

## Le précambrien: les bactéries, la tectonique des plaques et l'oxygène\*

par

Alain PRÉAT\*\*

**MOTS-CLÉS.** — Écosystèmes microbiens; Isotopes du carbone et du soufre; Oxydoréduction; Oxygène; Océans et atmosphère.

**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 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 deux milliards et demi d'années) dans l'atmosphère, lors du Grand Événement 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 voici deux milliards et demi 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 de 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.

**TREFWOORDEN.** — Microbiële ecosystemen; Koolstof- en zwavelisotopen; Oxidoreductie; Zuurstof; Oceanen en atmosfeer.

**SAMENVATTING.** — *Precambrium: bacteriën, platentektoniek en zuurstof.* — Zuurstof verscheen niet zo abrupt als we dachten op onze planeet. Ondanks een zuurstoftoevoer gerelateerd aan cyanobacteriën sinds het Archeïcum liggen deze micro-organismen toch niet aan de basis van de eerste grote zuurstofrevolutie die plaatsvond in de atmosfeer tijdens het Grote Oxidatie Event op de Archeïcum/Paleoproterozoïsche grens (twee en een half miljard jaar geleden). Twee processen gerelateerd aan de cyclus van de platentektoniek (mantelactiviteit en intense periodes van erosie/verwerking) hebben op significante wijze bijgedragen aan de toename van de zuurstofconcentratie in de atmosfeer twee en een half miljard jaar geleden. Deze twee fundamentele processen houden verband met de begraving van organisch materiaal en van pyriet. De wijziging van reeksen met een rijke aanwezigheid van deze twee elementen zal dan gedurende bijna een miljard jaar de chemische samenstelling van de oceanen voor wat betreft zuurstof, zwavel en ijzer bepalen. Na verloop van tijd zal zuurstof afkomstig zijn van de

---

\* Communication présentée à la séance de la Classe des Sciences techniques tenue le 31 mai 2018. Texte reçu le 23 décembre 2018, soumis à *peer-review*. Version définitive, approuvée par les *reviewers*, reçue le 14 mai 2019.

\*\* Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles, av. F. D. Roosevelt 50, CP 160/02, B-1050 Bruxelles (Belgique).

activiteit van cyanobacteriën en de reducerende atmosfeer van het vroege Archeicum zal worden vervangen door een oxiderende atmosfeer aan het einde van het Precambrium.

**KEYWORDS.** — Microbial Ecosystems; Carbon and Sulfur Isotopes; Oxidation Reduction; Oxygen; Oceans and Atmosphere.

**SUMMARY.** — *The Precambrian: Bacteria, Plate Tectonics and Oxygen.* — Oxygen did not appear as abruptly as we thought on our planet. Despite an oxygen supply related to cyanobacteria since the Archean, these microorganisms are not at the origin of the first great oxygen revolution that took place at the Archean/Paleoproterozoic boundary (two and a half 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 atmospheric oxygen concentration two and a half billion years ago. These two main processes are related to the burial of organic matter and pyrite. The alteration of series with high contents of these two elements will then condition for nearly one billion years the oxygen, sulfur and iron chemical composition of the oceans. 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 quatre milliards cinq cent soixante-sept millions 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 des plaques vers la fin des années 1960 (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 XIX<sup>e</sup> 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 XIX<sup>e</sup> siècle, les géologues ont tenté de classer temporellement les couches sédimentaires les unes par rapport aux autres, initialement par l'étude des fossiles, ensuite par l'ajout progressif d'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 XX<sup>e</sup> 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 réaménagée 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).

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 cinq cent quarante et un millions d'années) avec le début du cambrien (qui ouvre l'éonothème phanérozoïque). Le précambrien représente ainsi les huit neuvièmes de l'ensemble des temps géologiques; il est divisé en hadéen, archéen et protérozoïque (ces unités n'ont pas encore reçu 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 appelées stromatolithes, ou formé des tapis bactériens donnant aux roches un aspect laminaire caractéristique (fig. 2). Ces microbes étaient jusqu'il y a peu considérés erronément comme des «algues bleu-vert»...

Pourtant, l'essentiel des caractéristiques majeures de notre planète est l'héritage 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 déroulement de très nombreux processus se poursuivant au phanérozoïque.

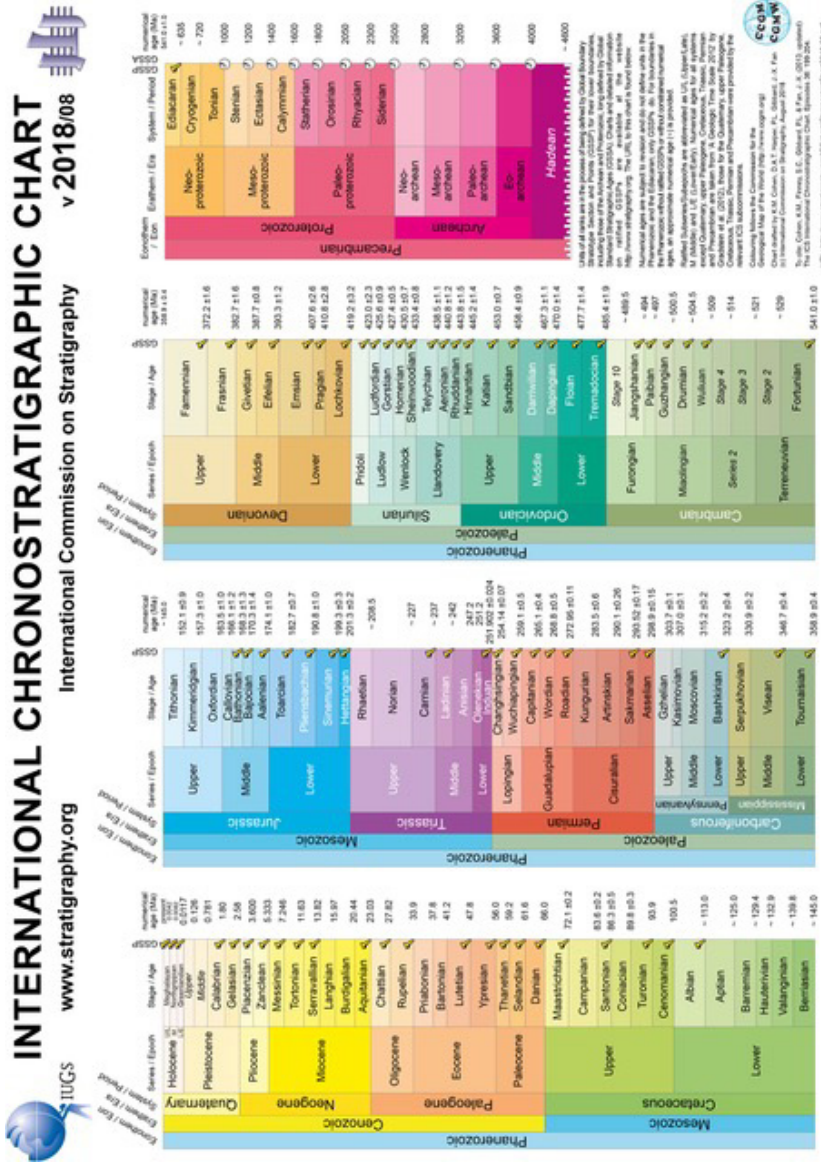


Fig. 1. — Échelle internationale des temps géologiques (<http://www.stratigraphy.org>).

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'oxydoréduction, 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:

- 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 de «paradoxe du Soleil froid».
- De très vieux zircons détritiques, datés de 4,4 Ga (hadéen), ont été découverts à Jack Hills en Australie (WILDE *et al.* 2001), témoignant d'une altération de roches à cette période et donc de la présence d'eau cent septante 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.

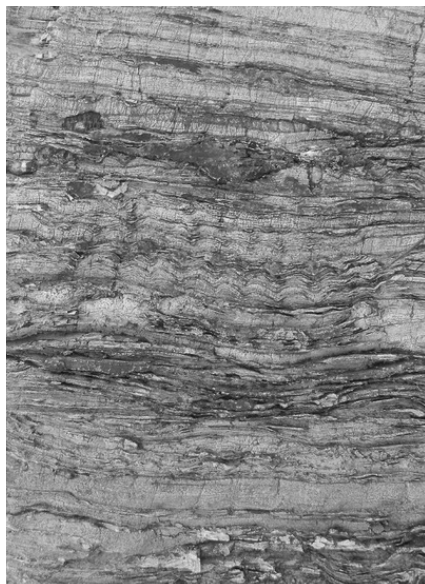


Fig. 2a. — Stromatolithe colonnaire, néopro-térozoïque, formation SC1c (PRÉAT *et al.* 2018), bassin du Niari, République du Congo (Brazzaville). © A. Préat, 2016.



Fig. 2b. — Tapis microbiens (cyanobactéries) et stromatolithes en micro-dômes (*cf.* milieu de la photo), paléoprotérozoïque, formation FC (Francevillien) (PRÉAT *et al.* 2011), carrière de Mouila, Gabon. La hauteur du bloc est de 60 cm. © A. Préat, 2016.

## 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; *cf.* fig. 2).

Pour résoudre ce paradoxe, on estime actuellement que l'atmosphère hadéenne et archéenne était réchauffée par une présence importante de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> et d'autres gaz à effet de serre (vapeur d'eau, N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc.) (HAQQ-MISRA *et al.* 2008; ROBERSON *et al.* 2011; KASTING 1993, 2013). Le CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>» (BERNER 1995). La pression partielle de CO<sub>2</sub> à l'archéen a pu être estimée à partir de différents indicateurs (minéraux, paléosols; RYE *et al.* 1995, RYE & HOLLAND 1998, OHMOTO *et al.* 2004, SHELDON 2006, ROSING *et al.* 2010), à plus de cent ou mille fois (ou encore plus suivant certains auteurs) la pression actuelle. De même pour la concentration en CH<sub>4</sub> liée à des phénomènes abiotiques (par exemple, la serpentinitisation 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<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> 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 point 6.3 ci-dessous).

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 ( $\text{Fe}^{2+}$ ). On estime le rapport  $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  de l'eau de mer archéenne à environ 250, aujourd'hui il est de l'ordre de 107 (GARGAUD *et al.* 2009), correspondant ainsi à une concentration en fer ferreux quatre mille 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 ( $\text{Fe}^{3+}$ ), insoluble dans l'océan, donnant naissance aux fameux BIF, ou *banded iron formations*, gisements de fer rubanés caractéristiques de l'archéen (voir point 6.5 ci-dessous).

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 condition oxydante. 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 inexistantes au cours des deux périodes hadéenne et archéenne, jusqu'à environ 2,3 à 2,2 Ga (voir point 6.4 ci-dessous).

### 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 a fait l'objet de nombreuses recherches puisqu'il s'agit en définitive d'établir l'origine de la vie (KNOLL 2003, 2015; ALTERMANN 2004). Vie 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 ou 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 dis-

cussions, 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 des 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 physicochimiques 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'oxydoréduction.

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 sulfatoréduction pouvait avoir lieu par l'intermédiaire des bactéries sulfatoréductrices 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 sulfatoréductrices, 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 prendront le relais. À 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 cent fois 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 point 6.6 ci-dessous). Plus récemment encore, THIBON *et al.* (2019) ont estimé qu'une précipitation abiotique de magnétite (miné-

ral présent dans les BIF et comprenant  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) était couplée à un processus massif de réduction du  $\text{CO}_2$  volcanique en  $\text{CH}_4$ .

Il est cependant probable que des bactéries phototrophes anaérobies ferroxydantes 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 ferriréductrices transformant le fer ferrique en fer ferreux et oxydant la matière organique (en  $\text{CO}_2$ ) 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 de 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 dissous dans les océans, et il convient également de mentionner l'importance des bactéries mangano-oxydantes à partir du  $\text{Mn}^{2+}$  qui est plus stable que  $\text{Fe}^{2+}$  (LIBES 1992).

### 3.5. LES ÉCOSYSTÈMES MICROBIENS DU PRÉCAMBRIEN AVANT L'APPARITION DE L'OXYGÈNE

Les processus évoqués ci-dessus sont pour l'essentiel fondés 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  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) 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 microorganismes 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 «aérobies» étaient des micro-aérophiles 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»:  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} (+ \text{photons}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S} [1]$ .

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

- Réduction des nitrates  $\text{NO}_3^- \Rightarrow \text{N} \Rightarrow \text{NH}_3$ ;
- Réduction du fer  $\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ;
- Réduction des sulfates  $\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow \text{S}^0 \Rightarrow \text{S}^{2-}$ ;
- Méthanogenèse  $\text{Corg} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ ;
- Fermentation  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \Rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2$ .

Les réactions de réduction du fer et des sulfates mènent à la formation de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ).

## 5.2. LA ZONE PHOTIQUE OXIQUE

Elle est décrite par la réaction simplifiée suivante:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (+ \text{photons}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ .

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, l'oxygène diminue alors 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. ÉVOLUTIONS CHIMIQUES DE L'ATMOSPHÈRE ET DES OCÉANS: LE CONTRÔLE GÉOLOGIQUE

À l'aide de ces équations, entretenues principalement par l'activité des microorganismes, 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:

- 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 (malheureusement mal nommés car ne renfermant pas de bitume; BITEAU & BAUDIN 2017) qui contiennent la matière organique la plus abondante sur Terre sous forme de kérogène (TISSOT & WELTE 1978), matière organique généralement piégée dans des bassins sédimentaires fortement subsidents, qui a échappé à l'oxydation et n'a donc pas consommé d'oxygène atmosphérique.
- De même, dès le précambrien, l'enfouissement de la pyrite a contrôlé le taux d'oxygène atmosphérique, par l'activité des bactéries sulfatoréductrices sui-

vant la réaction complète:  $2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} \Rightarrow 2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2$ .  
Notons aussi que si le taux de sulfates est faible, les bassins sédimentaires anoxiques sont ferrifères avec  $\text{Fe}^{2+} > \text{S}^{2-}$  (ce qui donnera les BIF en cas d'oxydation) et que, dans le cas contraire, ils sont «euxiniques» avec  $\text{Fe}^{2+} < \text{S}^{2-}$  ( $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{FeS} + \text{H}^+$  et  $\text{Fe} + 2\text{S} = \text{FeS}_2$ ).

Considérons les équations complètes suivantes:

- $16\text{H}^+ + 16\text{HCO}_3^- \Leftrightarrow 16\text{CH}_2\text{O} + 16\text{O}_2$  (photosynthèse aérobie);
- $8\text{SO}_4^{2-} + 16\text{CH}_2\text{O} \Leftrightarrow 16\text{HCO}_3^- + 8\text{H}_2\text{S}$  (réduction des sulfates par les bactéries);
- $8\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \Leftrightarrow 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{FeS}_2$  (pyrite, à partir d'un sulfure de  $\text{Fe}^{2+}$  (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:  $16\text{H}^+ + 8\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \Leftrightarrow 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2$  (équation 1).

Considérons (sous une autre forme équivalente) la photosynthèse:  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$  (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 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) a contribué à diminuer la concentration de l'oxygène, tout en entretenant divers écosystèmes microbiens.

#### 5.4. 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. Compte tenu des taux de consommation de l'oxygène (altération des silicates ou «pompe à  $\text{CO}_2$ ») ou d'apports de  $\text{CO}_2$  par le volcanisme aérien ou sous-marin (HILLIER & WATTS 2007) et par le méta-

morphisme de contact (SVENSEN & JAMVEIT 2010), le CO<sub>2</sub> atmosphérique devrait être épuisé par la photosynthèse en seulement treize mille ans, ce qui implique que le recyclage de la matière organique par la tectonique est bien actif (exemple de la formation des hydrocarbures). À 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 point 6.1 ci-dessous). 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  $3,7 \times 10^{19}$  moles d'oxygène de notre atmosphère actuelle étaient liquéfiées, elles formeraient une pellicule liquide de 6 cm d'épaisseur recouvrant l'ensemble de la planète (CANFIELD 2014). Les images satellitaires et mesures de la production végétale, algale et bactérienne montrent que la production primaire nette de carbone est de  $8,8 \times 10^{15}$  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 quatre mille deux cents années et qu'en regard des temps géologiques, cette concentration est certainement instable.

Un paramètre également important est l'influence des périodes d'anoxie 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 donc plus de fer ferreux que de sulfures, et vu l'absence d'oxygène, la dégradation de la matière organique est limitée, menant ainsi à de fortes 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 sulfatoréduction 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 par la sulfatoréduction 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 plus de 15 %) de l'actuelle, pour culminer vers 2,2-2,1 Ga lors de l'Événement Lomagundi-Jatuli (voir point 6.2 ci-dessous). 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'oxydoréduction 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 formations* (ou «BIF», voir point 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  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  exprimé par  $\delta^{13}\text{C}$  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 carbonaté (TRUMBORE & DRUFFEL 1995). Ce rapport est resté assez constant (autour de  $\delta^{13}\text{C} = 0$  ‰), 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

(CANFIELD 2014) ou 2,33-2,06 (SIAL *et al.* 2015)] au paléoprotérozoïque (cf. fig. 1), avec des valeurs très élevées de  $\delta^{13}\text{C}$  atteignant + 15 ‰. Cette excursion est mondiale et porte le nom d'Événement Lomagundi-Jatuli en raison de sa découverte au Zimbabwe et en Scandinavie. Elle aurait duré entre  $128 \pm 9$  Ma et  $249 \pm 9$  Ma suivant les différents auteurs (PARTIN *et al.* 2013, DECONINCK 2017), soit l'équivalent de la durée du jurassique et/ou du crétacé. D'autres excursions de forte ampleur, mais négative, 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  $\delta^{13}\text{C}$  observées dans l'Événement 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 piègeages de matière organique dans les sédiments paléoprotérozoïques ont nécessité des bassins sédimentaires fortement subsidés, 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'Événement Lomagundi-Jatuli, il convient de replacer temporellement cet épisode: l'Événement 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 abondants 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'Événement 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 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 bioproduktivité (utilisant de préférence le  $^{12}\text{C}$ ) dans les océans, menant ainsi à une accumulation massive de matière organique dans les sédiments. Les carbonates associés qui se forment sont alors fortement enrichis en  $^{13}\text{C}$ , le  $^{12}\text{C}$  ayant été soustrait par les organismes, et à l'origine de l'Événement Lomagundi-Jatuli (KAHRU & HOLLAND 1996, PLANAVSKY *et al.* 2012). Rap-



pelons que les microorganismes (mais aussi les plantes) utilisent de préférence le  $^{12}\text{C}$  par rapport au  $^{13}\text{C}$  dans leur métabolisme.

Selon KAHRU & HOLLAND (1996), l'excursion Lomagundi est une réponse à une augmentation de dix à vingt fois la teneur en oxygène par rapport à celle qui prévalait à l'archéen. Cela représente 1 à 10 % de la 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 quatre isotopes stables ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ), c'est le rapport  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ou  $\delta^{34}\text{S}$ , parfois  $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$  ou  $\delta^{33}\text{S}$ , 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  $^{33}\text{S}$  et le  $^{32}\text{S}$  est 0,5 fois celui du  $^{34}\text{S}$  par rapport au  $^{32}\text{S}$  (DOMAGAL-GOLDMAN *et al.* 2011). Lorsque cette proportion est respectée, le fractionnement est alors dit «dépendant de la masse» (on note  $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0,515 \times \delta^{34}\text{S}$ , 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  $\text{SO}_2$  (pour former des molécules de soufre élémentaire et des sulfates), lorsque la Terre était transparente au rayonnement ultraviolet solaire et non protégée comme aujourd'hui par la couche d'ozone ( $\text{O}_3$ ). Le soufre ainsi formé présente une anomalie des rapports isotopiques ( $\Delta^{33}\text{S}$ ) positive et les sulfates une anomalie négative. La préservation du fractionnement indépendant de masse n'a lieu que pour des teneurs atmosphériques en oxygène inférieures à 0,001 % de la teneur actuelle (CANFIELD 2014). Depuis 2,3-2,4 Ga, les anomalies de  $\Delta^{33}\text{S}$  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 paléoproterozoïque, 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 occasionnellement avant le GOE (ANBAR *et al.* 2007), suite à des «bouffées» d'oxygène (*whiff*). L'origine de ces «bouffées» d'oxygène a fait l'objet de nombreuses discussions, car, si les cyanobactéries avaient été 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 à cause 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 en oxygène déterminée par

les rapports des activités volcaniques et des cyanobactéries (CANFIELD 2014). On voit de 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 (plus de 0,001 % de la concentration actuelle; OHMOTO 2004, CANFIELD 2014, LAAKSO & SCHRAG 2017), une absence 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 pouvant 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 oxyde 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<sub>2</sub> (parfois H<sub>2</sub>S) d'origine volcanique, c'est-à-dire mantellique, sans intervention de bactéries sulfatoréductrices, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. (ASAEL *et al.* 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<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 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'oxydoréduction (comme <sup>192</sup>Os, <sup>178</sup>Os/<sup>188</sup>Os, <sup>98</sup>Mo/<sup>95</sup>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 APPRENNENT LES «BIF»?

L'Événement 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 néoproterozoïque (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 ferrobactéries oxydantes phototrophiques à partir du fer ferreux dissous dans l'eau de mer. La concentration d'oxygène était de l'ordre d'un millième de sa valeur actuelle (KUMP 2008).

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 *stricto sensu*, 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; voir point 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 néoproterozoïque) 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 & CANFIELD 2012). Elle se marque, après le GOE, par une très forte augmentation de cette différence, suite à une augmentation de la concentration en sulfates 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 sulfatoréductrices privilégiant le  $^{32}\text{S}$  par rapport au  $^{34}\text{S}$ . En définitive, le flux de sulfates est plus intense vers les océans, ce qui a augmenté l'activité des bactéries sulfatoréductrices enrichissant l'océan en sulfures. D'autres hypothèses plus récentes font appel à des mécanismes impliquant davantage le  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ ; THIBON *et al.* 2019). Cela 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 & REINHARD 2009, LYONS *et al.* 2014), avec formation de *black shales* dans des environnements euxiniques, donc très riches en sulfures (fig. 3). Les eaux profondes sont anoxiques, le fer réduit atteint les parties superficielles des océans suite à des *upwellings* et 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'Événement Lomagundi, les quantités massives de matière organique enfouies lors de cet événement se sont altérées/érodées quelques dizaines à centaines de millions d'années plus tard (*cf.* cycles orogéniques) et ont alors entretenu un puits à oxygène suivant l'équation 2 (*cf.* point 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 sulfatoréductrices, 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 sulfatobactérienne 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 a 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 sulfatoréductrices à partir de la pyrite des séries géologiques liées à l'Événement Lomagundi dès que ces séries furent soumises à l'altération due 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, les ions sulfates devenant 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  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , et vers 1,8 Ga la concentration du fer ferreux augmente suite au dégazage de  $\text{H}_2\text{S}$  lié à une chémocline de faible profondeur ou à un enfouissement/piégeage de la pyrite.

En fin de compte, le *Boring Billion* n'est pas aussi «ennuyeux» qu'on pouvait le penser.

En effet, de nombreux indicateurs ou *proxies* (minéralogie, isotopes d'éléments sensibles aux réactions d'oxydoréduction, 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, par suite de 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.

Une fois parcouru l'ensemble des processus biologiques et physicochimiques 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 (fig. 3).

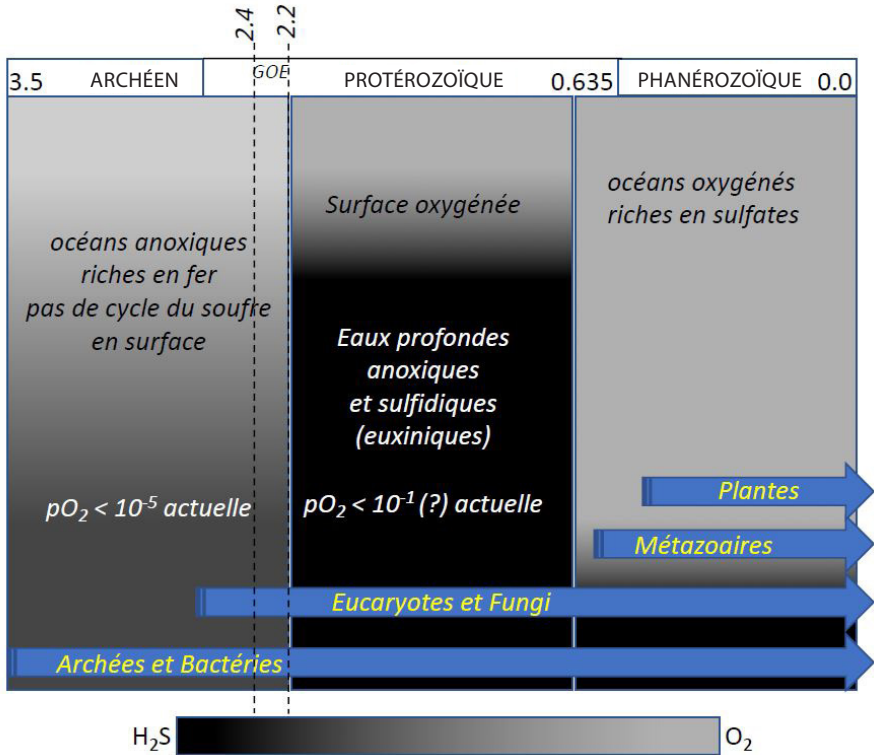


Fig. 3. — Évolution des compositions chimiques et des organismes des océans en trois phases majeures. À l'archéen, les océans contiennent peu d'oxygène et sont relativement riches en fer (colonne de gauche), alors que dans les océans modernes (colonne de droite) l'oxygène est abondant et le fer en quantité limitée. Entre ces deux phases, un long intervalle d'un peu plus d'un milliard d'années est caractérisé par des océans avec des concentrations modérées d'oxygène en surface et des eaux plus profondes riches en H<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S. L'Événement 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'oxydoréduction des éléments chalcophiles ou sidérophiles (uraninite, sidérite, pyrite, molybdénite, etc.). 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'interaction 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 envisageables, si l'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 qui ont effectivement décortiqué 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 appuyées par des moyens d'analyse 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 plus 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 physicochimiques affectant la Terre est maintenant bien établie. L'eau est apparue très rapidement sur notre planète, les systèmes microbiens également. Les conditions physicochimiques 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, avant 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 des 10 % avant d'atteindre très vite sa valeur actuelle, avec même deux périodes aux valeurs plus élevées (carbonifère/permien et eocène; PRÉAT 2016) et variant d'environ 70 à 170 % de sa valeur actuelle au phanérozoïque (BERNER 2009). Les teneurs mentionnées ci-dessus (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 écosystèmes microbiens en milieu anaérobique. 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 en 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 dépendait des concentrations relatives en fer et en sulfates, donnant lieu aux océans sulfidiques (euxiniques) et ferrifères. La formation des BIF est liée 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 dus aux orogènes. C'est ce qui permet, par exemple, d'expliquer la baisse de la teneur en oxygène après l'Événement 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, encore «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 (UMons) et un *reviewer* anonyme pour leur lecture très attentive et leurs remarques constructives. L'auteur tient également à remercier le Professeur Philippe Muchez (KU 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*: ERIKSSON, P. G., ALTERMANN, W., NELSON, D. R. & CATUNEANU, O. (Eds.), *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. Amsterdam/Boston, Elsevier, Chapter 6, pp. 513-591.
- 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., PONZEVEVA, E., LIORZOU, C. & CHÉRON, S. 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. — *Chemical Geology*, **362**: 193-210.



- ASAEI, 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<sub>2</sub> and climate. — *Reviews in Mineralogy*, **31**: 565-583.
- BERNER, R. A. 2009. Phanerozoic atmospheric oxygen: New results using the Geocarbsulf Model. — *American Journal of Science*, **309**: 603-606.
- BITEAU, J.-J. & BAUDIN, F. 2017. Géologie du pétrole: historique, genèse, exploration, ressources. — Paris, 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 known sedimentary rocks, the Onverwacht Series Chert, Swaziland System of South Africa. — *Grana*, **11** (1): 1-8.
- CARDONA, T., SÁNCHEZ-BARACALDO, P., RUTHERFORD, A. W. & LARKUM, A. 2018. Early Archean origin of Photosystem II. — *Geobiology*, pp. 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, Princeton University Press, 196 pp.
- CANFIELD, D. E. & RAISWELL, R. 1999. The evolution of the sulphur cycle. — *American Journal of Science*, **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.-L., DONVAL, J.-P., KONN, C., ONDRÉAS, H., FOUQUET, Y., JEAN-BAPTISTE, P. & FOURRÉ, E. 2010. High production and fluxes of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. — *Geophysical Monograph Series*, **188**: 265-296.
- DECONINCK, J.-F. 2017. Le Précambrien: 4 milliards d'années d'histoire de la Terre. — Bruxelles, De Boeck Supérieur, 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: ERIKSSON, P. G., ALTERMANN, W., NELSON, D. R. & CATUNEANU, O. (Eds.), *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. Amsterdam/Boston, Elsevier, Chapter 7.4, pp. 625-631.
- 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 south-

- west Indian ridge. — *Frontiers in Microbiology*, <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](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*: ERIKSSON, P. G., ALTERMANN, W., NELSON, D. R. & CATUNEANU, O. (Eds.), *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. Amsterdam/Boston, Elsevier, Chapter 3.1, pp. 161-163.
- 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. & WING, B. A. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. — *Earth and Planetary Science Letters*, **213**: 1-13.
- 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 sulfur isotope effects during SO<sub>2</sub> photolysis: Implication for the early atmosphere. — *Journal of Geophysical Research*, **106**: 32829-32839.
- FENCHEL, T. & FINLAY, B. J. 1995. *Ecology and Evolution in Anoxic Worlds*. — Oxford, Oxford University Press, Oxford Series in Ecology and Evolution, 276 pp.
- GARGAUD, M., MARTIN, H., LÓPEZ-GARCÍA, P., MONTMERLE, T. & PASCAL, R. 2009. *Le Soleil, la Terre... la Vie. La quête des origines*. — Paris, Belin, 301 pp.
- GOTO, K. T., SEKINE, Y., SUZUKI, K., TAJIKA, E., SENDA, R., NOZAKI, T., TADA, R., GOTO, K., YAMAMOTO, S., MARUOKA, T., OHKOUCHI, N. & OGAWA, N. O. 2013. Redox conditions in the atmosphere and shallow-marine environments during the first Huronian deglaciation: Insights from Os isotopes and redox-sensitive elements. — *Earth and Planetary Science Letters*, **376**: 145-154.
- GRADSTEIN, F. M., OGG, J. G., SCHMITZ, M. D. & OGG, G. M. (Eds.) 2012. *The Geological Time Scale 2012*. — Amsterdam/Boston, Elsevier, vol. 1, 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 and 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*. — Berlin, Springer-Verlag (2nd ed.), 208 pp.
- 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.
- International Commission on Stratigraphy 2018. — <http://www.stratigraphy.org>.

- 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: Paleooceanographic proxy or recorder of microbial diagenesis? — *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. & CATLING, D. 2003. Evolution of a habitable planet. — *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **41** (1): 429-463.
- KASTING, J. F., LIU, S. C. H. & DONAHUE, T. M. 1979. Oxygen levels in the prebiological atmosphere. — *Journal of Geophysical Research*, **84**: 3097-3107.
- 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: Implications 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, 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. — Hoboken (New Jersey), Wiley-Blackwell, 440 pp.
- KONHAUSER, K., 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.
- 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 (PNAS)*, **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. — Chichester, John Wiley & Sons, 734 pp.

- LYONS, T. W. & REINHARD, C. T. 2009. An early productive ocean unfit for aerobic. — *PNAS*, **43**: 18045-18046.
- LYONS, T. W., KAH, L. C. & GELLATLY, A. M. 2004. The Precambrian sulphur isotope record of evolving atmospheric oxygen. — *In*: ERIKSSON, P. G., ALTERMANN, W., NELSON, D. R. & CATUNEANU, O. (Eds.), *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. Amsterdam/Boston, Elsevier, Chapter 5.5, pp. 421-440.
- 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*. — Amsterdam/Boston, Elsevier, 440 pp.
- MELEZHNIK, V. A., HUHMA, H., CONDON, D. J., FALICK, 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.  $\geq 3700$  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*: ERIKSSON, P. G., ALTERMANN, W., NELSON, D. R. & CATUNEANU, O. (Eds.), *The Precambrian Earth: Tempos and Events*. Amsterdam/Boston, Elsevier, Chapter 5.2, pp. 361-388.
- OHMOTO, H., WATANBE, Y. & KUMAZAWA, K. 2004. Evidence from massive siderite beds for a CO<sub>2</sub>-rich atmosphere before 1.8 billion years ago. — *Nature*, **429**: 395-399.
- 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 and Planetary Science Letters*, **369-370**: 284-293.
- PATTERSON, C. 1956. Age of meteorites and the earth. — *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **10** (4): 230-237.
- 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** (1): 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. — *PNAS*, **109** (45): 18300-18305.
- POSTH, N. R., KONHAUSER, K. O. & KAPPLER, A. 2011. Banded Iron Formations. — *In*: REITNER, J. & THIEL, V. (Eds.), *Encyclopedia of Geobiology*. Dordrecht, Springer.

- POULTON, S. W., FRALICK, P. W. & CANFIELD, D. E. 2004. The transition to a sulphidic ocean  $\pm$  1.84 billion years ago. — *Nature*, **431**: 173-177.
- PRÉAT, A. 2016. L'oxygène: un poison pendant plusieurs milliards d'années. — *Science et Pseudo-sciences* (mars) [<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 d13C 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. Palaeoenvironments, d13C and d18O 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? — Paris, Belin, 187 pp.
- RAISWELL, R. & CANFIELD, D. E. 2012. The iron biochemical cycle: Past and present. — *Geochemical Perspectives*, **1** (1), 220 pp.
- 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 palaeoenvironmental implications of authigenic mineral formation. — *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 1072-1087.
- REDDY, S. M. & EVANS, D. A. D. 2009. Palaeoproterozoic supercontinents and global evolution: Correlations from core to atmosphere. — *Geological Society* (Special Publ.), **323**: 1-26.
- 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.
- ROBERT, F. & CHAUSSIDON, M. 2006. A palaeo-temperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. — *Nature*, **443**: 969-972.
- ROISING, 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. & HOLLAND, D. H. 1998. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen: A critical review. — *American Journal of Science*, **298**: 621-672.
- RYE, R., KUO, P. H. & HOLLAND, D. H. 1995. Atmospheric carbon-dioxide concentrations before 2.2-billion years ago. — *Nature*, **378**: 603-605.
- SADEKAR, S., RAYMOND, J. & BLANKENSHIP, R. E. 2006. Conservation of distantly related membrane proteins: Photosynthetic reaction centers share a common structural core. — *Molecular Biology and 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., GOTO, K. T., TAJIKA, E., TADA, R., GOTO, K., YAMAMOTO, S., OHKOUCHI, N., OGAWA, N. O. & MARUOKA, T. 2011. Osmium evidence for synchronicity between a rise in atmospheric oxygen and Palaeoproterozoic deglaciation. — *Nature*, **502**: 1-6.

- SHELDON, N. D. 2006. Precambrian paleosols and atmospheric CO<sub>2</sub> 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. (Ed.), *Chemostratigraphy: Concepts, Techniques, and Applications*. Amsterdam/Boston, Elsevier, Chapter 2, pp. 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*, **6**: 179-182.
- TANG, 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 Perspectives Letters*, **3** (1): 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 and Planetary Science Letters*, **506**: 360-370.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. 1978. *Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration*. — Berlin, 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. (Eds.), *The Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*. Chichester, John Wiley & Sons, pp. 7-42.
- VIDAL, P. 1994. *Géochimie*. — Paris, Dunod, coll. Géosciences, 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, X.-H. 2014. Genesis of banded iron formations: A series of experimental simulations. — *Ore Geology Reviews*, **63**: 465-469.