Le Précambrien : les bactéries, la tectonique des plaques et l'oxygène

Precambrium: bacteriën, plaattektoniek en zuurstof

The Precambrian : bacteria, plate tectonics and oxygen

par Prof. dr Alain Préat, Université libre de Bruxelles

apreat@ulb.ac.be

Écosystèmes microbiens, Isotopes du carbone et du soufre, Oxydo-réduction, Oxygène, Océans et atmosphère

Microbiële ecosystemen, koolstof- en zwavelisotopen, oxidoreductie, zuurstof, oceanen en atmosfeer

Microbial ecosystems, Carbon and Sulfur and Isotopes, Oxidation Reduction, Oxygen, Oceans and Atmosphere

Résumé : L'oxygène n'est pas apparu aussi brutalement qu'on le pensait sur notre planète. Malgré un apport en oxygène lié aux cyanobactéries dès l'Archéen, ce ne se sont pas ces microorganismes qui sont à la base de la première grande 'révolution' de l'oxygène qui a eu lieu à la limite Archéen/Paléoprotérozoïque (il y a 2,5 milliards d'années) dans l'atmosphère, lors du Grand Evénement d'Oxydation. Ce sont les processus liés au cycle de la tectonique des plaques (activité mantellique et périodes intenses d'érosion/altération) qui ont contribué

de manière déterminante à l'augmentation de la concentration de l'oxygène atmosphérique vers 2,5 milliards d'années. Les deux principaux processus responsables de cette augmentation sont liés à l'enfouissement de la matière organique et de la pyrite. L'altération des séries riches en ces deux composants conditionnera ensuite pendant près d'un milliard d'années la composition chimique des océans en oxygène, soufre et fer. Au cours du temps, l'oxygène proviendra de l'activité des cyanobactéries et l'atmosphère réductrice du début de l'Archéen sera remplacée par une atmosphère oxydante à la fin du Précambrien.

Samenvatting : Zuurstof kwam niet zo abrupt over als we dachten op onze planeet. Ondanks een zuurstoftoevoer verband met cyanobacteriën de Archean is niet deze micro-organismen die de basis van de eerste grote omwenteling van zuurstof gehouden op de grens Archean / Paleoproterozoïsche (er zijn 2 , 5 miljard jaar geleden) in de atmosfeer tijdens het Great Oxidation Event. Zijn de processen gebonden aan de ring van tektonische platen (mantel activiteit en intense periodes van erosie / vermaken) dat significant bij aan de toename van de concentratie van zuurstof in de lucht hebben bijgedragen tot 2,5 miljard jaar . De twee belangrijkste processen houden verband met de begraving van organisch materiaal en die van pyriet. De wijziging van rijke series in deze twee elementen zal dan gedurende bijna een miljard jaar de chemische samenstelling van de oceanen in zuurstof, zwavel en ijzer bepalen. Na verloop van tijd zuurstof zal komen van de activiteit van cyanobacteriën en de reducerende atmosfeer van de vroege Archean zal worden vervangen door een oxiderende atmosfeer aan het einde van het Precambrium.

Abstract : Oxygen did not appear as abruptly as we thought on our planet.

Despite an oxygen supply related to cyanobacteria, since the Archean, it is not these microorganisms that are at the base of the first great oxygen revolution that took place at the

Archean/Paleoproterozoic boundary (2.5 billion years) in the atmosphere during the Great Oxidation Event. Two processes related to the cycle of plate tectonics (mantle activity and intense periods of erosion/weathering) were mostly involved in the increase of the of atmospheric oxygen concentration 2.5 billion years ago. These two main processes are related to the burial of organic matter and those of pyrite. The alteration of series with high contents of the two elements will then condition for nearly a billion of years the oxygen, sulfur and iron chemical composition of the oceans. The oxygen will finally come from the activity of cyanobacteria and the early Archean reducing atmosphere will be replaced by an oxidizing atmosphere at the end of the Precambrian.

1. Introduction

Notre planète s'est formée il y a 4,567 milliards d'années (ou 'Ga') dans le système solaire. Son mode de fonctionnement est de mieux en mieux compris, surtout depuis la validation de la théorie de la tectonique de plaques vers la fin des années 1960 (pour une synthèse se reporter à Préat, 2018). Bien entendu, la géologie n'a pas attendu cette 'révolution' pour tenter d'appréhender le fonctionnement de notre planète. Sans retracer l'historique complet de cette discipline qu'est la géologie, on peut considérer que les choses 'sérieuses' débutent dans la seconde moitié du 19ème siècle, avec le problème de la datation des roches non sédimentaires (roches magmatiques) et des couches géologiques sédimentaires. Ce fut un long parcours semé d'embûches qui n'aboutit qu'un siècle plus tard (Patterson,1956), avec la datation définitive de l'âge de la formation de la Terre. Le problème était effectivement ardu et pendant longtemps, l'immensité des temps géologiques fit l'objet de débats, souvent très virulents car ce problème était étroitement lié à des questions non scientifiques, dont une des plus importantes était la religion.

Néanmoins, depuis la seconde moitié du 19ème siècle, les géologues tentèrent de classer temporellement les couches sédimentaires les unes par rapport aux autres, initialement par l'étude des fossiles, ensuite s'ajoutèrent progressivement un arsenal de méthodes de plus en plus sophistiquées. Il en résulta une chronologie relative à l'origine des premières échelles stratigraphiques. Hélas les durées temporelles ne pouvaient être précisées dans ces échelles, faute de datations absolues. Heureusement, parallèlement à cette démarche, et à partir des premières années du 20ème siècle, lorsque fut découverte la radioactivité (Rutherford & Soddy, 1902), les roches magmatiques ou métamorphiques intercalées dans les successions stratigraphiques purent être datées, et il fut alors possible d'ajouter des durées avec des âges absolus entre les barreaux ou les marqueurs de temps qui avaient été retenus dans l'échelle des temps géologiques (Gradstein et al., 2012). Depuis lors, on peut directement dater les couches sédimentaires dans les cas favorables où elles-mêmes renferment des minéraux susceptibles d'être datés par les méthodes radiométriques (ou méthodes de datation absolue utilisant la variation régulière au cours du temps de la proportion de radioisotopes dans certains corps). On voit donc que la chronologie absolue s'est développée après que les premières subdivisions stratigraphiques furent établies et pour éviter des confusions, ce premier découpage stratigraphique fut maintenu et/ou aménagé. Aujourd'hui les deux méthodes (chronologies relative et absolue) ont fait de très grands progrès et aucune ne peut supplanter l'autre, elles sont parfaitement complémentaires, chacune apportant son découpage temporel propre, lié aux conditions géologiques des séries étudiées. L'échelle des temps géologiques est donc perfectible et ré-aménagée tous les quatre ans suite aux progrès des études et aux travaux de commissions stratigraphiques officiellement créées pour les différentes unités géologiques (International Commission on Stratigraphy, 2018, Fig. 1).

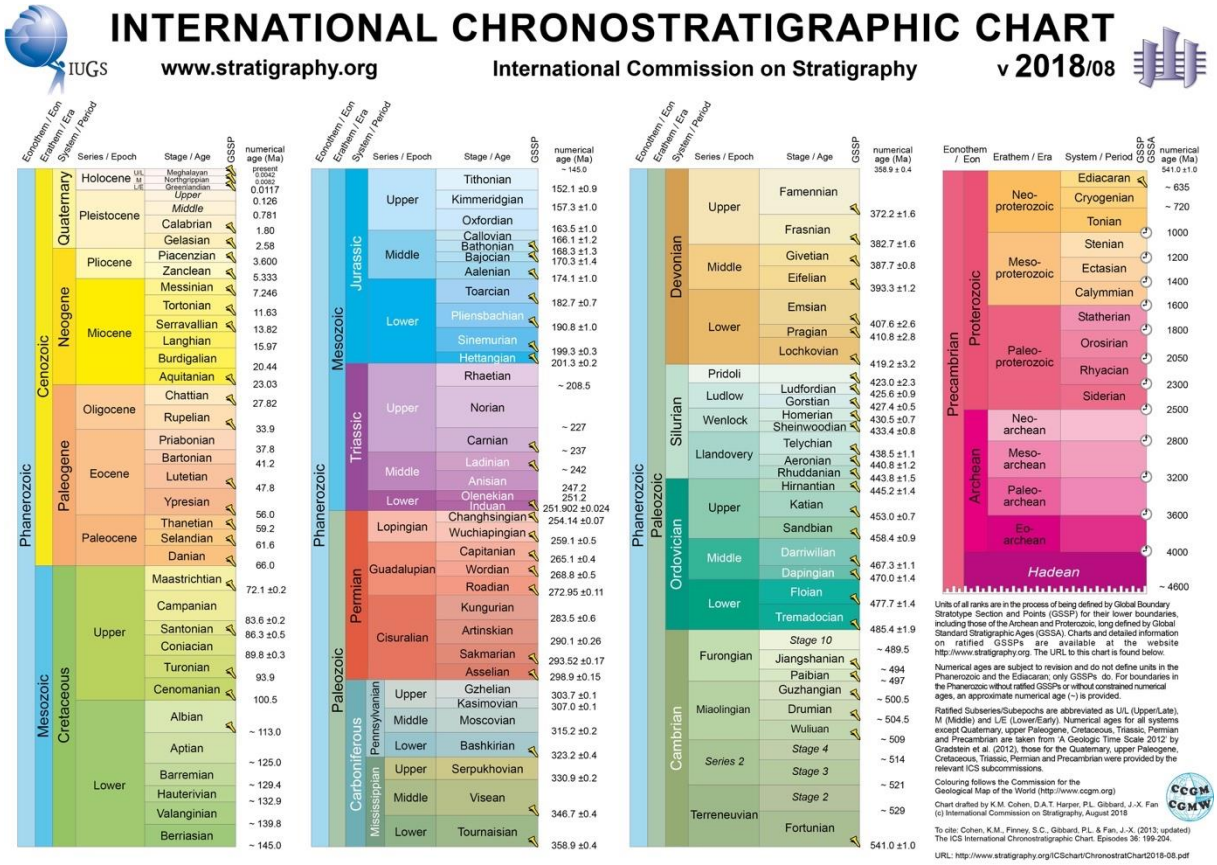

Figure 1 : Echelle internationale des temps géologiques (http://www.stratigraphy.org)

Cette échelle montre que le Précambrien représente une unité temporelle (équivalente à un 'éonothème') de très longue durée commençant à 4,567 Ga pour se terminer à 0,541 Ga (ou 541 millions d'années) avec le début du Cambrien (qui ouvre l'éonothème Phanérozoïque). Le Précambrien représente ainsi les 8/9ème de l'ensemble des temps géologiques, il est divisé en Hadéen, Archéen et Protérozoïque (ces unités n'ont pas encore reçues d'appellations formelles, elles seraient de rang inférieur à l'éonothème). La limite Hadéen/Archéen est fixée à 4 Ga, Archéen/ Protérozoïque à 2,5 Ga. Il n'est pas possible ici de discuter la définition de ces limites, il faut, pour ce faire, se reporter à Gradstein et al. (2012).

Bien que représentant l'essentiel de la durée de l'histoire de la Terre, le Précambrien est (ou était comme nous le verrons) le 'mal connu' de la communauté géologique, qui s'est initialement concentrée sur le Phanérozoïque. En effet, les roches phanérozoïques, moins déformées par la tectonique et surtout très fossilifères, permettent plus facilement de reconstituer des enchaînements de processus. Rappelons qu'à côté du foisonnement d'organismes (fossiles) au Phanérozoïque, tant par l'abondance que la diversité, le Précambrien n'a – ou n'avait – pas grand-chose à faire valoir. Les microbes (bactéries principalement) y sont largement présents et ont régulièrement édifié des bioconstructions appelée stromatolithes, ou formé des tapis bactériens donnant aux roches un aspect laminaire caractéristique (Figure 2). Ces microbes étaient jusqu'à peu considérés erronément comme des 'algues bleu-vert'…

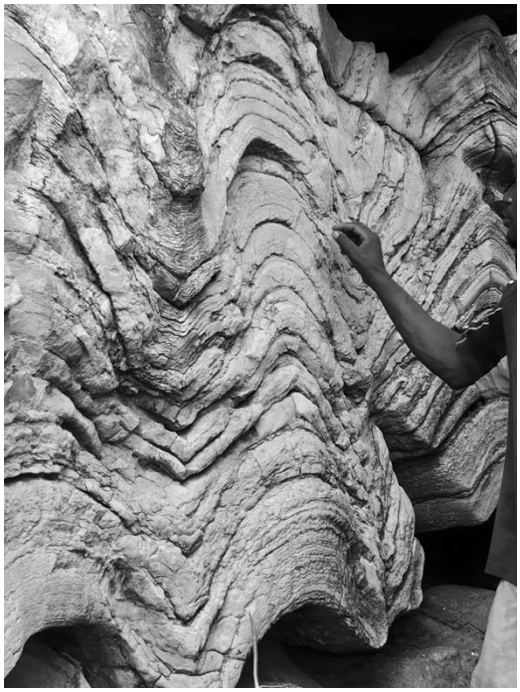

Figure 2a *(à gauche). Stromatolithe columnaire, Néoprotérozoïque, (Formation SC1c in Préat et al. 2018), Bassin du Niari, République du Congo (Brazzaville), photo A. Préat, 2016.*

Figure 2b *(à droite). Tapis microbiens (cyanobactéries) et stromatolithes en micro-dômes (cf. milieu de la photo), Paléoprotérozoïque, Formation FC, (Francevillien in Préat et al., 2011), carrière de Mouila, Gabon. La hauteur du bloc est de 60 cm. photo A. Préat, 2016.*

Pourtant l'essentiel des caractéristiques majeures de notre planète est hérité du Précambrien, c'est par exemple au cours de cette période que l'eau apparaît, que l'atmosphère et même les océans s'oxygènent, que la tectonique des plaques démarre, que le passage des procaryotes aux eucaryotes et la mise en place des premières glaciations ont lieu, etc. Grâce aux progrès spectaculaires des méthodes géologiques, géochimiques et géophysiques, l'étude du Précambrien n'a plus rien à envier à celle du Phanérozoïque et aujourd'hui, le Précambrien

éclaire harmonieusement le déroulé de très nombreux processus se poursuivant au Phanérozoïque.

Il est à nouveau impossible de faire état de tout ce qui s'est passé durant cette si longue période et cet article **va surtout considérer le rôle essentiel de la formation de minéraux particuliers et de l'activité des microorganismes, à travers les réactions d'oxydo-réduction, dans l'évolution de la composition chimique des océans et de l'atmosphère**. Le monde phanérozoïque qui héritera de cette histoire est ainsi conditionné par les processus ayant débuté au Précambrien.

Rappelons d'abord deux points importants pour développer le thème de cet article :

(i) Les modèles d'évolution de l'activité solaire montrent que la luminosité de notre étoile était respectivement 20 % et 27 % plus faible il y a 2,8 et 4,0 Ga qu'aujourd'hui (Sagan & Chyba, 1997; Kasting, 1988, 2010; Kasting & Catling, 2003; Gargaud et al., 2009). **Cette situation est connue dans la littérature sous l'appellation du 'paradoxe du Soleil froid'**;

(ii) De très vieux zircons détritiques, datés de 4,4 Ga (Hadéen), ont été découverts à Jack Hills en Australie (Wilde et al., 2001) et témoignent d'une altération de roches à cette période et donc de **la présence d'eau 170 millions d'années seulement après la formation de la Terre.**

Les deux points précédents sont primordiaux car ils vont conditionner la composition chimique de l'atmosphère et celle des premiers océans formés.

2. L'atmosphère et les océans précambriens

L'atmosphère précambrienne était très différente de l'atmosphère actuelle ou de celle du Phanérozoïque. Suite au 'paradoxe du Soleil froid', avec une atmosphère de même composition qu'actuellement, il aurait fallu attendre 2 Ga pour que la température de surface de la Terre dépasse 0°C en partant de l'état initial. Or, à part une glaciation à 2,9 Ga (glaciation pongolienne), aucune glaciation n'a été enregistrée dans les roches archéennes qui montrent au contraire des roches sédimentaires déposées en eaux chaudes (de même type que les calcaires et dolomies dans l'ensemble des océans actuels ou phanérozoïques, avec notamment de très abondants stromatolithes ; Figures 2a,b).

Pour résoudre ce paradoxe, on estime actuellement que l'atmosphère hadéenne et archéenne était réchauffée par une présence importante de CO_2 et CH_4, et d'autres gaz à effet de serre (vapeur d'eau, N_2O, C_2H_6, etc ; Haqq-Misra et al., 2008 ; Roberson et al. 2011 ; Kasting, 1993 ; 2013). Le CO_2 était, comme aujourd'hui, régulé par un équilibre entre la production par le volcanisme et l'absorption par l'altération des silicates. Cette dernière est suivie de la précipitation de carbonates, suivant un mécanisme connu sous l'appellation de 'pompe à CO_2' (Berner, 1995). La pression partielle de CO_2 à l'Archéen a pu être estimée, à partir de différents indicateurs (minéraux, paléosols, Rye at al., 1995, 1998 ; Ohmoto et al., 2004 ; Sheldon, 2006 ; Rosing et al., 2010), à plus de 100 ou 1000 fois (ou encore plus suivant certains auteurs) la pression actuelle. De même pour la concentration en CH_4 liée à des phénomènes abiotiques (par exemple la serpentinisation des roches ultrabasiques, Charlou et al., 2010 ; Prinzhofer & Deville, 2015) et/ou à l'activité biologique des archées méthanogènes (Nisbet & Fowler, 2011 ; Canfield, 2014).

Finalement, cette atmosphère riche en CO_2 et CH_4 a compensé la faible activité solaire et selon la théorie de l'effet de serre une température de surface limite d'environ 30°C était la règle au cours de cette période de 'paradoxe du Soleil froid' (Kasting & Catling, 2003). L'atmosphère archéenne était très réductrice et le seul gaz absent ou présent en très faible quantité était l'oxygène produit par photochimie, suite à la photolyse de l'eau suivie de l'échappement thermique de l'hydrogène libéré (Kasting et al., 1979, voir ci-dessous 6.3).

Les océans étaient très chauds au début de l'Archéen (50-80°C) et chauds ensuite, entre 20 et 30°C à la fin du Protérozoïque, avec parfois des périodes plus chaudes (Knauth, 1998, 2005 ; Robert & Chaussidon, 2006 ; Jafrès et al. 2007). Ces températures ont pu être déduites de l'analyse d'isotopes du silicium et de l'oxygène dans des cherts (roches siliceuses) et des reliques de matière organique (Tartèse et al., 2017). La composition chimique des océans n'était pas fort différente de l'actuelle, comme en témoignent notamment les calcaires et dolomies présents dès l'Archéen. Par contre, les sulfates évaporitiques sont absents à l'Archéen et à la base du Paléoprotérozoïque ; ils deviennent abondants dès 2,2 Ga et durant le Mésoprotérozoïque. **Les océans étaient également réducteurs comme en témoigne le fer, mobile sous sa forme ferreuse (Fe^{2+}).** On estime le rapport Ca^{2+}/Fe^{2+} de l'eau de mer archéenne à environ 250, aujourd'hui il est de l'ordre de 10^7 (Gargaud et al., 2009) correspondant ainsi à une concentration en fer ferreux 4000 fois plus faible que celle des océans actuels. La forte concentration de ce fer ferreux dissous à l'Archéen est liée à la faible teneur en oxygène de l'atmosphère et des océans. Lors d'épisodes locaux ou globaux, ce fer ferreux précipitera sous sa forme ferrique (Fe^{3+}), insoluble dans l'océan, donnant naissance aux fameux BIF, ou 'banded iron formations', gisements de fer rubanés caractéristiques de l'Archéen (voir ci-dessous 6.5).

Notons que les conditions réductrices de l'atmosphère et des océans sont également attestées par la présence de minéraux (pyrite, uraninite, sidérite, molybdénite, …), facilement oxydables dans les milieux oxygénés et qui l'auraient été en conditions oxydantes. Ces minéraux se présentent sous une forme détritique, en grains roulés, dans les sédiments de l'Archéen et du Paléoprotérozoïque Inférieur, montrant qu'ils ont atteint le domaine marin à travers rivières et chenaux, sans subir d'oxydation (Sreenivas & Murakami, 2005). C'est d'ailleurs parce que la pyrite n'était pas oxydée, en raison de l'absence d'oxygène, que les sulfates (qui proviennent le plus souvent de l'oxydation de la pyrite) sont quasi-inexistants au cours des deux périodes hadéenne et archéenne, jusqu'à environ 2,3 à 2,2 Ga (voir ci-dessous 6.4).

3**. La matière organique précambrienne en milieu pré-oxygénique**

3.1. Traces anciennes d'activité biologique

L'atmosphère et les océans étant réducteurs, ils constituaient des environnements favorables aux synthèses organiques prébiotiques. **Cette chimie prébiotique menant à la formation de molécules non oxydées à fait l'objet de nombreuses recherches puisqu'il s'agit en définitive d'établir l'origine de la vie** (Knoll, 2003, 2015 ; Altermann, 2004). Cette dernière était déjà présente il y a 3,5 Ga sous forme de structures microfossiles mises en évidence à Pilbara, en Australie (dans les cherts du Groupe de Warrawoona, Derenne et al., 2008 ; Wacey et al., 2011) et à Barbeton, il y a 3,2 Ga, en Afrique du Sud (dans les cherts du Groupe d'Onverwacht, Brooks & Shaw, 1971 ; Knoll, 2003), dans des stromatolithes. Cette vie a probablement débuté plus tôt, il y a 3,8 à 3,9 Ga (Mojzsis et al., 1996 ; Nutman et al., 2010, 2016). La présence de continents émergés permettait l'apport des nutriments (P, N, Fe…) nécessaires à la synthèse des molécules organiques dans les océans. Notons que la

preuve qu'il s'agit bien de microorganismes aussi anciens est sujette à de nombreuses discussions, les indices (fractionnements isotopiques, nature même du carbone conservé ou 'traces carbonées', morphologies des 'filaments', biomarqueurs, etc) faisant l'objet d'interprétations divergentes, suite au métamorphisme que la plupart des roches étudiées ont presque toujours subi, de manière plus ou moins intense (Knoll, 2003 ; Devaney, 2004). Néanmoins, il semble bien que la vie était présente sur notre planète au moins à partir de 3,5 Ga (Cardona et al., 2018) et que l'eau nécessaire à son développement était présente à 4,4 Ga, comme en témoignent les zircons détritiques de Black Hills (cf. Introduction).

3.2. Un écosystème microbien profond

Ayant établi que la vie était présente très tôt sur notre planète, il faut maintenant considérer si son activité fut déterminante dans l'évolution des paramètres physico-chimiques de l'atmosphère et des océans, par son interaction avec les différents éléments chimiques ou physiques (rayonnement ou lumière solaire, chaleur et composés gazeux des sources hydrothermales). L'ensemble de ces interactions a lieu à travers les réactions d'oxydo-réduction.

L'atmosphère et les océans primitifs étant réducteurs, donc dépourvus d'oxygène, les premiers microorganismes bactériens étaient des méthanogènes, autotrophes et hétérotrophes. Les premiers utilisaient H_2 et CO_2 pour produire CH_4 à partir de sources hydrothermales comme aujourd'hui, les seconds utilisaient les composés (organiques) de décomposition des premiers pour produire CH_4 et CO_2, et des bactéries fermentatives utilisaient également les molécules organiques formées par les bactéries méthanogènes et produisaient différents gaz (H_2, H_2O, CO_2). Elles produisirent aussi des molécules organiques qui furent utilisées par les autres (principalement les méthanogènes hétérotrophes).

Ce consortium de bactéries devait être un des premiers à se développer sur la planète, à partir d'écosystèmes liés aux sources hydrothermales profondes, comme celles d'aujourd'hui (Konhauser, 2006 ; Canfield, 2014 ; Ding et al., 2017). D'autres communautés microbiennes étaient probablement présentes, ajoutant à la diversité des écosystèmes. Si des sulfates étaient présents, même en faible quantité, la réaction de sulfato-réduction pouvait avoir lieu par l'intermédiaire des bactéries sulfato-réductrices tirant leur énergie de la matière organique ou de H_2 (provenant également des sources hydrothermales, Charlou et al., 2010 ; Prinzhofer & Deville, 2015) avec production de CO_2 et d'ions sulfures. L'ensemble de cet écosystème qui s'est mis en place dans des environnements profonds, liés aux sources hydrothermales et aux produits de l'altération des roches situées sur le trajet des remontées hydrothermales, était donc assez diversifié.

3.3. Un écosystème microbien peu profond

Les environnements terrestres ou marins situés près ou sur les continents sont affectés par la lumière et si H_2S est présent, des microorganismes photosynthétiques peuvent se développer sans produire d'oxygène, il s'agit des bactéries phototrophes anoxygéniques. Elles seront également à la base d'écosystèmes diversifiés produisant des sulfates à partir des ions sulfures (= réaction d'oxydation), les sulfates produits sont ensuite repris par des bactéries sulfato-réductrices, avec oxydation de la matière organique produite par les phototrophes. Comme précédemment, des bactéries fermentatives se développent à partir des molécules organiques formées. Si les sulfates produits par les phototrophes anoxygéniques ne sont pas disponibles ou suffisants, la matière organique ne pourra être totalement décomposée et des méthanogènes prennent le relais. A nouveau, tout comme dans le cas des anciennes sources hydrothermales, un écosystème diversifié se met en place dans les environnements peu

profonds. Il semble cependant que ce système n'ait pas été le plus important dans l'ensemble de la biosphère précambrienne (Canfield, 2014).

3.4. Les 'moteurs' des écosystèmes avant l'apparition de l'oxygène

Les volcans ont joué un rôle important (affectant les cycles biochimiques) principalement en émettant des gaz tels que H_2, SO_2, CO_2 et H_2S dans l'atmosphère et dans les environnements peu profonds, et H_2, CO_2 dans les sources hydrothermales profondes, qui libéraient également du méthane, utilisé par les méthanogènes pour former de l'eau et de la matière organique. **Les réactions à partir de ces gaz (surtout H_2 et CO_2) ont produit une biomasse estimée à $3{,}6 \times 10^{13}$ grammes de carbone/an (Canfield, 2014), soit moins de 100x la quantité produite actuellement par la photosynthèse oxygénique.**

Ainsi, un autre processus était également présent dans la biosphère pré-oxygénique des océans. Aujourd'hui, des populations denses de bactéries s'observent dans les zones profondes des océans et sont associées à des oxydes de fer. Ces zones surmontent d'autres plus profondes, où l'oxygène est totalement absent, caractérisées par du fer ferreux (Fe^{2+}) en solution. **En l'absence d'oxygène dans l'atmosphère précambrienne, le fer ferreux provenant des sources hydrothermales s'accumule dans les océans profonds.** Lorsque l'oxygène apparaîtra en quantité suffisante, l'oxydation du fer ferreux mènera à des précipités massifs de fer ferrique (Fe^{3+}) sous forme de différents oxydes de fer, donnant les fameux BIF un peu avant 2,5 Ga. Il faut noter que ce sujet n'est pas complètement connu et qu'une autre hypothèse qui ne fait pas intervenir de manière prépondérante l'oxygène a été développée par Canfield (1998). Cette hypothèse privilégie l'oxydation des sulfures (voir ci-dessous 6.6). Plus récemment encore, Thibon et al. (2019) estiment qu'une précipitation abiotique de magnétite (minéral présent dans les BIF et comprenant Fe^{2+} et Fe^{3+}) était couplée à un processus massif de réduction du CO_2 volcanique en CH_4.

Il est cependant probable que des bactéries phototrophes anaérobies ferro-oxydantes aient joué un rôle essentiel dans la productivité biologique des premières périodes de l'histoire de la Terre. Elles devaient aussi être associées aux bactéries ferri-réductrices réduisant le fer ferrique en fer ferreux et oxydant la matière organique (en CO_2) ou l'hydrogène au cours du processus. Cet écosystème, auquel participaient aussi des bactéries fermentatives, recyclait le fer et l'activité des phototrophes dépendait finalement de la disponibilité en fer ferreux et des nutriments. Des calculs 'imprécis' suggèrent que cette biosphère marine basée sur le fer avait une importance de l'ordre 10% de la biosphère marine actuelle (Canfield, 2014).

En résumé, de nombreux écosystèmes microbiens pré-oxygéniques peu profonds (y compris continentaux) et profonds étaient présents dès les premières périodes du Précambrien, ils étaient alimentés par les sources hydrothermales et parfois par l'altération continentale. L'écosystème le plus actif était donc basé sur l'oxydation du fer ferreux dissout dans les océans, et il convient également de mentionner l'importance des bactéries mangano-oxydantes à partir du Mn^{2+} qui est plus stable que Fe^{2+} (Libes, 1992).

3.5 Les écosytèmes microbiens du Précambrien avant l'apparition de l'oxygène

Les processus invoqués ci-dessus sont pour l'essentiel basés sur l'Actuel et 'raisonnablement' transposés au Précambrien pré-oxygénique, sur la base des produits minéraux formés au Précambrien. Il faut bien se rendre compte que les roches précambriennes n'ont pu préserver dans de bonnes conditions les bactéries, suite au métamorphisme et aux remaniements successifs à travers les nombreux orogènes (Préat , 2018). La vie microbienne a cependant pu être mise en évidence en Australie, dans des roches d'environ 3,5 Ga formées dans des lagons et 'tidal flats' (marais maritimes) très peu profonds parfois émergents à partir de réduction sulfatée (Shen et al., 2009). Ces sulfates, sous forme de gypse à l'origine, sont associés à des pyrites très finement grenues, le soufre des pyrites étant lié à l'activité de

bactéries sulfato-réductrices comme l'ont montré les analyses isotopiques (faibles rapports $^{34}S/^{32}S$) de cet élément chimique (Chambers & Trudinger, 1979 ; Delmers et al., 2001). Ces bactéries étaient donc présentes très tôt sur la Terre, dès 3,5 Ga, à l'Archéen. L'analyse isotopique d'inclusions primaires de méthane a également révélé une origine biologique liée à l'activité de bactéries méthanogènes. **Ainsi une biosphère basée sur les cycles du soufre et ceux de la méthanogenèse était présente dès l'Archéen et alimentée par les produits du volcanisme.** Ceci souligne l'importance de la tectonique des plaques et des processus associés (volcanisme), comme un des 'moteurs' de la diversité des premières communautés microbiennes.

4. Le Précambrien 'oxygénique'

La question centrale est bien entendu « comment et quand est apparu l'oxygène ? »

L'oxygène est apparu avec l'invention de la 'photosynthèse oxygénique' qui fut effective lorsque l'innovation biologique fut apportée par les cyanobactéries, principalement à partir de la chlorophylle (une molécule apparentée aux porphyrines), déjà présente dans des micro-organismes se développant selon le mode de la photosynthèse anoxygénique (Sadekar et al., 2006 ; Cardona et al., 2018). Les cyanobactéries furent ainsi les premiers organismes photosynthétiques sur Terre à utiliser l'eau comme source d'électrons (il y a photolyse de l'eau) et comme l'eau était abondante, ces microorganismes purent coloniser tous les environnements. Ils utilisèrent également d'autres sources d'électrons à partir de nutriments ou de différents éléments chimiques et la production primaire connut un essor sans précédent. La dégradation de cette matière organique fut à la base de nouveaux écosystèmes de plus en plus diversifiés. **L'oxygène n'est pas apparu 'brutalement' au cours des temps géologiques, son abondance augmenta de manière progressive et était liée à l'évolution ou à l'adaptation des microorganismes. Les premiers 'aérobes' étaient des**

microaérophiles pouvant se développer sous de très faibles pressions d'oxygène, dans une atmosphère saturée entre 0,1 et 1 % en oxygène (Fenchel & Finlay, 1995), il y a déjà environ 2 Ga (Kump, 2008 ; Lyons et al., 2014). L'évolution ultérieure des métazoaires, qui requièrent des pressions atmosphériques d'au moins 10 à 50 % de la pression actuelle (Fenchel & Finlay, 1995), constituera une des conséquences majeures de l'augmentation progressive de l'oxygène atmosphérique au cours du Précambrien.

5. Contrôle du taux d'oxygène atmosphérique

5.1 La zone photique anoxique

Rappelons que la photosynthèse anaérobique semble déjà présente à l'Archéen, il y a 3,5 Ga, dans la zone photique anoxique, suivant la réaction entretenue par des bactéries photo-autotrophes ou 'bactéries pourpres sulfureuses' :

CO_2+2H_2S (+ photons) = $CH_2O + H_2O+ 2S$ [1]

De même s'y déroulent les réactions suivantes, simplifiées :

Réduction des nitrates NO_3^- => N => NH_3

Réduction du fer Fe^{3+} => Fe^{2+}

Réduction des sulfates SO_4^{2-} => S^0 => S^{2-}

Méthanogenèse Corg => $CO_2 + CH_4$

Fermentation $C_6H_{12}O_6$ => $2C_3H_4O_3 + 2H_2$

Les réactions de réduction du fer et des sulfates mènent à la formation de pyrite (FeS_2).

5.2 La zone photique oxique

Elle est décrite par la réaction simplifiée suivante : $CO_2 + H_2O$ (+ photons) <=> $CH_2O + O_2$

La réaction progressant de gauche à droite est l'équation de la photosynthèse (réduction du carbone) tandis que la réaction de droite à gauche est l'équation de la respiration (oxydation du carbone).

La photosynthèse oxygénique est présente dès 2,8 Ga, peut-être plus tôt à 3,2 Ga (Knoll, 2003, Kump, 2008). Le surplus de matière organique produit peut être exporté ou se conserver, en tout ou en partie, lors de l'enfouissement des sédiments dans les milieux (devenant progressivement) anoxiques, situés au voisinage et sous le front redox à l'interface eau-sédiment (ou RPD, Redox Potential Discontinuity, Libes, 1992 ; Fenchel & Finlay, 1995), à des profondeurs variables suivant la granulométrie/perméabilité/porosité des sédiments, en général une dizaine de centimètres dans les sables, et quelques millimètres dans les argiles ou les boues. Les organismes présents dans les sédiments utilisent en effet l'oxygène à un taux supérieur à l'apport en phase aqueuse et l'oxygène diminue très vite par rapport à l'interface eau/sédiment et est totalement consommé quelques millimètres sous cet interface, dans les sédiments les plus finement grenus. Ensuite les bactéries liées au cycle des nitrates, puis des sulfates et enfin du méthane prennent le relais (Libes, 1992).

5.3 Evolutions chimiques de l'atmosphère et des océans : le contrôle géologique

À l'aide de ces équations, entretenues principalement par l'activité des micro-organismes, il est déjà possible de mettre en avant les deux points importants suivants liés à l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère et des océans :

(i) L'oxygène s'accumule dans l'atmosphère car la matière organique est soustraite du système à l'équilibre. **L'enfouissement de la matière organique représente ainsi une source nette d'oxygène pour l'atmosphère**. Prenons l'exemple des schistes bitumineux (ils sont malheureusement mal nommés car ils ne renferment pas de bitume !, Biteau & Baudin, 2017) qui contiennent la matière organique la plus abondante sur la Terre sous forme de kérogène (Tissot & Welte, 1978), cette matière organique généralement piégée dans des bassins sédimentaires fortement subsidents, a échappé à l'oxydation et n'a donc pas consommé d'oxygène atmosphérique ;

(ii) De même, dès le Précambrien, **l'enfouissement de la pyrite a contrôlé le taux d'oxygène atmosphérique,** par l'activité des bactéries sulfato-réductrices suivant la réaction complète : $2FeSO_4 + 2H_2SO_4 + Fe \Rightarrow 2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2$. Notons aussi que si le taux de sulfates est faible, les bassins sédimentaires anoxiques sont ferrifères avec $Fe^{2+} > S^{2-}$ (ce qui donnera les BIF en cas d'oxydation) et dans le cas contraire ils sont 'euxiniques' avec $Fe^{2+} < S^{2-}$ ($Fe^{2+} + HS^- = FeS + H^+$ et $Fe + 2S = FeS_2$).

Considérons les équations complètes suivantes :

$16H^+ + 16HCO_3^- \Leftrightarrow \mathbf{16CH_2O} + 16O_2$ (photosynthèse aérobie) ;

$8SO_4^{2-} + 16CH_2O \Leftrightarrow 16HCO_3^- + 8H_2S$ (réduction des sulfates par les bactéries);

$8H_2S + 2Fe_2O_3 + O_2 \Leftrightarrow 8H_2O + \mathbf{4FeS_2}$ (pyrite, à partir d'un sulfure de Fe^{2+} (FeS), greigite et mackinawite).

Finalement ce sont les enfouissements de la pyrite et de la matière organique qui pilotent le taux d'oxygène atmosphérique, en soustrayant au système des composants dont l'oxydation aurait consommé de l'oxygène. Les périodes et les lieux d'enfouissement des séries géologiques sont variables et témoignent de l'importance des processus tectoniques (à long terme) conditionnant *in fine* le taux d'oxygène atmosphérique et océanique.

Les équations précédentes se ramènent après simplification à :

$16H^+ + 8SO_4^{2-} + 2Fe_2O_3 <=> 8H_2O + \mathbf{4FeS_2} + 15O_2$ (**équation 1**)

Considérons (sous un autre forme équivalente) la photosynthèse :

$6CO_2 + 6H_2O <=> \mathbf{C_6H_{12}O_6} + O_2$ (**équation 2**).

La deuxième réaction avec enfouissement de la matière organique fut de loin la plus importante au cours des temps géologiques, elle fut cependant plusieurs fois, et de manière sporadique, surpassée par la première au cours de périodes de forts enfouissements de la pyrite. Finalement un couplage entre enfouissement de la matière organique et de la pyrite dans les sédiments a constitué un déficit de la consommation de l'oxygène atmosphérique, rendant ce dernier relativement plus abondant (par rapport à un scénario sans couplage). Ce couplage fut – et est encore – associé à un puits d'oxygène lié à l'altération ultérieure des sédiments au cours des temps géologiques, principalement en fonction des orogènes, c'est-à-dire *in fine* de la tectonique des plaques. Rappelons aussi que la réduction de nombreux gaz volcaniques (H_2, H_2S, SO_2) a contribué à diminuer la concentration de l'oxygène, tout en entretenant divers écosystèmes microbiens.

5.3 Cinétique des cycles (bio)géochimiques

Les cycles de la photosynthèse et de respiration des organismes fonctionnent à très court terme alors que ceux de l'enfouissement sont modulés par des processus géologiques opérant à long terme. Connaissant les taux de consommation de l'oxygène (altération des silicates ou 'pompe à CO_2') ou d'apports de CO_2 par le volcanisme aérien ou sous-marin (Hillier & Watts, 2007) et par le métamorphisme de contact (Svensen & Jamveit, 2010), le CO_2 atmosphérique devrait être épuisé par la photosynthèse en seulement 13 000 ans, ce qui implique que le recyclage de la matière organique par la tectonique est bien actif (exemple de la formation des hydrocarbures). A l'inverse, si de plus grandes quantités de matière organique et de pyrite sont temporairement disponibles, l'oxydation prend le dessus et constitue un puits à oxygène (cf. l'évolution post-GOE, voir ci-dessous 6.1). Dans le détail, la cinétique d'altération montre que la pyrite s'oxyde plus vite que la matière organique, toutes choses étant égales par ailleurs (Petsch et al., 2000). Notons que la matière organique est complètement oxydée pour un taux d'oxygène d'au moins 25 % de l'actuel (Canfield, 2014).

Ainsi le couplage tectonique des plaques et l'activité microbienne sont à même d'expliquer les variations d'oxygène de notre atmosphère depuis plusieurs milliards d'années. Que ce système fonctionne depuis si longtemps est un véritable exploit au vu de la production de l'oxygène à court terme : si les 3,7 x 10^{19} moles d'oxygène de notre atmosphère actuelle étaient liquéfiées, elles formeraient une pellicule liquide de 6 cm d'épaisseur recouvrant l'entièreté de la planète (Canfield, 2014). Les images satellitaires et mesures de la production végétale, algaire et bactérienne montrent que la production primaire nette de carbone est de 8,8 x 10^{15} moles par année. Si l'on compare cette valeur à la quantité actuelle d'oxygène dans l'atmosphère, le calcul montre que cet oxygène est produit en 4200 années et qu'en regard des temps géologiques, cette concentration est certainement instable.

Un paramètre également important est l'influence des périodes d'anoxies dans les océans sur la régulation de la concentration de l'oxygène. De nombreuses mers ou lacs (exemple de la mer Noire) sont en permanence ou temporairement anoxiques dans leurs eaux profondes qui contiennent également peu de sulfates, de sorte que la réduction sulfatée y est limitée et les ions sulfures peu abondants. Ces mers et lacs contiennent ainsi plus de fer ferreux que de sulfures, et vu l'absence d'oxygène la dégradation de la matière organique est limitée menant à de forte concentrations de carbone organique dans les sédiments piégés et conservés dans les eaux anoxiques. Dans ce cas, la méthanogenèse devient prépondérante. Lorsque ces eaux anoxiques sont plus riches en sulfates, la pyrite peut se former à partir des sulfures produits lors de la réduction des sulfates. Ici le processus de sulfato-réduction bactérienne est prépondérant. **La teneur en sulfates dans les océans est ainsi une clé pour comprendre la chimie des océans précambriens en domaine pré-oxygénique, avec à l'Archéen des océans dominés par la méthanogenèse (les sulfates étaient < 1% par rapport à la teneur actuelle, Lyons et al. 2014) et dominés par la sulfato-réduction bactérienne avec formation de pyrite au Mésoprotérozoïque (à partir de 2,2 Ga) lorsque la concentration en sulfates était d'environ 10 à 20% de la concentration actuelle (Ohmoto, 2004).**

6. Le 'GOE' ou transition d'un monde archéen sans oxygène à un monde protérozoïque oxygéné

6.1 Le 'Great Oxidation Event'

Comme souligné précédemment, les séries ou roches précambriennes ont perdu l'essentiel de leur information primaire suite au métamorphisme et recyclages orogéniques.

Pourtant vers 2,5-2,4 Ga un événement majeur a eu lieu ; il fut mis pour la première fois en évidence à partir des compositions isotopiques du carbone dans les roches carbonatées et dans les résidus de matière organique (Kahru & Holland, 1996). Ensuite d'autres 'proxies' ou

indicateurs (voir ci-dessous) ont confirmé l'existence de cet événement. Ce dernier est connu sous le sigle de GOE pour 'Great Oxidation Event' et la pression partielle d'oxygène est passée vers 2,5 Ga de bien moins de 1% à environ 1 à 10 % (pour certains > 15%) de l'actuelle, pour culminer vers 2,2-2,1 Ga lors de l'Evènement Lomagundi-Jatuli (voir ci-dessous, 6.2). On passe donc sur un peu plus de 300 Ma à la transition Archéen/Protérozoïque d'une atmosphère réductrice à une atmosphère oxydante. Le début du GOE est marqué par une période d'oxydation intense de la pyrite en milieu continental (Canfield, 1998 ; Canfield & Raiswell, 1999 ; Konhauser et al., 2011), la disparition des minéraux sensibles aux conditions d'oxydo-réduction et l'apparition des 'red beds' ou 'couches rouges. De nombreux 'indices' accompagnent cette transition, citons par exemple avant la période de transition les paléosols peu ou pas oxydés, la présence d'uraninite, de chromite, de pyrite détritiques dans des grès, de dépôts d'uranium, des 'banded iron formation (ou 'BIF', voir 6.5)

6.2. L'excursion Lomagundi : que montrent les isotopes du carbone?

Pour le carbone on mesure le rapport de ses deux isotopes stables, à savoir ^{13}C /^{12}C exprimé par $\delta^{13}C$ en ‰, la valeur obtenue exprime la déviation d'un échantillon (ici des carbonates ou de la matière organique) par rapport à un standard international (Hoefs, 1982). Les valeurs de ce rapport varient généralement entre -50‰ et +10‰ suivant le type de réservoir carbonatés (Trumbore & Druffel, 1995). Ce rapport est resté assez constant (autour de $\delta^{13}C = 0$ ‰), sans variations importantes, durant un milliard d'années entre 2 Ga et 1 Ga, ce qui vaut à cette période l'appellation de 'Boring Billion' ou 'Milliard Ennuyeux' (Knoll, 2003). Il en est de même au cours de l'Archéen. **Par contre, la plus grande excursion ou fluctuation positive des rapports isotopiques du carbone au cours des temps géologiques (Kahru & Holland, 1996 ; Melezhik et al., 2007 ; Partin et al., 2013) apparaît entre 2,3**

Ga et 2,0 Ga [2,22 Ga -2,06 Ga *in* Canfield, 2014 ou 2,33-2,06 *in* Sial et al., 2015] au Paléoprotérozoïque (Figure 1), avec des valeurs très élevées de $\delta^{13}C$ atteignant + 15‰. **Cette excursion est mondiale et porte le nom d'Evénement Lomagundi-Jatuli en raison de sa découverte au Zimbabwe et en Scandinavie**. Elle aurait duré entre 128 ± 9 Ma et 249 ±9 Ma suivant les différents auteurs (Partin et al ; 2013, Deconinck, 2017), soit par exemple l'équivalent de la durée du Jurassique et/ou du Crétacé. D'autres excursions de fortes ampleurs, mais négatives, ont été répertoriées dans le Néoprotérozoïque, où elles sont associées à plusieurs glaciations avec chute drastique de la productivité organique, et dans le Phanérozoïque, associées à des événements anoxiques, avec la formation de 'black shales' (ancien terme équivalent = ampélites) (Gradstein et al., 2012). **Les valeurs très élevées du $\delta^{13}C$ observées dans l'Evénement Lomagundi-Jatuli suggèrent une accumulation de grandes quantités de matière organique, avec sans doute un flux de carbone organique trois fois plus important que durant le Phanérozoïque**. De tels piégeages de matière organique dans les sédiments paléoprotérozoïques ont nécessité des bassins sédimentaires fortement subsidents, tels ceux du Francevillien au Gabon, afin de préserver la matière organique de toute altération (Préat et al., 2011 ; Bouton et al., 2012). On voit l'importance de la tectonique des plaques, ici liée à l'évolution du supercontinent 'Kenorland' (Eriksson & Catuneanu, 2004 ; Reddy & Evans, 2009) pour la mise en place de tels bassins.

Pour bien comprendre la signification de l'Evénement Lomagundi-Jatuli, il convient de replacer temporellement cet épisode : l'Evénement intervient juste après le GOE, après les glaciations huroniennes (ou 'Glaciation Makganyena') (Kopp et al., 2005 ; Tang & Chen, 2013) et durant un intervalle sans formation de BIF, alors que ces derniers furent très abondant à l'Archéen et au début du Protérozoïque (Canfield, 2014).

De plus c'est la première fois au cours de l'histoire de la Terre qu'apparaissent de grandes quantités d'évaporites marines sulfatées, et vers la fin de l'Evénement Lomagundi-Jatuli ont

lieu les premières accumulations importantes de phosphates (Planavsky et al., 2012). Ces modifications dans les océans sont probablement déclenchées par l'oxygénation de l'atmosphère, sans que le détail ne soit encore bien établi (Planavsky et al., 2012). Le scénario pourrait cependant être le suivant (Deconinck, 2017) : avec l'apparition des sulfates vers 2,3-2,2 Ga, l'atmosphère suffisamment riche en oxygène favorise l'oxydation de la pyrite (altération continentale) avec libération d'acide sulfurique acidifiant les sols. En milieu acide, l'apatite (phosphate de calcium) est plus facilement soluble et le phosphore est libéré. En tant qu'un des nutriments majeurs à côté de l'azote également associé, il aurait favorisé la bioproductivité (utilisant préférentiellement le ^{12}C) dans les océans menant à une accumulation massive de matière organique dans les sédiments. Les carbonates associés qui se forment sont alors fortement enrichis en ^{13}C, le ^{12}C ayant été soustrait par les organismes), et à l'origine de l'Evénement Lomagundi-Jatuli (Kahru & Holland, 1996 ; Planavsky et al., 2012). Rappelons que les microorganismes (mais aussi les plantes) utilisent préférentiellement le ^{12}C par rapport au ^{13}C dans leur métabolisme.

Suivant Kahru & Holland (1996), l'excursion Lomagundi est une réponse à une augmentation de 10 à 20x de la teneur en oxygène par rapport à celle qui prévalait à l'Archéen. Cela représente 1 à 10% valeur actuelle.

6.3. L'excursion Lomagundi et le GOE : *que montrent les isotopes du soufre ?*

Les isotopes du soufre sont d'une très grande utilité dans la thématique de l'apparition de l'oxygène. Parmi les 4 isotopes stables (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S), c'est le rapport $^{34}S/^{32}S$ ou $\delta^{34}S$, parfois $^{33}S/^{32}S$ ou $\delta^{33}S$ qui est à considérer (Vidal**,** 1994). La majorité des fractionnements isotopiques (c'est-à-dire le fait qu'un isotope s'incorpore à une phase plutôt qu'à une autre) dépend de la différence de masse entre les isotopes d'un même élément. Pour le soufre, le fractionnement entre le ^{33}S et le ^{32}S est 0,5 fois celui du ^{34}S par rapport au ^{32}S (Domagal-

Goldman et al., 2011). Lorsque cette proportion est respectée le fractionnement est alors dit 'dépendant de la masse' (on note $\Delta^{33}S = \delta^{33}S - 0{,}515x\ \delta^{34}S$, donnant une valeur nulle ou proche de zéro). **Les roches archéennes plus vieilles que 2,4-2,5 Ga ne suivent pas ce fractionnement de masse et on parle alors de 'fractionnement indépendant de la masse' ou 'MIF'** en anglais (Farquhar et al., 2000, 2001 ; Pavlov & Kasting, 2002 ; Farquhar & Wing, 2003). Les MIF sont principalement associés aux réactions photochimiques liées à la dissociation des molécules de SO_2 (pour former des molécules de soufre élémentaire et des sulfates) lorsque la Terre était transparente au rayonnement ultraviolet solaire et n'était pas protégée comme aujourd'hui par la couche d'ozone (O_3). Le soufre ainsi formé présente une anomalie des rapports isotopiques ($\Delta^{33}S$) positive et les sulfates une anomalie négative. La préservation du fractionnement indépendant de masse n'a lieu que pour des teneurs atmosphérique en oxygène inférieure à 0,001 % de la teneur actuelle (*in* Canfield, 2014). **Depuis 2,3-2,4 Ga les anomalies de $\Delta^{33}S$ ne sont plus observées, ce qui traduit la mise en place de la couche d'ozone au passage de l'oxygène dans l'atmosphère**. Une période de transition de 100 à 200 Ma de durée s'observe ainsi dès le début du Paléoprotérozoïque, avec le passage de teneur en oxygène d'environ 0,0001% à 0,001% ou plus (Kump, 2008).

Il faut aussi noter que des épisodes d'oxydation ont eu lieu épisodiquement avant le GOE (Anbar et al., 2007), suite à des 'bouffées' d'oxygène ('whiff'). L'origine de ces 'bouffées' d'oxygène ont fait l'objet de nombreuses discussions, car si les cyanobactéries étaient présentes ces épisodes d'oxydation auraient sans doute été beaucoup plus conséquents. Finalement, c'est l'oxygène présent dans les océans qui est devenu relativement et temporairement plus abondant suite à des ralentissements de l'activité volcanique abaissant la concentration des gaz réagissant avec l'oxygène. Chaque 'bouffée' correspond à une rupture de l'équilibre de la teneur de l'oxygène déterminée par les rapports des activités volcaniques et des cyanobactéries (Canfield, 2017). **On voit à nouveau l'importance de la tectonique**

des plaques conditionnant l'activité volcanique dans la concentration de l'oxygène (atmosphérique et océanique).

6.4. L'excursion Lomagundi et le GOE : *que montrent la chimie des éléments et les minéraux ?*

L'Archéen était donc caractérisé par une absence d'atmosphère oxygénée (< 0,001% de la concentration actuelle, Ohmoto, 2004, Canfield, 2014 ; Laakso & Schrag, 2017), il n'y avait pas de couche d'ozone, et ce sont les processus de photo-dissociation (interaction avec les UV) qui dominaient dans l'atmosphère réductrice. La minéralogie confirme cette atmosphère réductrice puisque les sédiments contiennent des uraninites et pyrites détritiques dans des sables de rivière archéens. Dans une atmosphère oxygénée comme celle d'aujourd'hui, le soufre est délivré sous forme de sulfates dans les océans, à partir de la dissolution des pyrites ou des évaporites (gypse), les pyrites et uraninites ne peuvent plus être détritiques puisque oxydées et dissoutes par l'altération. Dès le début du Paléoprotérozoïque (à partir de 2,2 Ga), ces phénomènes d'oxydation entraînent la formation des 'red beds' ou sédiments continentaux de couleur rouge riches en oxydes de fer (hématite). Ces sédiments ne se rencontrent pas à l'Archéen. Dans l'atmosphère réductrice archéenne la source du soufre était majoritairement le SO_2 (parfois H_2S) d'origine volcanique c'est-à-dire mantellique, sans intervention de bactéries sulftato-réductrices, les sulfates n'étant pas encore assez abondants.

Ces résultats sont confirmés sans équivoque par l'analyse des concentrations et des compositions isotopiques d'éléments très sensibles aux réactions d'oxydo-réduction tels Mo, Re , Os, U, Cr, V, etc. et des rapports de leurs concentrations, par exemple Re/Al_2O_3, Mo/Al_2O_3, etc., Asael et. 2013, 2018 ; Goto et al., 2013). Prenons le cas d'un de ces éléments, le Mo : dans une atmosphère réductrice, le sulfure de molybdène est stable et est associé ou non à la pyrite dans les roches archéennes. Par contre, dès le Paléoprotérozoïque, avec une

atmosphère plus riche en oxygène, le molybdène est stable sous forme de molybdate (MoO_4^{2}, forme oxydée et mobile) et repris tel quel dans les rivières et les océans. Il n'y a alors plus de sulfures de molybdène détritiques. **Une étude détaillée des concentrations et des compositions isotopiques de ces éléments très sensibles aux réactions d'oxydo-réduction (exemple de ^{192}Os, $^{178}Os/^{188}Os$, $^{98}Mo/^{95}Mo$, etc.), dans le Supergroupe Huronien du sud de l'Ontario (Hannah et al., 2004 ; Sekine et al., 2011) a montré que la transition atmosphère réduite/ atmosphère oxydante s'est déroulée il y a 2,3 Ga ± 0,2 Ga, au Paléoprotérozoïque inférieur**.

6.5. Que nous apprenent les 'BIF' ?

L'Evénement Lomagundi-Jatuli suit donc le GOE de 0,2 à 0,3 Ga et la concentration d'oxygène augmente suffisamment pour la formation des BIF (Canfield 2014). Ces derniers sont surtout abondants à l'Archéen (entre 2,7 et 2,5 Ga) et au début du Protérozoïque et ne se sont presque plus formés après 1,9-1,8 Ga, même s'ils sont encore ponctuellement présents au Néoprotérozoïque (Ohmoto, 2004). Les BIF sont des roches sédimentaires biochimiques, finement laminaires montrant une alternance de niveaux rouges siliceux (silice/chert = 40 à 50%) et de niveaux gris très riches en fer (15-35%) sous forme d'hématite, de magnétite, parfois de sidérite et de pyrite (Bekker et al., 2010 ; Evans et al., 2013 ; Johnson et al., 2013). Les BIF constituent des gisements de fer de grande importance, très bien étudiés (Zhu et al., 2014) ; ils constituent la principale source de fer dans le monde et font par exemple la fortune d'Arcelor Mittal. Les études pétrographiques et géochimiques détaillées (terres rares, isotopes, etc.) suggèrent que ces sédiments se sont formés en milieu marin relativement peu oxygéné (anomalie négative en cérium), sous la zone d'action des tempêtes dans l'offshore supérieur ou un peu plus profond. Ils se seraient formés suite à l'activité de bactéries phototrophiques anoxygéniques ou de ferro-bactéries oxydantes phototrophiques à partir du

fer ferreux dissous dans l'eau de mer. La concentration d'oxygène était de l'ordre de un millième de sa valeur actuelle (Kump, 1998).

Que nous apprennent donc les BIF ? Une très abondante littérature 'sujette à discussion' leur est consacrée (Klein, 2005 ; Posth et al., 2011 ; Evans et al., 2013) et ne peut être résumée ici. Le sujet est effectivement difficile d'étude car la plupart des BIF ont subi un métamorphisme sévère qui a oblitéré leurs caractéristiques originelles et de plus, ils ne se forment plus aujourd'hui. Ils s'étalent sur une relative longue période et se sont plus que probablement formés suite à l'activité de cyanobactéries s'étant développées dans des écosystèmes qui précédaient le GOE. Ce point lié à l'activité de cyanobactéries (Kappler et al. 2005) fait plutôt l'objet d'un consensus que d'une démonstration *sensu stricto*, les arguments majeurs sur la présence des cyanobactéries étant un fractionnement isotopique du carbone dans des structures filamenteuses et la présence de stéranes, un biomarqueur caractéristique.

En conséquence, si les cyanobactéries sont à l'origine de la production d'oxygène avant le GOE (rappelons qu'elles sont présentes depuis plus d'un demi-milliard d'années à ce moment), quel serait le processus à l'origine d'une forte augmentation de l'oxygène durant les 200 à 300 Ma qu'a duré le GOE, marqué par une très forte représentation des BIF ? Une augmentation de la teneur en oxygène liée à un enfouissement massif de pyrite (équation 1, 5.3 ci-dessus) peut être écartée car il n'a jamais été observé dans les séries concernées. Ensuite, c'est-à-dire juste après le GOE, plus aucun BIF ne s'est formé (sauf ponctuellement dans le Néoprotérozoïque) car les océans devaient être fortement ventilés et suffisamment oxygénés, de sorte que le fer réduit ne pouvait plus s'accumuler. Pour atteindre cette situation, la concentration en oxygène atmosphérique devrait être voisine de 40 % à 50 % (Holland, 2009) ce qui est beaucoup trop élevé selon Canfield (2014).

Pour sortir de cette contradiction, il faut se reporter à l'évolution de la différence des compositions isotopiques du soufre dans les sulfates et les sulfures depuis 3,5 Ga (Raiswell and Canfield, 2012). Elle se marque, après le GOE, par une très forte augmentation de cette différence, suite à une augmentation de la concentration en sulfate dans l'océan et à une augmentation de l'oxydation des minéraux sulfurés sur le continent qui délivrent les sulfates dans le milieu marin. Cette différence des compositions isotopiques du soufre est liée à l'activité des bactéries sulfato-réductrices privilégiant le ^{32}S par rapport au ^{34}S. Au final le flux de sulfates est plus intense vers les océans ce qui a augmenté l'activité des bactéries sulfato-réductrices enrichissant l'océan en sulfures. D'autres hypothèses plus récentes font appel à des mécanismes impliquant davantage le CO_2 et les carbonates (Thibon et al. 2019). Le fer réduit est alors parfois utilisé pour la formation de la pyrite et les BIF peuvent se former (Raiswell et al. 2011).

6.6. Les océans sulfidiques ou 'Océan de Canfield'

La conclusion majeure est que le fer réduit dissous n'a pas été oxydé par l'oxygène mais par la réaction avec les ions sulfures (Canfield, 2014) ou avec d'autres composés (par exemple le CO_2, Thibon et al., 2019). Ceci a conduit à supposer l'existence d'un nouveau type d'océan anoxique (ou très faiblement oxygéné) au Précambrien, appelé 'Océan de Canfield' (Canfield, 1998 ; Poulton et al., 2004 ; Lyons et al. 2009, 2014), avec formation de black shales dans des environnements euxiniques, donc très riches en sulfures (Figure 3). Les eaux profondes sont anoxiques et le fer réduit atteint les parties superficielles des océans suite à des upwellings, il n'est pas oxydé par l'oxygène qui est à des concentrations très faibles dans l''Océan de Canfield'. En effet, ces concentrations faibles sont une conséquence de l'Evénement Lomagundi, les quantités massives de matière organique enfouies lors de cet

événement son altérées/érodés quelques dizaines à centaines de millions d'années plus tard (cf. cycles orogéniques) et entretiennent alors un puits à oxygène suivant l'équation 2 (cf. 5.3 ci-dessus). Cette altération massive constitue un puits à oxygène. L'altération de la pyrite ayant lieu dans les mêmes conditions, le fer est également soumis à des flux du continent vers les océans, et lorsque les flux sont plus importants que la production des sulfures par les bactéries sulfato-réductrices, l'Océan de Canfield devient ferrugineux et non plus sulfidique. Si les flux sont encore plus importants des BIF peuvent se former.

Finalement, bien que les BIF 'disparaissent' à 1.8 Ga, ce n'est pas l'oxygène qui a empêché l'accumulation de fer réduit dans les océans, mais la réduction sulfato-bactérienne dans des océans sulfidiques de type 'Canfield Ocean'. Les océans de ce type, caractérisés par des conditions euxiniques dans les grands fonds marins ont ainsi permis l'arrêt de dépôts ferrugineux dans les sédiments océaniques.

L'ensemble de ces processus ont lieu tout au long du 'Boring Billion' initié vers 2,0 Ga avec l'apparition massive du réservoir sulfaté, lié à l'activité des bactéries sulfato-réductrices à partir de la pyrite des séries géologiques liées à l'Evénement Lomagundi dès qu'elles furent soumises à l'altération suite à la tectonique. L'atmosphère au cours de cette période contenait assez d'oxygène pour oxyder les sulfures terrestres mais pas assez pour maintenir un océan oxygéné. L'altération des sulfures a ainsi provoqué un enrichissement en sulfates des océans via les rivières et les ions sulfates deviennent l'oxydant le plus abondant dans l'océan profond. Suite à la réduction sulfatée bactérienne, le milieu devient euxinique. L'océan devient riche également en Fe^{2+} et H_2S, et vers 1.8 Ga la concentration du fer ferreux augmente suite au dégazage de H_2S lié à une chémocline de faible profondeur ou à un enfouissement/piégeage de la pyrite).

Finalement le 'Boring Billion' n'est pas aussi 'boring' ou 'ennuyeux' qu'on ne pouvait le penser.

En effet de nombreux indicateurs ou proxies (minéralogie, isotopes d'éléments sensibles aux réactions d'oxydo-réduction, matière organique etc., Partin et al., 2013 ; Asael et al., 2018) ont montré que les océans profonds étaient anoxiques et riches en fer avant et après le GOE. Ils n'étaient donc pas oxygénés comme on le suggérait antérieurement. Les BIF très abondants avant le GOE disparaissent avec le GOE, cette période correspondant avec l'arrivée de sulfates dans les océans, suite à l'altération dans une atmosphère devenue oxygénée (GOE et cyanobactéries) des sulfures présents sur les continents dans les séries marines soumises aux cycles orogéniques. Cet état océanique avec des teneurs sulfidiques élevées sera la règle entre 1,85 et 0, 8 Ga.

Ayant parcouru l'ensemble des processus biologiques et physico-chimiques ayant affecté la composition chimique des océans et de l'atmosphère, leur évolution peut se ramener à trois phases, de l'Archéen à aujourd'hui (Figure 3).

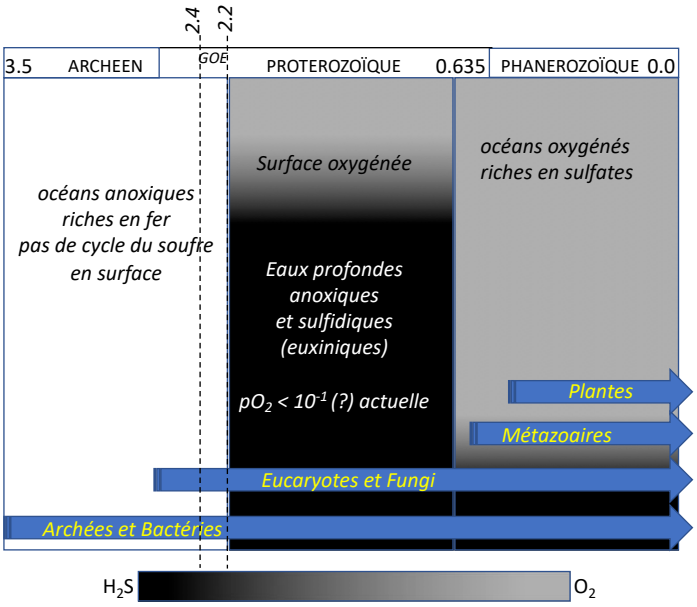

Figure 3 : Evolution des compositions chimiques et des organismes des océans en trois phases majeures. ***A l'Archéen****, les océans contiennent peu d'oxygène et sont relativement*

riches en fer (colonne de gauche), alors que dans ***les océans modernes*** *(colonne de droite) l'oxygène est abondant et le fer en quantité limitée. Entre ces deux phases, un long intervalle d'un peu plus de 1 milliard d'années est caractérisé par des océans avec des concentrations modérées d'oxygène en surface et des eaux plus profondes riches en* H_2S *en présence de quantités limitées de fer, de molybdène et d'autres éléments en traces importants dans les cycles biologiques. La colonne centrale représente* ***l'Océan de Canfield*** *et caractérise le 'Boring Billion'. L'*H_2S *produit (suite à la présence des sulfates, cf. texte) réagit avec le fer ferreux pour former la pyrite. Le fer ferreux n'est donc pas consommé par l'oxygène durant cet intervalle de temps, mais par l'*H_2S*. L'Evénement Lomagundi-Jatuli a lieu à environ 2,1 Ga dans le GOE (Great Oxidation Event), marqué par une très forte production d'oxygène. Le début du GOE est marqué par l'oxydation de la pyrite sur les cratons et la disparition des minéraux détritiques sensibles aux conditions d'oxydo-réduction des éléments chalcophiles ou sidérophiles (uraninite, sidérite, pyrite , molybénite… cf. texte). Les deux grands épisodes 'Terre Boule de Neige' à 2,3 Ga (Glaciation Makganyena) et 0,635 (Glaciation Marinoenne), et d'autres événements glaciaires moins importants, ne sont pas reportés, ni discutés dans le texte. Modifié d'après Knoll (2003).*

7. Conclusion, l'oxygène à travers les temps géologiques

Le Précambrien nous révèle que l'état de notre Planète n'a jamais été figé et qu'au contraire, à travers l'interactions de processus à différentes échelles, cet état est dynamique et évolutif au gré de l'interaction des processus. Nous nous situons aujourd'hui à la moitié de l'histoire de notre Planète liée à celle du Soleil et de son système. Il est difficile, voire impossible de prévoir, prédire ? la suite des événements, car de nombreuses situations ou évolutions sont possibles, si on se réfère par exemple à l'état des autres planètes du système solaire. **Néanmoins la 'satisfaction' est déjà au rendez-vous, satisfaction de constater les**

immenses progrès réalisés en à peine trente ans environ qui ont effectivement décortiqués la première partie de l'histoire de notre Planète dont le Précambrien représente près de 90% de sa durée. Cette connaissance est une grande réussite de la géologie qui a su ajouter à sa démarche plus traditionnelle mais fondamentale (cartographie, stratigraphie) un arsenal de nouvelles disciplines supportées par des moyens d'analyses sans précédent (géophysique, géochimie, minéralogie…), également en liaison avec la physique (par exemple l'astrophysique), la chimie (par exemple les isotopes) et la biologie (par exemple les biomarqueurs) pour ne citer que les disciplines les importantes liées au sujet.

Cette histoire précambrienne de la Terre nous a surtout montré l'interaction étroite entre la tectonique des plaques (surtout à travers les gaz volcaniques et aussi l'évolution des bassins sédimentaires) et l'activité des bactéries. Même si les mécanismes et le moment même de l'apparition de la vie ne sont pas encore connus, l'interaction des bactéries avec les processus physico-chimiques affectant la Terre sont maintenant bien établis. L'eau est apparue très rapidement sur notre planète, les systèmes microbiens également. Les conditions physico-chimiques de l'Archéen montrent que les premiers microorganismes se sont développés dans des milieux anaérobiques avec des teneurs en oxygène ne dépassant pas 0,001 % de la teneur actuelle, jusqu'à environ 2,5-2,4 Ga où la teneur en oxygène 'fait un saut' atteignant 1 à 10 % de la teneur actuelle, avec de retomber pendant un court instant (100 à 200 Ma quand même !) entre 0,001% et 0,1% de la teneur actuelle. Elle repasse ensuite à 1 à 10 % jusqu'à la transition Précambrien/Cambrien il y a 541 Ma où elle passe au-dessus de 10 % avant d'attendre très vite sa valeur actuelle, avec même deux périodes avec des valeurs plus élevées (Carbonifère/Permien et Eocène, *in* Préat, 2016) et variant d'environ 70 à 170% de sa valeur actuelle au Phanérozoïque (Berner, 2009). Les teneurs mentionnées ci-dessous (Kump, 2008 ; Canfield, 2014) sont celles qui sont les plus probables, chacune d'entre elles peut être différente d'un facteur 10 (avec une valeur plus élevée ou moins élevée) en fonction de

conditions plus locales ou régionales. La teneur en oxygène était initialement surtout pilotée par les processus géologiques (tectonique des plaques au sens large) qui ont interagi avec les premiers écosytèmes microbiens, en milieux anaérobiques. Finalement, les écosystèmes microbiens (cyanobactéries) se sont développés en produisant de l'oxygène et ont modifié progressivement la composition de l'atmosphère de réductrice à oxydante. **Les taux d'enfouissement de la pyrite et de la matière organique, liés à l'évolution des bassins sédimentaires ont contrôlé la teneur de l'oxygène dans l'atmosphère précambrienne (et aussi phanérozoïque**). La première révolution fut marquée par le 'GOE' vers 2,5 Ga. Avant l'avènement de cet oxygène microbien, les océans étaient riches en fer ferreux et l'évolution de leur chimie dépendaient des concentrations relatives en fer et en sulfates, donnant lieux aux océans sulfidiques (euxiniques) et ferrifères. La formation des BIF est lié à l'évolution de ces océans. Tout comme pour l'enfouissement de la pyrite et de la matière organique, les concentrations de sulfates dépendaient des processus d'altération des séries géologiques suite aux orogènes. C'est ce qui permet par exemple d'expliquer la baisse de la teneur d'oxygène après l'Evénement Lomagundi.

Bien d'autres événements ont eu lieu durant le Précambrien et ne peuvent être abordés ici. Citons notamment les glaciations (surtout du Néoprotérozoïque avec la 'Terre Boule de Neige' (Hoffman, 1999 ; Hoffman & Schrag, 2002) et aussi la formation des plus grands gisements d'or et de manganèse (Hutchinson, 1987 ; Maynard, 2017), et bien entendu le développement des Métazoaires au sortir du Précambrien. Toutes ces thématiques sont liées à la composition chimique des atmosphères et océans précambriens.

Le Précambrien, de 'mal connu' il y a quelques dizaines d'années est aujourd'hui digne des nombreuses études détaillées caractérisant le Phanérozoïque.

Remerciements

L'auteur tient à remercier le Professeur David Gillan (U. Mons) et un reviewer anonyme pour leurs remarques constructives suite à une lecture très attentive. L'auteur tient également à remercier le Professeur Philippe Muchez (Katholieke Universiteit Leuven) pour l'invitation à la conférence donnée à Bruxelles, le 31 mai 2018, à l'Académie Royale des Sciences d'Outre-Mer. Le présent article est issu de cette conférence.

Bibliographie

Altermann, W. 2004. Evolution of life and Precambrian geobiology. In : The Precambrian Earth, Tempos and Events, Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Catuneanu, O. (Eds.), Chapter 6, 513-591, Elsevier.

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.

Asael, D., Tissot, F.L.H., Reinhard, C.T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T.W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Chéron, S. 2013. Coupled molydbenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. Chemical Geology, 362 :193-210.

Asael, D., Rouxel, O., Poulton, S.W., Lyons, T.W., Bekker, A. 2018. Molybdenum record from black shales indicates oscillating atmospheric oxygen levels in the early Paleoproterozoic. American Journal of Science, 318(3) : 275-299.

Bekker, A., Slack, J.F., Planavsky, N., Krapez B., Hofmann, A., Konhauser, K.O., Rouxel, O.J. 2010. Iron formation : The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. Economic Geology, 105 : 467-508.

Berner, R.A. 1995. Chemical weathering and its effect on atmospheric CO_2 and climate. Rev. Mineralogy, 31 : 565-583.

Berner, R.A. 2009. Phanerozoic atmospheric oxygen : new results using the Geocarbsulf Model. American Journal of Scicnces, 309 : 603-606.

Biteau J.J., Baudin, F. 2017. Géologie du pétrole. Dunod, 367 pp.

Bouton P., Préat, A., Thiéblemont, D., Ebang Obiang, M. 2012. Le Gabon à l'aube de la Vie ; Pour la Science, 413 : 50-57.

Brooks, J., Shaw, G. 1971. Evidence for Life in the Oldest Kown Sedimentary Rocks, the Onverwacht Series Chert, Swaziland System of South Africa. Grana, 11(1) : 1-8.

Cardona, T., Sanchez-Baracaldo, P., Rutherford, A.W., Larkum, A. 2018. Early Archean origin of Photosytem II. Geobiology, 2018 : 1-4.

Canfield, D.E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. Nature, 396 : 450-453.

Canfield, D.E. 2014. Oxygen. A Four Billion Year History. Princeton University Press, 196 pp.

Canfield, D.E., Raiswell, R., 1999. The evolution of the sulphur cycle. American Journal of Sciences, 315 : 92-95.

Chambers, L.A., Trudinger, P.A. 1979. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: a review and critique. Geomicrobiological Journal, 1 : 249-293.

Charlou, J., Donval, J.P., Konn, C., Ondréas, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. Fourré, E. 2010. High production and fluxes of H_2 and CH_4 and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic

Ridge. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges, Washington DC 265-296.

Deconinck, J.F. 2017. Le Précambrien: 4 milliards d'années d'histoire de la Terre. Deboeck, 210 pp.

Delmers, J., Brüchert, V., Habicht, K.S., Kuever, J. 2001. Diversity of sulfur isotopes fractionation by sulfate-reducing prokaryotes. Applied Environmental Microbiology, 67 : 888-894.

Derenne, R., Skrzypczak-Bonduelle, A., Gourier, D., Binet, L., Rouzaud, J.N. 2008. Molecular evidence for life in the 3.5 billion year old Warrawoona chert. Earth and Planetary Science Letters, 272 : 476-480.

Devaney, J.R. 2004. Discussion of selected techniques and problems in the field mapping and interpretation of Archean clastic metasedimentary rocks of the Superior Province, Canada. In: The Precambrian Earth, Tempos and Events, Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Catuneanu, O. (Eds.), Chapter 7.4, 625-631, Elsevier.

Ding, J., Zhang, Y., Wang, H., Jian, H., Leng, H., Xiao, X. 2017. Microbial Community Structure of Deep-sea Hydrothermal Vents on the Ultraslow Spreading Southwest Indian Ridge. Frontiers in Microbiology, 13 June 2017, https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2017.01012/full.

Domagal-Goldman, A.D., Poirier, B., Wing, B. 2011. Mass-Independent Fractionation of Sulfur Isotopes. Carriers and Sources. Workshop, NASA, https://nai.nasa.gov/media/medialibrary/2013/08/S-MIF_WorkshopSummary.pdf

Eriksson, P.G., Catuneanu, O. 2004. Tectonism and mantle plume through time. In : The Precambrian Earth, and Events, Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Catuneanu, O. (Eds.), Chapter Tempos 3.1, 161-163, Elsevier.

Evans, K.A., McCuaig, T.C., Leach, D., Angerer, T., Hagemann, S.G. 2013. Banded iron formation to iron ore : a record of the evolution of Earth environments? Geology, 41(1) : 99-102.

Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M. 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. Science, 289(5480) : 756–758.

Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S., Thiemens, M., 2001. Observation of the wavelength-sensitive mass-dependent sulfure isotope effects during SO_2 photolysis : Implication for the early atmosphere. Journal of Geophysical Reserarch, 106 :032829-32839.

Farquhar, J., Wing , B A. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. Earth and Planetary Science Letters, 213 : 1–13.

Fenchel, T., Finlay B.J. 1995. Ecology and Evolution in Anoxic Worlds. Oxford Series in Ecology and Evolution, Oxford University Press, 276 pp.

Gargaud, M., Martin, H., Lopez-Garcia, P., Montmerle, Th., Pascal R. 2009. Le Soleil, la Terre … la Vie. La quête des origines. Belin, 301 pp.

Goto, K.T., Sekine, Y., Suzuki, K., Tajika, E., Senda, R. et al. (+7) 2013. Redox conditions in the atmosphere and shallow-marine environments during the first Huronian deglacation : Insights from Os isotopes and redox-sensitive elements. Earth and Planetary Science Letters, 376(2013) : 145-154.

Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M. (Eds). 2012. The Geological Time Scale 2012, volume 1. Elsevier, 435 pp.

Hannah, J.L., Bekker, A., Stein, H.J., Markey, R.J., Holland, H.D. 2004. Primitive Os and 2,316 Ma age for marine shale : implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen. Earth Planetary Science Letters, 225 : 43-52.

Haqq-Misra, D.H., Domalal-Goldman, S.D., Kasting, P.J., Kasting, J.F. 2008. A revised, haze methane greenhouse for the Archean Earth. Astrobiology, 8(6) : 1127-1137.

Hillier, J.K., Watts, A.B., 2007. Global distribution of seamounts from ship-track data. Geophysical Research Letters 34 : 1-5.

Hoefs, J. 1982. Stable Isotope Geochemistry, Springer-Verlag, Second Edition, 208 pp.

International Commission on Stratigraphy 2018. http://www.stratigraphy.org.

Hoffman, P.F. 1999. The break-up of Rodinia, birth of Gondwana, true polar wander, and the Snowball Earth. Journal of African Earth Sciences, 28 : 17-33.

Hoffman, P.F., Schrag, D.P. 2002. The snowball Earth hypothesis : testing the limits of global change. Terra Nova, 14 : 129-155.

Holland, H.D. 2009. Why the atmosphere became oxygenated : A proposal. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73 :5241-5255.

Hutchinson, R.W. 1987. Metallogeny of Precambrian Gold Deposits : Space and Time Relationships. Economic Geology, 82 ; 1993-2007.

Jafrès, J.B., Shields, G.A., Wallmann, K. 2007. The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. Earth-Science Reviews, 83 : 83-122.

Johnson, C.M., Ludois, J.M., Beard, B.L., Beukes, N.J., Heimann, A. 2013. Iron formation carbonates : Paleoceanograpahic proxy or recorder of microbial diagnesis? Geology, 41(11) : 1147-1150.

Kahru, J.A., Holland, H.D. 1996. Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. Geology, 24 :867-870.

Kappler, A., Pasquero, C., Konhauser, K.O., Newman, D.K. 2005. Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria; Geology, 33(11) : 865-868.

Kasting, J.F. 1988. Runaway and moist greenhouse atmospheres and the evolution of Earth and Venus, Icarus, 74 : 472–494.

Kasting, J.F. 1993. Earth's early atmosphere. Science 259 : 920-926.

Kasting, J.F. 2010. Faint young Sun paradox. Nature, 464 : 687-688.

Kasting, J.F. 2013. How was Early Earth Kept Warm? Science, 339(6115) : 44-45.

Kasting, J.F., Liu, S.C., Donahue, T.M. 1979. Oxygen Levels in the Prebiological Atmosphere. Journal Geophysical Research, 84 : 3097-3107.

Kasting, J.F., Catling, D. 2003. Evolution of a Habitable Planet. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, 41(1) : 429-463.

Klein, C. 2005. Some Precambrian banded iron-formation (BIFs) from around the world : Their age, geological setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. American Mineralogist, 90(10) : 1473-1499.

Knauth, L.P. 1998. Salinity history of the Earth's early ocean. Nature, 395(6702) : 554-555.

Knauth, L.P. 2005. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implication for the course of microbial evolution. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 219(1–2) : 53–69.

Knoll, A.H. 2003. Line on a Young Planet. The First Three Billion Years of Evolution on Earth. Princeton University Press, 277 pp.

Knoll, A.H. 2015. Paleobiological Perspectives on Early Microbial Evolution. Cold Spring Harbor Perspectives in Biology, https://cshperspectives.cshlp.org/content/7/7/a018093.full

Konhauser, K. 2006. Introduction to Geomicrobiology. Wiley-Blackwell, 440 pp.

Konhauser, K., Lalonde, S.V., Planavsky, N.J., Pecoits, E. , Lyons, T.W. et al. (+7) 2011. Aerobic bacterial pyrite oxidation and rock drainage during the Great Oxidation Event. Nature, 478 : 369-373.

Kopp, R.E., Kirschvink, J.L., Hilburn, I.A; Nash, C.Z. 2005. The Paleoproterozoic snowball Earth : A climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 102(32) : 11131-11136.

Kump, L.R. 2008. The rise of atmospheric oxygen. Nature, 451 : 277-278.

Laakso, T.A., Schrag, D.P. 2017. A theory of atmospheric oxygen. Geobiology, 15(3) : 366-384.

Libes, S.M. 1992. An Introduction to Marine Biochemistry, Wiley, 734 pp.

Lyons, T.W., Kah, L.C., Gellatly, A.M. 2004. The Precambrian sulphur isotope record of evolving atmospheric oxygen. In : The Precambrian Earth, and Events, Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Catuneanu, O. (Eds.), Chapter Tempos 5.5, 421-440, Elsevier.

Lyons, T.W., Reinhard, C.T., 2009. An early productive ocean unfit for aerobic. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 43 : 18045-18046.

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.

Maynard, J.B. (ed.) 2017. Isotope Geochemistry, The Origin and Formation of Manganese Rocks and Ores. Elsevier, 440 p.

Melezhik, V.A., Huhma, H., Condon, D.J., Fallick, A.E., Whitehouse, M.J. 2007. Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event. Geology, 35(7) : 655-658.

Mojzsis, S.J., Arrhenius, K.D.. McKeegan, T.M., Harrison, A.P., Nutman P., Friend C.R. 1996. Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. Nature, 384 : 55-59.

Nisbet, E. , Fowler, C.M.R. 2011 .The evolution of the atmosphere in the Archean and early Proterozoic. Chinese Science Bulletin, 56(1) : 4-13.

Nutman, A.P., Friend C.R.L., Bennett, V.C., Wright, D., Norman, M.D. 2010. ≥3700 Ma pre-metamorphic dolomite formed by microbial mediation in the Isua supracrustal belt (W. Greenland): simple evidence for early life? Precambrian Research, 183 : 725–737.

Nutman, A.P., Bennett, V.C., Friend C.R.L., Van Kranendonk, M.J., Chivas, A.R. 2016. Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. Nature, 537 : 535-538.

Ohmoto, H. 2004. The Archean atmosphere, hydrosphere and biosphere. In : The Precambrian Earth, Tempos and Events, Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Catuneanu, O. (Eds.), Chapter 5.2, 361-388, Elsevier.

Ohmoto, H, Watanbe, Y., Kumazawa, K. 2004. Evidence from massive siderite beds for a CO_2-rich atmosphere before 1.8 billion years ago. Nature 429 : 395-399.

Partin, C.A., Bekker, A., Planavsky, N.J., Scott, C.T. et al. (+9) 2013. Large-scale fluctuations in Precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales. Earth and Planetary Science Letters, 369-370 (2013) : 284-293.

Patterson, C. 1953. Age of meteorites and the earth. Geochimica et Cosmochimica Acta, 10(4): 230-237.

Pavlov, A.A. & Kasting, J.F. 2012. Mass-independant fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments : strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. Astrobiology, 2 : 27-41.

Petsch, S.T., Berner, R.A., Eglington, T.I. 2000. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. Organic Geochemistry, 31 : 475-487.

Planavsky, N.J., Bekker, A., Hofmann, A., Owens, J.D., Lyons, T.W. 2012. Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 109(45) : 18300-18305.

Poulton, S.W., Fralick, P.W., Canfield, D.E., 2004. The transition to a sulphidic ocean ± 1.84 billion years ago. Nature, 431 : 173-177.

Posth, N.R., Konhauser, K.O., Kappler, A. 2011. Banded Iron Formations. In: Reitner J., Thiel V. (eds) Encylopedia of Geobiology. Encyclopedia of Earth Sciences Series, Springer, Dordrecht.

Préat, A. 2016. L'oxygène un poison pendant plusieurs milliards d'années. Science et Pseudo-sciences, mars 2016, https://www.pseudo-sciences.org/spip.php?article2621.

Préat, A. 2018. Combien de supercontinents de type 'pangées' depuis la formation de la Terre ? http://www.science-climat-energie.be/combien-de-supercontinents-de-type-pangees-depuis-la-formation-de-la-terre/

Préat, A., Bouton, P. Thiéblemont D., Prian, J.P., Ndounze, S., Delpomdor, F. 2011. Paleoproterozoic high $\delta^{13}C$ dolomites from lastourville and Franceville basins (SE Gabon) : stratigraphical synsedimentary subsidence implications. Precambrian Research, 189 : 212-228.

Préat, A., Delpomdor, F., Ackouala Mfere A., Callec, Y. 2018. Paleoenvironments, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ signatures in Neoproterozoic carbonates of the Comba Basin, Republic of Congo: Implication for regional correlations and Marinoan event. Journal of African Earth Sciences, 137 : 69-90.

Prinzhofer, A., Deville, E. 2015. Hydrogène naturel, la prochaine révolution énergétique. Belin, 187pp.

Raiswell, R., Reinhard, C.T., Derkowski, A., Owens, J., Bottrell, S.H., Anbar, A.D., Lyons, R.W. 2011. Formation of syngenetic and early diagenetic iron minerals in the late Archean Mt. McRae Shale, Hamersley Basin, Australia: New insights on the patterns, controls and paleoenvironmental imlications of authigenic mineral formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, 1072-1087.

Raiswell, R., Canfield, D.E. 2012. The iron biochemical cycles past and present. Geochemical Perspectives, 1 : 220 pp.

Reddy, S.M., Evans, D.A.D. 2009. Palaeoproterozoic supercontinents and global evolution : correlations from core to atmosphere. Geological Society, London, Special Publications, 323, 1-26.

Robert, F., Chaussidon, M. 2006. A palaeo-temperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. Nature 443, 969-972.

Roberson, A.L., Roadt, J., Halevy, I., Kasting, J.F. 2011. Greenhouse warming by nitrous oxide and methane in the Proterozoic Eon. Geobiology, 9 : 313-320.

Rosing, M.T., Bird, D.K, Sleep, N.H., Bjerrum, C.J. 2010. No climate paradox under the faint early Sun. Nature, 464(1) : 744-749.

Rutherford, E., Soddy, F. 1902. The Cause and Nature of Radioactivity, Part I. Philosophical Magazine, 4 : 370-396.

Rye, R., Kuo, P.H., Holland, D.H. 1995. Atmospheric carbon-dioxide concentrations before 2.2-billion years ago. Nature, 378 : 603-605.

Rye, R., Holland, D.H. 1998. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen : a critical review. American Journal of Sciences, 298 : 621-672.

Sadekar, S., Raymond, J., Blankenship, R.E. 2006. Conservation of Distantly Related Membrane Proteins : Photosynthetic Reaction Centers Share a Common Structural Core. Molecular Biologyand Evolution 23(11) : 2001-2007.

Sagan, C. Chyba, C. 1997. The early Faint Sun Paradox : Organic Shielding of Ultraviolet-Labile Greenhouse Gases. Science, 279 (5316) : 1217-1221.

Sekine, Y., Suzuky, K., Senda, R. et al. (+9) 2011. Osmium evidence for synchronocity between a rise in atmospheric oxygen and Palaeoproterozoic deglaciation. Nature, 502 : 1-6.

Sheldon, N.D., 2006. Precambrian paleosols and atmospheric CO_2 levels. Precambrian Research, 147 : 148-155.

Shen, Y., Farquhar, J., Masterson, A., Kaufman, A.J., Buick, R. 2009. Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics. Earth and Planetary Science Letters, 279 : 383-391.

Sial, A.N., Gaucher, C., Ferreira, V.P., Pereira, N.S., Cezario, W.S., Chiglino, L., Lima, H.M. 2015. Isotope and elemental chemostratigraphy. In : Ramkumar, M., Chemostratigraphy, Concepts, Techniques, and Applications, Elsevier, Chapter 2 : 23-64

Sreenivas, B., Murakami, T. 2005. Emerging views on the evolution of atmospheric oxygen during the Precambrian. Journal of Mineralogical and Petrological Science, 100 : 184-201.

Svensen, H. Jamveit, B. 2010. Metamorphic fluids and global environmental changes. Elements, 2010(6) : 179-182.

Tan, H., Chen, Y. 2013. Global glaciations and atmospheric change at ca. 2.3 Ga. Geoscience Frontiers, 4(5) : 583-596.

Tartèse, R., Chaussidon, M., Gurenko, A., Delarue, F., Robert, F. 2017. Warm Archean oceans reconstructed from oxygen isotope composition of early-life remnants. Geochemical Perspective Letters, European Association of Geochemistry, 3 : 55-65.

Thibon, F., Blicher-Toft, J., Tsikos, H., Foden, J., Alabalat, E., Alabrede F. 2019. Dynamics of oceanic iron prior to the Great Oxygenation Event. Earth Planetary Science Letters 506, 360-370.

Tissot, B.P., Welte, D.H. 1978. Petroleum Formation and Occurence. A New Approach to Oil and Gas Exploration. Springer Verlag, 538 pp.

Trumbore, S.E. , Druffel, E. 1995. Carbon isotopes for characterizing sources and turnover of non-living organic matter. In: Zepp, R. & Sonntag, C. The Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle. John Wiley & Sons, 7-42.

Vidal, Ph. 1994. Géochimie. Géoscience Dunod, 190 pp.

Wacey, D. , Kilburn, M.R., Saunders, M., Cliff, J., Brasier, M.D. 2011. Microfossils of Sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia. Nature Geoscience, 4 : 698-702.

Wilde, S.A., Valley J.W., Peck, W.H., Graham, C.M. 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. Nature, 409 : 175-178.

Zhu, X.Q., Tang H.S., Sun, H.H ? 2014. Genesis of banded iron formations : A series of experimental simulations. Ore Geology Reviews, 63 : 465-469.