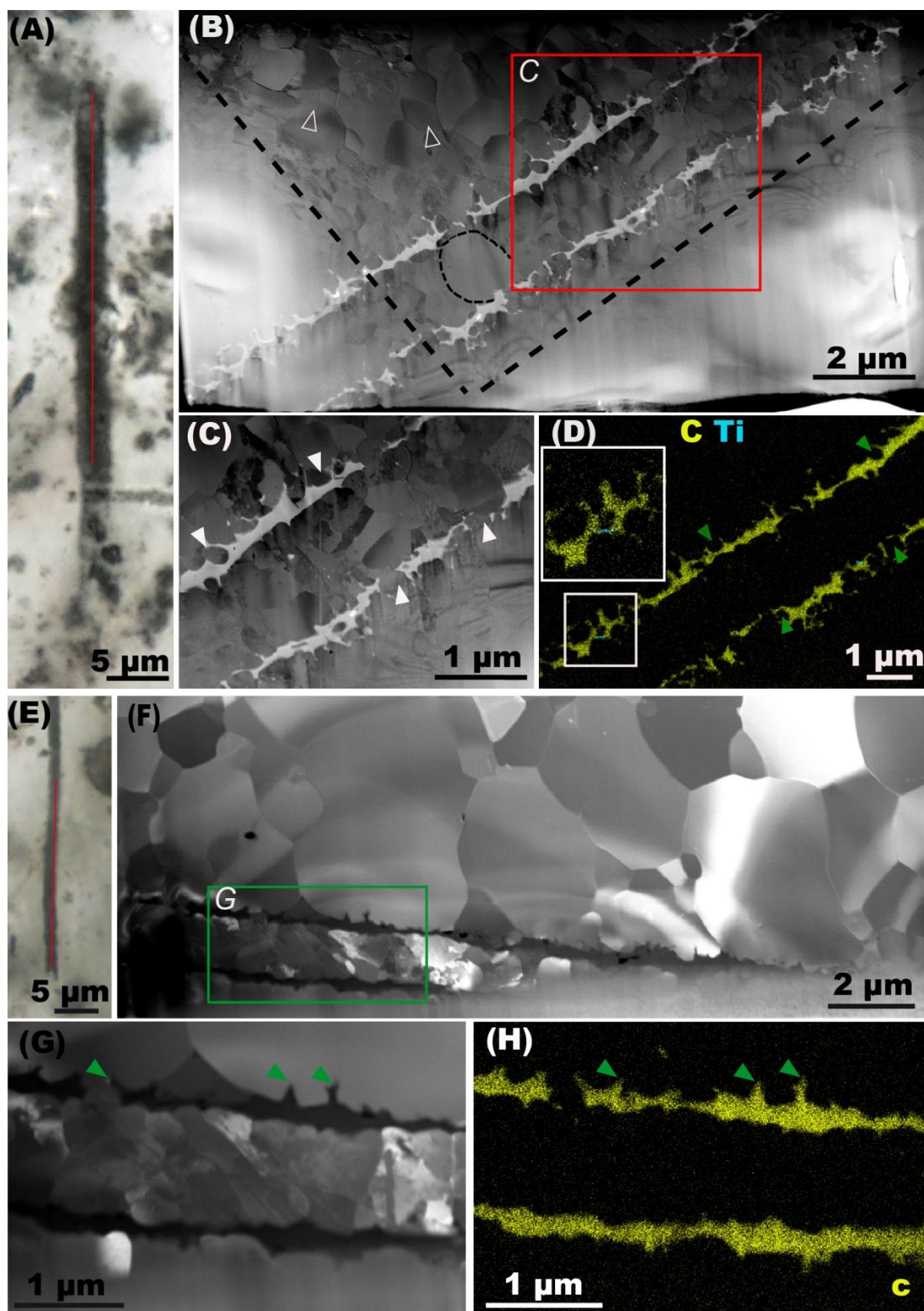


Fig. 6. TEM analysis of a Type 1 *Gunflintia minuta* microfossil. (A) Transmitted light photomicrograph of filament (red line corresponds to the location of FIB section). (B) Bright field STEM image of the FIB section showing heterogeneous distribution of quartz (shades of grey) grain sizes with submicrometric quartz dominating inside the microfossil and quartz micro-crystals (arrowheads) dominating outside microfossil. Thin organic sheath appears in white and displays a regular texture on the internal boundary of the sheath, and an irregular, diffuse texture on the outer boundary of the sheath. Bright (i.e. thinner) regions below the discontinuous lines and within the central circle were made amorphous by FIB damage. (C) Bright field STEM image (of the red box in B) showing quartz nano-crystals in organic matter (white arrowheads). (D) EDXS mapping of carbon (yellow) demonstrating the quartz nano-crystals in organic matter (green arrow); the inset at the top left shows a close up of the boxed zone in the lower left part of the map to reveal a Ti-bearing (cyan) nanocrystal in organic matter. (E) Thin section photograph in transmitted light (red line locates the FIB section). (F-G) Dark field STEM images of the FIB section cut along the red line in (E). (G) shows a zoom on the boxed zone in (F). Quartz nano-crystals appear in grey to white and the thin organic sheath in black. Quartz displays heterogenous grain size, with sub-micrometric quartz inside the microfossil and micrometric quartz outside. (H) EDXS mapping of carbon in (G). The thin organic sheath displays a regular texture on the internal boundary of the sheath, and an irregular, diffuse texture on the outer boundary of the sheath. Green arrows in (G-H) show that organic matter occurs in indentations in the quartz micro-crystals of the outer boundary of the microfossil wall.

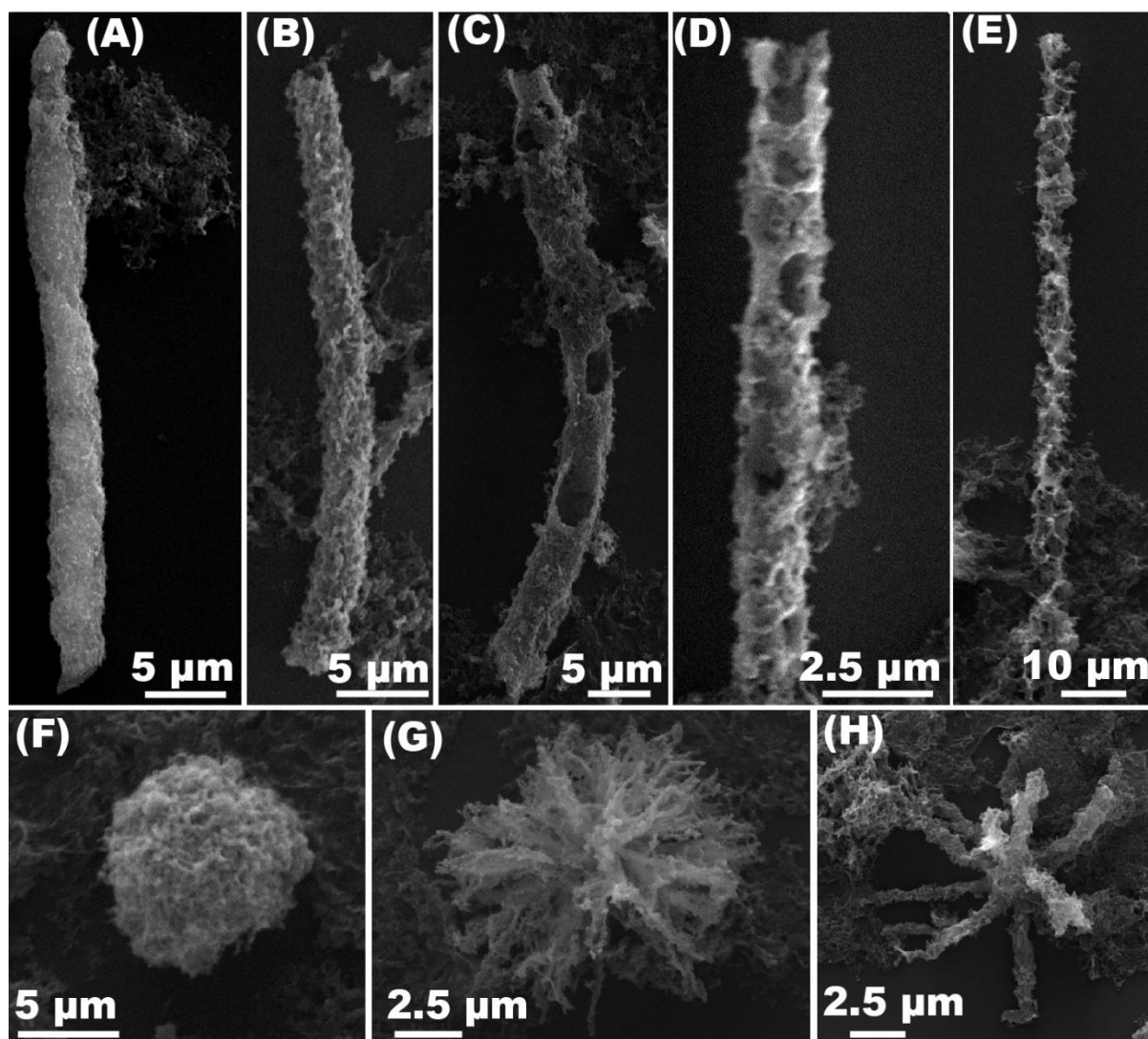


Fig. 7. Secondary electron images of palynomorphs. (A-E) Narrow *Gunflintia minuta*. The images show different preservation status of *Gunflintia minuta*. (A-B) Best preserved (most continuous) sheaths. (C-D) Holes appear where quartz locally replaced pierced organic matter. (C) The sheath is destroyed in some places and allows the smooth inner surface of the tube to be seen. (E) Highly degraded *G. minuta*. (F) *Huroniospora*-sized sphere. (G) Type 1 *Eoastrion*. (H) Type 2 *Eoastrion*. The carbonaceous nature of these structures was verified using Raman microanalyses and EDXS mapping (not shown).

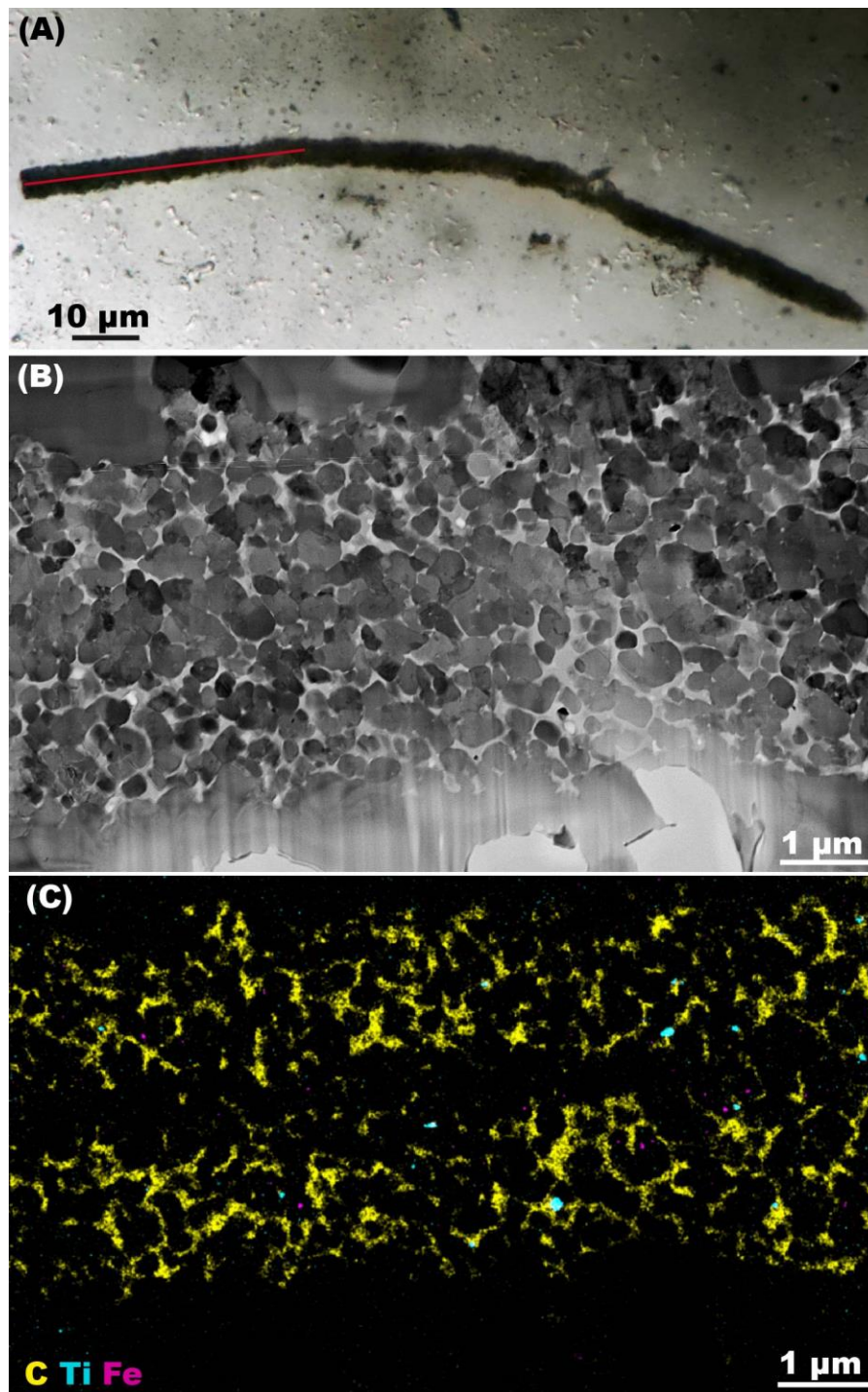


Fig. 8. TEM analysis of a broad filament microfossil. (A) Transmitted light photomicrograph of filament (red line corresponds to the location of FIB section). (B) STEM image field of the FIB section showing a difference in the quartz (gray shade) grain size inside and outside the filament. Not having a differentiated wall, the microfossil is completely filled with nanocrystals of quartz whose sizes are larger at the center of the filament. The quartz outside the microfossil appears coarser showing micrometric-sized crystals. Bright (ie,

thinner) regions below the image were rendered amorphous by FIB damage. (C) STEM-EDXS map of C (yellow), Ti (cyan) and Fe (magenta) in (B).

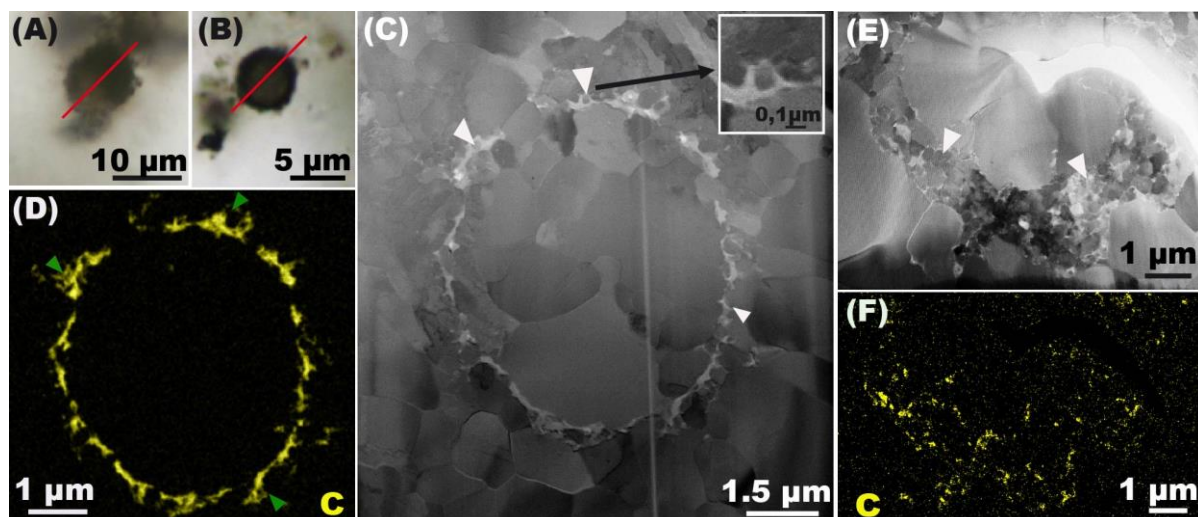


Fig. 9. STEM of thick-walled *Huroniospora* microfossils. (A-B) Photomicrographs (red line locate the FIB sections). (C), (E) bright field STEM images of the FIB section cut along the lines in A and B, respectively. (D), (F) EDXS mappings of C (yellow) in C and E, respectively. Quartz occurs as micro-crystals inside and outside the two microfossils and as nano-crystals (white arrowheads in C and E) in the organic walls. In C-D, the organic wall internal boundary displays a regular texture whereas the outer boundary is diffuse (green arrowheads, D).

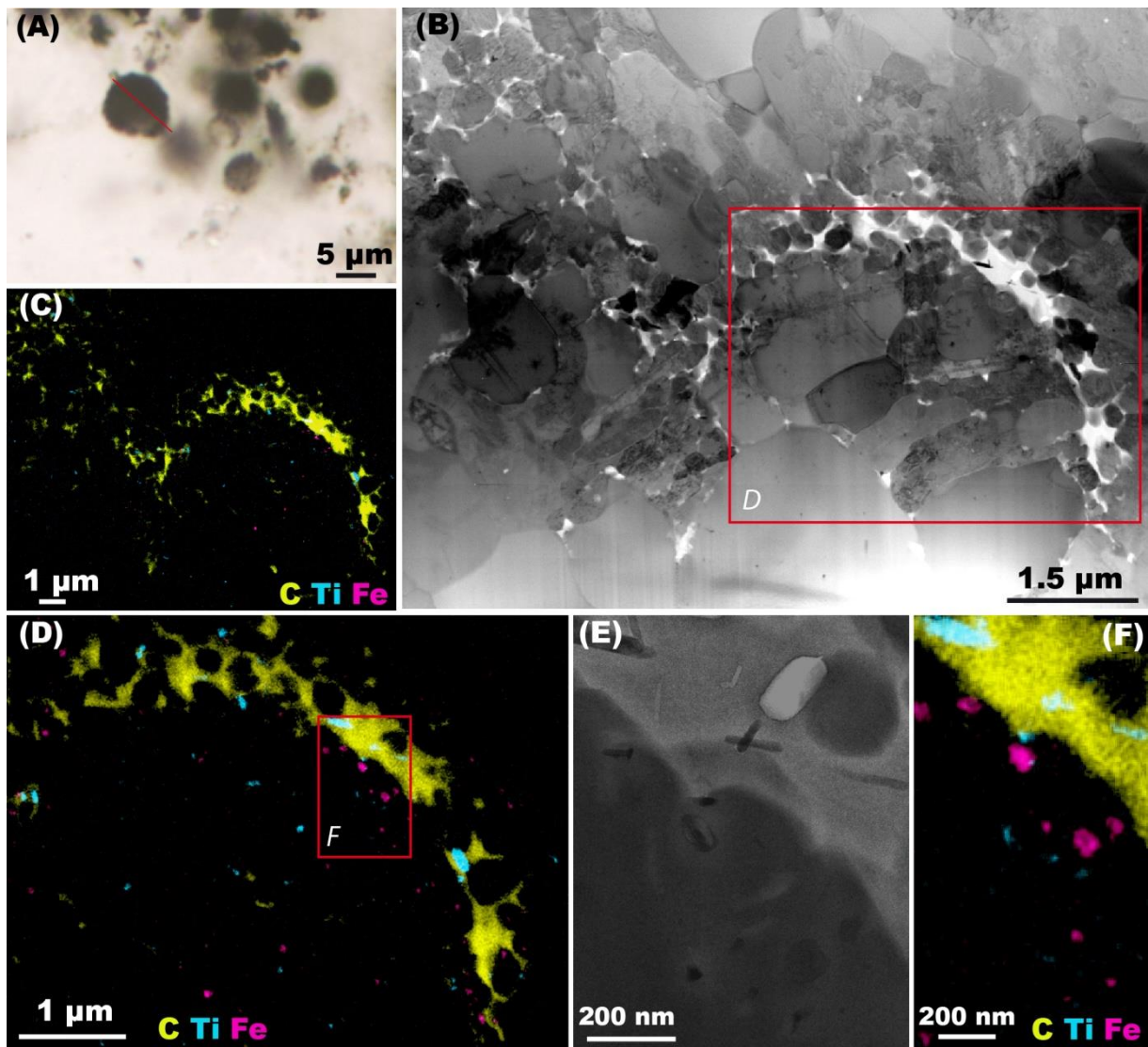


Fig. 10. STEM of a thick-walled *Huroniospora* microfossil. (A) Photomicrograph of a cluster of *Huroniospora* (the red line locates the FIB section). (B) Bright field STEM image of the FIB section showing nano-crystals along the wall and in the wall. Micro-crystals dominate inside and outside the microfossil. (C) EDXS mapping of carbon (yellow), titanium (cyan), and iron (pink) of B. (D) EDXS mapping of the red box in B. (E) TEM of the area boxed in red in (D) showing organic matter (light grey), holes (white), quartz (medium grey), and Fe- or Ti-bearing nanocrystals (black). (F) EDXS map of (E). The sample is parallel to the camera for TEM images, whereas STEM and EDXS were recorded at a 20° tilt, resulting in images compressed in the horizontal direction (in F) compared to TEM (in E). Nanocrystals occurring in organic matter are composed of titanium, whereas nanocrystals within quartz are composed of iron.

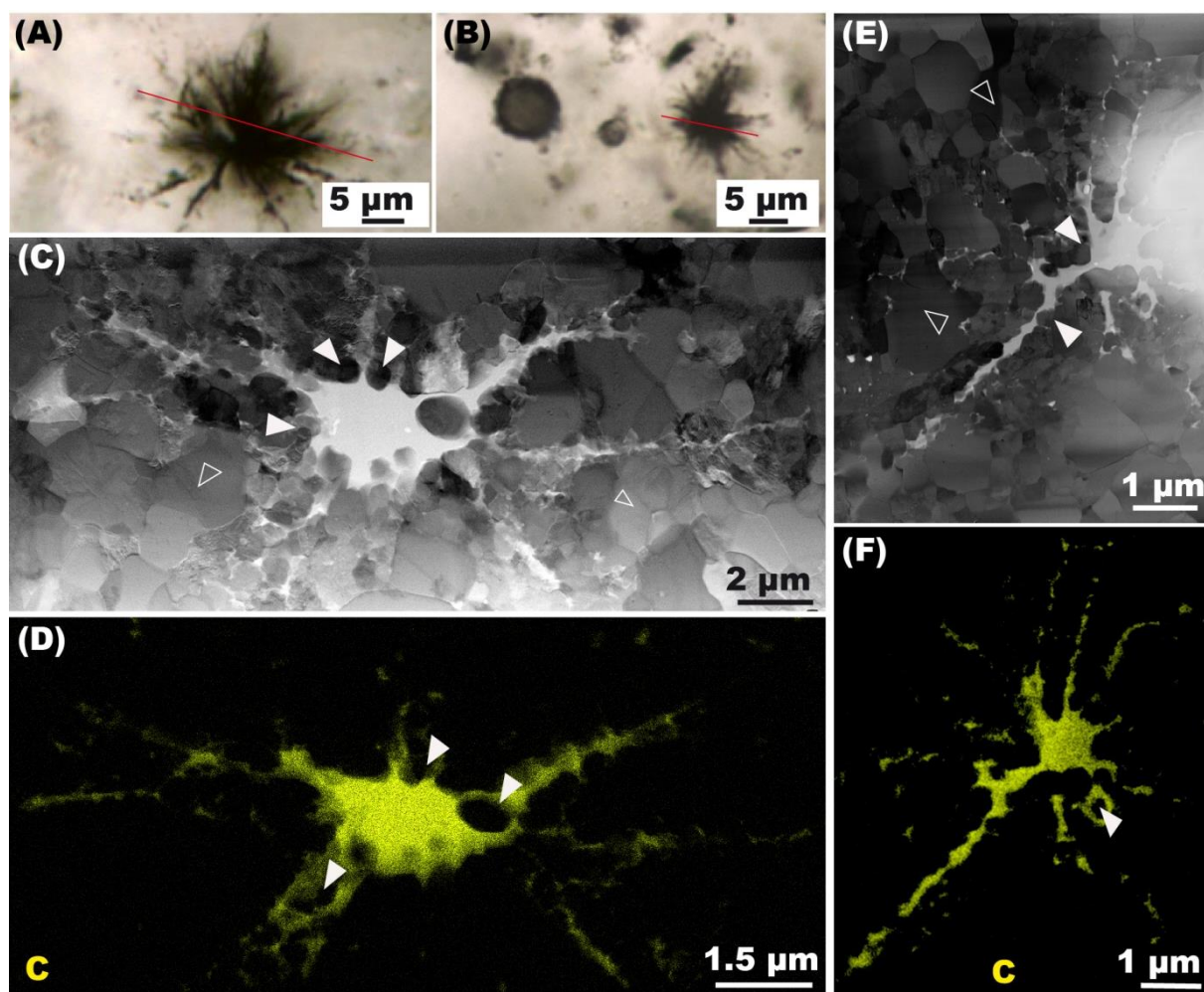


Fig. 11. Ultrastructure of Type 1 *Eoastrion*. (A and B) Photomicrograph of the star-shaped microfossils with straight needle-like branches. The red line indicates the location of the FIB section. (C) Bright field STEM image of the FIB section cut in the microfossil shown in (A). Quartz nano-crystals occur along and inside organic structures (e.g. at the solid arrowheads), whereas the surrounding matrix is microcrystalline (e.g. empty arrowheads). (D) EDXS mapping of carbon showing the concentration of organic matter in the central microfossil part but also in branches connected to the central part. (E) Bright field STEM image of the FIB section cut in the microfossil shown in (B) showing quartz (shades of grey) nano-crystals (solid arrowheads) along and inside organic structures (in white), and microcrystalline quartz (empty arrowheads) matrix away from the organic structures. (F) EDXS mapping of carbon showing the concentrated organic matter in the central microfossil part but also in the branches connected to the central part; arrowhead highlights a quartz nano-crystal embedded in an organic branch.

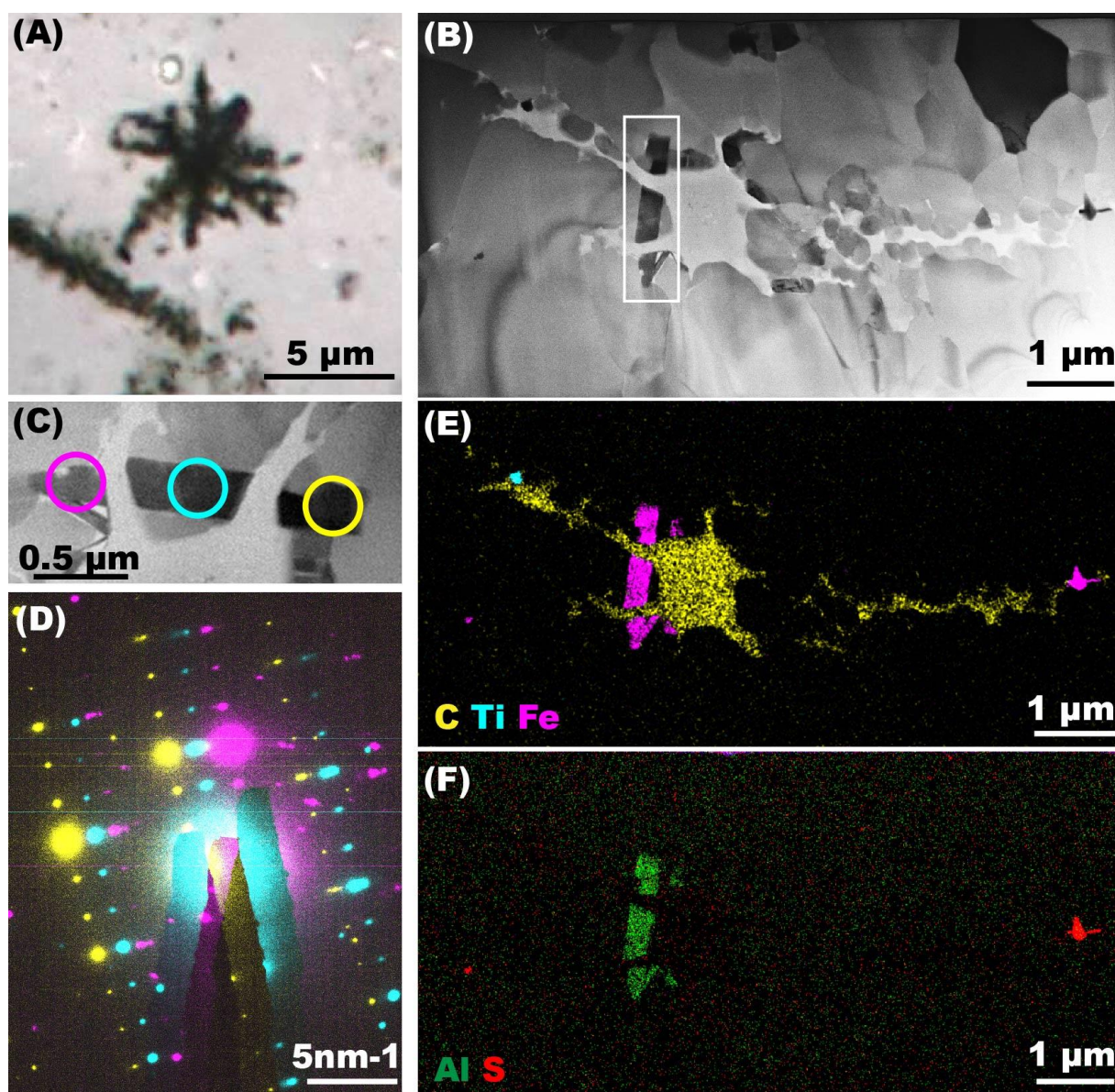


Fig. 12. Ultrastructure of a Type 1 *Eoastrion*. (A) Photomicrograph showing a star-shaped microfossil with straight needle-like branches. (B) Bright field STEM image of the FIB section of the microfossil shown in (A). The image shows the quartz microcrystals (shades of gray) outside the microfossil. The interior of the microfossil is essentially composed of organic matter. Two of the branches of the microfossil pass through a chlorite crystal (boxed). (C) Zoom on the chlorite crystals boxed in (B). The similar contrast in STEM bright-field image suggest that the three circled parts belong to a single crystal, consistent with similar height of the crystal in the yellow and cyan circles. (D) Overlay of three Selected area electron diffractions [recorded on the three circled zones in (C) with a sample tilt less than 1°]

showing a similar diffraction pattern, confirming that the three circled parts belong to a single crystal. This diffraction pattern identified chlorite diffracting along the $[-7, 0, -3]$ zone axis. (C) Bright field STEM image of the chlorite crystal boxed in (B). (E and F) EDXS carbon maps showing the concentration of organic matter (yellow, C) in the central part of the microfossil, but also in the branches connected to the central part. It also shows the chlorite

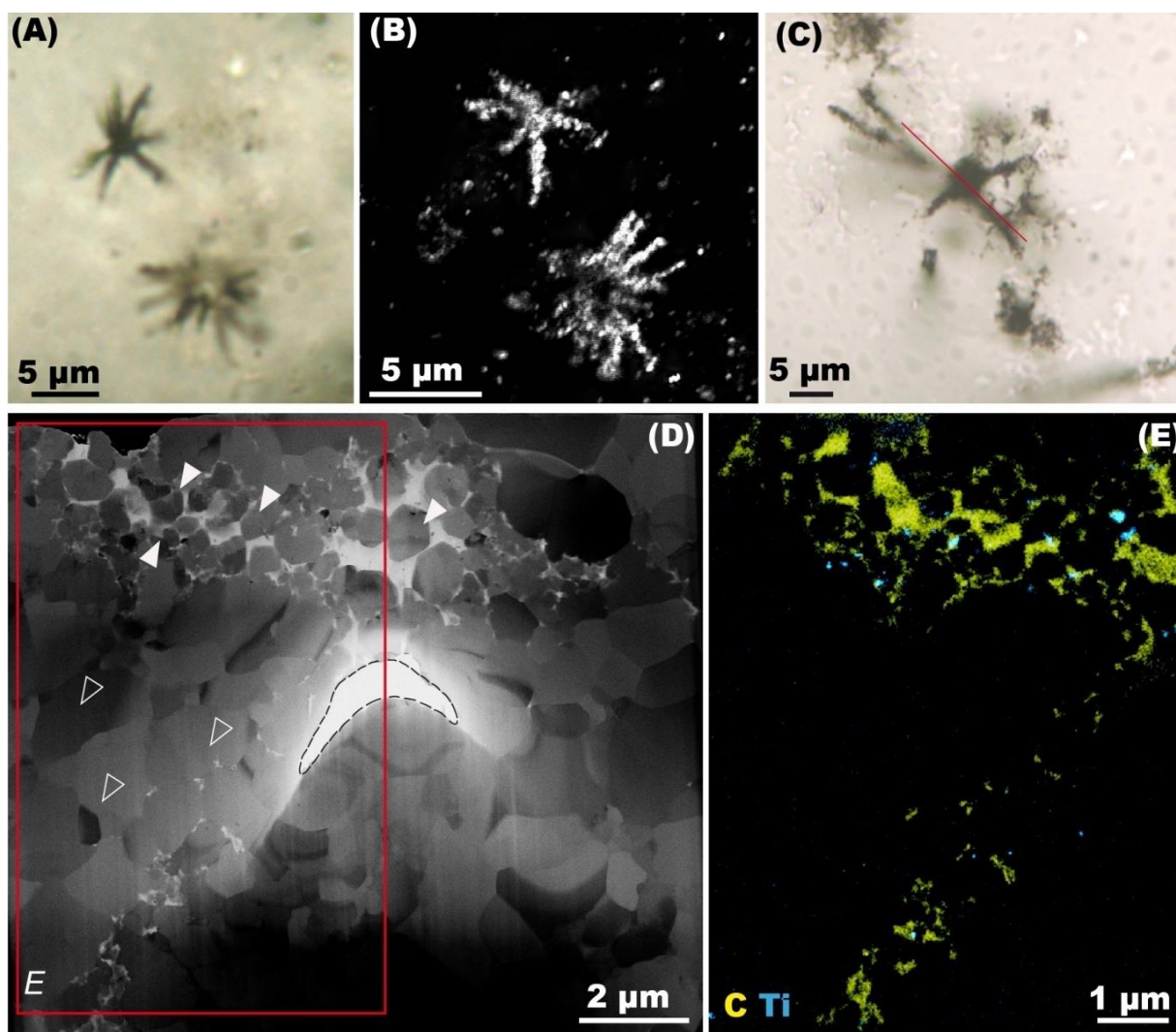


Fig. 13. Ultrastructure of Type 2 *Eoastrion*. (A) Photomicrograph, and (B) CLSM (B) of Type 2 *Eoastrion*. (B) shows kerogen and residues of gold coating in white and quartz in black. The image was formed by the superposition of several confocal slices recorded at a depth interval of $\sim 2 \mu\text{m}$. The lower *Eoastrion* displays a large micrometric central structure devoid of organic matter and likely filled with quartz. (C) Photomicrograph of another *Eoastrion*. (D) STEM image of the FIB section cut along the red line in C. The central white

zone outlined with a stippled line is a FIB-generated hole. Organic (in white) branches and central body of the microfossil are thoroughly impregnated with nanocrystals (solid arrowheads) of quartz (shades of grey). The quartz crystals surrounding the microfossil are micrometric (empty arrowheads). (E) EDXS mapping showing TiO₂ nanocrystals (blue) intimately associated with organic matter (yellow: carbon).

VII. ANALYSES ET OBSERVATIONS SUPPLEMENTAIRES DES MICROFOSSILES

VII.1 Résultats des analyses infrarouges des microfossiles de Franceville

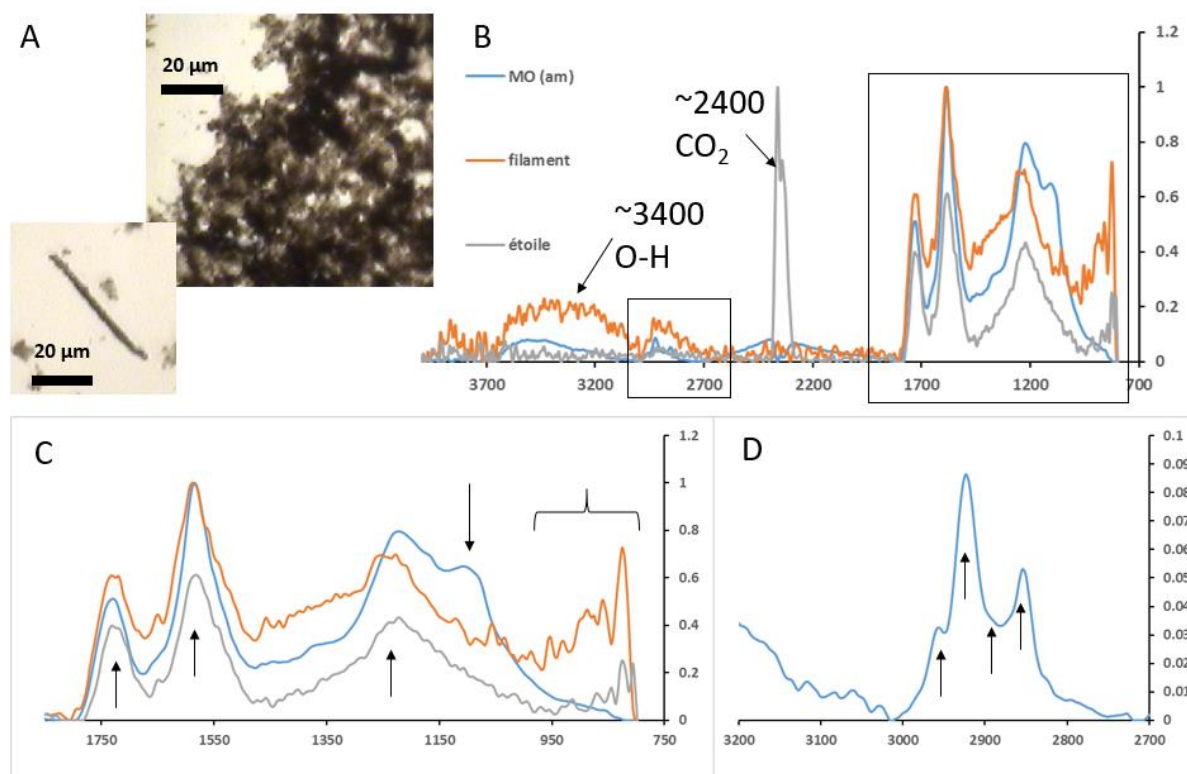


Figure VII.1 : Spectres infrarouges des microfossiles et de la matière organique amorphe du résidu palynologique de l'échantillon SUC-R-4. A. Photographies de la matière organique amorphe « MO(am) » analysée (haut) et du microfossile « filament » (bas). B-D. Spectres FTIR (abscisse : nombres d'ondes en cm^{-1} ; ordonnées : unités d'absorbances normalisées) du filament [orange] et de la MO(am) [bleu] vus en A ainsi que d'un microfossile en étoile [gris]. Le plus grand pic du spectre gris provient du CO_2 atmosphérique. C. Zoom sur les spectres dont les flèches, de gauche à droite indiquent : 1724 cm^{-1} (groupements carboxyles $\text{C}=\text{O}$) ; 1581 cm^{-1} (groupements $\text{C}=\text{C}$) ; 1234 cm^{-1} (groupements $\text{C}-\text{O}$ des phénols) ; 1087 cm^{-1} (groupements $\text{C}-\text{O}$ des alcools ou ponts éthers des alkyls). Une série de bandes entre 850 et 950 cm^{-1} est probablement issue de groupements $\text{C}-\text{H}$ aromatiques. D. Zoom sur le spectre de la MO(am), seule zone ayant assez de matière pour mesurer avec un rapport signal/bruit pour observer les 4 bandes/épaulements des groupements CH_2 (2925 et 2854 cm^{-1}) et CH_3 (2959 et $\sim 2990\text{ cm}^{-1}$). On peut voir en B de possibles

bandes apparaître dans cette région du spectre pour les microfossiles, mais elles sont probablement convoluées à cause du faible signal/bruit.

Une analyse infrarouge été réalisée suivant la méthode décrite au chapitre III, dans le paragraphe II.8. Les groupements fonctionnels de ces spectres ont été indexés d'après les études de Marshall et al. 2005 et Steemans et al. 2010. Cette analyse nous a permis d'obtenir des spectres infrarouges de la matière organique des microfossiles (filament et formes en étoiles) issus d'un résidu palynologique de l'échantillon SUC-R-4 qui a été traité à l'acide nitrique afin d'éliminer les sulfures (pyrites), ainsi qu'extrait aux solvants dichlorométhane et méthanol afin d'éliminer les composés organiques solubles (bitumes indigènes et contaminants). Ces spectres révèlent la présence de carbone aliphatiques dans la forme de groupements CH_3 et CH_2 , plus facilement détectables dans la matière organique amorphe. Ces spectres montrent aussi une proportion dominante de carbone aromatique (signal des $\text{C}=\text{C}$ vers $\sim 1581 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que de groupements carboxyles $\text{C}=\text{O}$, et des groupements $\text{C}-\text{O}$ (éthers/alcools/phénols).

Nous suspectons un effet non négligeable du traitement à l'acide nitrique sur le résidu palynologique étudié ici. Les travaux de Shi et al. (2012) ont montré que l'acide nitrique, qui est un oxydant, a les effets suivant sur un charbon de faible maturité : (1) carboxylation des groupements aromatiques, qui conduit à une perte d'aromaticité par rupture des cycles et carboxylation des carbones des cycles ; (2) oxydation des chaînes aliphatiques pour former des carboxyles/alcools en bout de chaînes, ce qui a tendance à réduire la longueur des chaînes aliphatiques (CH_3/CH_2) et la teneur en groupements méthyles (CH_3); (3) nitration (ajout de groupements $-\text{NO}_2$) des groupements aromatiques. Des palynomorphes (acritarches) ont été extraits du Francevillien B (El Albani et al. 2014) et n'ont pas subi d'attaque à l'acide nitrique (seulement $\text{HF}+\text{HCl}$) et ont été analysés en FTIR. En comparaison, ces derniers montrent de grandes quantités de carbone aliphatique, ainsi qu'une teneur en $\text{C}=\text{O}$ (1750 cm^{-1}) et $\text{C}-\text{O}$ (1234 cm^{-1}) plus faibles. Il est possible que la plus faible teneur en aliphatiques et groupements oxygénés de notre échantillon soit donc un artefact causé par une oxydation par l'acide nitrique. Malheureusement, nous ne disposons plus d'échantillon à microfossile afin de réaliser une nouvelle préparation palynologique sans acide nitrique. Nous avons tenté de tester l'effet de l'acide nitrique en comparant les extraits palynologiques (résidu traité à l'acide nitrique et résidu non traité à l'acide nitrique) d'un autre échantillon de chert (FC-MV1) sans microfossiles. Ces échantillons ont été pres-

sés dans une pastille de KBr et analysés en « bulk ». Malheureusement, seul le résidu traité à l'acide nitrique montre des carbones aliphatiques tandis qu'avec le résidu non traité avec l'acide nitrique, nous n'avons aucun signal. Une possibilité est l'absorption du signal IR par la pyrite dans le second cas.

Une autre possibilité expliquant la faible teneur en groupements aliphatiques de nos échantillons comparée aux acritaches du FB (El Albani et al. 2014) est que nous avons extrait les molécules solubles (contaminants et bitumes indigènes), qui peuvent être des contributeurs majeurs au « réservoir » aliphatique de la roche. Les acritarches du FB n'ont pas été extraits par des solvants organiques et pourraient encore encapsuler des bitumes riches en carbone aliphatique.

Il reste cependant possible que la différence de spectre FTIR entre les microfossiles et la matière amorphe des stromatolites du FC (SUC-R3) et les acritaches du FB (El Albani et al. 2014) ne soit pas seulement un artefact dû à l'acide nitrique et/ou notre extraction des molécules solubles par des solvants. Tout d'abord, les acritarches pourraient préserver plus de groupements aliphatiques si ils sont issus d'algenan, un biopolymère d'eucaryotes (e.g. Marshall et al. 2005, Javaux & Marshall 2006). La faible abondance des groupements aliphatiques par rapport aux aromatiques observés dans nos microfossiles pourrait être liée à une origine procaryotique. Une faible aliphaticité a de la même manière été observée dans les spectres FTIR de microfossiles de 850 Ma interprétés comme issus de procaryotes (cyanobactéries) (Igisu et al. 2006) ; ces derniers n'avaient pas été extraits par des acides, mais analysés en lames minces décollées à l'acétone (qui peut aussi extraire les bitumes/contaminants solubles).

Par ailleurs, nous observons, dans un même échantillon traité à l'acide nitrique, des hétérogénéités de composition. La matière organique amorphe montre systématiquement un pic intense à 1087 cm^{-1} (groupements C–O des alcools ou ponts éthers des alkyls), qui est faible dans les microfossiles. A l'opposé, les pics des C–H aromatiques sont relativement absents de la matière organique amorphe mais proéminents dans les microfossiles. Même si l'acide nitrique a pu altérer le kérogène analysé, nous pouvons tout de même penser que cette différence serait le reflet des traces d'une biomolécule qui devait être certainement différente à l'origine. Le kérogène des microfossiles tels que les gaines/parois cellulaires sont probablement constitués majoritairement de dérivés de polysaccharides/peptidoglycans

dont ils étaient composés initialement (Bartley, 1996). A l’opposé, le kérogène amorphe peut être formé par polymérisation de dérivés de protéines, sucres et de lipides par des réactions de type Maillard, sulfuration, (Vandenbroucke & Largeau, 2007). Nos observations suggèrent une préservation de biopolymères dans les microfossiles avec une signature distincte du kérogène amorphe formé par polymérisation.

Nos observations suggèrent également que ces gaines et ces formes en étoiles ne sont pas le résultat d’une matière organique amorphe ayant migré dans le microquartz. Car si tel était le cas le signal du spectre infrarouge des microfossiles aurait été le même que celui de la matière organique amorphe. Le spectre de la forme en étoile est similaire au spectre de la gaine, et différent de la matière organique amorphe, renforçant l’hypothèse que les formes en étoiles sont elles aussi des microfossiles.

VII.2 Les autres microfossiles

Les données de l’article présentent les principaux microfossiles observés dans les stromatolites de Franceville à Sucaf. Cependant, les microfossiles n’ont pas été identifiés que dans les stromatolites de l’affleurement de Sucaf. Ils ont également été observés dans un échantillon de la localité de M’vengué (FC-MV2, Fig. VII.2). L’échantillon FC-MV2 est composé principalement de microquartz. Les carbonates sont peu présents en très faible quantité. Des lamines de stromatolites riches en matière organique sont présentes mais elles sont moins nombreuses et moins marquées qu’à Sucaf. Toutefois, les microfossiles ne se produisent pas nécessairement dans ces lamines car ils ont été identifiés dans le microquartz où ils apparaissent individuellement ou regroupés.

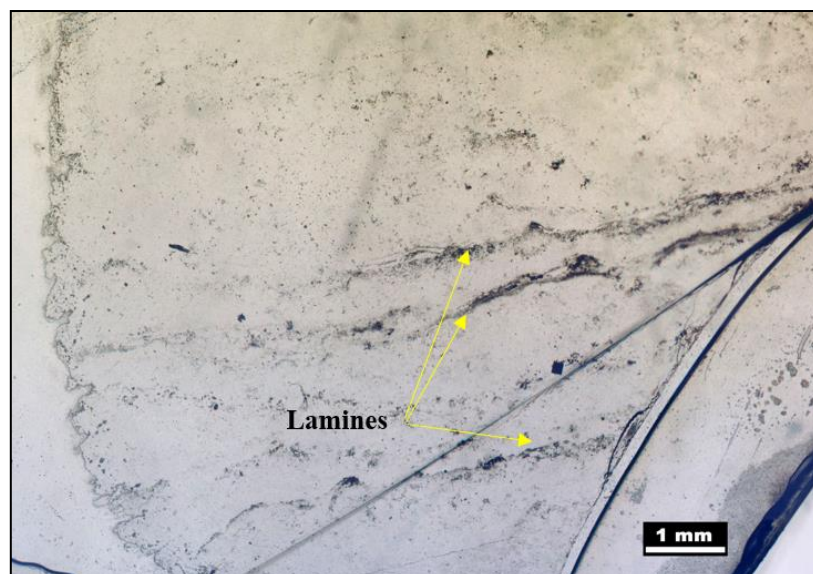


Figure VII.2 : Photographie optique d'un morceau de la lame de FC-MV2 où ont été reconnus les microfossiles.

L'observation au microscope optique de l'échantillon de M'v'engué (FC-MV2) a révélé d'abondances formes filamenteuses et de rares formes sphériques. On note la présence des *Gunflintia minuta* type 1 (gaines vides, figure VII.3) déjà observés à Sucaf. Nous avons aussi vu des filaments avec des segmentations organiques transversales ressemblant à des *Gunflintia minuta* type 2 (figure VII.3C) qui n'ont pas été observés dans l'échantillon de Sucaf. On y trouve aussi de rares *Huroniospora* (figure VII.3A, C) et d'encore plus rares *Eoastrion* (image insérée dans la figure VII.3A). Les segmentations observées dans les *Gunflintia* de la figure VII.C pourraient représenter des restes de parois cellulaires, ce qui requiert confirmation par MET (Lepot et al., 2017)

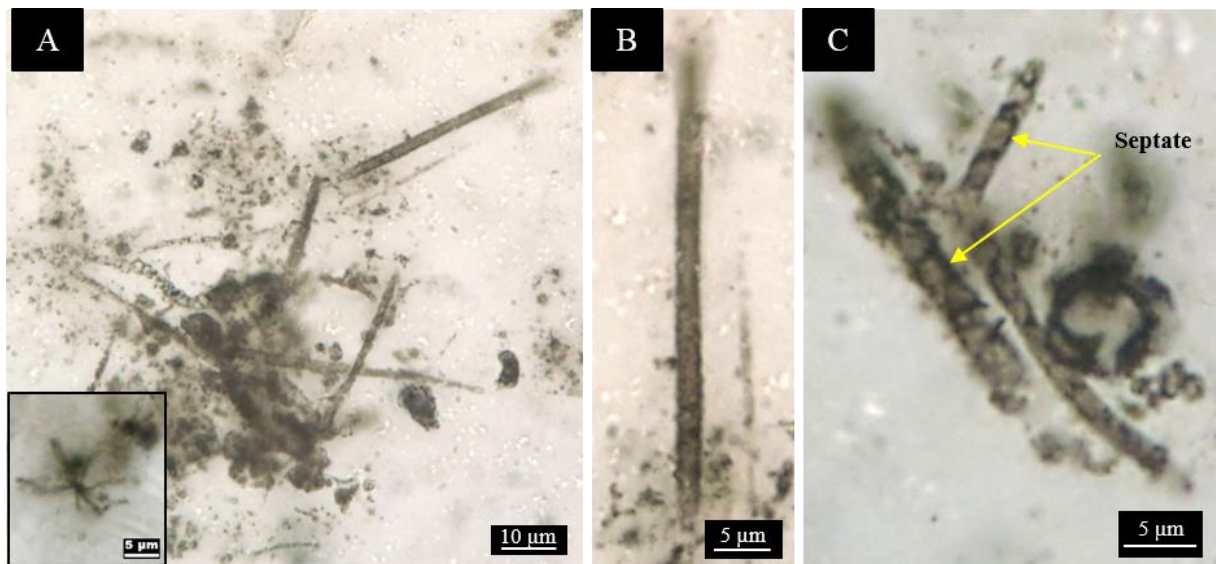


Figure VII.3 : Photographie optique des microfossiles reconnus dans l'échantillon FC-MV2 de l'affleurement de M'vengué. La photographie A montre les microfossiles qui se produisent en groupe. B : *Gunflintia minuta* type 1. C : *Gunflintia minuta* sur lesquels nous observons des petites cellules ressemblant à des septate.

CONCLUSION GENERALE

Les cherts sont des roches complexes car leurs origines et leurs mode de formations sont divers. Bien souvent les cherts ont été absents des nombreuses études effectuées sur le bassin de Franceville, au Gabon. Ce travail a permis de décrire et d'intégrer des techniques multidisciplinaires (analyse faciologique, pétrographie, géochimie de la roche totale, isotopes de l'oxygène et du silicium, microscopie électronique à transmission, microscopie à balayage double faisceau, microscopie confocale à balayage laser, spectroscopie Raman, préparations palynologiques, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) sur les cherts des formations FB et FC du bassin de Franceville. Ces techniques ont été utilisées pour obtenir des informations sur les paléoenvironnements de dépôts, le mode de formation et l'origine des cherts, ainsi que pour évaluer la maturité des microfossiles contenus dans ces cherts et examiner leur caractère biogénique.

Les observations pétrographiques et l'analyse faciologique ont permis d'identifier trois faciès sédimentaires (chert massif, bréchique et stromatolites) correspondant à trois microfaciès (microquartz homogène, grano-clastique et laminés). La description de ces faciès appuyée des informations bibliographiques ont permis de confirmer les environnements de dépôt supra-intertidal de ces cherts, déjà décrit par le passé par Bouton et al., (2009) et Thiéblemont et al., (2009). Weber (1969) avait suggéré que les cherts de Franceville se sont formés par remplacement de carbonates, néanmoins l'étude texturale des microfaciès a permis de nuancer cette interprétation. A partir de la texture du microquartz qui est la phase dominante dans ces cherts et de sa relation avec les phases mineures (calcédoine, carbonates, etc.) nous pouvons suggérer une silicification par précipitation directe de la silice, des remplacements de carbonates pour certains cherts homogènes et stromatolites. Les cherts grano-clastes peuvent avoir été formés par remplacement de carbonates. Toutefois, les informations obtenues ne sont pas suffisantes pour être totalement affirmatif. Quoiqu'il en soit, il apparaît nettement que les cherts de Franceville présentent plusieurs modes de formation.

Les analyses de géochimie élémentaire (majeurs, éléments traces et terres rares) et isotopiques (isotopes de l'oxygène et du silicium) ont été effectuées afin de retrouver les origines possibles de la silice des cherts Francevilliens. Les éléments majeurs et traces ont mis en évidence les sources détritiques. Ces éléments majeurs et traces ne permettent pas d'identifier les sources potentielles de la silice. De ce fait, les éléments terres rares et les

compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium ont été étudiées. Les profils des terres rares plus Yttrium et les projections $(Ce/Ce^*)/(Pr/Pr^*)$ montrent que les cherts peuvent avoir plusieurs origines, probablement des origines hydrothermale ou diagenétique. Les informations plus détaillées et complémentaires sur l'origine de la formation de ces cherts, ont été recherchées à partir des variations de $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$. Les signaux isotopiques indiquent plusieurs sources possibles: une silicification par une eau de mer, une source hydrothermale et une source diagenétique. Cependant, les températures obtenues sont autour de 59°C à 122°C. Les plus faibles températures reflètent les températures de l'eau de mer et les plus élevées se rapprochent des températures diagenétiques.

Les nouvelles techniques introduites dans ce travail ont permis de réaliser une première étude de la matière carbonée des microfossiles. La spectroscopie Raman montre que la préservation morphologique des microfossiles de Franceville, semblable à celle des microfossiles de Gunflint qui sont plus jeunes, ne reflète pas leur vraie maturité thermique. En effet, le géothermomètre Raman permet d'estimer que la MO a subi une température maximale d'enfouissement de $296 \pm 30^\circ C$, qui correspond à une matière carbonée de qualité moyenne ($280-400^\circ C$). Avec ces caractéristiques, il apparaît que la matière organique des microfossiles du FC a débuté la transition du carbone amorphe au graphite. Les observations ultrastructurales permettent de proposer des critères supplémentaires aux critères déjà connus pour différencier les microfossiles putatifs de bitumes accrétés sur des microstructures filamenteuses et sub-sphériques siliceuses, abiotiques. Les *Eoastrion* ont été soumis pour la première fois à une étude ultrastructurale. Bien qu'ils présentent quelques caractères comparables aux *Gunflintia* et *Huroniospora*, l'observation d'un cristal de chlorite traversant les branches d'un spécimen et l'absence de critères irréfutables nous conduisent à émettre des réserves sur la biogénicité de ce microfossile. De plus, certains spécimens d'*Eoastrion* observés présentent des formes complexes et inhabituelles. L'analyse ultrastructurale des microfossiles a également permis de rapporter pour la première fois la présence de gaines épaisses inconnues des assemblages de type Gunflint, mais semblables à des gaines connues chez les cyanobactéries filamenteuses. Enfin, les observations micro et nanométriques ont permis de découvrir des cristaux de titane intégrés dans la matière organique, probablement en raison de la mobilisation diagenétique du Fer dans des cristaux pouvant être utilisés pour soutenir une affinité cyanobactérienne pour les *Gunflintia* type 2 et *Huroniospora* (Lepot et al., 2017).

PERSPECTIVES

La formation FC est réputée pour être celle qui a la plus large extension géographique dans le bassin Francevillien, pourtant, c'est celle qui est la moins étudiée. Afin de mieux comprendre l'origine des cherts du FC, il est indispensable de comprendre la succession lithostratigraphique et son évolution spatiotemporelle. Un tel résultat n'a pas pu être atteint dans le cadre de cette thèse. Afin d'obtenir un meilleur cadre lithostratigraphique, un important travail de terrain, à la recherche de nouveaux affleurements, puis de corrélation entre affleurements ainsi qu'avec les forages disponibles devra être effectué. Un tel travail sera cependant très difficile du fait de l'importante couverture du Gabon par des forêts tropicales, rendant les sites peu accessibles.

Nos observations de terrains nous ont permis de proposer des paléoenvironnements de dépôts des cherts sur chaque site étudié. Cependant, il serait souhaitable de réaliser une étude détaillée et plus systématique des faciès au sein de chaque affleurement afin de mieux caractériser les environnements de dépôt et leur évolution. De même, une analyse géochimique d'un plus grand nombre d'échantillons par affleurement permettrait de mettre en évidence les spécificités de chaque site.

Nos travaux ont permis de proposer un mode de formation pour les cherts. Néanmoins, des incertitudes subsistent concernant l'origine des carbonates inclus dans les cherts. Une étude spécifique des carbonates (géochimie majeure et trace, isotopes de l'oxygène et du carbone) permettrait de distinguer les carbonates primaires des carbonates diagénétiques.

L'étude spectroscopique de la matière organique des microfossiles, bien que peu poussée, semble une perspective intéressante puisque des spectres infrarouges différents ont été observés pour la matière organique amorphe et les microfossiles. Le protocole de préparation des microfossiles, même s'il est responsable d'artéfact dans les spectres obtenus n'est probablement pas à l'origine de ces différences. Il serait donc pertinent de pousser les études par infrarouge de la matière organique afin de déterminer si les différentes formes de matière organique ont des spectres différents. Cette analyse pourra être complétée par l'étude de la composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) de la matière organique par microsonde afin de mettre en évidence si les différentes formes de microfossiles représentent des métabolismes différents.

BIBLIOGRAPHIE

- Alleon, J., Bernard, S., Guillou, C.L., Marin-Carbonne, J., Pont, S., Beyssac, O., McKeegan, K.D., Robert, F., 2016. Molecular preservation of 1.88 Ga Gunflint organic microfossils as a function of temperature and mineralogy. *Nat. Commun.* 7, 11977. <https://doi.org/10.1038/ncomms11977>
- Allwood, A.C., Walter, M.R., Burch, I.W., Kamber, B.S., 2007. 3.43 billion-year-old stromatolite reef from the Pilbara Craton of Western Australia: Ecosystem-scale insights to early life on Earth. *Precambrian Res., Earliest Evidence of Life on Earth* 158, 198–227. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.013>
- 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. <https://doi.org/10.1038/nature04764>
- Amard, B., Bertrand-Sarfati, J., 1997. Microfossils in 2000 Ma old cherty stromatolites of the Franceville Group, Gabon. *Precambrian Res.* 81, 197–221. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(96\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(96)00035-6)
- Amos, W.B., White, J.G., 2003. How the confocal laser scanning microscope entered biological research. *Biol. Cell* 95, 335–342.
- Anbar, A.D., Duan, Y., Lyons, T.W., Arnold, G.L., Kendall, B., Creaser, R.A., Kaufman, A.J., Gordon, G.W., Scott, C., Garvin, J., Buick, R., 2007. A Whiff of Oxygen Before the Great Oxidation Event? *Science* 317, 1903–1906. <https://doi.org/10.1126/science.1140325>
- Arndt, N.T., 1983. Role of a thin, komatiite-rich oceanic crust in the Archean plate-tectonic process. *Geology* 11, 372–375. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1983\)11<372:ROATKO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1983)11<372:ROATKO>2.0.CO;2)
- Arnold, G.L., Anbar, A.D., Barling, J., Lyons, T.W., 2004. Molybdenum Isotope Evidence for Widespread Anoxia in Mid-Proterozoic Oceans. *Science* 304, 87–90. <https://doi.org/10.1126/science.1091785>
- Awramik, S.M., Barghoorn, E.S., 1977. The Gunflint microbiota. *Precambrian Res., Life in the Precambrian* 5, 121–142. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(77\)90025-0](https://doi.org/10.1016/0301-9268(77)90025-0)
- Awramik, S.M., Schopf, J.W., Walter, M.R., 1983. Filamentous fossil bacteria from the Archean of Western Australia. *Precambrian Res., Development and interactions of the*

- Precambrian atmosphere, lithosphere and biosphere: results and challenges 20, 357–374. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(83\)90081-5](https://doi.org/10.1016/0301-9268(83)90081-5)
- Azzile Azzibrouck, G., 1986. *Sédimentologie et géochimie du Francevillien B (Proterozoïque inférieur). Metallogénie des gisements de manganèse de Moanda, Gabon (PHD thesis). Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.*
- Bankole, O.M., El Albani, A., Meunier, A., Gauthier-Lafaye, F., 2015. Textural and paleo-fluid flow control on diagenesis in the Paleoproterozoic Franceville Basin, South Eastern, Gabon. *Precambrian Res.* 268, 115–134. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.07.008>
- Barghoorn, E.S., Tyler, S.A., 1965. Microorganisms from the Gunflint Chert. *Science* 147, 563–575. <https://doi.org/10.1126/science.147.3658.563>
- Bartley, J.K., 1996. Actualistic taphonomy of cyanobacteria: Implications for the Precambrian fossil record. *Palaios* 11, 571–586. <https://doi.org/10.2307/3515192>
- Basta, F.F., Maurice, A.E., Fontboté, L., Favarger, P.-Y., 2011. Petrology and geochemistry of the banded iron formation (BIF) of Wadi Karim and Um Anab, Eastern Desert, Egypt: Implications for the origin of Neoproterozoic BIF. *Precambrian Res.* 187, 277–292. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.03.011>
- Bau, M., 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* 93, 219–230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res., Geology and Geochemistry of the transvaal supergroup* 79, 37–55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., Hein, J.R., 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1709–1725. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00063-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00063-4)

- Bekker, A., Holland, H.D., Wang, P.-L., Rumble, D., Stein, H.J., Hannah, J.L., Coetzee, L.L., Beukes, N.J., 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* 427, 117–120. <https://doi.org/10.1038/nature02260>
- Bertrand-Sarfati, J., Potin, B., 1994. Microfossiliferous cherty stromatolites in the 2000 Ma Franceville Group, Gabon. *Precambrian Res.* 65, 341–356. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)90112-0](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)90112-0)
- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorph. Geol.* 20, 859–871. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x>
- Birkmann, H., Lundin, R.F., 1996. Confocal microscopy: Potential applications in micropaleontology. *J. Paleontol.* 70, 1084–1087. <https://doi.org/10.1017/S0022336000038774>
- Black, L.P., Williams, I.S., Compston, W., 1986. Four zircon ages from one rock: the history of a 3930 Ma-old granulite from Mount Sones, Enderby Land, Antarctica. *Contrib. Mineral. Petrol.* 94, 427–437. <https://doi.org/10.1007/BF00376336>
- Blake, R.E., Chang, S.J., Lepland, A., 2010. Phosphate oxygen isotopic evidence for a temperate and biologically active Archaean ocean. *Nature* 464, 1029–1032. <https://doi.org/10.1038/nature08952>
- Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M., Whitehouse, M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222, 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>
- Bolhar, R., Whitehouse, M.J., Weaver, S.D., Cole, J.W., 2006. Geochemical variability of zircons from the cretaceous separation point batholith (New Zealand)—Clues to sources and igneous processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, A57. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.219>
- Bonhomme, M.G., Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., 1982. An example of lower proterozoic sediments: The Francevillian in Gabon. *Precambrian Res., Geochronological correlation of Precambrian sediments and volcanics in stable zones* 18, 87–102. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(82\)90038-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(82)90038-9)
- Bosak, T., Knoll, A.H., Petroff, A.P., 2013. The Meaning of Stromatolites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 41, 21–44. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105327>
- Bouton, P., Thiéblemont, D., Gouin, J., Cocherie, A., Guerrot, C., Tegye, M., Pr  at, A., Simo Ndounze, S., Kassadou, A., Boulingui, B., Ekhogha, H., Moussavou, M., 2009.

- Notice explicative de la carte géologique de la république du Gabon à 1/200 000, feuille Franceville – Boumango. Editions DGMG – Ministères des Mines, du Pétrole, des Hydrocarbures. Libreville. 79.
- Bower, D.M., Hummer, D.R., Steele, A., Kyono, A., 2015. The Co-evolution of Fe-oxides, Ti-oxides, and other microbially induced mineral precipitates in sandy sediments: Understanding the role of cyanobacteria In weathering and early diagenesis. *J. Sediment. Res.* 85, 1213–1227. <https://doi.org/10.2110/jsr.2015.76>
- Brasier, M., Green, O., Shields, G., 1997. Ediacarian sponge spicule clusters from southwestern Mongolia and the origins of the Cambrian fauna. *Geology* 25, 303–306. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0303:ESSCFS>23C;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0303:ESSCFS>23C;2)
- Brasier, M.D., Antcliffe, J., Saunders, M., Wacey, D., 2015. Changing the picture of Earth's earliest fossils (3.5–1.9 Ga) with new approaches and new discoveries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 4859–4864. <https://doi.org/10.1073/pnas.1405338111>
- Brasier, M.D., Green, O.R., Jephcoat, A.P., Kleppe, A.K., Van Kranendonk, M.J., Lindsay, J.F., Steele, A., Grassineau, N.V., 2002. Questioning the evidence for Earth's oldest fossils. *Nature* 416, 76–81. <https://doi.org/10.1038/416076a>
- Brasier, M.D., Green, O.R., Lindsay, J.F., McLoughlin, N., Steele, A., Stoakes, C., 2005. Critical testing of Earth's oldest putative fossil assemblage from the ~3.5 Ga Apex chert, Chinaman Creek, Western Australia. *Precambrian Res.* 140, 55–102. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.06.008>
- Brasier, M.D., Green, O.R., McLoughlin, N., 2004. Characterization and critical testing of potential microfossils from the early Earth: the Apex “microfossil debate” and its lessons for Mars sample return. *Int. J. Astrobiol.* 3, 139–150. <https://doi.org/10.1017/S1473550404002058>
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society.
- Brocks, J.J., Grosjean, E., Logan, G.A., 2008. Assessing biomarker syngeneity using branched alkanes with quaternary carbon (BAQCs) and other plastic contaminants. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 871–888. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.028>
- Bros, R., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., Clauer, N., 1992. Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay material: An example from the Francevillian sedimentary series, Gabon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 207–218. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90220-P](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90220-P)

- Brown, A.J., Cudahy, T.J., Walter, M.R., 2006. Hydrothermal alteration at the Panorama Formation, North Pole Dome, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Res.* 151, 211–223. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2006.08.014>
- Buick, R., 1990. Microfossil recognition in Archean rocks; an appraisal of spheroids and filaments from a 3500 m.y. old chert-barite unit at North Pole, Western Australia. *PALAIOS* 5, 441–459. <https://doi.org/10.2307/3514837>
- Cady, S.L., Wenk, H.-R., Sintubin, M., 1998. Microfibrous quartz varieties: characterization by quantitative X-ray texture analysis and transmission electron microscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.* 130, 320–335. <https://doi.org/10.1007/s004100050368>
- Campbell, K.A., Lynne, B.Y., Handley, K.M., Jordan, S., Farmer, J.D., Guido, D.M., Foucher, F., Turner, S., Perry, R.S., 2015. Tracing biosignature preservation of geothermally silicified microbial textures into the geological record. *Astrobiology* 15, 858–882. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1307>
- Canfield, D.E., 2005. THE EARLY HISTORY OF ATMOSPHERIC OXYGEN: Homage to Robert M. Garrels. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 33, 1–36. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.33.092203.122711>
- Canfield, D.E., 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* 396, 450–453. <https://doi.org/10.1038/24839>
- Canfield, D.E., Ngombi-Pemba, L., Hammarlund, E.U., Bengtson, S., Chaussidon, M., Gauthier-Lafaye, F., Meunier, A., Riboulleau, A., Rollion-Bard, C., Rouxel, O., Asael, D., Pierson-Wickmann, A.-C., Albani, A.E., 2013. Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 110, 16736–16741. <https://doi.org/10.1073/pnas.1315570110>
- Carrigan, W.J., Cameron, E.M., 1991. Petrological and stable isotope studies of carbonate and sulfide minerals from the Gunflint Formation, Ontario: evidence for the origin of early Proterozoic iron-formation. *Precambrian Res.* 52, 347–380. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(91\)90088-R](https://doi.org/10.1016/0301-9268(91)90088-R)
- Cavosie, A.J., Wilde, S.A., Liu, D., Weiblen, P.W., Valley, J.W., 2004. Internal zoning and U–Th–Pb chemistry of Jack Hills detrital zircons: a mineral record of early Archean to Mesoproterozoic (4348–1576 Ma) magmatism. *Precambrian Res., The First Billion Years - Selected Papers Presented at the 13th V.M. Goldschmidt Conference, Kurashiki, Japan* 135, 251–279. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.09.001>

- Chakrabarti, R., Knoll, A.H., Jacobsen, S.B., Fischer, W.W., 2012. Si isotope variability in Proterozoic cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 91, 187–201. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.025>
- Channer, D.M.D., de Ronde, C.E.J., Spooner, E.T.C., 1997. The Cl–Br–I– composition of ~3.23 Ga modified seawater: implications for the geological evolution of ocean halide chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 150, 325–335. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00101-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00101-5)
- Chaussidon, M., Albarède, F., 1992. Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 108, 229–241. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90025-Q](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90025-Q)
- Chaussidon, M., Jambon, A., 1994. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 121, 277–291. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90073-6)
- Cloud, P., Morrison, K., 1980. New microbial fossils from 2 Gyr old rocks in Northern Michigan. *Geomicrobiol. J.* 2, 161–178. <https://doi.org/10.1080/01490458009377759>
- Cloud, P.E., 1965. Significance of the Gunflint (Precambrian) Microflora. *Science* 148, 27–35. <https://doi.org/10.1126/science.148.3666.27>
- Cloud, P.E., Licari, G.R., 1968. Microbiotas of the Banded Iron Formations. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 61, 779–786.
- Condie, K.C., O'Neill, C., Aster, R.C., 2009. Evidence and implications for a widespread magmatic shutdown for 250 My on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 282, 294–298. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.03.033>
- Condie, S.A., Webster, I.T., 1997. The influence of wind stress, temperature, and humidity gradients on evaporation from reservoirs. *Water Resour. Res.* 33, 2813–2822. <https://doi.org/10.1029/97WR02405>
- Cortial, F., 1985. Les bitumes du francevillien (protérozoïque inférieur du Gabon, (2000 Ma) et leurs kérogènes relations avec les minéralisations uranifères. [s.n.], S.l.
- Cortial, F., Gauthier-Lafaye, F., Lacrampe-Couloume, G., Oberlin, A., Weber, F., 1990. Characterization of organic matter associated with uranium deposits in the Francevillian formation of Gabon (lower proterozoic). *Org. Geochem.* 15, 73–85. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90185-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90185-3)

- Cosmidis, J., Templeton, A.S., 2016. Self-assembly of biomorphic carbon/sulfur microstructures in sulfidic environments. *Nat. Commun.* 7, 12812. <https://doi.org/10.1038/ncomms12812>
- Crowe, S.A., Døssing, L.N., Beukes, N.J., Bau, M., Kruger, S.J., Frei, R., Canfield, D.E., 2013. Atmospheric oxygenation three billion years ago. *Nature* 501, 535–538. <https://doi.org/10.1038/nature12426>
- Cuney, M., Mathieu, R., 2000. Extreme light rare earth element mobilization by diagenetic fluids in the geological environment of the Oklo natural reactor zones, Franceville basin, Gabon. *Geology* 28, 743–746. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<743:ELREEM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<743:ELREEM>2.0.CO;2)
- De Carlo, E.H., Wen, X.-Y., Irving, M., 1997. The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquat. Geochem.* 3, 357–389. <https://doi.org/10.1023/A:1009664626181>
- Dubinina, G.A., 1970. Untersuchungen über die Morphologie von Metallogenium und die Beziehungen zu Mycoplasma. *Z. Für Allg. Mikrobiol.* 10, 309–320. <https://doi.org/10.1002/jobm.19700100502>
- El Albani, A., Bengtson, S., Canfield, D.E., Riboulleau, A., Bard, C.R., Macchiarelli, R., Pemba, L.N., Hammarlund, E., Meunier, A., Mouele, I.M., Benzerara, K., Bernard, S., Boulvais, P., Chaussidon, M., Cesari, C., Fontaine, C., Chi-Fru, E., Ruiz, J.M.G., Gauthier-Lafaye, F., Mazurier, A., Pierson-Wickmann, A.C., Rouxel, O., Trentesaux, A., Vecoli, M., Versteegh, G.J.M., White, L., Whitehouse, M., Bekker, A., 2014. The 2.1 Ga Old Francevillian Biota: Biogenicity, Taphonomy and Biodiversity. *PLOS ONE* 9, e99438. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0099438>
- El Albani, A.E., Bengtson, S., Canfield, D.E., Bekker, A., Macchiarelli, R., Mazurier, A., Hammarlund, E.U., Boulvais, P., Dupuy, J.-J., Fontaine, C., Fürsich, F.T., Gauthier-Lafaye, F., Janvier, P., Javaux, E., Ossa, F.O., Pierson-Wickmann, A.-C., Riboulleau, A., Sardini, P., Vachard, D., Whitehouse, M., Meunier, A., 2010. Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago. *Nature* 466, 100–104. <https://doi.org/10.1038/nature09166>
- Emerson, D., Fleming, E.J., McBeth, J.M., 2010. Iron-oxidizing bacteria: An environmental and genomic perspective. *Annu. Rev. Microbiol.* 64, 561–583. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.112408.134208>

- Eriksson, P.G., Altermann, W., 1998. An overview of the geology of the Transvaal Supergroup dolomites (South Africa). *Environ. Geol.* 36, 179–188. <https://doi.org/10.1007/s002540050334>
- Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Mueller, W.U., Catuneanu, O., Catuneanu, Octavian, 2004. The Precambrian Earth: Tempos and Events.
- Eriksson, P.G., Cheney, E.S., 1992. Evidence for the transition to an oxygen-rich atmosphere during the evolution of red beds in the lower proterozoic sequences of southern Africa. *Precambrian Res.* 54, 257–269. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(92\)90073-W](https://doi.org/10.1016/0301-9268(92)90073-W)
- Eriksson, P.G., Condie, K.C., Tirsgaard, H., Mueller, W.U., Altermann, W., Miall, A.D., Aspler, L.B., Catuneanu, O., Chiarenzelli, J.R., 1998. Precambrian clastic sedimentation systems. *Sediment. Geol.* 120, 5–53. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(98\)00026-8](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(98)00026-8)
- Eugster, H.P., 1967. Hydrous Sodium Silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of Bedded Chert. *Science* 157, 1177–1180. <https://doi.org/10.1126/science.157.3793.1177>
- Farquhar J, Bao H, Thiemens M, 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* 289, 756–759.
- Farquhar, J., Wing, B.A., 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 213, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00296-6)
- Feybesse, J.L., Johan, V., Triboulet, C., Guerrot, C., Mayaga-Mikolo, F., Bouchot, V., Eko N'dong, J., 1998. The West Central African belt: a model of 2.5–2.0 Ga accretion and two-phase orogenic evolution. *Precambrian Res.* 87, 161–216. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(97\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(97)00053-3)
- Flügel, E., 2004. *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*. Springer Science & Business Media.
- Folk, R.L., 1969. Toward Greater Precision in Rock-Color Terminology. *Geol. Soc. Am. Bull.* 80, 725–728. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1969\)80\[725:TGPIRT\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1969)80[725:TGPIRT]2.0.CO;2)
- Folk, R.L., Pittman, J.S., 1971. Length-slow chalcedony; a new testament for vanished evaporites. *J. Sediment. Res.* 41, 1045–1058. <https://doi.org/10.1306/74D723F1-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- Folk, R.L., Weaver, C.E., 1952. A study of the texture and composition of chert. *Am. J. Sci.* 250, 498–510. <https://doi.org/10.2475/ajs.250.7.498>

- Foriel, J., Philippot, P., Rey, P., Somogyi, A., Banks, D., Ménez, B., 2004. Biological control of Cl/Br and low sulfate concentration in a 3.5-Gyr-old seawater from North Pole, Western Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 451–463. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.09.034>
- Fox, S.W., Yuyama, S., 1963. Abiotic production of primitive protein and formed microparticles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 108, 487–494. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1963.tb13404.x>
- Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature* 461, 250–253. <https://doi.org/10.1038/nature08266>
- French, K.L., Hallmann, C., Hope, J.M., Schoon, P.L., Zumberge, J.A., Hoshino, Y., Peters, C.A., George, S.C., Love, G.D., Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., 2015. Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 5915–5920. <https://doi.org/10.1073/pnas.1419563112>
- Froude, D.O., Ireland, T.R., Kinny, P.D., Williams, I.S., Compston, W., Williams, I.R., Myers, J.S., 1983. Ion microprobe identification of 4,100–4,200 Myr-old terrestrial zircons. *Nature* 304, 616–618. <https://doi.org/10.1038/304616a0>
- Galvez, M.E., Beyssac, O., Benzerara, K., Menguy, N., Bernard, S., Cox, S.C., 2012. Micro- and nano-textural evidence of Ti(–Ca–Fe) mobility during fluid–rock interactions in carbonaceous lawsonite-bearing rocks from New Zealand. *Contrib. Mineral. Petrol.* 164, 895–914. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0780-2>
- García Ruiz, J.M., Carnerup, A., Christy, A.G., Welham, N.J., Hyde, S.T., 2002. Morphology: An ambiguous indicator of biogenicity. *Astrobiology* 2, 353–369. <https://doi.org/10.1089/153110702762027925>
- García-Ruiz, J.M., Hyde, S.T., Carnerup, A.M., Christy, A.G., Kranendonk, M.J.V., Welham, N.J., 2003. Self-Assembled Silica-Carbonate Structures and Detection of Ancient Microfossils. *Science* 302, 1194–1197. <https://doi.org/10.1126/science.1090163>
- Gauthier-Lafaye, F., 2006. Time constraint for the occurrence of uranium deposits and natural nuclear fission reactors in the Paleoproterozoic Franceville Basin (Gabon). *Geol. Soc. Am. Mem.* 198, 157–167. [https://doi.org/10.1130/2006.1198\(09\)](https://doi.org/10.1130/2006.1198(09)).
- Gauthier-Lafaye, F., Holliger, P., Blanc, P.-L., 1996. Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a “critical event”

- in a geologic system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4831–4852.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00245-1)
- Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., 2003. Natural nuclear fission reactors: time constraints for occurrence, and their relation to uranium and manganese deposits and to the evolution of the atmosphere. *Precambrian Res.* 120, 81–100. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(02\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(02)00163-8)
- Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., 1989. The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposits of Gabon. *Econ. Geol.* 84, 2267–2285.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.8.2267>
- Gehling, J.G., Rigby, J.K., 1996. Long expected sponges from the Neoproterozoic Ediacara fauna of South Australia. *J. Paleontol.* 70, 185–195.
<https://doi.org/10.1017/S0022336000023283>
- Giannuzzi, L.A., 2005. Particle-induced x-ray analysis using focused ion beams. *Scanning* 27, 165–169. <https://doi.org/10.1002/sca.4950270402>
- Grotzinger, J.P., Knoll, A.H., 1999. Stromatolites in precambrian carbonates: Evolutionary Mileposts or Environmental Dipsticks? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 27, 313–358.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.27.1.313>
- Hanada, S., 2003. Filamentous Anoxygenic Phototrophs in Hot Springs. *Microbes Environ.* 18, 51–61. <https://doi.org/10.1264/jsme2.18.51>
- Haubensack, C., 1981. Environnement des grès protérozoïques et des indices uranifères du secteur Kiéné dans le bassin de Franceville (République Gabonaise): aspects sédimentologiques et géochimiques.
- Haug, J. t., Haug, C., Maas, A., Fayers, S. r., Trewin, N. h., Waloszek, D., 2009. Simple 3D images from fossil and Recent micromaterial using light microscopy. *J. Microsc.* 233, 93–101. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2008.03100.x>
- Hayes, J.M., 2001. Fractionation of Carbon and Hydrogen Isotopes in Biosynthetic Processes. *Rev. Mineral. Geochem.* 43, 225–277. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.225>
- Heaney, P.J., 1993. A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contrib. Mineral. Petrol.* 115, 66–74. <https://doi.org/10.1007/BF00712979>
- Hesse, R., 1989. Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts. *Earth-Sci. Rev.* 26, 253–284. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(89\)90024-X](https://doi.org/10.1016/0012-8252(89)90024-X)
- Hinton, R.W., 1995. Ion microprobe analysis in geology, in: Potts, P.J., Bowles, J.F.W., Reed, S.J.B., Cave, M.R. (Eds.), *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*, The

- Mineralogical Society Series. Springer US, pp. 235–289. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2053-5_6
- Hoashi, M., Bevacqua, D.C., Otake, T., Watanabe, Y., Hickman, A.H., Utsunomiya, S., Ohmoto, H., 2009. Primary haematite formation in an oxygenated sea 3.46 billion years ago. *Nat. Geosci.* 2, 301–306. <https://doi.org/10.1038/ngeo465>
- Hochuli, P.A., Feist-Burkhardt, S., 2004. A boreal early cradle of Angiosperms? Angiosperm-like pollen from the Middle Triassic of the Barents Sea (Norway). *J. Micropalaeontology* 23, 97–104. <https://doi.org/10.1144/jm.23.2.97>
- Hofmann, A., 2005. The geochemistry of sedimentary rocks from the Fig Tree Group, Barberton greenstone belt: Implications for tectonic, hydrothermal and surface processes during mid-Archaean times. *Precambrian Res.* 143, 23–49. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.09.005>
- Hofmann, A., Bolhar, R., 2007. Carbonaceous Cherts in the Barberton Greenstone Belt and Their Significance for the Study of Early Life in the Archean Record. *Astrobiology* 7, 355–388. <https://doi.org/10.1089/ast.2005.0288>
- Hofmann, A., Bolhar, R., Orberger, B., Foucher, F., 2013. Cherts of the Barberton Greenstone Belt, South Africa: Petrology and Trace-Element Geochemistry of 3.5 to 3.3 Ga Old Silicified Volcaniclastic Sediments. *South Afr. J. Geol.* 116, 297–322. <https://doi.org/10.2113/gssajg.116.2.297>
- Hofmann, H. j., 2004. Archean Microfossils and Abiomorphs. *Astrobiology* 4, 135–136. <https://doi.org/10.1089/153110704323175115>
- Holland, H.D., 2009. Why the atmosphere became oxygenated: A proposal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5241–5255. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.070>
- Holland, H.D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 361, 903–915. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1838>
- Holland, H.D., 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3811–3826. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00950-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00950-X)
- Horodyski, R.J., 1977. Lyngbya mats at Laguna Mormona, Baja California, Mexico; comparison with Proterozoic stromatolites. *J. Sediment. Res.* 47, 1305–1320. <https://doi.org/10.1306/212F732E-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- House, C.H., Schopf, J.W., McKeegan, K.D., Coath, C.D., Harrison, T.M., Stetter, K.O., 2000. Carbon isotopic composition of individual Precambrian microfossils. *Geology* 28, 707–710. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<707:CICOIP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<707:CICOIP>2.0.CO;2)

- Jambon, A., Thomas, A., 2009. *Géochimie: Géodynamique et cycles*. Dunod.
- Javaux, E.J., Benzerara, K., 2009. Microfossils. *Comptes Rendus Palevol*, Traces de vie présente ou passé: quels indices, signatures ou marqueurs? Traces of past or present life: biosignatures and potential life indicators? 8, 605–615. <https://doi.org/10.1016/j.crpv.2009.04.004>
- Javaux, E.J., Marshall, C.P., Bekker, A., 2010. Organic-walled microfossils in 3.2-billion-year-old shallow-marine siliciclastic deposits. *Nature* 463, 934–938. <https://doi.org/10.1038/nature08793>
- Jones, B., Renaut, R.W., Rosen, M.R., 2001. Taphonomy of Silicified Filamentous Microbes in Modern Geothermal Sinters—Implications for Identification. *PALAIOS* 16, 580–592. [https://doi.org/10.1669/0883-1351\(2001\)016<0580:TOSFMI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1669/0883-1351(2001)016<0580:TOSFMI>2.0.CO;2)
- Jones, D.L., Knauth, L.P., 1979. Oxygen isotopic and petrographic evidence relevant to the origin of the Arkansas Novaculite. *J. Sediment. Res.* 49, 581–597. <https://doi.org/10.1306/212F7798-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Kasting, J.F., 2005. Methane and climate during the Precambrian era. *Precambrian Res.*, Stable Isotopes, Life and Early Earth History 137, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.03.002>
- Kasting, J.F., 1993. Earth's early atmosphere. *Science* 259, 920–926.
- Kasting, J.F., 1987. Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precambrian Res.* 34, 205–229. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(87\)90001-5](https://doi.org/10.1016/0301-9268(87)90001-5)
- Kastner, M., Gieskes, J.M., 1983. Chapter 13 Opal-A to Opal-Ct Transformation: A Kinetic Study. *Dev. Sedimentol., Siliceous Deposits in the Pacific Region* 36, 211–227. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70092-X](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70092-X)
- Keene, J.B., 1983. Chalcedonic quartz and occurrence of quartzine (length-slow chalcedony) in pelagic sediments. *Sedimentology* 30, 449–454. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1983.tb00683.x>
- Kempe, A., 2003. *Nanostructures in Precambrian Fossils*. Herbert Utz Verlag.
- Kidder, D.L., Erwin, D.H., 2001. Secular Distribution of Biogenic Silica through the Phanerozoic: Comparison of Silica-Replaced Fossils and Bedded Cherts at the Series Level. *J. Geol.* 109, 509–522. <https://doi.org/10.1086/320794>
- Knauth, L., 1994. Petrogenesis of Chert. *Silica Phys. Behav. Geochem. Mater. Appl.* 29, 233–258.

- Knauth, L.P., 2005. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., Geobiology: Objectives, Concept, Perspectives* 219, 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.10.014>
- Knauth, L.P., 1994. Petrogenesis of chert. *Rev. Mineral. Geochem.* 29, 233–258.
- Knauth, L.P., 1992. Origin and diagenesis of cherts: An isotopic perspective, in: *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 123–152. <https://doi.org/10.1007/BFb0009863>
- Knauth, L.P., 1973. Oxygen and hydrogen isotope ratios in cherts and related rocks (phd). California Institute of Technology.
- Knauth, L.P., Epstein, S., 1976. Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1095–1108. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90051-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90051-X)
- Knauth, L.P., Lowe, D.R., 2003. High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *GSA Bull.* 115, 566–580. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(2003\)115<0566:HACTIF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(2003)115<0566:HACTIF>2.0.CO;2)
- Knauth, L.P., Lowe, D.R., 1978. Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of cherts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 41, 209–222. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90011-0)
- Knoll, A.H., 2003. The geological consequences of evolution. *Geobiology* 1, 3–14. <https://doi.org/10.1046/j.1472-4669.2003.00002.x>
- Knoll, A.H., Barghoorn, E.S., Awramik, S.M., 1978. New Microorganisms from the Aphebian Gunflint Iron Formation, Ontario. *J. Paleontol.* 52, 976–992.
- Knoll, A.H., Simonson, B., 1981. Early proterozoic microfossils and penecontemporaneous quartz cementation in the sokoman iron formation, Canada. *Science* 211, 478–480. <https://doi.org/10.1126/science.211.4481.478>
- Knoll, A.H., Strother, P.K., Rossi, S., 1988. Distribution and diagenesis of microfossils from the lower proterozoic duck creek dolomite, Western Australia. *Precambrian Res.* 38, 257–279. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(88\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0301-9268(88)90005-8)
- Konhauser, K.O., Lalonde, S.V., Planavsky, N.J., Pecoits, E., Lyons, T.W., Mojzsis, S.J., Rouxel, O.J., Barley, M.E., Rosière, C., Fralick, P.W., Kump, L.R., Bekker, A., 2011.

- Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event. *Nature* 478, 369–373. <https://doi.org/10.1038/nature10511>
- Konhauser, K.O., Phoenix, V.R., Bottrell, S.H., Adams, D.G., Head, I.M., 2001. Microbial–silica interactions in Icelandic hot spring sinter: possible analogues for some Precambrian siliceous stromatolites. *Sedimentology* 48, 415–433. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2001.00372.x>
- Krumbein, W.E., 2010. Gunflint Chert Microbiota Revisited – Neither Stromatolites, Nor Cyanobacteria, in: *Microbial Mats, Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*. Springer, Dordrecht, pp. 53–70. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3799-2_4
- Lanier, W.P., 1986. Approximate growth rates of early Proterozoic microstromatolites as deduced by biomass productivity. *Palaios* 1, 525–542. <https://doi.org/10.2307/3514705>
- Larkin, J.M., Strohl, and W.R., 1983. Beggiatoa, Thiobacillus, and Thioploca. *Annu. Rev. Microbiol.* 37, 341–367. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.37.100183.002013>
- Ledevin, M., Arndt, N., Simionovici, A., Jaillard, E., Ulrich, M., 2014. Silica precipitation triggered by clastic sedimentation in the Archean: New petrographic evidence from cherts of the Kromberg type section, South Africa. *Precambrian Res.* 255, Part 1, 316–334. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.10.009>
- Lefticariu, L., Perry, E., 2007. Research paper: Formation and Geochemistry of Precambrian Cherts. <https://www.researchgate.net/publication/258691627>
- Lepot, K., Addad, A., Knoll, A.H., Wang, J., Troadec, D., Béch , A., Javaux, E.J., 2017. Iron minerals within specific microfossil morphospecies of the 1.88 Ga Gunflint Formation. *Nat. Commun.* 8, 14890. <https://doi.org/10.1038/ncomms14890>
- Lepot, K., Benzerara, K., Brown, G.E., Philippot, P., 2008. Microbially influenced formation of 2,724-million-year-old stromatolites. *Nat. Geosci.* 1, 118–121. <https://doi.org/10.1038/ngeo107>
- Lepot, K., Benzerara, K., Philippot, P., 2011. Biogenic versus metamorphic origins of diverse microtubes in 2.7 Gyr old volcanic ashes: Multi-scale investigations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.016>
- Lepot, Kevin, Benzerara, K., Rividi, N., Cotte, M., Brown Jr., G.E., Philippot, P., 2009. Organic matter heterogeneities in 2.72 Ga stromatolites: Alteration versus preservation

- by sulfur incorporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6579–6599. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.014>
- Lepot, K., Compère, P., Gérard, E., Namsaraev, Z., Verleyen, E., Tavernier, I., Hodgson, D.A., Vyverman, W., Gilbert, B., Wilmotte, A., Javaux, E.J., 2014. Organic and mineral imprints in fossil photosynthetic mats of an East Antarctic lake. *Geobiology* 12, 424–450. <https://doi.org/10.1111/gbi.12096>
- Lepot, K., Philippot, P., Benzerara, K., Wang, G.-Y., 2009. Garnet-filled trails associated with carbonaceous matter mimicking microbial filaments in Archean basalt. *Geobiology* 7, 393–402. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00208.x>
- Lepot, K., Williford, K.H., Ushikubo, T., Sugitani, K., Mimura, K., Spicuzza, M.J., Valley, J.W., 2013. Texture-specific isotopic compositions in 3.4 Gyr old organic matter support selective preservation in cell-like structures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 66–86. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.004>
- Liu, D.Y., Nutman, A.P., Compston, W., Wu, J.S., Shen, Q.H., 1992. Remnants of ≥ 3800 Ma crust in the Chinese part of the Sino-Korean craton. *Geology* 20, 339–342. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)020<0339:ROMCIT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<0339:ROMCIT>2.3.CO;2)
- Livage, J., 2009. Chemical synthesis of biomimetic forms. *Comptes Rendus Palevol, Traces de vie présente ou passé: quels indices, signatures ou marqueurs? Traces of past or present life: biosignatures and potential life indicators?* 8, 629–636. <https://doi.org/10.1016/j.crpv.2008.11.009>
- Lowe, D.R., 1994. Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga. *Geology* 22, 387–390. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<0387:AODSO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0387:AODSO>2.3.CO;2)
- Lowe, D.R., 1980. Archean Sedimentation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 8, 145–167. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.08.050180.001045>
- Lowe, D.R., Knauth, L.P., 1977. Sedimentology of the Onverwacht Group (3.4 Billion Years), Transvaal, South Africa, and Its Bearing on the Characteristics and Evolution of the Early Earth. *J. Geol.* 85, 699–723. <https://doi.org/10.1086/628358>
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Moore, J.N., Browne, P.R.L., 2005. Diagenesis of 1900-year-old siliceous sinter (opal-A to quartz) at Opal Mound, Roosevelt Hot Springs, Utah, U.S.A. *Sediment. Geol.* 179, 249–278. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.05.012>
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Perry, R.S., Browne, P.R.L., Moore, J.N., 2006. Acceleration of sinter diagenesis in an active fumarole, Taupo volcanic zone, New Zealand. *Geology* 34, 749–752. <https://doi.org/10.1130/G22523.1>

- Lyons, T.W., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature* 506, 307–315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>
- Mackenzie, F.T., Gees, R., 1971. Quartz: Synthesis at Earth-Surface Conditions. *Science* 173, 533–535. <https://doi.org/10.1126/science.173.3996.533>
- Maliva, R.G., Knoll, A.H., Siever, R., 1989. Secular Change in Chert Distribution: A Reflection of Evolving Biological Participation in the Silica Cycle. *PALAIOS* 4, 519. <https://doi.org/10.2307/3514743>
- Maliva, R.G., Knoll, A.H., Simonson, B.M., 2005. Secular change in the Precambrian silica cycle: Insights from chert petrology. *GSA Bull.* 117, 835–845. <https://doi.org/10.1130/B25555.1>
- Maliva, R.G., Siever, R., 1989. Chertification histories of some Late Mesozoic and Middle Palaeozoic platform carbonates. *Sedimentology* 36, 907–926. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1989.tb01753.x>
- Mares, J., Lara, Y., Dadakova, I., Hauer, T., Uher, B., Wilmotte, A., Kastovsky, J., 2015. Phylogenetic Analysis of Cultivation-Resistant Terrestrial Cyanobacteria with Massive Sheaths (stigonema Spp. and Petalonema Alatum, Nostocales, Cyanobacteria) Using Single-Cell and Filament Sequencing of Environmental Samples. *J. Phycol.* 51, 288–297. <https://doi.org/10.1111/jpy.12273>
- Marin-Carbonne, J., 2009. Composition isotopique de l'oxygène et du silicium des cherts Précambriens : implications Paléo-environnementales. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Marin-Carbonne, J., Chaussidon, M., Boiron, M.-C., Robert, F., 2011. A combined in situ oxygen, silicon isotopic and fluid inclusion study of a chert sample from Onverwacht Group (3.35 Ga, South Africa): New constraints on fluid circulation. *Chem. Geol.* 286, 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.025>
- Marin-Carbonne, J., Chaussidon, M., Robert, F., 2012. Micrometer-scale chemical and isotopic criteria (O and Si) on the origin and history of Precambrian cherts: Implications for paleo-temperature reconstructions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 92, 129–147. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.040>
- Marin-Carbonne, J., Chaussidon, M., Robert, F., 2010. Microscale oxygen isotope variations in 1.9 Ga Gunflint cherts: Assessments of diagenesis effects and implications for oceanic paleotemperature reconstructions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 116–130. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.016>

- Marin-Carbonne, J., Faure, F., Chaussidon, M., Jacob, D., Robert, F., 2013. A petrographic and isotopic criterion of the state of preservation of Precambrian cherts based on the characterization of the quartz veins. *Precambrian Res.* 231, 290–300. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.03.019>
- Mathieu, R., Cuney, M., Cathelineau, M., 2000. Geochemistry of palaeofluids circulation in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon). *J. Geochem. Explor.* 69–70, 245–249. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00054-6)
- Mcbride, E.F., Folk, R.L., 1977. The Caballos Novaculite Revisited: Part II: Chert and Shale Members and Synthesis. *J. Sediment. Res.* 47.
- Mckee, E.D., Gutschick, R.C., 1969. History of the Redwall Limestone of Northern Arizona. *Geol. Soc. Am. Mem.* 114, 1–700. <https://doi.org/10.1130/MEM114-p1>
- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 284, 21–40. <https://doi.org/10.1130/SPE284-p21>
- Michard, A., 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 745–750. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90017-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90017-3)
- Milliken, K.L., 1979. The silicified evaporite syndrome; two aspects of silicification history of former evaporite nodules from southern Kentucky and northern Tennessee. *J. Sediment. Res.* 49, 245–256. <https://doi.org/10.1306/212F7707-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Minsky, M., 1988. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning* 10, 128–138. <https://doi.org/10.1002/sca.4950100403>
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.
- Moreau, J.W., Sharp, T.G., 2004. A transmission electron microscopy study of silica and kerogen biosignatures in 1.9 Ga Gunflint microfossils. *Astrobiology* 4, 196–210. <https://doi.org/10.1089/153110704323175142>
- Mossman, D.J., Gauthier-Lafaye, F., Jackson, S.E., 2005. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon. *Precambrian Res.* 137, 253–272. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.03.005>
- Moxon, T., Nelson, D.R., Zhang, M., 2006. Agate recrystallisation: Evidence from samples found in Archaean and Proterozoic host rocks, Western Australia. *Aust. J. Earth Sci.* 53, 235–248. <https://doi.org/10.1080/08120090500499255>

- Mueller, P.A., Wooden, J.L., Nutman, A.P., 1992. 3.96 Ga zircons from an Archean quartzite, Beartooth Mountains, Montana. *Geology* 20, 327–330. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)020<0327:GZFAAQ>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<0327:GZFAAQ>2.3.CO;2)
- Mukhopadhyay, J., Crowley, Q.G., Ghosh, S., Ghosh, G., Chakrabarti, K., Misra, B., Heron, K., Bose, S., 2014. Oxygenation of the Archean atmosphere: New paleosol constraints from eastern India. *Geology* G36091.1. <https://doi.org/10.1130/G36091.1>
- Murray, R.W., Buchholtz ten Brink, M.R., Gerlach, D.C., Russ, I.I.I., Jones, D.L., 1992. Chemical composition of DSDP cherts and associated host sediments. Suppl. Murray RW Al 1992 Rare Earth Major Trace Elem. Compos. Monterey DSDP Chert Assoc. Host Sediment Assess. Infl. Chem. Fractionation Diagenesis *Geochim. Cosmochim. Acta* 567 2657-2671 Doi1010160016-70379290351-I. <https://doi.org/10.1594/Pangaea.700006>
- Mus, M.M., Moczyłowska, M., 2000. Internal morphology and taphonomic history of the Neoproterozoic vase-shaped microfossils from the Visings Group, Sweden. *Nor. Geol. Tidsskr.* 80, 213–228. <https://doi.org/10.1080/002919600433751>
- Nassif, N., Bouvet, O., Noelle Rager, M., Roux, C., Coradin, T., Livage, J., 2002. Living bacteria in silica gels. *Nat. Mater.* 1, 42–44. <https://doi.org/10.1038/nmat709>
- Ndongo, A., Guiraud, M., Vennin, E., Mbina, M., Buoncristiani, J.-F., Thomazo, C., Flotté, N., 2016. Control of fluid-pressure on early deformation structures in the Paleoproterozoic extensional Franceville Basin (SE Gabon). *Precambrian Res.* 277, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.02.003>
- Newman, M.J., Rood, R.T., 1977. Implications of Solar Evolution for the Earth's Early Atmosphere. *Science* 198, 1035–1037. <https://doi.org/10.1126/science.198.4321.1035>
- Ngombi-Pemba, L., Albani, A.E., Meunier, A., Grauby, O., Gauthier-Lafaye, F., 2014. From detrital heritage to diagenetic transformations, the message of clay minerals contained within shales of the Palaeoproterozoic Francevillian basin (Gabon). *Precambrian Res. Part 1*, 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.09.016>
- Nijman, W., de Bruijne, K. (C.) H., Valkering, M.E., 1999. Growth fault control of Early Archaean cherts, barite mounds and chert-barite veins, North Pole Dome, Eastern Pilbara, Western Australia. *Precambrian Res.* 95, 247–274. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(99\)00014-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(99)00014-5)
- Nisbet, E.G., Arndt, N.T., 1982. Komatiites / edited by N.T. Arndt and E.G. Nisbet. Allen & Unwin, London ; Boston.

- Nisbet, E.G., Sleep, N.H., 2001. The habitat and nature of early life. *Nature* 409, 1083–1091. <https://doi.org/10.1038/35059210>
- Nix, T., Feist-Burkhardt, S., 2003. New methods applied to the microstructure analysis of Messel oil shale: confocal laser scanning microscopy (CLSM) and environmental scanning electron microscopy (ESEM). *Geol. Mag.* 140, 469–478. <https://doi.org/10.1017/S0016756803008094>
- Nutman, A.P., Mojzsis, S.J., Friend, C., 1997. Recognition of > or = 3850 Ma water-lain sediments in West Greenland and their significance for the early Archaean Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2475–2484. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00097-5)
- O'Connor, B., 1996. Confocal laser scanning microscopy; a new technique for investigating and illustrating fossil Radiolaria. *Micropaleontology* 42, 395–401.
- Oehler, J.H., 1976. Experimental studies in Precambrian paleontology: Structural and chemical changes in blue-green algae during simulated fossilization in synthetic chert. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87, 117–129. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)87<117:ESIPPS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87<117:ESIPPS>2.0.CO;2)
- Onanga Mavotchy, N., 2016. Études des paléomilieus paléoprotérozoïques (2,1-2,0 Ga) : la formation fb du bassin de Franceville au Gabon. Poitiers.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1969. Oxygen Isotope Fractionation in Divalent Metal Carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547–5558. <https://doi.org/10.1063/1.1671982>
- Orange, F., Chabin, A., Gorlas, A., Lucas-Staat, S., Geslin, C., Le Romancer, M., Prangishvili, D., Forterre, P., Westall, F., 2011. Experimental fossilisation of viruses from extremophilic Archaea. *Biogeosciences* 8, 1465–1475. <https://doi.org/10.5194/bg-8-1465-2011>
- Orange, F., Westall, F., Disnar, J.-R., Prieur, D., Bienvenu, N., Romancer, M.L., Défarge, C., 2009. Experimental silicification of the extremophilic Archaea *Pyrococcus abyssi* and *Methanocaldococcus jannaschii* : applications in the search for evidence of life in early Earth and extraterrestrial rocks. *Geobiology* 7, 403–418. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00212.x>
- Ossa Ossa, F., El Albani, A., Hofmann, A., Bekker, A., Gauthier-Lafaye, F., Pambo, F., Meunier, A., Fontaine, C., Boulvais, P., Pierson-Wickmann, A.-C., Cavalazzi, B., Macchiarelli, R., 2013. Exceptional preservation of expandable clay minerals in the ca. 2.1 Ga black shales of the Francevillian basin, Gabon and its implication for

- atmospheric oxygen accumulation. *Chem. Geol.* 362, 181–192.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.011>
- Ossa Ossa, F., Hofmann, A., Vidal, O., Kramers, J.D., Agangi, A., Belyanin, G.A., Mayaga-Mikolo, F., 2014. Hydrothermal clay mineral formation in the uraniferous Paleoproterozoic FA Formation, Francevillian basin, Gabon. *Precambrian Res.* 246, 134–149. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.03.003>
- Ossa Ossa, F.-G., El Albani, A., Université de Poitiers, 2010. Etude multi-approches du bassin sédimentaire paléoprotérozoïque (2.1-2.4 Ga) de Franceville au Gabon les environnements sédimentaires et l'impact des paléocirculations de fluides. [s.n.], S.l.
- Pambo, F., 2004. Conditions de formation des carbonates de manganèse protérozoïques et analyse minéralogique et géochimique des minerais à bioxydes de manganèse associés dans le gisement de Moanda (Sud-Est, Gabon). Dijon.
- Paris, I., Stanistreet, I.G., Hughes, M.J., 1985. Cherts of the Barberton Greenstone Belt Interpreted as Products of Submarine Exhalative Activity. *J. Geol.* 93, 111–129.
<https://doi.org/10.1086/628935>
- Parnell, J., 2004. Titanium mobilization by hydrocarbon fluids related to sill intrusion in a sedimentary sequence, Scotland. *Ore Geol. Rev.* 24, 155–167.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.08.010>
- Partin, C.A., Bekker, A., Planavsky, N.J., Scott, C.T., Gill, B.C., Li, C., Podkovyrov, V., Maslov, A., Konhauser, K.O., Lalonde, S.V., Love, G.D., Poulton, S.W., Lyons, T.W., 2013. Large-scale fluctuations in Precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales. *Earth Planet. Sci. Lett.* 369–370, 284–293.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.031>
- Pavlov, A. a., Kasting, J. f., 2002. Mass-Independent Fractionation of Sulfur Isotopes in Archean Sediments: Strong Evidence for an Anoxic Archean Atmosphere. *Astrobiology* 2, 27–41. <https://doi.org/10.1089/153110702753621321>
- Pavlov, A.A., Kasting, J.F., Brown, L.L., Rages, K.A., Freedman, R., 2000. Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early Earth. *J. Geophys. Res.* 105, 11981–11990.
- Pawley, J.B., Masters, R., Barry R., 1996. Handbook of Biological Confocal Microscopy, Second Edition. *Opt. Eng.* 35, 2765–2766. <https://doi.org/10.1117/1.600871>
- Pepe-Ranney, C., Berelson, W.M., Corsetti, F.A., Treants, M., Spear, J.R., 2012. Cyanobacterial construction of hot spring siliceous stromatolites in Yellowstone

- National Park. *Environ. Microbiol.* 14, 1182–1197. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2012.02698.x>
- Pe-Piper, G., Murphy, J.B., 1992. Late Proterozoic high-titanium basalts in the Avalon Zone of Nova Scotia. *Can. Mineral.* 30, 1167–1176.
- Perry, E.C., Jr., Lefticariu, L., 2003. Formation and Geochemistry of Precambrian Cherts. *Treatise Geochem.* 7, 407. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07138-3>
- Petrash, D.A., Robbins, L.J., Shapiro, R.S., Mojzsis, S.J., Konhauser, K.O., 2016. Chemical and textural overprinting of ancient stromatolites: Timing, processes, and implications for their use as paleoenvironmental proxies. *Precambrian Res.* 278, 145–160. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.03.010>
- Phoenix, V.R., Adams, D.G., Konhauser, K.O., 2000. Cyanobacterial viability during hydrothermal biomineralisation. *Chem. Geol.* 169, 329–338. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00212-6)
- Pittman, J.S., Folk, R.L., 1971. Length-slow Chalcedony after Sulphate Evaporite Minerals in Sedimentary Rocks. *Nature* 230, 64–65. <https://doi.org/10.1038/10.1038/physci230064a0>
- Planavsky, N., Rouxel, O., Bekker, A., Shapiro, R., Fralick, P., Knudsen, A., 2009. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 286, 230–242. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.033>
- Planavsky, N.J., Asael, D., Hofmann, A., Reinhard, C.T., Lalonde, S.V., Knudsen, A., Wang, X., Ossa Ossa, F., Pecoits, E., Smith, A.J.B., Beukes, N.J., Bekker, A., Johnson, T.M., Konhauser, K.O., Lyons, T.W., Rouxel, O.J., 2014. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the Great Oxidation Event. *Nat. Geosci.* 7, 283–286. <https://doi.org/10.1038/ngeo2122>
- Porter, S., 2011. The rise of predators. *Geology* 39, 607–608. <https://doi.org/10.1130/focus062011.1>
- Porter, S.M., Knoll, A.H., 2000. Testate amoebae in the Neoproterozoic Era: evidence from vase-shaped microfossils in the Chuar Group, Grand Canyon. *Paleobiology* 26, 360–385. [https://doi.org/10.1666/0094-8373\(2000\)026<0360:TAITNE>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1666/0094-8373(2000)026<0360:TAITNE>2.0.CO;2)
- Préat, A., Bouton, P., Thiéblemont, D., Prian, J.-P., Ndounze, S.S., Delpomdor, F., 2011. Paleoproterozoic high $\delta^{13}\text{C}$ dolomites from the Lastoursville and Franceville basins

- (SE Gabon): Stratigraphic and synsedimentary subsidence implications. *Precambrian Res.* 189, 212–228. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.05.013>
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R., Bekker, A., Muhling, J.R., Gregory, C.J., Thorne, A.M., 2012. Deposition of 1.88-billion-year-old iron formations as a consequence of rapid crustal growth. *Nature* 484, 498–501. <https://doi.org/10.1038/nature11021>
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R., Brocks, J.J., Kilburn, M.R., 2008. Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria. *Nature* 455, 1101–1104. <https://doi.org/10.1038/nature07381>
- Reading, H.G., 2009. *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*. John Wiley & Sons.
- Riding, R., 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. *Sedimentology* 47, 179–214. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2000.00003.x>
- Robert, F., Chaussidon, M., 2006. A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature* 443, 969–972. <https://doi.org/10.1038/nature05239>
- Rollion-Bard, C., 2001. Study of scleractinian coral biomineralization using ⁸⁶Sr-labeling and NanoSIMS ion-microprobe imaging. <http://www.theses.fr/170096645>
- Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., France-Lanord, C., 2003. pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 215, 275–288. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00391-1)
- Rosing, M.T., Bird, D.K., Sleep, N.H., Bjerrum, C.J., 2010. No climate paradox under the faint early Sun. *Nature* 464, 744–747. <https://doi.org/10.1038/nature08955>
- Rosing, M.T., Rose, N.M., Bridgwater, D., Thomsen, H.S., 1996. Earliest part of Earth's stratigraphic record: A reappraisal of the >3.7 Ga Isua (Greenland) supracrustal sequence. *Geology* 24, 43–46. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)02<0043:EPOESS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)02<0043:EPOESS>2.3.CO;2)
- Rouchon, V., Orberger, B., 2008. Origin and mechanisms of K–Si-metasomatism of ca. 3.4–3.3 Ga volcanoclastic deposits and implications for Archean seawater evolution: Examples from cherts of Kittys Gap (Pilbara craton, Australia) and Msauli (Barberton Greenstone Belt, South Africa). *Precambrian Res.* 165, 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.06.003>

- Rouchon, V., Orberger, B., Hofmann, A., Pinti, D.L., 2009. Diagenetic Fe-carbonates in Paleoproterozoic felsic sedimentary rocks (Hooggenoeg Formation, Barberton greenstone belt, South Africa): Implications for CO₂ sequestration and the chemical budget of seawater. *Precambrian Res.* 172, 255–278. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.04.010>
- Sagan, C., Chyba, C., 1997. The Early Faint Sun Paradox: Organic Shielding of Ultraviolet-Labile Greenhouse Gases. *Science* 276, 1217–1221. <https://doi.org/10.1126/science.276.5316.1217>
- Sagan, C., Mullen, G., 1972. Earth and Mars: evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science* 177, 52–56. <https://doi.org/10.1126/science.177.4043.52>
- Schopf, J.W., 1993. Microfossils of the Early Archean Apex Chert: New Evidence of the Antiquity of Life. *Science* 260, 640–646. <https://doi.org/10.1126/science.260.5108.640>
- Schopf, J.W., Klein, C., 1992. *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge University Press.
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., 2009. Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Res., World Summit on Ancient Microscopic Fossils* 173, 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.02.007>
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Agresti, D.G., Czaja, A.D., Wdowiak, T.J., 2005. Raman Imagery: A New Approach to Assess the Geochemical Maturity and Biogenicity of Permineralized Precambrian Fossils. *Astrobiology* 5, 333–371. <https://doi.org/10.1089/ast.2005.5.333>
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Czaja, A.D., Tripathi, A.B., 2007a. Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils. *Precambrian Res., Earliest Evidence of Life on Earth* 158, 141–155. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.009>
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Sugitani, K., Walter, M.R., 2010. Precambrian microbe-like pseudofossils: A promising solution to the problem. *Precambrian Res.* 179, 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.03.003>
- Schopf, J.W., Packer, B.M., 1987. Early Archean (3.3-billion to 3.5-billion-year-old) microfossils from Warrawoona Group, Australia. *Science* 237, 70–74.

- Schopf, J.W., Walter, M.R., Ruiji, C., 2007b. Earliest evidence of life on earth. *Precambrian Res.*, Earliest Evidence of Life on Earth 158, 139–140. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.05.001>
- Scott, A.C., Hemsley, A.R., 1991. A comparison of new microscopical techniques for the study of fossil spore wall ultrastructure. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 67, 133–139. [https://doi.org/10.1016/0034-6667\(91\)90019-Y](https://doi.org/10.1016/0034-6667(91)90019-Y)
- Shapiro, R.S., Konhauser, K.O., 2015. Hematite-coated microfossils: primary ecological fingerprint or taphonomic oddity of the Paleoproterozoic? *Geobiology* 13, 209–224. <https://doi.org/10.1111/gbi.12127>
- Shimizu, N., Hart, S.R., 1982. Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *J. Appl. Phys.* 53, 1303–1311. <https://doi.org/10.1063/1.330636>
- Siahi, M., Hofmann, A., Hegner, E., Master, S., 2016. Sedimentology and facies analysis of Mesoarchaeon stromatolitic carbonate rocks of the Pongola Supergroup, South Africa. *Precambrian Res.* 278, 244–264. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.03.004>
- Siegel, B.Z., Siegel, S.M., 1970. Biology of the Precambrian Genus *Kakabekia*: New Observations on Living *Kakabekia barghoorniana*. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 67, 1005–1010.
- Siever, R., 1992. The silica cycle in the Precambrian. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3265–3272. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90303-Z](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90303-Z)
- Simonson, B.M., 1987. Early silica cementation and subsequent diagenesis in arenites from four early Proterozoic iron formations of North America. *J. Sediment. Res.* 57, 494–511. <https://doi.org/10.1306/212F8B75-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Sleep, N.H., Zahnle, K.J., Kasting, J.F., Morowitz, H.J., 1989. Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth. *Nature* 342, 139–142. <https://doi.org/10.1038/342139a0>
- Sommers, M.G., Awramik, S.M., Woo, K.S., 2000. Evidence for initial calcite–aragonite composition of Lower Algal Chert Member ooids and stromatolites, Paleoproterozoic Gunflint Formation, Ontario, Canada. *Can. J. Earth Sci.* 37, 1229–1243. <https://doi.org/10.1139/e00-040>
- Steele, Goddard, Beech, Tapper, Stapleton, Smith, 1998. Atomic force microscopy imaging of fragments from the Martian meteorite ALH84001. *J. Microsc.* 189, 2–6. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1998.00334.x>

- Stefurak, E.J.T., Fischer, W.W., Lowe, D.R., 2015a. Texture-specific Si isotope variations in Barberton Greenstone Belt cherts record low temperature fractionations in early Archean seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 150, 26–52. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.014>
- Stefurak, E.J.T., Lowe, D.R., Zentner, D., Fischer, W.W., 2015b. Sedimentology and geochemistry of Archean silica granules. *Geol. Soc. Am. Bull.* 127, 1090–1107. <https://doi.org/10.1130/B31181.1>
- Stoecker, K., Bendinger, B., Schöning, B., Nielsen, P.H., Nielsen, J.L., Baranyi, C., Toenshoff, E.R., Daims, H., Wagner, M., 2006. Cohn's *Crenothrix* is a filamentous methane oxidizer with an unusual methane monooxygenase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 2363–2367. <https://doi.org/10.1073/pnas.0506361103>
- Strother, P.K., Tobin, K., 1987. Observations on the genus *huroniospora* barghoorn: Implications for paleoecology of the gunflint microbiota. *Precambrian Res.* 36, 323–333. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(87\)90029-5](https://doi.org/10.1016/0301-9268(87)90029-5)
- Sugitani, K., 1992. Geochemical characteristics of Archean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia: evidence for Archean seawater enriched in hydrothermally-derived iron and silica. *Precambrian Res.* 57, 21–47. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(92\)90093-4](https://doi.org/10.1016/0301-9268(92)90093-4)
- Sugitani, K., Lepot, K., Nagaoka, T., Mimura, K., Van Kranendonk, M., Oehler, D.Z., Walter, M.R., 2010. Biogenicity of Morphologically Diverse Carbonaceous Microstructures from the ca. 3400 Ma Strelley Pool Formation, in the Pilbara Craton, Western Australia. *Astrobiology* 10, 899–920. <https://doi.org/10.1089/ast.2010.0513>
- Sugitani, K., Mimura, K., Takeuchi, M., Lepot, K., Ito, S., Javaux, E.J., 2015. Early evolution of large micro-organisms with cytological complexity revealed by microanalyses of 3.4 Ga organic-walled microfossils. *Geobiology* 13, 507–521. <https://doi.org/10.1111/gbi.12148>
- Sugitani, K., Yamamoto, K., Adachi, M., Kawabe, I., Sugisaki, R., 1998. Archean cherts derived from chemical, biogenic and clastic sedimentation in a shallow restricted basin: examples from the Gorge Creek Group in the Pilbara Block. *Sedimentology* 45, 1045–1062. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1998.00198.x>
- Sugitani, K., Yamashita, F., Nagaoka, T., Yamamoto, K., Minami, M., Mimura, K., Suzuki, K., 2006. Geochemistry and sedimentary petrology of Archean clastic sedimentary rocks at Mt. Goldsworthy, Pilbara Craton, Western Australia: Evidence for the early

- evolution of continental crust and hydrothermal alteration. *Precambrian Res.* 147, 124–147. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2006.02.006>
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M., Logan, G.A., 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* 400, 554–557. <https://doi.org/10.1038/23005>
- Talyzina, N.M., 1998. Fluorescence intensity in Early Cambrian acritarchs from Estonia. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 100, 99–108. [https://doi.org/10.1016/S0034-6667\(97\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0034-6667(97)00059-6)
- Thiéblemont, D., Castaing, C., Billa, M., Bouton, P., Préat, A., 2009. Notice explicative de la Carte géologique et des Ressources minérales de la République gabonaise    1/1 000 000. Editions DGMG, Ministère des Mines, du Pétrole, des Hydrocarbures. Libreville, 384 p. 384.
- 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, Traces de vie présente ou passé: quels indices, signatures ou marqueurs? Traces of past or present life: biosignatures and potential life indicators?* 8, 665–678. <https://doi.org/10.1016/j.crpv.2009.02.003>
- Tomitani, A., Knoll, A.H., Cavanaugh, C.M., Ohno, T., 2006. The evolutionary diversification of cyanobacteria: Molecular–phylogenetic and paleontological perspectives. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 5442–5447. <https://doi.org/10.1073/pnas.0600999103>
- Treguer, P., Nelson, D.M., Bennekom, A.J.V., DeMaster, D.J., Leynaert, A., Qu  guiner, B., 1995. The Silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science* 268, 375–379. <https://doi.org/10.1126/science.268.5209.375>
- Truswell, J.F., Eriksson, K.A., 1973. Stromatolitic associations and their palaeo-environmental significance: A re-appraisal of a lower proterozoic locality from the northern cape province, South Africa. *Sediment. Geol.* 10, 1–23. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(73\)90008-0](https://doi.org/10.1016/0037-0738(73)90008-0)
- Ueno, Y., Ono, S., Rumble, D., Maruyama, S., 2008. Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5675–5691. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.026>

- Ueno, Y., Yoshioka, H., Maruyama, S., Isozaki, Y., 2004. Carbon isotopes and petrography of kerogens in ~3.5-Ga hydrothermal silica dikes in the North Pole area, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 573–589. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00462-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00462-9)
- van den Boorn, S.H.J.M., van Bergen, M.J., Vroon, P.Z., de Vries, S.T., Nijman, W., 2010. Silicon isotope and trace element constraints on the origin of ~3.5 Ga cherts: Implications for Early Archaean marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1077–1103. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.009>
- Van den Boorn, S.H.J.M., van den, Bergen, M.J., van, Nijman, W., Vroon, P.Z., 2007. Dual role of seawater and hydrothermal fluids in Early Archaean chert formation: Evidence from silicon isotopes. *Geology* 35, 939–942. <https://doi.org/10.1130/G24096A.1>
- Van Kranendonk, M.J., Hugh Smithies, R., Hickman, A.H., Champion, D. c., 2007. Review: secular tectonic evolution of Archaean continental crust: interplay between horizontal and vertical processes in the formation of the Pilbara Craton, Australia. *Terra Nova* 19, 1–38. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2006.00723.x>
- Van Kranendonk, M.J., Philippot, P., Lepot, K., Bodorkos, S., Pirajno, F., 2008. Geological setting of Earth's oldest fossils in the ca. 3.5 Ga Dresser Formation, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Res.* 167, 93–124. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.07.003>
- 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. <https://doi.org/10.1046/j.1472-4669.2003.00014.x>
- Van Veen, W.L., Mulder, E.G., Deinema, M.H., 1978. The Sphaerotilus-Leptothrix group of bacteria. *Microbiol. Rev.* 42, 329–356.
- Wacey, D., 2010. Stromatolites in the ~3400 Ma Strelley Pool Formation, Western Australia: Examining Biogenicity from the Macro- to the Nano-Scale. *Astrobiology* 10, 381–395. <https://doi.org/10.1089/ast.2009.0423>
- Wacey, D., McLoughlin, N., Kilburn, M.R., Saunders, M., Cliff, J.B., Kong, C., Barley, M.E., Brasier, M.D., 2013. Nanoscale analysis of pyritized microfossils reveals differential heterotrophic consumption in the ~1.9-Ga Gunflint chert. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 8020–8024. <https://doi.org/10.1073/pnas.1221965110>

- Wacey, D., Menon, S., Green, L., Gerstmann, D., Kong, C., Mcloughlin, N., Saunders, M., Brasier, M., 2012. Taphonomy of very ancient microfossils from the ~3400 Ma Strelley Pool Formation and ~1900 Ma Gunflint Formation: New insights using a focused ion beam. *Precambrian Res.* 220–221, 234–250. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.08.005>
- 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. <https://doi.org/10.1038/284443a0>
- Walter, M.R., Goode, A.D.T., Hall, W.D.M., 1976. Microfossils from a newly discovered Precambrian stromatolitic iron formation in Western Australia. *Nature* 261, 221–223. <https://doi.org/10.1038/261221a0>
- Weber, F., 1968. Une série précambrienne du Gabon: le Francevillien: Sédimentologie, géochimie, relations avec les gîtes minéraux associés, Analcime et argiles diagénétiques dans les formations sédimentaires de la région d'Agadès. Université de Strasbourg, Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine.
- Weber, F., Gauthier-Lafaye, F., 2013. No proof from carbon isotopes in the Francevillian (Gabon) and Onega (Fennoscandian shield) basins of a global oxidation event at 1980–2090 Ma following the Great Oxidation Event (GOE). *Comptes Rendus Geosci.* 345, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.12.003>
- Weber, F., Gauthier-Lafaye, F., Whitechurch, H., Ulrich, M., El Albani, A., 2016. The 2-Ga Eburnean Orogeny in Gabon and the opening of the Francevillian intracratonic basins: A review. *Comptes Rendus Geosci.* 348, 572–586. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2016.07.003>
- Wen, H., Fan, H., Tian, S., Wang, Q., Hu, R., 2016. The formation conditions of the early Ediacaran cherts, South China. *Chem. Geol.* 430, 45–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.005>
- Westall, J.C., Jones, J.D., Turner, G.D., Zachara, J.M., 1995. Models for Association of Metal Ions with Heterogeneous Environmental Sorbents. 1. Complexation of Co(II) by Leonardite Humic Acid as a Function of pH and NaClO₄ Concentration. *Environ. Sci. Technol.* 29, 951–959. <https://doi.org/10.1021/es00004a015>
- White, A.J.R., Legras, M., Smith, R.E., Nadoll, P., 2014. Deformation-driven, regional-scale metasomatism in the Hamersley Basin, Western Australia. *J. Metamorph. Geol.* 32, 417–433. <https://doi.org/10.1111/jmg.12078>

- Williams, P., 1979. The sputtering process and sputtered ion emission. *Surf. Sci.* 90, 588–634. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90363-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90363-7)
- Williford, K.H., Ushikubo, T., Schopf, J.W., Lepot, K., Kitajima, K., Valley, J.W., 2013. Preservation and detection of microstructural and taxonomic correlations in the carbon isotopic compositions of individual Precambrian microfossils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 104, 165–182. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.005>
- Wilson, J.P., Fischer, W.W., Johnston, D.T., Knoll, A.H., Grotzinger, J.P., Walter, M.R., McNaughton, N.J., Simon, M., Abelson, J., Schrag, D.P., Summons, R., Allwood, A., Andres, M., Gammon, C., Garvin, J., Rashby, S., Schweizer, M., Watters, W.A., 2010. Geobiology of the late Paleoproterozoic Duck Creek Formation, Western Australia. *Precambrian Res.* 179, 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.02.019>
- Wilson, R.C.L., 1966. Silica diagenesis in upper Jurassic limestones of southern England. *J. Sediment. Res.* 36, 1036–1049. <https://doi.org/10.1306/74D715F0-2B21-11D7-8648000102C1865D>
- Wirth, R., 2009. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chem. Geol., Accessory minerals as tracers of crustal processes* 261, 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.019>
- Wit, M.J. de, Furnes, H., 2016. 3.5-Ga hydrothermal fields and diamictites in the Barberton Greenstone Belt—Paleoarchean crust in cold environments. *Sci. Adv.* 2, e1500368. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500368>
- Yun, Z., 1984. A Gunflint type of microfossil assemblage from early Proterozoic stromatolitic cherts in China. *Nature* 309, 547–549. <https://doi.org/10.1038/309547a0>
- Zavarzin, G.A., 1981. The Genus *Metallogenium*, in: Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A., Schlegel, H.G. (Eds.), *The Prokaryotes*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 524–528. https://doi.org/10.1007/978-3-662-13187-9_43

ANNEXES

ANNEXE I: ECHANTILLONS COLLECTES ET DESCRIPTION DES ANALYSES REALISEES

Unité stratigraphique	Localisation Géographique	Echantillons	Son-dage Coupe	Positionnement (côte en m)	Faciès	Description de terrain	Pétrographie	DRX	Géochimie
FC	LEKOUBA	Lek-0	Coupe	0	Chert	X		X	X
		Lek-50	Coupe	50	Chert	X		X	X
		Lek-84	Coupe	84	Chert	X		X	X
		Lek-130	Coupe	130	Chert	X		X	X
		Lek-160	Coupe	160	Chert	X		X	X
		Lek-180	Coupe	180	Chert	X		X	X
		Lek-225	Coupe	225	Chert	X		X	X
		Lek-233	Coupe	233	Chert	X		X	
		Lek-234	Coupe	234	Chert	X		X	X
		Lek-240	Coupe	240	Chert	X		X	X
		Lek-280	Coupe	280	Chert	X		X	
		Lek-305	Coupe	305	Chert	X		X	
		Lek-315	Coupe	315	Chert	X		X	X
		Lek-320	Coupe	320	Chert	X		X	
		Lek-360	Coupe	360	Chert	X		X	X

FB2		Lek-410	Coupe	410	Chert	X		X	
		Lek-dôme	Coupe	Dôme(0)	Chert	X		X	X
		Lek-grès1	Coupe	-	Chert	X		X	
		Lek-grès2	Coupe	-	Chert	X		X	
FC	M'VENGUE	MVG1 bis	Sondage	48,4	Chert			X	X
		MVG4	Sondage	41,5	Chert			X	X
		MVG6	Sondage	32,7	Chert			X	X
		MVG8	Sondage	60	Chert			X	X
		MVG8	sondage	60	Pélite			X	

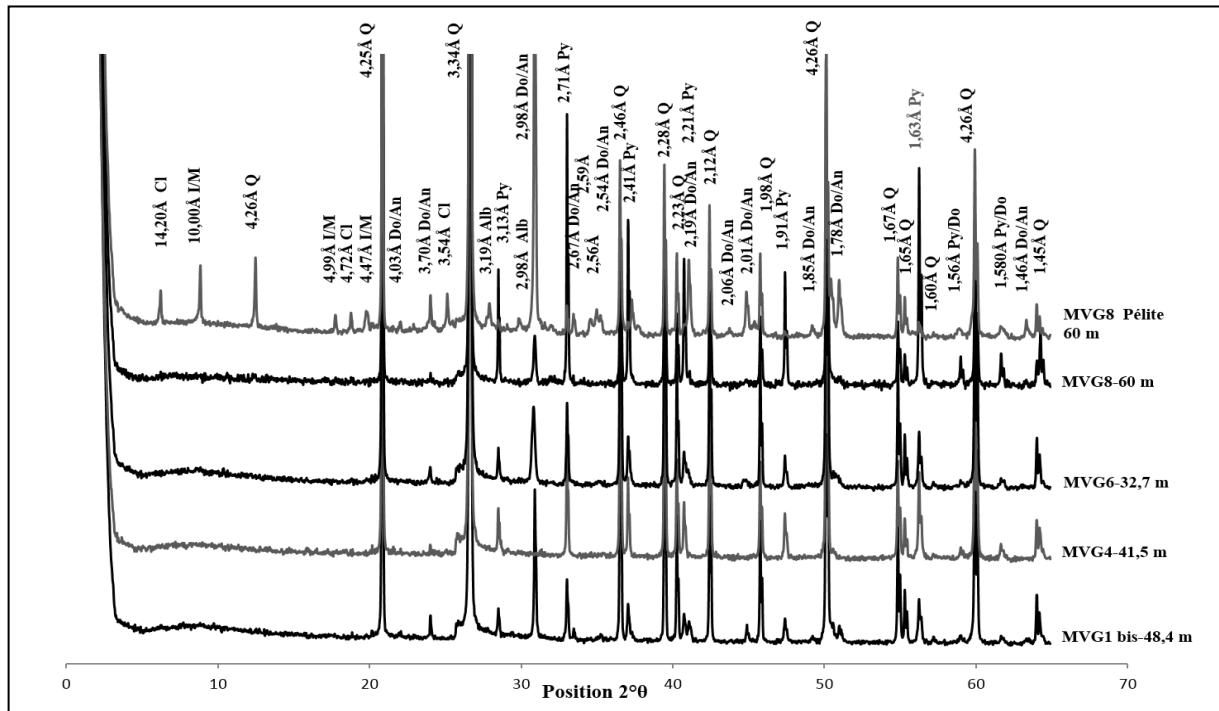
Unité stratigraphique	Localisation Géographique	Echantillons	Son-dage Coupe	Positionnement (côte en m)	Faciès	Description de terrain	Péetrographie	DRX	Géochimie
		BAM-E1	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E2	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E3	Coupe	-	Chert	X		Oui	

FC	BAMBAYE	BAM-E4	Coupe	-	Chert	X		Oui	
		BAM-E6	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E7	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E8	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E9	Coupe	-	Chert	X		Oui	
		BAM-E11	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E12	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E13	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		BAM-E14	Coupe	-	Chert	X		Oui	
FC	ROUTE DE MOYABI	RM-E1	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		RM-E2	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		RM-E3	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		RM-E4	Coupe	-	Chert	X		Oui	
		RM-E5	Coupe	-	Chert	X		Oui	X
		SUC-R-1	Coupe	-	Chert			Oui	X
		SUC-R-2	Coupe	-	Chert			Oui	X

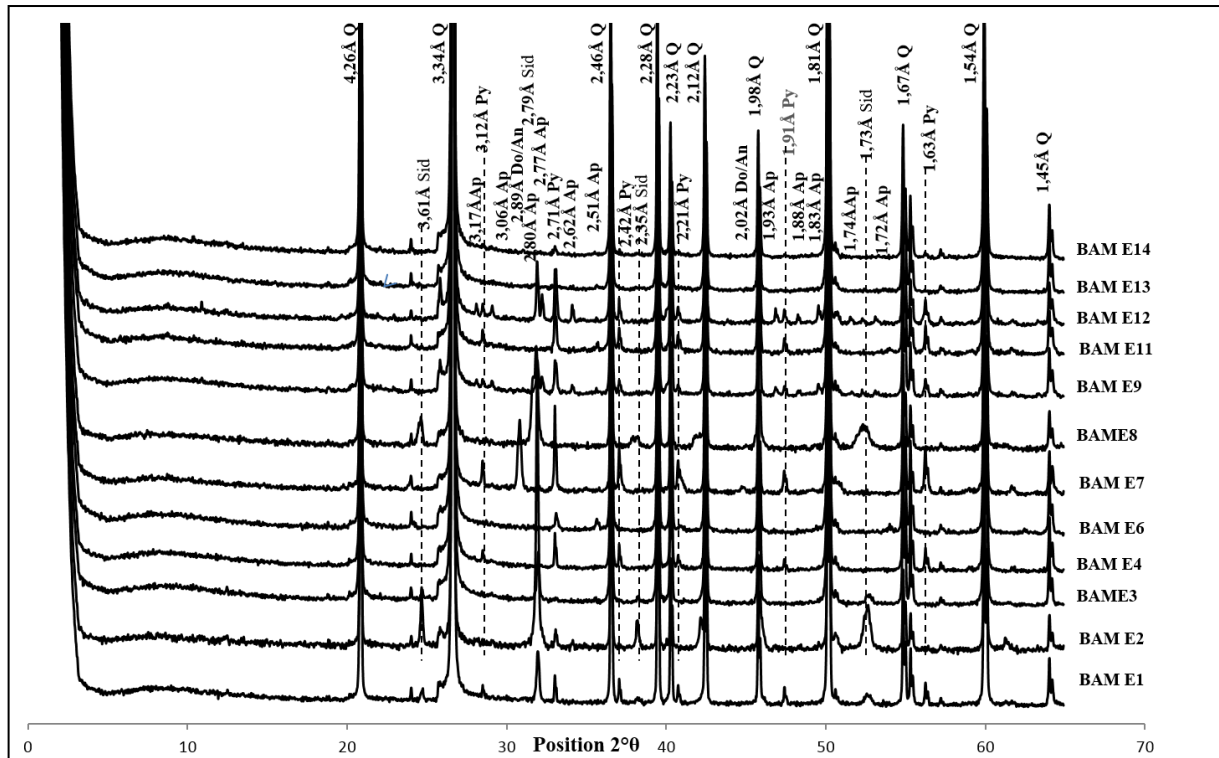
FC	SUCAF ROUTE	SUC-R-3	Coupe	-	Chert			Oui	X
		SUC-R-4	Coupe	-	Chert			Oui	X
		SUC-R-5	Coupe	-	Chert			Oui	X
FC	SUCAF CAR- RIERE	SUC-C-E1	Coupe	-	Chert			X	X
		SUC-C-E2	Coupe	-	Chert			X	X
		SUC-C-E3	Coupe	-	Chert			X	
FC	MBOUNGOU BADOUMA	MB2	Coupe	-	Chert			X	x
		MB3	Coupe	-	Chert			X	
		MB4	Coupe	-	Chert			X	x
		MB5	Coupe	-	Chert			X	

ANNEXES II : DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES CHETS ETUDIES

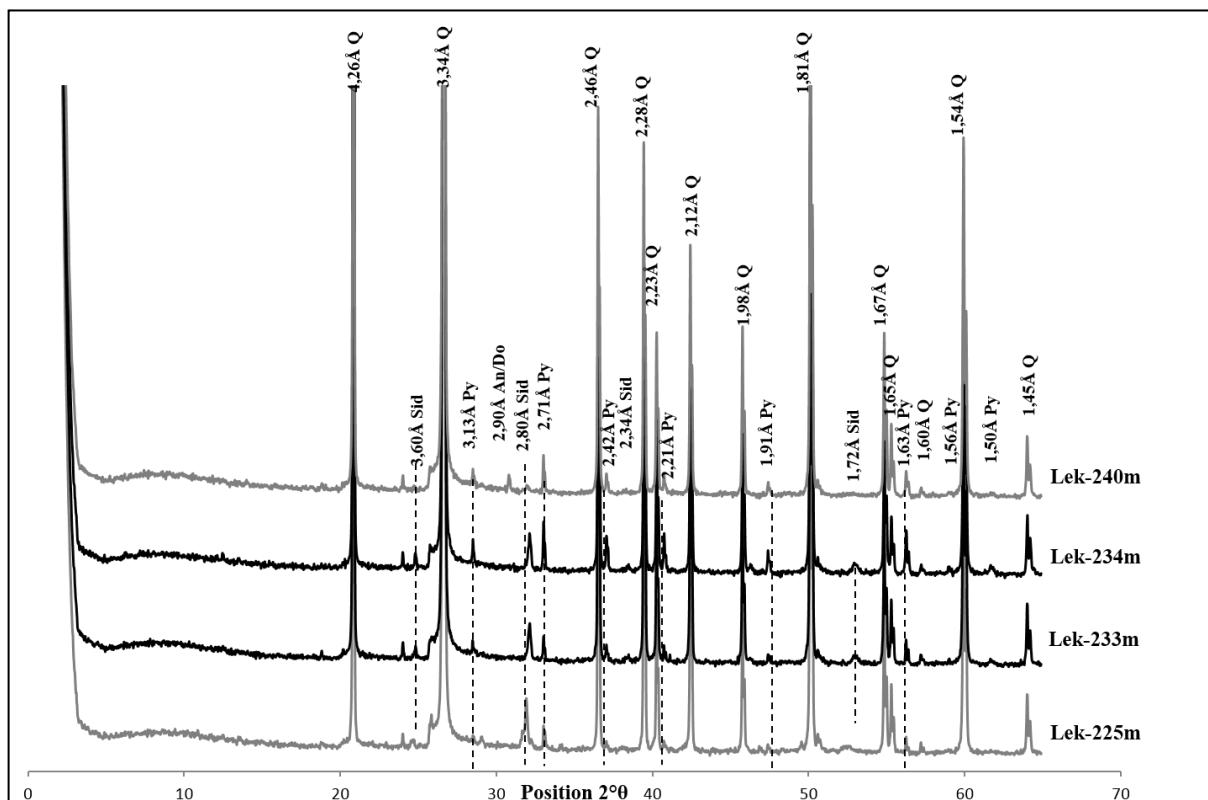
Affleurement de M'vengué



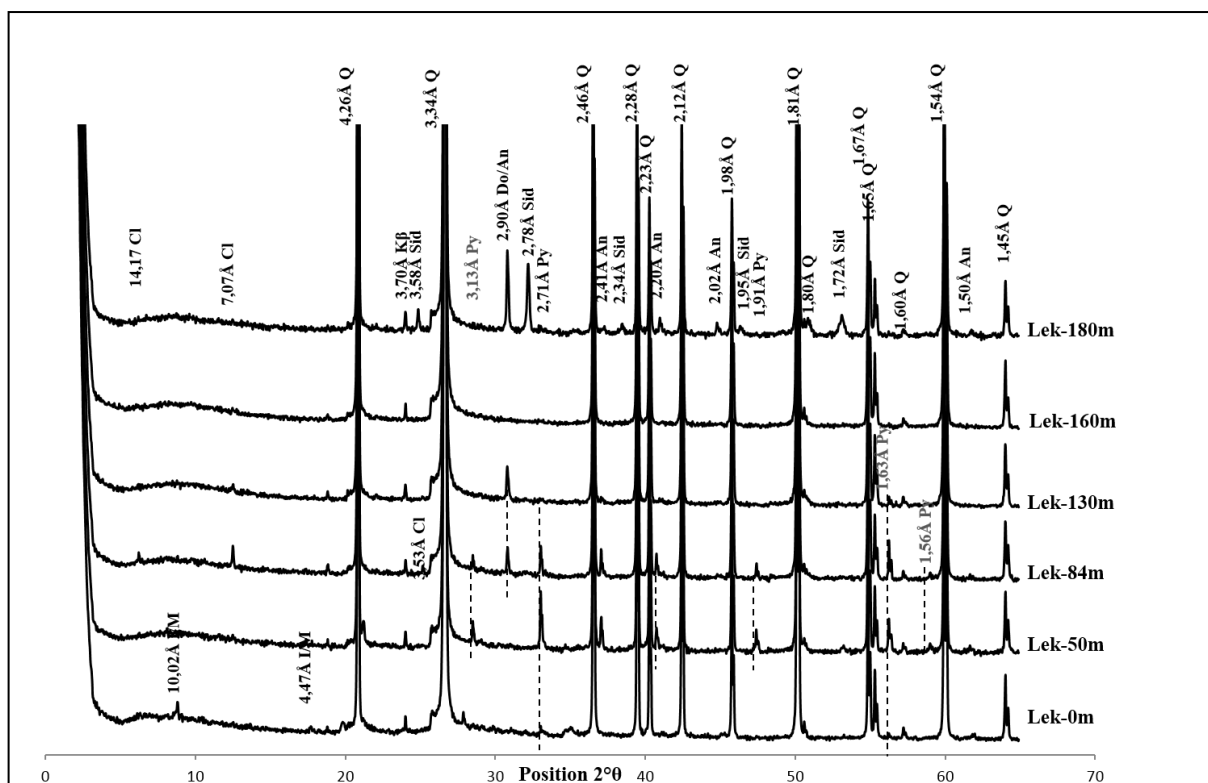
Affleurement de Bambaye



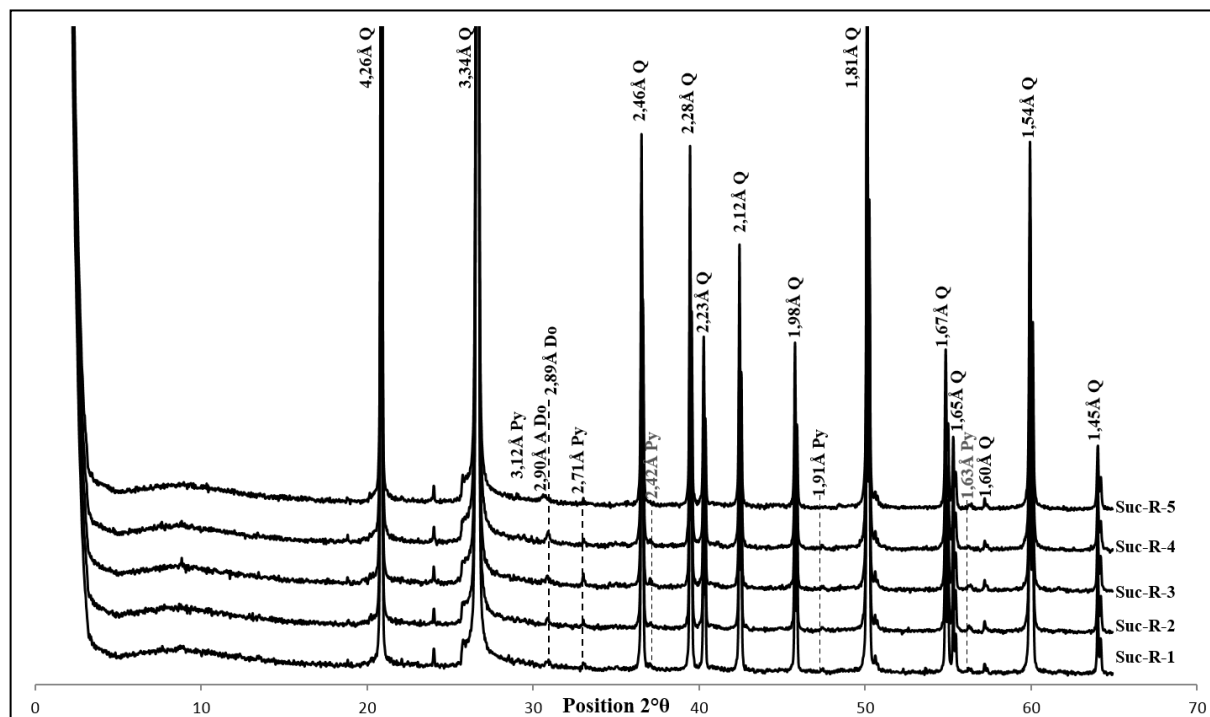
Affleurement de Lekouba



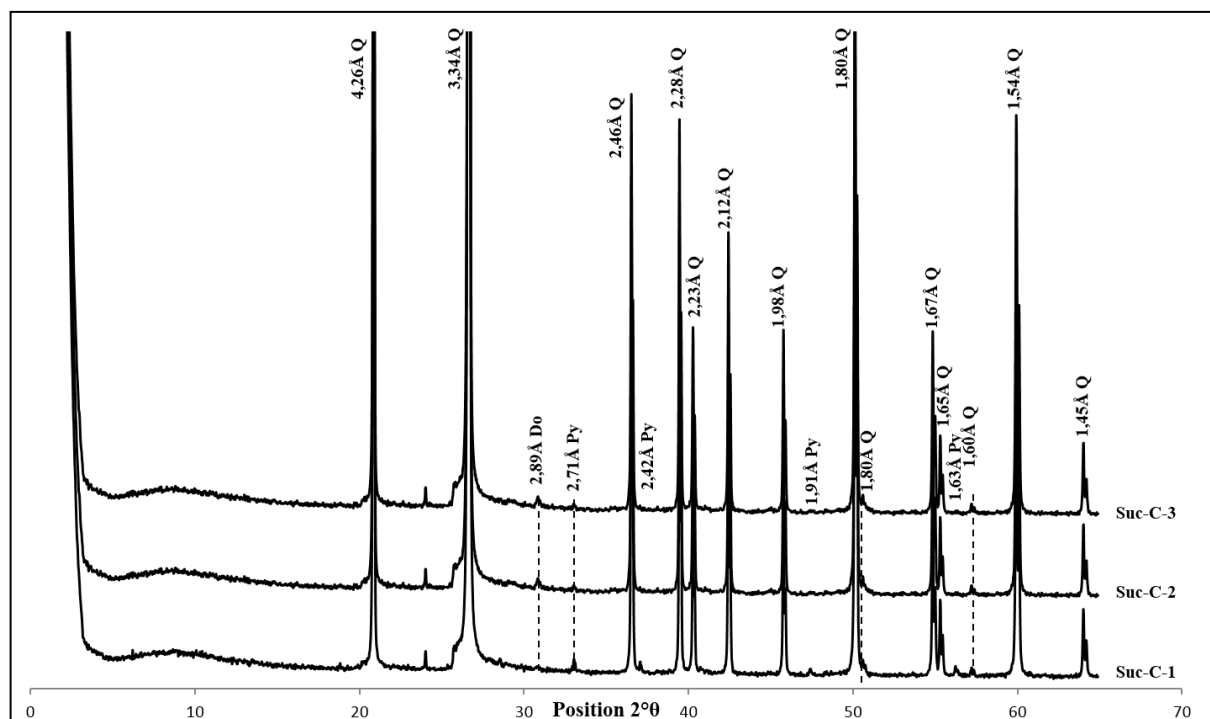
Affleurement de Lekouba



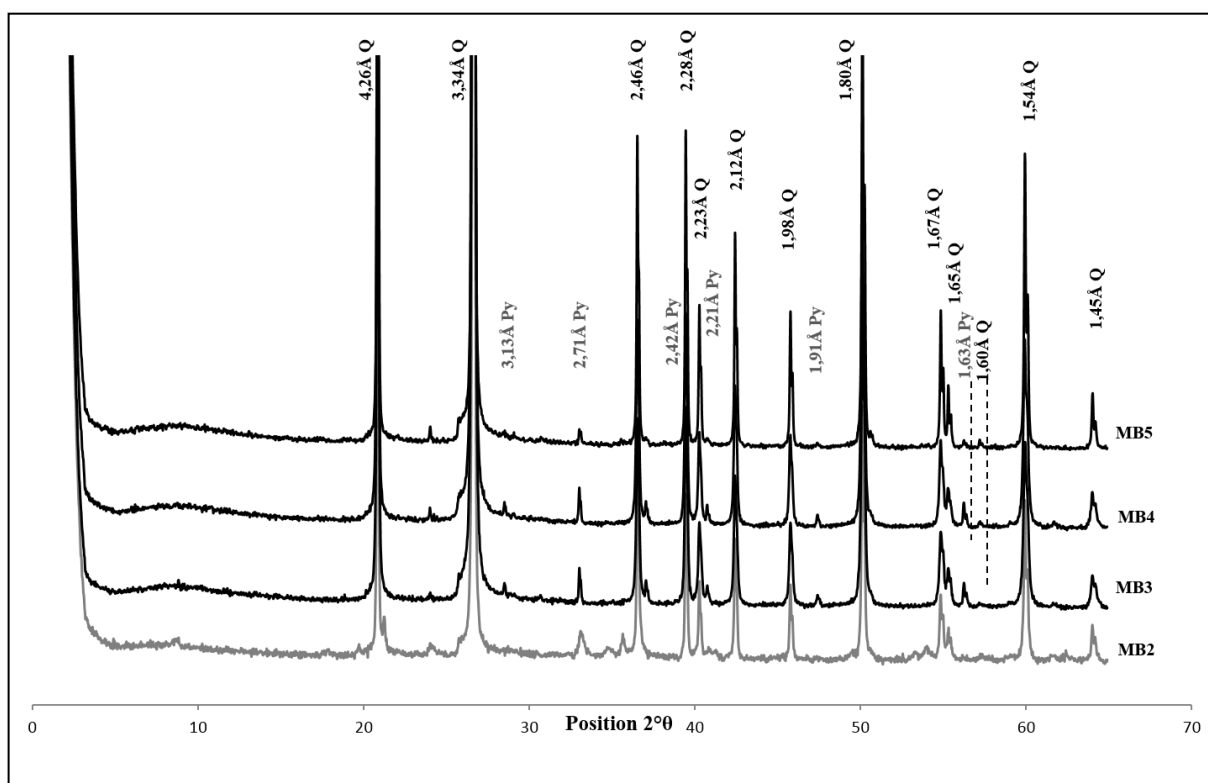
Affleurement de Sucaf



Affleurement de Sucaf

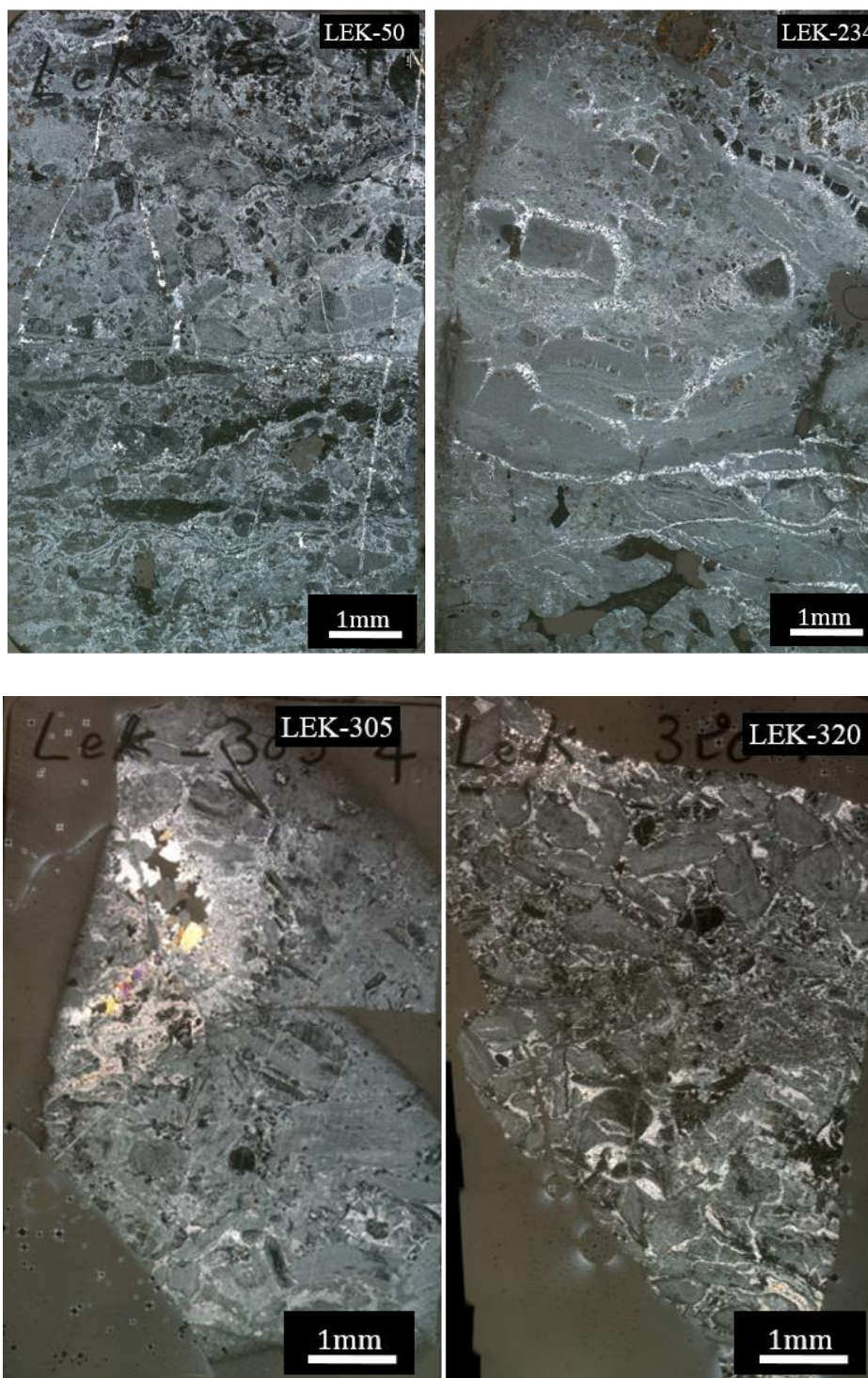


Affleurement de Mbougou Badouma

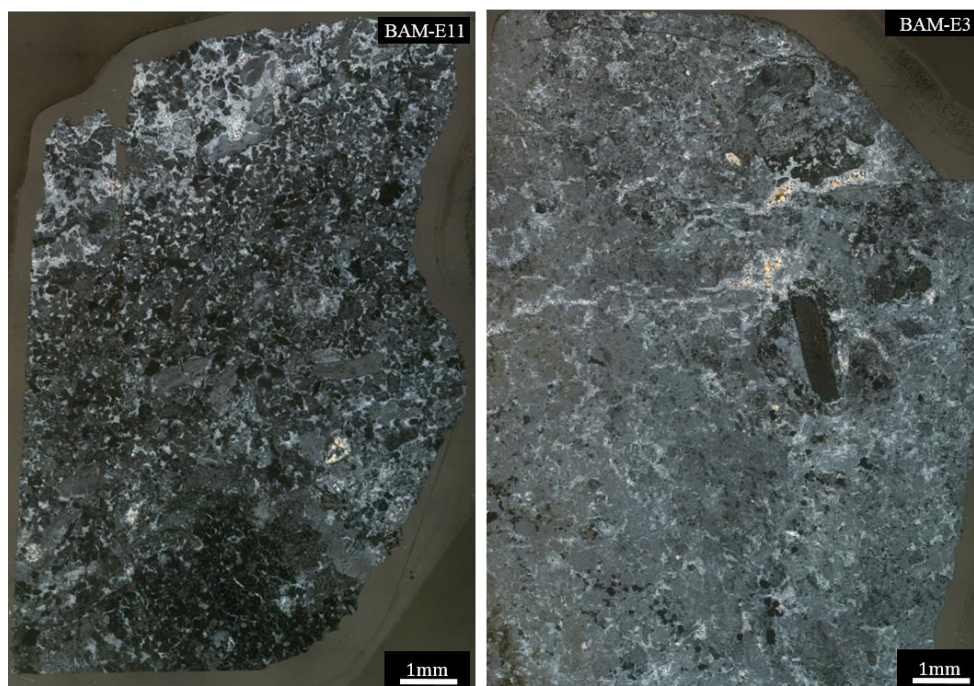


**ANNEXES III: PETROGRAPHIE DES ECHANTILLONS DE CHERTS DE FRAN-
CEVILE SOUMIS A CE TRAVAIL (Representation des lames minces. Les photos
sont prise au grossissement X2)**

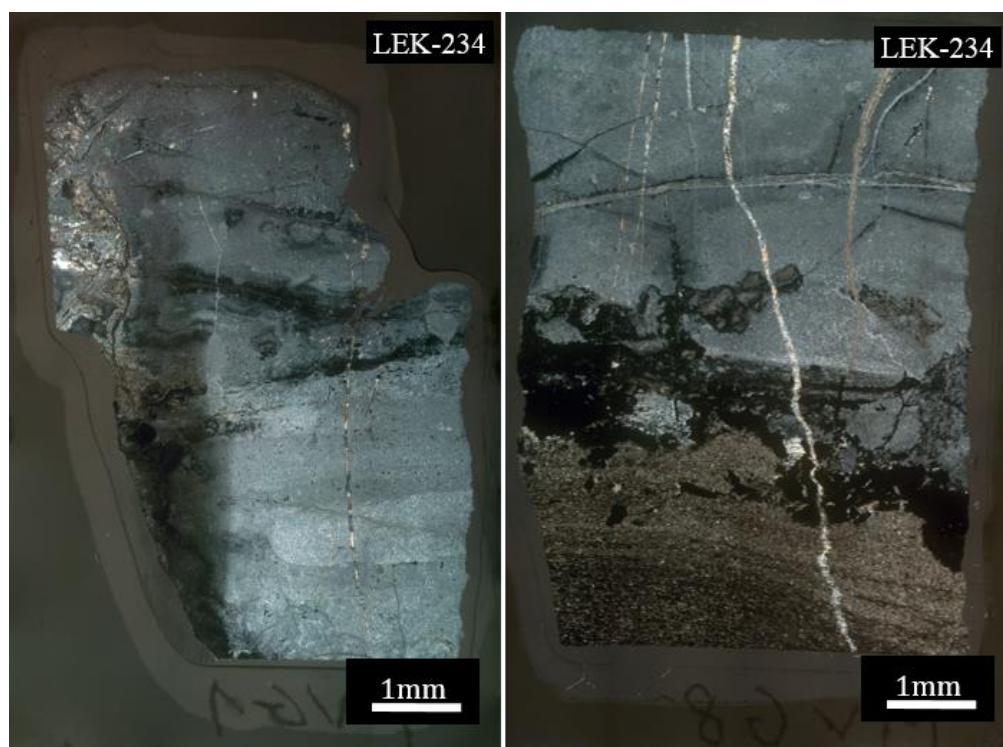
Affleurement de Lekouba



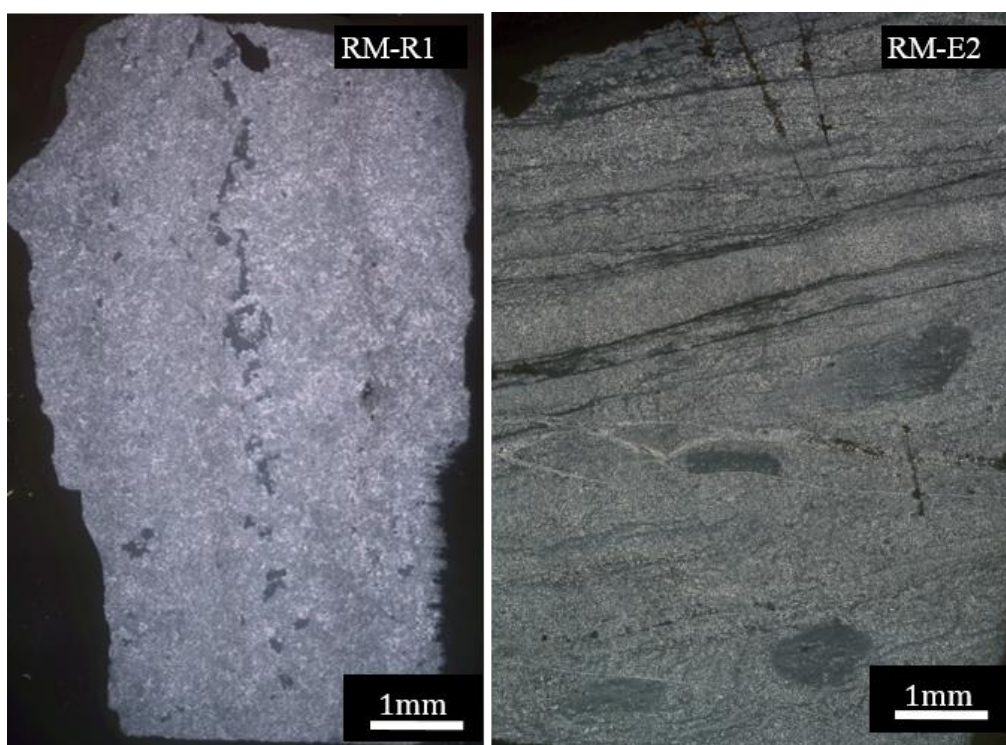
Affleurement de Bambaye



Affleurement de M'vengué



Route de Moyabi

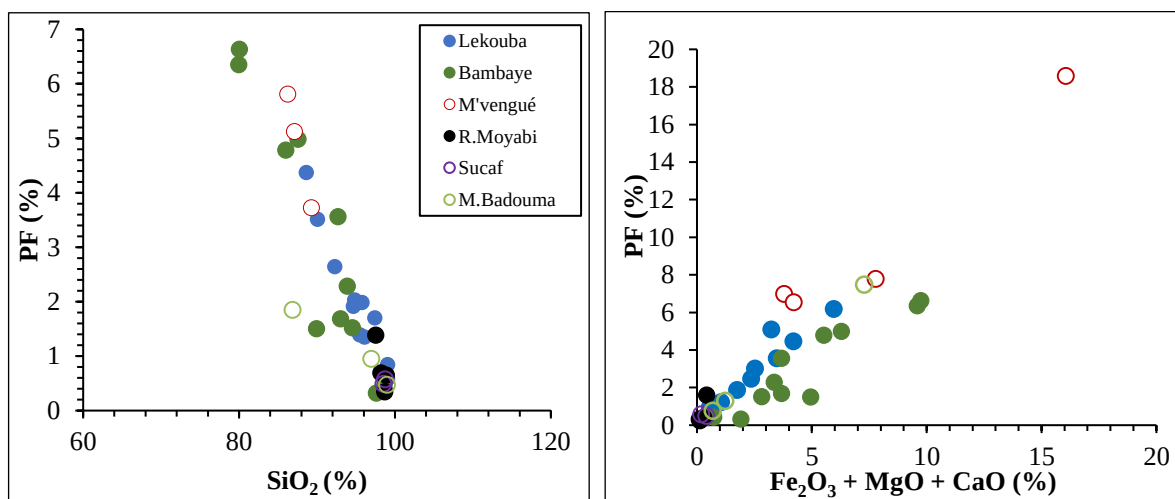


**ANNEXES IV : DONNEES GEOCHIMIQUES DES MAJEURS, TRACES ET
TERRES RARES**

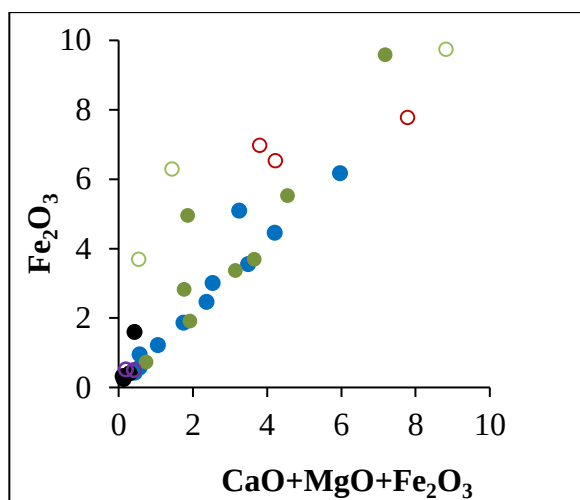
Annexe IV.I : Elements majeurs

Echantillons	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	PF	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
LEK-0	####	1,49	1,05	0,01	0,12	0,05	0,02	0,28	0,03	< L.D.	1,35	100,50
LEK-50	####	0,09	3,48	0,01	0,03	0,04	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2,03	100,49
LEK-84	####	0,14	2,53	0,02	0,16	0,32	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1,98	100,91
LEK-130	####	0,08	0,56	0,02	0,13	0,27	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,84	100,93
LEK-160	####	0,05	0,56	0,00	0,02	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1,70	99,73
LEK-180	####	0,08	3,25	0,11	0,89	0,95	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	3,51	98,87
LEK-225	####	0,17	26,20	0,38	2,54	0,24	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,08	###	100,64
LEK-234	####	0,09	4,20	0,05	0,20	0,06	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2,64	99,51
LEK-240	####	0,05	1,75	0,02	0,05	0,07	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1,39	98,81
LEK-315	####	0,12	2,36	0,01	0,05	0,05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1,91	99,19
LEK-360	####	0,14	5,96	0,01	0,05	0,16	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,11	4,37	99,41
LEK-Dôme	####	0,13	0,43	0,00	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,58	100,22
BB-E1	####	0,16	3,14	0,38	0,17	0,07	< L.D.	0,01	< L.D.	0,05	2,28	100,15
BB-E2	####	0,12	7,17	2,82	0,98	1,44	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,92	6,35	99,75
BB-E6	####	0,11	1,92	0,00	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,32	99,96
BB-E7	####	0,15	1,77	0,35	0,10	0,96	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,70	1,52	100,07
BB-E8	####	0,09	4,54	2,85	0,58	0,40	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,12	4,78	99,36
BB-E11	####	0,50	3,65	0,00	0,04	< L.D.	< L.D.	0,09	< L.D.	< L.D.	1,68	99,00
BB-E12	####	0,66	1,86	0,02	0,09	3,01	< L.D.	0,09	0,02	2,28	1,50	99,46
BB-E13	####	0,16	0,73	0,04	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,01	< L.D.	< L.D.	0,43	99,99
B32.20	####	0,03	0,53	0,21	1,17	1,99	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	3,56	100,18
B36.30	####	0,13	1,43	0,28	1,82	3,05	< L.D.	0,01	< L.D.	0,11	4,98	99,35
BB44	####	2,34	8,82	0,16	0,78	0,14	0,06	0,37	0,11	< L.D.	6,63	99,44
MVG1bis-48.4	####	0,41	3,80	0,05	1,15	2,02	0,01	0,09	< L.D.	< L.D.	3,72	100,52
MVG4-41.5	####	0,36	7,78	0,00	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,09	< L.D.	< L.D.	5,81	100,27
MVG6-32.7	####	0,45	4,22	0,52	0,78	1,53	< L.D.	0,13	< L.D.	< L.D.	5,12	99,85
MVG8-60	####	0,26	16,07	0,17	0,81	1,70	0,01	0,04	< L.D.	0,32	###	99,53
R-MOYABI-E1	####	0,31	0,13	0,00	0,03	0,08	0,01	0,08	0,02	< L.D.	0,34	99,68
R-MOYABI-E2	####	0,80	0,30	0,00	0,07	0,04	0,05	0,19	0,03	< L.D.	0,69	100,35
R-MOYABI-E3	####	0,41	0,10	0,00	0,09	0,14	0,04	0,09	0,02	< L.D.	0,65	100,45
R-MOYABI-E5	####	0,04	0,43	0,03	0,39	0,78	0,01	< L.D.	< L.D.	< L.D.	1,38	100,58
SUCAF-C1	####	0,15	0,41	0,00	0,03	0,06	0,01	0,03	< L.D.	< L.D.	0,49	99,71
SUCAF-C2	####	0,14	0,19	0,01	0,11	0,22	< L.D.	0,03	< L.D.	< L.D.	0,57	100,00
MB2	####	1,46	7,28	1,30	0,14	0,06	0,02	0,36	0,04	< L.D.	1,85	99,36
MB4	####	0,39	1,24	0,02	0,03	0,03	0,04	0,07	< L.D.	< L.D.	0,95	99,71
MB5	####	0,05	0,69	0,01	0,02	0,06	0,01	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,47	100,29

Annexe IV.I : corrélations des éléments majeurs



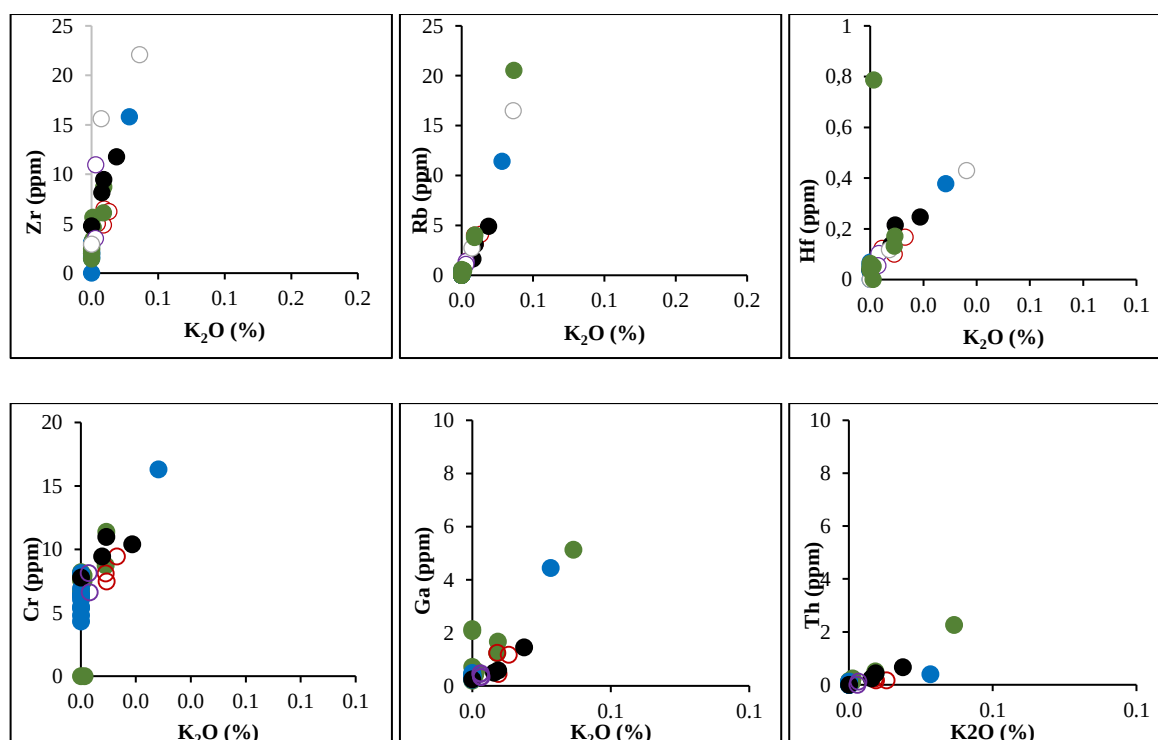
Diagrammes binaires entre les teneurs en éléments majeurs et la perte au feu dans les cherts du bassin de Franceville. PF en fonction de SiO₂ et Fe₂O₃ + MgO + CaO.



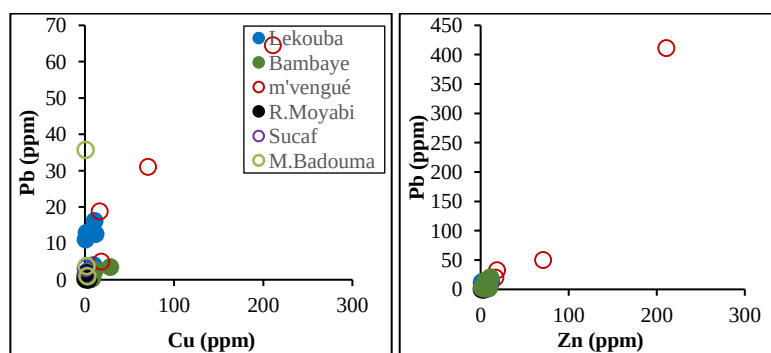
Annexe IV.II : éléments traces

Echantillon	As ppm	Ba ppm	Be ppm	Bi ppm	Cd ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Cu ppm	Ga ppm	Ge ppm	Hf ppm	In ppm	Mo ppm	Nb ppm	Ni ppm	Pb ppm	Rb ppm	Sc ppm	Sb ppm	Sn ppm	Sr ppm	Ta ppm	Th ppm	U ppm	V ppm	W ppm	Zn ppm	Zr ppm	
LEK-0	5,924	631,1	<L.D.	0,22	<L.D.	4,863	16,31	0,249	7,218	4,443	3,224	0,378	<L.D.	<L.D.	0,895	13,45	11,056	11,42	1,85	0,981	0,624	14,48	0,041	0,4	0,278	36,33	<L.D.	22,65	15,81	
LEK-50	5,626	2,996	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,09	4,801	<L.D.	13,16	0,352	2,374	0,056	<L.D.	<L.D.	0,174	10,97	12,93	<L.D.	<L.D.	0,872	0,712	<L.D.	<L.D.	0,069	0,044	4,036	<L.D.	18,39	2,784	
LEK-84	2,626	2,45	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,536	6,327	<L.D.	8,268	0,39	2,246	0,035	<L.D.	<L.D.	0,114	11,03	2,2885	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	9,679	<L.D.	<L.D.	<L.D.	5,747	<L.D.	<L.D.	1,728	
LEK-130	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	6,058	<L.D.	5,267	0,381	2,427	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	6,967	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,207	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
LEK-160	<L.D.	3,016	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,432	6,445	<L.D.	<L.D.	0,236	2,12	0,035	<L.D.	<L.D.	<L.D.	5,189	0,8637	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,994	
LEK-180	<L.D.	3,935	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,749	8,128	<L.D.	9,043	0,375	2,378	0,031	<L.D.	<L.D.	0,173	8,103	1,2124	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	26,18	<L.D.	<L.D.	<L.D.	6,351	<L.D.	12,47	1,546
LEK-225	13,67	10,91	<L.D.	<L.D.	0,16	2,495	9,611	<L.D.	18,49	0,842	2,486	0,057	<L.D.	<L.D.	0,339	23,28	9,5515	<L.D.	<L.D.	1,224	<L.D.	5,225	<L.D.	0,065	<L.D.	11,6	<L.D.	19,93	2,509	
LEK-234	3,051	3,06	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,518	5,356	<L.D.	8,847	0,432	2,646	0,044	<L.D.	<L.D.	0,478	8,746	1,8636	<L.D.	<L.D.	0,245	<L.D.	3,277	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,876	<L.D.	<L.D.	1,949	
LEK-240	<L.D.	2,759	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,59	6,365	<L.D.	6,008	0,318	5,609	0,055	<L.D.	<L.D.	0,215	6,117	1,881	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,528	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,154	
LEK-315	<L.D.	2,66	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,518	6,908	<L.D.	5,126	0,327	4,677	0,034	<L.D.	<L.D.	0,289	8,22	3,9781	<L.D.	<L.D.	0,256	<L.D.	3,087	<L.D.	0,104	0,045	1,943	<L.D.	12,91	1,478	
LEK-360	3,294	2,698	<L.D.	<L.D.	0,232	3,427	5,486	<L.D.	8,601	0,485	3,495	0,065	<L.D.	<L.D.	0,247	9,51	16,169	<L.D.	<L.D.	0,522	<L.D.	5,176	<L.D.	0,119	0,096	2,174	<L.D.	16,38	2,979	
LEK-Dôme	<L.D.	14,4	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,703	4,308	<L.D.	7,686	0,383	3,021	0,068	<L.D.	<L.D.	0,147	<L.D.	12,508	0,489	<L.D.	0,925	<L.D.	2,964	<L.D.	0,094	0,054	1,311	<L.D.	<L.D.	3,123	
BB-E1	1,542	464,5	<L.D.	<L.D.	0,199	16,77	7,531	<L.D.	18,44	0,519	1,745	0,052	<L.D.	<L.D.	0,414	10,46	3,2978	0,441	<L.D.	1,016	0,538	3,707	0,011	0,104	0,234	4,641	2,072	22,48	5,641	
BB-E2	<L.D.	78,35	<L.D.	<L.D.	0,27	32,21	7,542	<L.D.	21,12	2,06	2,094	0,05	<L.D.	<L.D.	0,678	17,62	2,0296	<L.D.	<L.D.	0,268	<L.D.	26,83	0,012	0,142	0,658	13,11	1,569	68,66	2,394	
BB-E6	<L.D.	579,7	<L.D.	0,137	<L.D.	1,606	6,687	<L.D.	8,294	0,2	1,498	0,041	<L.D.	<L.D.	0,316	<L.D.	5,3209	0,573	<L.D.	1,322	0,628	<L.D.	<L.D.	0,106	0,24	1,209	0,463	<L.D.	1,969	
BB-E7	<L.D.	103,8	<L.D.	<L.D.	0,309	11,67	8,207	<L.D.	38,73	0,718	1,946	0,035	<L.D.	<L.D.	0,248	8,476	1,4609	<L.D.	<L.D.	0,305	1	18,52	<L.D.	<L.D.	0,346	5,816	1,146	21,18	2,497	
BB-E8	<L.D.	20,59	<L.D.	<L.D.	0,45	25,78	7,964	<L.D.	20,45	2,138	1,724	0,046	<L.D.	<L.D.	0,398	15,14	1,5682	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,525	5,046	<L.D.	0,087	0,09	7,028	2,421	53,51	2,822	
BB-E11	1,912	155,7	0,53	0,176	<L.D.	10,25	8,742	0,178	30,72	1,231	2,682	0,132	<L.D.	<L.D.	0,555	13,78	15,075	3,77	<L.D.	1,727	0,806	<L.D.	0,022	0,399	0,203	6,563	0,417	<L.D.	6,094	
BB-E12	<L.D.	113,7	0,865	0,216	<L.D.	11,62	11,38	0,263	47,58	1,662	2,174	0,17	<L.D.	<L.D.	0,698	14,4	8,6266	4,048	1,64	0,598	0,536	80,43	0,046	0,502	0,655	10,2	1,052	16,88	8,705	
BB-E13	<L.D.	54,85	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,268	7,954	<L.D.	10	0,419	2,418	0,05	<L.D.	<L.D.	0,433	5,018	1,3581	0,474	<L.D.	<L.D.	0,674	<L.D.	<L.D.	0,1	0,354	2,733	0,928	20,04	3,405	
MVG1bis-48.4	46,75	135	<L.D.	<L.D.	1,48	44,94	8,091	<L.D.	210,9	1,241	4,297	0,1	<L.D.	2,059	0,192	75,15	64,562	3,994	<L.D.	5,772	<L.D.	37,08	0,013	0,236	0,252	5,938	<L.D.	411,3	4,847	
MVG4-41.5	10,11	85,34	<L.D.	<L.D.	3,869	14,86	7,463	<L.D.	18,42	0,449	1,133	0,164	<L.D.	0,532	0,206	60,09	4,9853	3,124	<L.D.	0,712	<L.D.	<L.D.	0,01	0,163	0,15	7,255	<L.D.	32,29	6,48	
MVG6-32.7	14,61	81,9	<L.D.	<L.D.	0,181	38,31	9,428	0,149	16,65	1,171	0,967	0,167	<L.D.	<L.D.	0,228	75,97	18,817	4,087	<L.D.	0,945	<L.D.	59,07	0,014	0,167	0,099	9,369	<L.D.	19,91	6,219	
MVG8-60	134,2	67,53	<L.D.	<L.D.	0,182	10,87	5,691	<L.D.	70,82	0,927	2,898	0,122	<L.D.	7,857	0,175	40,03	31,04	1,48	<L.D.	3,743	<L.D.	43,75	<L.D.	0,13	0,36	10,36	0,306	49,79	4,994	
R-MOYABI-E1	<L.D.	179,6	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,329	9,432	0,342	<L.D.	0,497	0,4	0,136	<L.D.	<L.D.	1,044	<L.D.	<L.D.	1,612	<L.D.	<L.D.	<L.D.	13,48	0,058	0,235	0,187	3,336	<L.D.	<L.D.	8,12	
R-MOYABI-E2	2,191	291,1	0,41	<L.D.	<L.D.	1,489	10,39	1,037	5,05	1,454	0,859	0,246	<L.D.	<L.D.	0,887	<L.D.	1,7945	4,916	<L.D.	0,493	<L.D.	33,61	0,04	0,667	0,277	4,059	0,277	<L.D.	11,75	
R-MOYABI-E3	<L.D.	543	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,48	10,99	1,242	6,768	0,588	0,552	0,215	<L.D.	<L.D.	1,47	<L.D.	<L.D.	3,063	<L.D.	<L.D.	<L.D.	20,82	0,103	0,44	0,271	6,657	<L.D.	<L.D.	9,454	
R-MOYABI-E5	<L.D.	32,91	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,471	7,784	0,386	7,419	0,243	0,389	0,038	<L.D.	<L.D.	0,443	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,344	10,88	<L.D.	<L.D.	0,08	<L.D.	<L.D.	<L.D.	4,756	
SUCAF-C1	7,784	69,48	<L.D.	<L.D.	<L.D.	4,548	6,62	0,241	9,102	0,339	0,392	0,103	<L.D.	<L.D.	0,69	8,843	3,098	1,357	<L.D.	0,95	1,596	4,534	<L.D.	0,117	0,071	0,814	0,382	<L.D.	10,93	
SUCAF-C2	<L.D.	97,27	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,983	8,117	0,508	<L.D.	0,462	0,75	0,054	<L.D.	<L.D.	0,414	<L.D.	1,2815	1,095	<L.D.	0,402	0,618	9,586	<L.D.	<L.D.	0,067	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,506	
MB2	4,05	374,9	1,088	2,493	<L.D.	14,21	<L.D.	0,712	80,87	4,267	2,127	0,429	<L.D.	0,942	4,328	13,64	35,758	16,47	4,43	7,496	1,025	14,52	0,088	1,357	0,112	21,19	1,742	118,1	22,08	
MB4	<L.D.	207,3	<L.D.	<L.D.	<L.D.	6,867	<L.D.	0,468	15,42	0,752	3,199	0,118	<L.D.	0,613	1,044	8,041	3,756	2,709	<L.D.	0,961	<L.D.	13,22	0,019	0,196	0,063	2,141	0,318	<L.D.	15,6	
MB5	<L.D.	60,48	<L.D.	0,427	<L.D.	1,863	<L.D.	0,169	<L.D.	0,376	4,451	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,272	<L.D.	0,9658	<L.D.	<L.D.	0,679	<L.D.	7,671	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,121	2,465	<L.D.	2,904	
B32.20	<L.D.	5,25	<L.D.	0,316	0,167	3,639	<L.D.	<L.D.	5,233	0,455	0,654	<L.D.	<L.D.	0,509	0,096	<L.D.	2,0803	<L.D.	<L.D.	0,244	<L.D.	3,173	<L.D.	<L.D.	0,528	2,879	0,399	28,03	1,435	
B36.30	<L.D.	40,9	<L.D.	0,605	0,248	13,32	<L.D.	<L.D.	16,22	0,559	1,295	0,063	<L.D.	0,712	0,319	6,269	3,7564	0,483	<L.D.	0,425	0,513	8,311	0,017	0,245	0,9	4,577	1,301	73,1	4,615	
BB44	13,41	139,2	0,899	0,908	<L.D.	75,96	28,44	4,015	109,4	5,131	1,701	0,786	<L.D.	2,372	4,921	69,1	20,431	20,53	3,75	3,558	1,022	8,62	0,191	2,257	1,543	52,13	1,635	110,1	31,35	

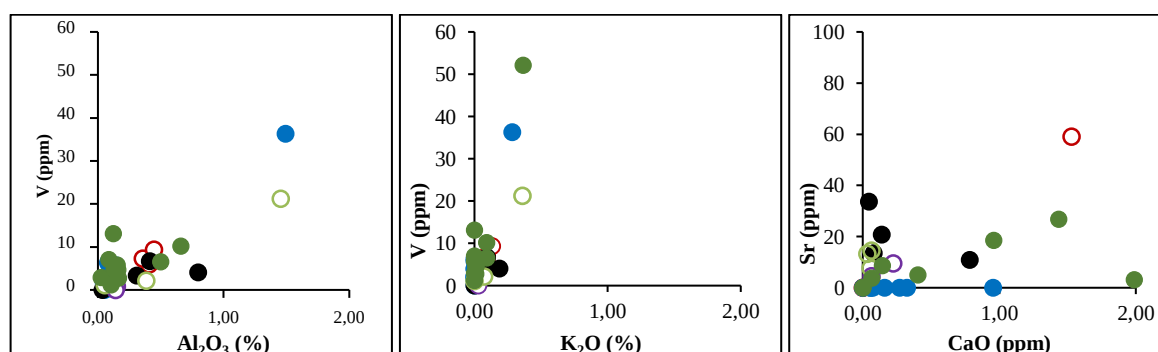
Annexe IV.II : Correlations entre éléments traces et éléments majeurs et terres rares



Diagrammes binaires entre les teneurs en éléments majeurs et mineurs dans les cherts du bassin de Franceville. Zr, Rb, Hf, Cr, Ga et Th en fonction de K_2O .

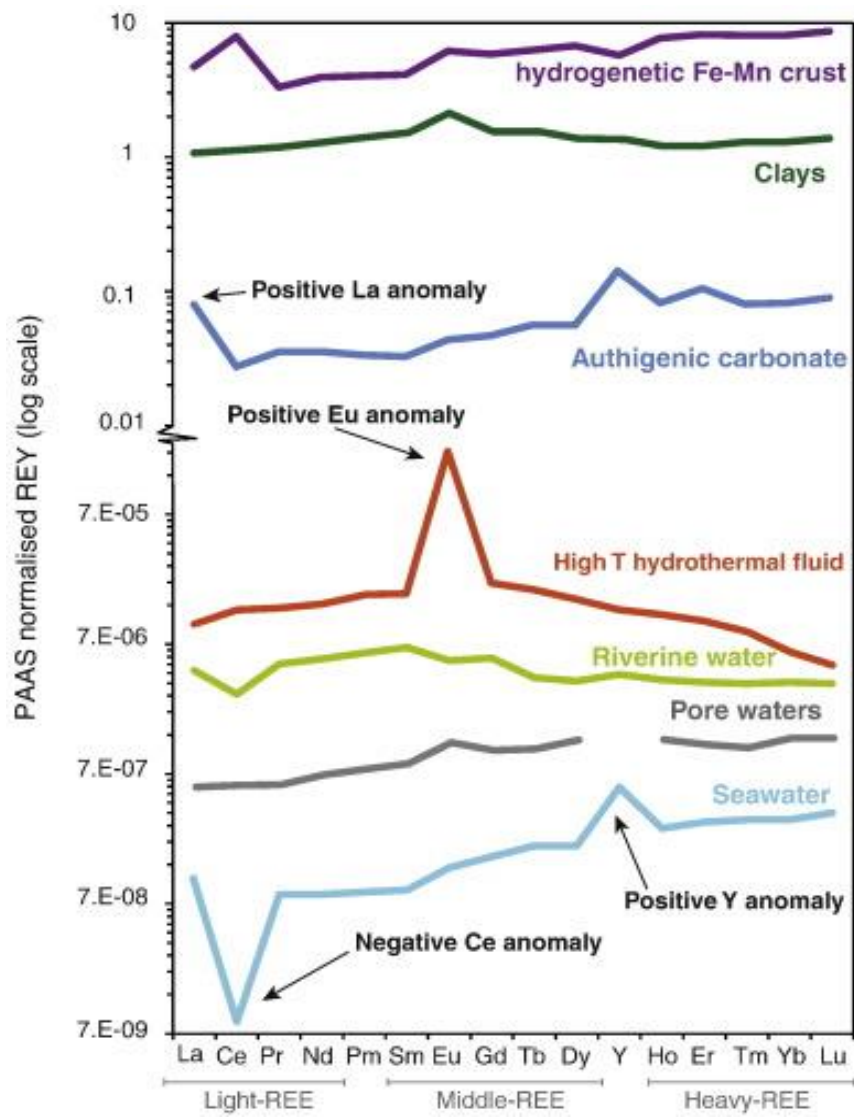


Diagrammes binaires de Pb en fonction de Zn et Cu



Diagrammes binaires : V en fonction Al_2O_3 et K ; Sr en fonction de CaO

Annexe IV.III : REE des environnements et minéraux naturels



(Tostevin et al., 2016)

Annexes IV.IV : Compositions isotopiques

Données utilisées des diagrammes $\delta^{30}\text{Si}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$, Al_2O_3 et Fe_2O_3

Echantillons	$\delta^{18}\text{O}$ (%)	$\delta^{30}\text{Si}$ (%)	Al_2O_3 (ppm)	Fe_2O_3 (ppm)
SUC-C-2	21,14	1,08	1400	1900,00
RM-E1	24,58	0,91	3100,00	1300,00
RM-E2	18,36	1,38	8000,00	3000,00
RM-E3	20,20	0,60	4100,00	1000,00
MVG1	18,59	0,17	4100,00	31800,00
MVG8	17,95	-0,19	2600,00	16700,00
LEK-234	18,92	-0,78	900,00	17500,00
LEK-DÔME	17,53	-0,14	1300,00	10500,00
BAM-E7	20,60	1,04	1500,00	17700,00
BAM-E13	19,20	1,04	1500,00	7300,00
MB2	19,70	2,00	14600,00	72800,00

Annexes IV.V : Terres Rares et éléments majeurs

	Données	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	PAAS	Ce*	Ce/Ce*	Eu	Eu/Eu*	Pr	Pr/Pr*	(La/Yb)SN	(Pr/Yb)SN	(Gd/Yb)SN	ΣREEN
Lekouba	brut	LEK-0	3,00	6,88	0,71	2,86	0,66	0,23	0,78	0,13	0,87	5,97	0,18	0,41	0,05	0,30	0,04	0,09	1,08	0,21	<LDD	0,08	0,91	0,75	0,75	1,56	2,07
	(ppm)	LEK-50	0,24	0,48	0,06	0,24	0,05	0,03	0,05	0,01	0,04	0,35	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,95	0,03	2,99	0,01	0,95	0,91	0,94	1,41	0,13
		LEK-84	0,20	0,48	0,06	0,23	0,04	0,05	0,03	0,00	0,02	< L.D.	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	1,02	0,04	6,95	0,01	0,98	1,48	1,82	1,73	0,11
		LEK-130	0,00	0,21	0,02	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	< L.D.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,07	0,01	<LDD	0,00	0,98	<LDD		LDD	0,03
		LEK-160	0,11	0,23	0,03	0,10	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	< L.D.	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,98	0,01	3,26	0,00	1,00	0,88	0,94	1,46	0,04
		LEK-180	0,15	0,37	0,04	0,15	0,03	0,03	0,02	0,00	0,02	< L.D.	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	1,08	0,02	5,22	0,00	0,99	0,77	0,92	0,94	<LDD
		LEK-234	0,14	0,29	0,03	0,12	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	< L.D.	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,99	0,01	2,10	0,00	0,94	1,47	1,39	1,36	0,04
		LEK-240	0,10	0,17	0,02	0,06	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	< L.D.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93	0,01	4,82	0,00	0,97	<LDD	<LDD	<LDD	<LDD
		LEK-315	0,35	0,70	0,09	0,37	0,11	0,04	0,11	0,01	0,08	0,46	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,89	0,04	2,15	0,01	1,00	1,08	1,19	2,80	<LDD
		LEK-360	0,95	1,96	0,25	1,02	0,26	0,09	0,26	0,03	0,17	1,14	0,03	0,08	0,01	0,05	0,01	0,02	0,93	0,08	1,74	0,03	0,98	1,32	1,46	2,93	0,49
		LEK-Dôme	0,26	0,51	0,05	0,21	0,04	0,02	0,03	0,00	0,03	< L.D.	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,99	0,02	2,69	0,01	0,94	0,94	0,85	0,77	0,15
Bambaye		BB-E1	0,73	1,75	0,18	0,78	0,17	0,05	0,18	0,03	0,22	1,76	0,05	0,16	0,02	0,17	0,03	0,00	1,09	0,05	1,47	0,02	0,90	0,33	0,35	0,66	<LDD
		BB-E2	11,15	23,19	2,43	10,35	2,18	0,66	2,42	0,36	2,24	16,88	0,51	1,32	0,17	0,97	0,14	0,29	1,02	0,60	1,47	0,27	0,89	0,84	0,78	1,48	6,33
		BB-E6	0,75	1,52	0,15	0,61	0,12	0,03	0,10	0,02	0,09	0,53	0,02	0,06	0,01	0,07	0,01	0,02	1,03	0,03	1,27	0,02	0,91	0,83	0,73	0,91	0,32
		BB-E7	5,58	12,42	1,40	6,22	1,37	0,41	1,55	0,24	1,54	11,51	0,35	0,91	0,12	0,68	0,10	0,16	1,02	0,37	1,42	0,16	0,90	0,61	0,65	1,36	4,11
		BB-E8	4,89	15,26	1,07	4,26	0,85	0,23	0,89	0,13	0,83	5,16	0,18	0,47	0,07	0,41	0,06	0,19	1,54	0,21	1,33	0,12	0,74	0,89	0,83	1,30	2,45
		BB-E11	3,02	7,87	0,64	2,58	0,47	0,14	0,41	0,05	0,24	1,18	0,05	0,12	0,02	0,10	0,02	0,10	1,30	0,12	1,64	0,07	0,81	2,16	1,97	2,35	0,99
		BB-E12	13,70	29,40	2,60	11,11	2,48	0,74	3,50	0,57	4,13	38,91	1,02	2,84	0,40	2,50	0,37	0,37	1,13	0,68	1,26	0,29	0,82	0,40	0,33	0,84	11,09
		BB-E13	1,56	3,69	0,35	1,37	0,26	0,09	0,28	0,04	0,29	1,70	0,06	0,16	0,02	0,16	0,02	0,05	1,14	0,08	1,63	0,04	0,89	0,74	0,71	1,07	0,83
		B32.20	1,65	3,27	0,32	1,26	0,32	0,12	0,46	0,08	0,49	3,77	0,11	0,28	0,04	0,23	0,04	0,04	1,03	0,11	1,53	0,04	0,90	0,53	0,44	1,21	1,24
		B36.30	3,51	9,11	0,92	4,09	1,08	0,32	1,28	0,19	1,09	6,57	0,21	0,50	0,07	0,40	0,06	0,11	1,16	0,29	1,40	0,10	0,86	0,64	0,72	1,88	2,76
		BB44	15,08	40,55	3,50	13,78	2,87	0,76	2,69	0,41	2,58	15,41	0,56	1,48	0,22	1,49	0,23	0,51	1,28	0,69	1,34	0,39	0,84	0,75	0,74	1,08	7,86
		B29	7,01	14,19	1,39	5,29	0,83	0,20	0,68	0,09	0,45	2,61	0,09	0,25	0,03	0,25	0,03	0,18	1,04	0,18	1,33	0,16	0,91	2,09	1,77	1,63	1,88
		BAM5	0,51	1,20	0,12	0,55	0,13	0,04	0,17	0,03	0,20	2,14	0,05	0,16	0,03	0,20	0,03	0,02	1,11	0,04	1,36	0,01	0,85	0,19	0,19	0,51	0,65
		BAM9	10,51	18,98	2,26	9,32	1,83	0,50	1,67	0,22	1,12	6,06	0,19	0,45	0,06	0,28	0,04	0,24	0,89	0,46	1,48	0,25	0,96	2,73	2,50	3,50	3,64
M'vengué		MVG1bis-48.	1,05	2,09	0,28	1,20	0,24	0,13	0,16	0,02	0,13	0,80	0,03	0,06	0,01	0,05	0,01	0,03	0,88	0,12	3,10	0,03	0,99	1,51	1,73	1,86	0,51
		MVG4-41.5	0,36	0,66	0,07	0,26	0,05	0,03	0,05	0,01	0,08	0,97	0,02	0,06	0,01	0,07	0,01	0,01	0,96	0,02	2,43	0,01	0,96	0,41	0,33	0,44	0,26
		MVG6-32.7	0,53	0,87	0,09	0,33	0,07	0,05	0,07	0,01	0,07	0,58	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,01	0,90	0,04	3,64	0,01	0,99	0,99	0,75	0,99	0,23
R-Moyabi		R-MOYABI-E	1,45	2,51	0,36	1,36	0,26	0,06	0,21	0,03	0,15	0,71	0,03	0,08	0,01	0,07	0,01	0,03	0,80	0,05	1,29	0,04	1,08	1,64	1,72	1,88	0,52
		R-MOYABI-E	11,25	11,14	2,83	10,88	1,74	0,41	1,16	0,13	0,62	2,74	0,10	0,23	0,03	0,16	0,02	0,14	0,45	0,37	1,41	0,32	1,33	5,05	5,43	4,20	2,79
		R-MOYABI-E	1,69	2,74	0,34	1,10	0,19	0,03	0,14	0,02	0,16	0,93	0,04	0,12	0,02	0,14	0,02	0,03	0,83	0,03	0,88	0,04	1,10	0,92	0,77	0,59	0,57
		R-MOYABI-E	0,61	2,23	0,11	0,47	0,12	0,07	0,09	0,01	0,05	0,22	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	1,97	0,07	3,70	0,01	0,58	3,43	2,66	4,22	0,24
SUCAF		SUCAF-C1	1,20	3,35	0,26	0,99	0,17	0,05	0,15	0,03	0,22	1,15	0,05	0,13	0,02	0,11	0,02	0,04	1,39	0,04	1,35	0,03	0,79	0,81	0,74	0,84	0,59
		SUCAF-C2	1,17	3,24	0,18	0,65	0,11	0,02	0,09	0,01	0,06	0,26	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,04	1,60	0,02	1,11	0,02	0,65	3,60	2,32	2,11	0,26
		1VFC/FA	2,40	6,03	0,46	1,78	0,29	0,07	0,24	0,03	0,19	1,34	0,04	0,09	0,01	0,06	0,01	0,08	1,32	0,06	1,30	0,05	0,78	2,86	2,32	2,30	0,68
Mbougou Badouma		MB2	17,62	40,98	3,94	16,31	3,56	1,04	3,13	0,44	2,44	9,85	0,47	1,15	0,16	0,95	0,13	0,51	1,13	0,94	1,55	0,44	0,87	1,37	1,30	1,96	7,56
		MB4	1,26	3,54	0,30	1,17	0,25	0,07	0,25	0,04	0,26	1,61	0,06	0,14	0,02	0,13	0,02	0,04	1,33	0,07	1,44	0,03	0,83	0,74	0,74	1,16	0,71
		MB5	0,16	0,37	0,04	0,12	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,22	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	1,14	0,01	1,17	0,00	0,93	0,72	0,69	1,19	0,08

