THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Terre solide et enveloppes superficielles

Présentée par :
Lauriss-Paule Ngombi-Pemba

Géochimie et minéralogie des formations argileuses (2.2 - 2.0 Ga) du bassin de Franceville au Gabon : fluctuations de l'oxygène atmosphérique, chimie des océans et diagenèse au Paléoprotérozoïque

Directeur(s) de Thèse :
Abderrazak El Albani

Soutenue le 18 mars 2014 devant le jury

Jury :

Président	**Alain Meunier**	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Rapporteur	**Nicolas Tribovillard**	Professeur des Universités, Université de Lille 1
Rapporteur	**Pascal Philippot**	Professeur des Universités, Institut de physique du globe de Paris
Membre	**Abderrazak El Albani**	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	**François Gauthier-Lafaye**	Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Membre	**Olivier Rouxel**	Chargé de recherche CNRS, IFREMER de Brest
Membre	**A-C Pierson-Wickmann**	Maître de conférences, Université de Rennes 1
Membre	**Claire Rollion-Bard**	Ingénieur de recherche CNRS, Institut de physique du globe de Paris

Pour citer cette thèse :
Lauriss-Paule Ngombi-Pemba. *Géochimie et minéralogie des formations argileuses (2.2 - 2.0 Ga) du bassin de Franceville au Gabon : fluctuations de l'oxygène atmosphérique, chimie des océans et diagenèse au Paléoprotérozoïque* [En ligne]. Thèse Terre solide et enveloppes superficielles. Poitiers : Université de Poitiers, 2014. Disponible sur l'Intranet de l'Université de Poitiers <http://theses.univ-poitiers.fr>

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement – Gay Lussac

Secteur de Recherche : Géosciences – Terre solide et enveloppes superficielles

Présentée par :

Lauriss-Paule NGOMBI-PEMBA

****

GÉOCHIMIE ET MINÉRALOGIE DES FORMATIONS ARGILEUSES (2.2 – 2.0 Ga) DU BASSIN DE FRANCEVILLE AU GABON : FLUCTUATIONS DE L'OXYGÈNE ATMOSPHÉRIQUE, CHIMIE DES OCÉANS ET DIAGENÈSE AU PALÉOPROTÉROZOÏQUE

****

Directeur de Thèse : Abderrazak EL ALBANI

****

Soutenue le 18 Mars 2014 devant la Commission d'Examen

****

JURY

Rapporteurs :		
	Nicolas TRIBOVILLARD	Professeur, Université de Lille 1
	Pascal PHILIPPOT	Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)
Examinateurs :		
	Olivier ROUXEL	Chargé de recherche - HDR, IFREMER, Brest
	Anne-Catherine PIERSON-WICKMANN	Maître de conférences, Université de Rennes 1
	François GAUTHIER-LAFAYE	Directeur de Recherche – CNRS, Université de Strasbourg
	Claire ROLLION-BARD	Ingénieur de recherche - HDR-CNRS, (IPGP)
	Alain MEUNIER	Professeur, Université de Poitiers
	Abderrazak EL ALBANI	Professeur, Université de Poitiers
Invité : Florent Pambo		Directeur de la mine, COMILOG-ERAMET

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

ABSTRACT

The Paleoproterozoic Francevillian series (2.2–2.0 Ga) of Gabon is well known for its natural nuclear reactor and for having provided evidence of the earliest large colonial macrofossils. These ancient rocks also contain unexpected smectite-rich mixed layers minerals. However, few data are available yet on the oxygenation state of the atmosphere and ocans during the deposition of the francevillian sediments. In order to investigate the nature of marine water-column chemistry, samples representing the entire section (FB, FC, and FD formations) were subjected to multielement (C, S, Fe, trace metals, and REE) biogeochemical study. In addition, to assess the impact of atmospheric and oceanic paleoredox conditions on clay minerals, a clay minralogical study was performed. Geochemical data show deep water oxic conditions during deposition of FB and FC formations in agreement with the Lomagundi Event (LE). Nevertheless the interlayered Mn and Fe deposits occured in ferruginous anoxic conditions reflecting sea-level changes. The FD black shales reflect euxinic conditions. These conditions, are indicated by trace metals enrichment, negative shift of $\delta^{13}C_{org}$ values and $\delta^{98}Mo$. The francevillian series show direct geochemical evidence for the state of atmospheric and ocean oxygenation both during and after the Lomagundi Event (LE). These data confirm a significant decrease in the oxygenation of ocean water in the aftermath of the LE and the Great Oxidation Event (GOE). The mineralogical results reveal that the clay mineralogical signature observed in the basin, is not the consequence of the atmospheric oxygen fluctuations. The survival of smectitic minerals is strictly dependent on diagenetic transformations, and reflect the result an incomplete illitization reaction due to potassium deficiency, in the sediment.

Keywords: Paleoproterozoic, Gabon, oxygen, marine chemistry, Lomagundi Event, clay minerals, diagenesis.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Résumé

Le bassin Francevillien d'âge Paléoprotérozoïque (2.2–2.0 Ga) du Gabon, est bien connu grâce à ses réacteur nucléaires, et pour avoir fourni l'évidence des plus ancienns macrofossiles complexes et organisés. Les sédiments Francevilliens renferment également des minéraux interstratifiés riches en smectite, supposés absents dans des sédiments aussi anciens. Cependant, peu de données existent sur l'état d'oxygénation de l'atmosphère et de l'hydrosphère lors du dépôt de ces roches. Afin d'évaluer les conditions redox lors du dépôt, une étude biogéochimique des éléments sensibles au redox (C, S, Fe, métaux traces, et terres rares) a été effectuée, à l'échelle de la série. Une étude minéralogique des argiles a également été abordée afin de vérifier l'éventuelle relation entre la signature minéralogique des argiles observée, et les conditions redox de dépôt. Les données géochimiques obtenues montrent que lors du dépôt des formations FB et FC, les eaux étaient globalement oxygénées, excepté lors de la sédimentation ferrifère et manganésifère. Celle-ci s'est effectuée sous une colonne d'eau profonde anoxique, lors d'une période de haut niveau marin. En revanche, les black shales de la partie supérieure de la série (FD) se sont déposés dans des conditions euxiniques. Ces conditions euxiniques sont reflétées par l'enrichissement en métaux traces, la diminution brutale à des valeurs très négatives de $\delta^{13}C_{org}$ et les valeurs de $\delta^{98}Mo$. La série francevillienne fournit une fenêtre de temps exceptionnelle qui enregistre l'état redox des océans et les fluctuations de l'oxygène atmosphérique durant et immédiatement après le Lomagundi Event, par conséquent, après le GOE. Les analyses minéralogiques à l'échelle de la série révèlent que les fluctuations de l'oxygène atmosphérique de l'époque n'ont probablement aucun impact sur le signal minéralogique des argiles. Les minéraux smectitiques se sont formés durant la diagenèse précoce. Leur préservation est due à une réaction d'illitisation incomplète dans un milieu dépourvu de potassium.

Mots clés : Paléoprotérozoïque, Gabon, oxygène, chimie des océans, Lomagundi Event, minéraux argileux, diagenèse.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Avant-propos

C'est arrivé au sommet d'une montagne qu'on peut apprécier le chemin parcouru et les efforts consentis. Cette thèse ayant été ma montagne, le moment est venu pour moi de rendre hommage à tous ces soutiens précieux qui m'ont aidé à atteindre le sommet de cette montagne.

Au terme de la rédaction de ce manuscrit, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse M. EL ALBANI Abderrazak qui a rendu possible ce travail. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour sa disponibilité dès qu'il fallait discuter des résultats et pour le temps qu'il a consacré à la relecture de ce manuscrit, malgré d'importantes charges administratives.

Je tiens aussi à remercier particulièrement M. MEUNIER Alain, qui a été comme un second directeur de thèse. Au-delà de ses précieux conseils et du savoir qu'il m'a inculqué, c'est à sa personnalité que je veux témoigner une énorme reconnaissance.

Une mention spéciale est accordée à M. ROUXEL Olivier (IFREMER) et à Mme PIERSON-WICKMANN Anne-Catherine (Géosciences Rennes), qui m'ont accueilli au sein de leurs laboratoires durant de longs séjours. Un grand merci pour le temps passé avec moi à discuter de mes données géochimiques.

J'aimerais également exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont participé à la partie technique de ce travail : François GAUTHIER-LAFAYE et Alain TRENTESAUX, pour leurs conseils et orientations durant les missions de terrains ; Andrey BEKKER, pour la géochimie isotopique du carbone ; Emma HAMMARLUND, pour la spéciation du fer ; Claude FONTAINE, Nathalie DAUGER ainsi que tout le personnel de l'équipe Hydrasa de l'IC2MP que je tiens à saluer. Que toute personne oubliée veuille bien m'excuser.

Je voudrais également remercier mes deux rapporteurs ainsi que les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail et se sont déplacé, parfois de très loin, pour ma présentation.

Je remercie également les différents organismes dont le support financier m'a permis de mener à bien mon travail de thèse : l'agence nationale des bourses du Gabon (ANBG). La

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

fondation Sylvia Bongo Ondimba (SBO) et le centre national de recherches scientifiques (CNRS).

À l'université des sciences et techniques de Masuku (USTM), je tiens à remercier les Docteurs DOUMBE BANGOLA Brice, TONDA-MIKIELA Pradel, et NDONG ONDO Simplice, pour leurs encouragements, leur aide et leur soutien moral.

J'aimerais également remercier M. PAMBO Florent, directeur des mines de la compagnie minière de l'Ogooué (COMILOG), d'avoir fait le déplacement depuis Moanda pour ma soutenance, ainsi que pour son soutien technique.

Je veux également exprimer ma reconnaissance envers toute la communauté gabonaise de Poitiers, particulièrement envers mes grandes sœurs ya Idalina, ya Stellina, ya Prisca.

Enfin, il me reste à rendre un dernier hommage à ma famille, particulièrement à mon grand-père M. NGADI Bernard, à ma mère Mme NGADI Philomène et à mon père M. NGOMBI Felix Eric. Vous n'avez jamais cessé d'être ma source de motivation. Cette thèse vous est aussi dédiée.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 10

CHAPITRE I. OXYGÉNATION DU SYSTÈME ATMOSPHÈRE-OCÉAN AU PALÉOPROTÉROZOÏQUE : ÉTAT DE L'ART. 13

I. Introduction 14
II. Le Great Oxidation Event (GOE) 16
II.1. Les causes 17
II.2. Les conséquences 18
III. Les évidences de l'oxygénation 19
III.1. Évidences géochimiques 20
III.1.1. Les éléments sensibles au redox (U, Mo, Fe, Cr) 20
III.1.1.1. Le Fer 20
III.1.1.2. Le Molybdène (Mo) 22
III.1.1.3. L'Uranium (U) 24
III.1.1.4. Le Chrome (Cr) 25
III.1.2. Les isotopes du Soufre : Fin du Fractionnement Indépendant de la Masse des isotopes du soufre (S-MIF). 28
III.2. Les évidences sédimentaires 30
III.2.1. Les formations ferrifères 30
III.2.2. Les phosphorites 33
III.2.3. Les couches rouges (Red beds) 35
III.2.4. Les évaporites (Sulfates) 37
IV. Etat redox des océans Paléoprotérozoïques. 39
V. Les événements associés au GOE. 41
V.1. Le Lomagundi-Jutali Event (LJE) 41
V.2. Les glaciations 42
V.2.1. Les causes de la glaciation Huronienne 44
V.3. Traces de vie au Paléoprotérozoïque 45
V.3.1. Les stromatolithes 45
V.3.2. Les biomarqueurs 46
V.3.3. Les microfossiles 47
V.3.4. Les compressions carbonées macroscopiques 48
V.3.5. Macrofossiles et la multicellularité 48

Chapitre II. Contexte géologique : le Francevillien 50

I. Généralités 51
II. Géodynamique 52
III. Lithostratigraphie 56
III.1. La formation FA 57
III.2. La formation FB 59
III.3. La formation FC 59

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III.4. La formation FD 60
IV. Histoire diagénétique 61
V. Datations 62

Chapitre III. Matériels et méthodes 64
I. Échantillonnage 65
II. Méthodes analytiques 65
II.1. Analyses sédimentologiques 65
II.2. Microscopies optique et électronique 68
II.2.1. Microscopie optique 68
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B) et à transmission haute résolution (HRTEM). 68
II.3. Analyses géochimiques de la roche totale 69
II.3.1. Dosage des éléments majeurs, traces et terres rares 69
II.3.2. Spéciation du fer 69
II.3.3. Analyses isotopiques 70
II.3.3.1. Isotopes du carbone et de l'oxygène 70
II.3.3.2. Isotopes du soufre 71
II.3.3.3. Isotopes du Mo et du Fe 71
II.4. Diffraction des rayons X (DRX) 74
II.4.1. Préparation des échantillons 75
II.4.1.2. Préparation des poudres désorientées 75
II.4.1.3. Préparations orientées 75
II.4.2. Acquisition des données 76
II.4.3. Traitements et modélisations des diffractogrammes des rayons X 77

CHAPITRE IV. SÉDIMENTOLOGIE ET PÉTROGRAPHIE DES FORMATIONS ÉTUDIÉES 79
I. La formation FB 80
I.1. L'unité FB1 81
I.1.1. Les argilites silteuses (pélites vertes) de base 81
I.1.2. Les intercalations bréchiques 82
I.1.3. Les intercalations gréseuses 82
I.1.4. Les shales et black shales 85
I.1.5. Les intercalations dolomitiques 89
I.1.6. Sédimentation ferrifère 90
I.1.7. Les Black shales carbonatés manganésifères (le Protore) 91
I.2. L'unité FB2 93
I.2.1. Les grès FB2a 93
I.2.2. Les black shales (FB2b) 98
II. La formation FC 100
II.1. Les cherts 100
II.2. Les dolomies 103
II.3. Les Black shales 107

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III. La formation FD 108
CONCLUSION 110

CHAPITRE V. GEOCHIMIE DES ELEMENTS SENSIBLES AU REDOX : PALEOCONDITIONS REDOX DE DEPOT DES FORMATIONS FRANCEVILLIENNES ET FLUCTUATIONS DE L'OXYGÈNE ATMOSPHÉRIQUE AU PALÉOPROTÉROZOÏQUE 113

I. Présentation des proxys utilisés 114
I.1. Les indicateurs Carbone-Soufre-Fer (C-S-Fe). 114
I.1.1. Cycle biogéochimique et isotopes du carbone. 116
I.1.2. Cycle biogéochimique et isotopes du soufre. 118
I.1.3. Spéciation et isotopes du fer. 121
I.2. Les métaux traces sensibles au redox. 124
I.2.1. Le Molybdène et ses isotopes 125
I.2.2. L'uranium 129
I.2.3. Le vanadium 131
I.2.4. Les autres métaux traces sensibles au redox. 132
I.2.4.1. Les éléments avec une forte influence détritique 132
I.2.4.2. Les éléments fortement liés à la productivité 132
I.3. Les terres rares : anomalie en cérium 134
II. Résultats et interprétations 135
II.1. Présentation des résultats géochimiques 136
II.1.1. Isotopes du carbone et préservation des valeurs primaires de $\delta^{13}C_{carb}$ 136
II.1.2. Spéciation et isotopes du Fer 142
II.1.3. Teneurs et composition isotopique du soufre 148
II.1.4. Concentration et composition isotopique du molybdène 152
II.1.5. Concentrations en uranium et en vanadium 155
II.1.6. Concentrations en Cr, Co, Cu, Ni, Zn et Cd. 157
II.1.7. Comportement des terres rares (REE) et anomalie en Ce. 158
II.2. Interprétations générales 163
II.2.1. Corrélation avec les événements Lomagundi et Shunga. 163
II.2.2. Etat redox du système atmosphère-océans lors du dépôt des black shales Francevilliens. 164
II.2.3. $\delta^{98/95}$Mo et extension de l'euxinie dans les océans après le LJE. 165
CONCLUSION 166
Résumé de l'article paru dans PNAS 168
Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere 169

CHAPITRE VI. ALTÉRATION CONTINENTALE VS DIAGENÈSE AU PALÉOPROTÉROZOÏQUE 181

I. Généralités sur les minéraux argileux 182
II. Résumé en français de l'article soumis à Precambrian Research 186

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 224

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CONCLUSIONS 225
PERSPECTIVES 227

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 230

ANNEXES 253
Annexe 1. Position stratigraphique des échantillons le long des sondages et coupes. 254
Annexe 2. Protocole analytique spéciation de fer. 255
Annexe 3. Procédure de séparation du Fe et du Mo par chromatographie sur colonne. 259
Annexe 4. Séparation et traitement des fractions argileuses. 260
Annexe 5. Diffractogrammes des rayons X sur roche totale des black shales riches en carbonates de Mn et du BIF. 263
Annexe 6. Résumé de la minéralogie sur roche totale obtenue par DRX. 265
Annexe 7. Tableaux des analyses géochimiques 268
Annexe 8. Diffractogrammes des rayons X des préparations orientées de la fraction < 2µm dans les différents sondages étudiés. 276
Annexe 9. Pourcentages des feuillets de smectite dans l'interstratifié 281
Annexe 10. Analyses chimiques ponctuelles des minéraux smectitiques. 282

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le Paléoprotérozoïque (2.5 - 1.6 Ga[1]) est une période cruciale dans l'histoire de la terre. Durant cet intervalle de temps, la planète va connaître pour la première fois de son histoire un pulse d'oxygène important dans l'atmosphère. Le changement de l'état redox, va entrainer ainsi, des modifications des cycles géochimiques des éléments à la surface de la terre via l'initiation d'une altération oxydante. Ceci va également occasionner des changements dans la chimie des océans, puis, une diversification minérale et eucaryotique (stimulation des métabolismes microbiens associé à l'évolution de la biosphère), à l'échelle globale. Dans de rares cas et notamment dans le bassin de Franceville (2.2-2.0 Ga) au Gabon des formes de vies complexes et organisées (El Albani et al., 2010) ont été mises en évidence. Très peu de données existent sur l'état d'oxygénation des océans au moment du dépôt des formations Francevilliennes renfermant ces macrofossiles. Contrairement à plusieurs bassins de même âge, tels que le supergroupe Marquette Range à 2.2-1.85 Ga (Vallini et al 2006), le supergroupe Huronien à 2.5-2.2 Ga (McLennan et al 2000), le groupe Animikie à 2.5-1.8 Ga (Ojakangas et al 2011), le bassin Francevillien possède des faciès sédimentaires en excellent état de conservation, dans lesquels des minéraux argileux riches en smectite ont été préservés (Ossa Ossa et al 2013). L'origine de ces minéraux argileux serait liée à l'altération chimique durant la montée d'oxygène atmosphérique (Ossa Ossa et al 2013) entre 2.4 et 2.3 Ga. Leur conservation dans des roches aussi anciennes, a été associée à l'enfouissement de la matière organique (par la formation des complexes argiles-matière organique) libérant de l'oxygène dans l'atmosphère, et à une diagenèse modérée.

Dans ce travail, seules les formations argileuses et chimiques d'origine marines (du FB au FD) de la série Francevillienne ont été étudiées. Ces formations sont susceptibles d'enregistrer le signal géochimique de l'eau de mer contemporaine du dépôt. L'originalité du présent travail est de pouvoir suivre les variations géochimique et minéralogique enregistrées en continuité verticale dans l'ensemble de la série marine.

L'objectif fondamental de cette thèse est de déterminer la nature de la chimie des océans Paléoprotérozoïques lors du dépôt des roches Francevilliennes. Ceci afin de remonter aux fluctuations de l'oxygène atmosphérique de l'époque. Pour atteindre cet objectif, il est important de combiner des analyses sédimentologiques et pétrographiques, à l'analyse

[1] Ga : milliards d'années.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

géochimique. Les deux premières permettront de s'affranchir des éventuelles perturbations post-dépôt (diagenèse, altération, circulation de fluides) qui peuvent altérer la composition initiale de la roche et par conséquent, perturber le signal géochimique et minéralogique originel.

Le second objectif de ce travail est d'évaluer l'éventuel impact des changements de l'état d'oxydation atmosphérique sur le processus d'altération des roches et par conséquent sur la signature minéralogique des argiles, qui en découle. La montée d'oxygène pourrait ainsi entrainer une diversification minérale (Hazen et al 2013). La détermination de l'origine des minéraux smectitiques dans le bassin, et la mise en évidence du ou des facteurs contrôlant leur préservation représente un des objectifs à atteindre.

Ce travail est organisé en six chapitres. Le chapitre I présente un état de l'art de l'état d'oxygénation du système atmosphère-océan au Paléoprotérozoïque. Le chapitre II est consacré au contexte géologique du bassin. Le chapitre III détaille le matériel et les méthodes analytiques. Le chapitre IV constitue une étude sédimentologique et pétrographique afin de déterminer les environnements de dépôts sédimentaires de ces roches et d'évaluer des éventuelles perturbations post-dépôt. Le chapitre V présente une étude géochimique multi-proxy des éléments sensibles au redox ainsi que leur isotopes stables, afin de déterminer l'état redox des océans lors du dépôt des formations Francevilliennes. Ce chapitre retrace également les fluctuations de l'oxygène atmosphérique au Paléoprotérozoïque. Le chapitre VI présente une étude de la minéralogie des argiles, afin de déterminer leur origine ainsi que les facteurs contrôlant leur préservation.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CHAPITRE I. OXYGÉNATION DU SYSTÈME ATMOSPHÈRE-OCÉAN AU PALÉOPROTÉROZOÏQUE : ÉTAT DE L'ART.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I. Introduction

L'histoire de l'oxygénation de notre planète depuis environ 2.5 Milliards d'années a été bien débattue dans la littérature. Bien qu'il y ait encore des avis divergents concernant le taux d'oxygénation de la planète (Hoashi et al 2009, Holland 2004), il y a une consensus compatible avec des faibles niveaux d'oxygène durant l'Archéen (< 10^{-5} PAL[2] (Pavlov & Kasting 2002) ou 3.10^{-4} (Crowe et al 2013)). Ces faibles niveaux d'oxygène sont suivis par des concentrations relativement plus élevées (10^{-2} à 10^{-1}PAL), entre 2.45 et 2.32 Ga (Canfield 2005, Holland 2004, Holland 2006). Cette dernière montée d'oxygène appelée le « Great Oxidation Event» (GOE (Holland 2002, Holland 2006)), a été observée d'une manière plus globale et eut un remarquable effet sur le cycle biogéochimique de la surface de la terre. Elle a permis l'initiation d'une altération oxydante, et a entrainé, une stimulation des gradients redox. Ceci a eu un impact sur la chimie des océans, ainsi que sur le métabolisme microbien et l'évolution de la vie multicellulaire, à une échelle globale. L'intervalle de temps entre 2.45 et 2.0 Ga était une période cruciale à l'échelle de la planète. C'est une étape de transition et de changements environnementaux importants (Fig.I.1), avec la mise en place de larges glaciations (Evans et al 1997, Kirschvink et al 2000) et de dépôts importants de manganèse (exemple de la formation Hotazel dans super groupe du Transvaal en Afrique du sud (Tsikos et al 2003, Tsikos & Moore 1997), de la formation FB dans la série Francevillienne au Gabon (Gauthier-Lafaye & Weber 2003), etc.), l'apparition de larges couches rouges ou « red beds» à 2.3 Ga (Chandler 1980), et la disparition des grains détritiques de pyrite et d'uraninite, compatible avec le début d'une altération oxydante (Farquhar & Johnston 2008, Holland 1994, Rasmussen & Buick 1999, Roscoe 1969). Cet intervalle de temps a également été marqué par une diminution dramatique des dépôts ferrifères (Isley & Abbott 1999), et par la plus large excursion positive des isotopes du carbone dans les carbonates dolomitiques marins, au cours de l'histoire de la terre, appelée le «Lomagundi-Jutali Event» (Melezhik et al 2007, Schidlowski et al 1976).

Cette première oxygénation massive de l'atmosphère a été estompée entre 2.0 Ga et 1.8 Ga. Il y a peu d'évidence sur le taux d'oxygénation durant de cette période de temps, mais un retour apparent à de faibles niveaux d'oxygène (Bekker & Holland 2012, Canfield 2005, Partin et al 2013a). Après 1.85 Ga, les niveaux d'oxygène se sont stabilisés pendant

[2] PAL : Present Atmopheric Level. C'est le niveau actuel de l'Oxygène dans l'atmosphère, qui est de 0.21 atm.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

environ 1 Ga (période fréquemment appelée le «Boring Billion[3]»), générant ainsi des conditions anoxiques, parfois euxiniques dans le fond des océans (Poulton & Canfield 2011).

Ce chapitre constitue un résumé de l'état des connaissances relatives à l'oxygénation de l'atmosphère et l'hydrosphère, au cours du Paléoprotérozoïque. Il met en exergue l'évolution de la pression partielle en oxygène, les événements associés à cette montée d'oxygène atmosphérique, ainsi que les différentes modifications qui en résultent.

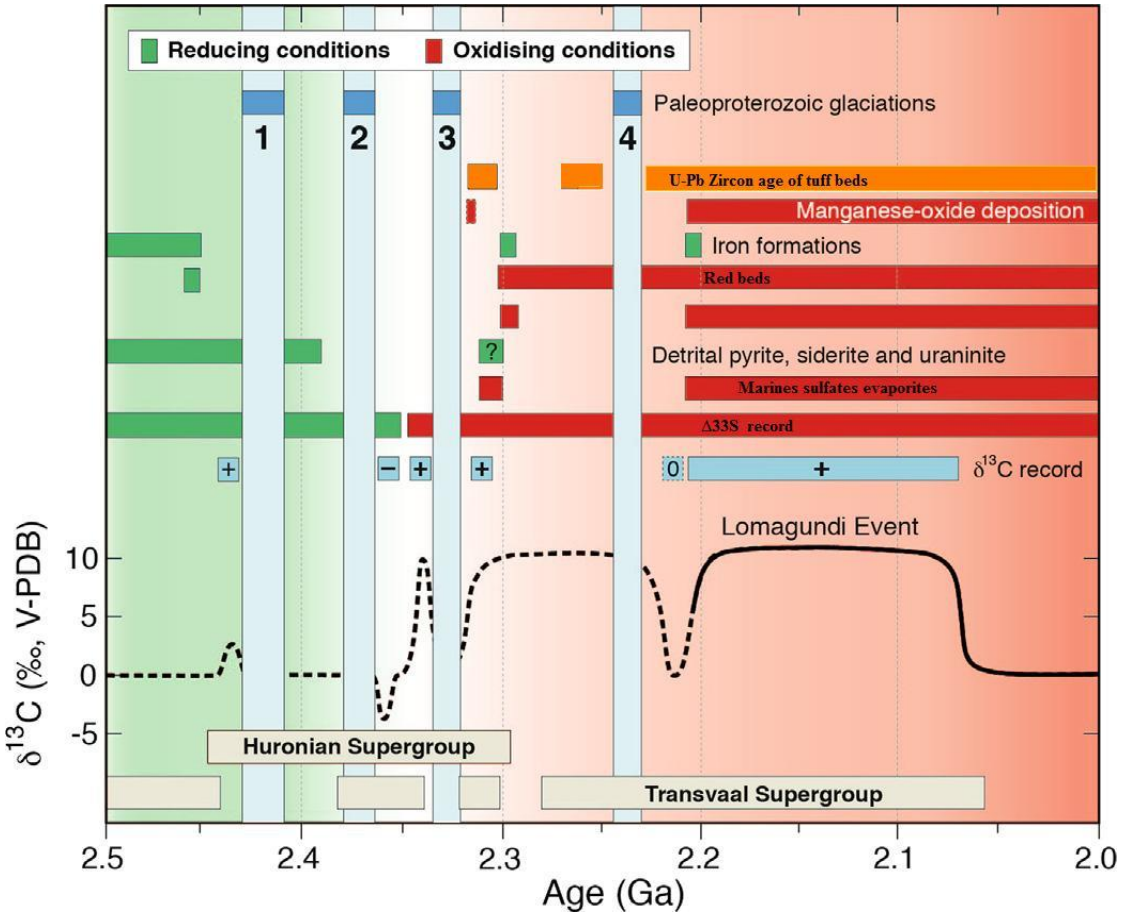


Figure I.1. Résumé des changements environnementaux durant le Paléoprotérozoïque (Rasmussen et al 2013). Les conditions redox de l'époque sont indiquées en vert (réductrices) et en rouge (oxydantes). Les quatre barres verticales indiquent les différentes périodes glaciaires. La courbe illustre la variation isotopique du carbone des carbonates au cours du temps.

[3]Période durant laquelle il n'y a presque pas eu d'événements global. Elle correspond à environ 1 milliard d'années après la fin du Lomagundi Event qui est aussi celle du GOE (Bekker et Holland, 2012).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II. Le Great Oxidation Event (GOE)

Le GOE était l'un des événements les plus importants de l'histoire de la terre. Il est maintenant bien admis que l'augmentation d'oxygène soit apparue entre 2.45 et 2.32 Ga, grâce à la disparition du fractionnement indépendant de la masse des isotopes du soufre (Bekker et al 2004, Farquhar et al 2000, Guo et al 2009, Pavlov & Kasting 2002). Toutefois, des augmentations probables d'oxygène atmosphérique peuvent avoir eu lieu une ou plusieurs fois durant l'Archéen (Anbar et al 2007, Farquhar et al 2011, Frei et al 2009, Kaufman et al 2007, Reinhard et al 2009, Wille et al 2007), bien que ces évidences soient actuellement discutées (Kirschvink et al 2012). Ces probables augmentations transitoires d'oxygène sont reflétées par l'enrichissement des éléments sensibles au redox tels que le molybdène (Mo) et le Rhénium (Re) dans les black shales marins, et la réduction de l'extension du fractionnement indépendant de la masse (FIM) des isotopes du soufre précisément compatibles avec le pic d'enrichissement du Mo et de la pyrite (Anbar et al 2007, Kaufman et al 2007, Reinhard et al 2009).

Le GOE s'est produit durant un épisode de glaciation majeure qui est la glaciation Huronienne. Certains travaux soutiennent que le GOE apparaissait comme le résultat direct de l'évolution des cyanobactéries (Kirschvink & Kopp 2008). D'autres supposent que les cyanobactéries se sont développées bien avant la montée d'oxygène, et ont regardé d'autres causes impliquant des changements dans l'équilibre redox de la surface de la terre (Holland 2009, Kasting et al 1993, Kump et al 2001).

Le début du GOE est marqué par la disparition du registre sédimentaire, des minéraux détritiques sensibles au redox tels que la pyrite, l'uraninite et la sidérite (Rasmussen & Buick 1999, Roscoe & Minter 1993), et par la première apparition des couches rouges (« red beds »), qui indiquaient l'établissement des processus d'oxydation dans les environnements de surface de la terre (Holland 1984). L'enregistrement sédimentaire du GOE s'étend sur plus de 200 millions d'années, fournissant ainsi une excellente opportunité pour explorer les effets de ces changements géochimiques globaux, sur l'interprétation des événements majeurs de l'histoire de la planète terre.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.1. Les causes

Il est généralement admis que l'oxygène produit par des cyanobactéries lors de la photosynthèse, représentait la source d'oxygène responsable du GOE (Hedges et al 2001, Kopp et al 2005, Schirrmeister et al 2013). Le temps et l'évolution des cyanobactéries est cependant problématique, puisque les biomarqueurs indiquent que les cyanobactéries peuvent avoir évolué dès 2.9 Ga (Nisbet et al 2007), et étaient abondantes vers 2.7 Ga (Brocks et al 2003b, 2005, Buick 2008, Canfield 2005), à environ 400 Ma avant le début du GOE. Bien que l'évidence des biomarqueurs a parfois été contestée en terme de leur spécificité (Kirschvink & Kopp 2008, Kopp et al 2005, Rashby et al 2007) et en terme de leur syngénicité (Rasmussen et al 2008), certains travaux proposent une interprétation alternative. En effet, ils considèrent que les hopanes sont produites de manière abondante par les cyanobactéries, alors que les stéranes indiqueraient la présence d'eucaryotes, donc d'oxygène. Des traces de ces molécules ont été trouvées dans des roches datées d'environ 2.7 Ga (Dutkiewicz et al 2006, Waldbauer et al 2009).

Ce long laps de temps (environ 400 Ma) représente probablement une période d'inertie durant laquelle, les réactions chimiques consommant de l'oxygène, empêchaient l'accumulation de ce dernier, produit par la photosynthèse. Cet oxygène étant consommé lors des réactions inorganiques, impliquant les minéraux réduits et la matière organique déposée dans les océans (François & Gérard 1986, Goldblatt et al 2006, Saito 2009). Par ailleurs, certains auteurs (Blank & Sánchez-Baracaldo 2010) suggèrent que les bactéries les plus anciennes étaient restreintes à des environnements d'eau douce jusqu'à environ 2.4 Ga, lorsqu'elles se sont diversifiées, puis ont exploité les écosystèmes marins. Cette diversification augmente de façon extraordinaire, et le flux de carbone organique résultant vers le fond des océans pourrait avoir causé une rapide augmentation de l'oxygène durant le GOE. Ces deux auteurs, suggèrent également que les cyanobactéries formant des mattes avec des formes filamenteuses, de large taille, en fixant l'azote, ont apparu à 2.3 Ga. De plus, Schirrmeister et al. (2013) indiquent une origine des cyanobactéries avant la montée d'oxygène atmosphérique, et une évolution des formes multicellulaires qui coïncide avec le début du GOE et une augmentation des vitesses de diversification. De façon alternative, les cyanobactéries auraient produit de l'oxygène longtemps avant le GOE, puis les réservoirs (puits) d'oxygène ont excédé les sources jusqu'à l'établissement du GOE.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Bien que l'oxygène produit par photosynthèse fût le premier déclencheur de l'oxygénation pendant le GOE, un nombre de processus sont proposés pour avoir joué un rôle dans le changement de l'état redox du système atmosphère-océan durant le Paléoprotérozoïque. Ces processus sont : a) L'enfouissement de la matière organique (Bekker & Holland 2012, Des Marais et al 1992, Karhu & Holland 1996, Melezhik et al 2005, 2007), b) La perte de l'hydrogène vers l'espace, à partir d'une atmosphère riche en méthane (Catling et al 2001, Kasting et al 1979), c) La chute du méthane atmosphérique (Konhauser et al 2009, Zahnle et al 2006), d) Le changement du potentiel redox des gaz volcaniques ((Holland 2002, Kump et al 2001): La réaction de l'oxygène avec les gaz réduits (H_2, CH_4, H_2S, CO), se serait facilement produite à des concentrations beaucoup plus faibles en oxygène (Cf. (Goldblatt et al 2006)), supprimant l'accumulation de l'oxygène si la production en gaz réduits à l'Archéen était beaucoup plus large, e) La charge en éléments nutritifs et la production élevée de l'oxygène par les cyanobactéries (Papineau et al 2009), f) une période de croissance majeure des continents à la limite Archéen-Protérozoïque (Godderis & Veizer 2000).

II.2. Les conséquences

Une des conséquences les plus remarquables du GOE, est la plus large excursion positive globale du $\delta^{13}C$ dans les carbonates sédimentaires, connue de l'histoire de la terre (Fig. I.1) et nommée le « Lomagundi Event » (Karhu & Holland 1996, Schidlowski et al 1976) ou « Lomagundi-Jutali Event » (Melezhik et al., 2007). Une section détaillée concernant cet événement est présentée ci-dessous. Cette montée d'oxygène atmosphérique a initié une diversification minéralogique remarquable à la surface de la terre (Hazen et al 2008, Sverjensky & Lee 2010). Ces auteurs ont estimé que plus de 2500 nouveaux minéraux sont apparu comme une conséquence de la stabilisation des états d'oxydation élevés du Fe, Ni, Mn, Cu, Hg, Mo, U ainsi que d'autres éléments sensibles au redox. En d'autres termes, après le GOE, beaucoup d'éléments se sont présentés sous une ou plusieurs formes oxydées. En ce qui concerne les minéraux argileux, peu d'études (Hazen et al 2013) documentent leur diversification dans l'ère Protérozoïque. Il est cependant, probable que le GOE ait causé la première apparition de certains minéraux argileux contenant le fer ferrique dans leur composition. La diversification de ces minéraux s'est faite d'autant plus que le Fe^{3+} occupait les sites octaédriques et tétraédriques des phases minérales pouvant ainsi entraîner d'avantage, la formation de minéraux argileux dioctaédriques.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III. Les évidences de l'oxygénation

La première évidence de l'oxygénation de l'atmosphère terrestre était basée sur des changements minéralogiques tels que la disparition des grains détritiques de pyrite, sidérite et d'uraninite (Hazen et al 2008, Rasmussen & Buick 1999, Roscoe 1969), dans des conglomérats déposés après 2.45 Ga (Fig. I.2). Ces minéraux sont particulièrement instables sous une atmosphère oxydante. L'apparition des couches rouges à 2.32 Ga, a aussi été attribuée à la montée d'oxygène dans l'atmosphère (Bekker et al 2005, Chandler 1980, Roscoe 1969). Les évaporites contenant le gypse, l'anhydrite ou des reliquats de ces minéraux sont absentes dans les roches sédimentaires plus vielles que 2.32 Ga (Bekker et al 2006, Schröder et al 2008).

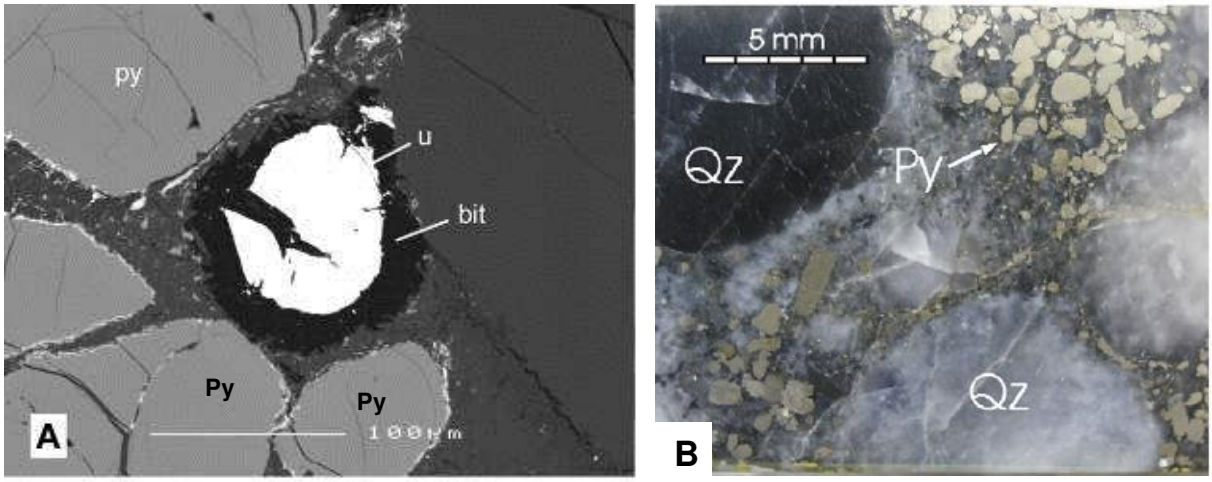


Figure I.2. Pyrite et uraninite détritiques dans le conglomérat Archéen du Witwatersrand (Afrique du Sud). A: Uraninite (U), pyrite (Py) détritiques et bitume (bit) entourant les grains d'U (England et al 2002). B: Conglomérat à galet de pyrite et de quartz (Young 2013b).

La majorité de nouvelles données concernant l'oxygénation de l'atmosphère, est basée sur des analyses géochimiques. Des proxys tels que la composition des éléments majeurs, traces (Cu, Cr, V, Mo, Re, U, Fe, S, C, Y, etc…), et terres rares, ainsi que les rapports de leurs isotopes stables ($\delta^{53}Cr$, $\delta^{56}Fe$, $\delta^{34}S$, $\Delta^{33}S$, $\delta^{98/95}Mo$, $\delta^{13}C$), dans des sédiments tels que les

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

formations ferrifères (BIFs[4]), les black shales, les cherts, les dolomies, sont utilisés pour déduire les conditions redox du système atmosphère-océan (Cf. (Anbar et al 2007, Anbar & Rouxel 2007, Bekker et al 2004, Bekker & Kaufman 2007, Canfield 2005, Canfield et al 2000, Farquhar et al 2000, Frei et al 2009, Holland 1984, Johnson et al 2008, Karhu & Holland 1996, Kaufman et al 2007, Konhauser et al 2011, Lyons et al 2009, Ohmoto et al 2006, Rouxel et al 2005, Scott et al 2008, Slack et al 2007, Tribovillard et al 2006, Wille et al 2007) ; parmi tant d'autres).

III.1. Évidences géochimiques

III.1.1. Les éléments sensibles au redox (U, Mo, Fe, Cr)

L'enrichissement en métaux sensibles au redox dans les anciennes roches sédimentaires d'origine marine, a été utilisé pour déterminer le temps de l'oxydation de la surface terrestre et la reconstruction des paléoconditions redox (références citées ci-dessus). L'état redox des océans influence fortement la concentration en métaux traces dans l'océan. En d'autres termes, la concentration en éléments sensibles au redox reflète l'état d'oxydation global de l'eau de mer. Les métaux traces sensibles au redox tendent à être plus solubles sous des conditions oxydantes, et moins solubles sous des conditions réductrices, entrainant leur enrichissement dans des roches sédimentaires déposées dans des environnements pauvres en oxygène (Algeo 2004, Tribovillard et al 2006). Ce comportement les rend utilisables comme indicateurs des paléoconditions redox de dépôts (Tribovillard et al., 2006). Dans cette section seuls les éléments les plus couramment utilisés seront énoncés.

III.1.1.1. Le Fer

La mobilité du fer dans les paléosols a été largement utilisée comme indicateur redox (Beukes et al 2002, Holland 1984, Rye & Holland 1998, Yang & Holland 2003). En général, dans des environnements pauvres en oxygène, le fer est mobilisé durant l'altération supergène, tandis qu'il est oxydé et retenu lorsque les niveaux d'oxygène sont élevés. Rye et

[4]BIFs : Banded Iron Formations

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Holland (1998) ont remarqué que dans les paléosols formés avant 2.3 Ga, il y avait une perte importante du Fe (le fer étant sous forme réduite) dans la partie supérieure de leurs profils, ce qui n'est pas le cas pour les sols formés après 2.2 Ga. Le Paléosol de Hekpoort daté de 2.2 Ga dans le super groupe du Transvaal en Afrique du Sud, est le plus ancien paléosol qui montre une évidence d'une altération oxydante, bien que la remobilisation du Fer durant la diagenèse a aussi été révélée (Beukes et al., 2002 ; Yang et Holland, 2003). Les concentrations en oxygène déduites des paléosols formés à partir de 2.2 Ga sont bien au-dessus de 1%PAL, mais n'excèdent pas 5%PAL (Rye et Holland, 1998 ; Yang et Holland, 2003). De plus, le rapport Fe_2O_3/FeT a également été utilisé comme un indicateur de l'état d'oxydation des environnements de surface (Bekker et Holland, 2012). Ces auteurs ont montré que ce rapport était ≤ 0.5 dans les shales déposés avant le GOE, tandis que dans les shales déposés entre 2.3 et 2.1 Ga, ce rapport est bien supérieur à 0.5. Dans les shales déposés entre 2.1 et 1.0 Ga, ce rapport diminuait à des valeurs intermédiaires entre celles durant et avant le GOE. Ces observations suggèrent davantage qu'entre 2.3 et 2.1 Ga, l'oxygène atmosphérique a rapidement augmenté, à des niveaux suffisamment élevés pour oxyder le FeO et le FeS_2 dans les roches exposées à l'altération supergène.

La composition isotopique du fer était aussi affectée par les changements de l'état redox des océans. Rouxel et al. (2005) ont utilisé le système isotopique du fer (δ^{56}Fe) pour contraindre l'état redox des océans Archéen et Paléoprotérozoïque. Une diminution du fractionnement des isotopes du fer dans les pyrites déposées après 2.32 Ga est observée, et compatible avec une augmentation de l'oxygène (Fig. I.3). Les pyrites des sédiments déposés avant 2.32 Ga affichent des valeurs variables et négatives du δ^{56}Fe suggérant qu'un océan global riche en fer était affecté par le dépôt des oxydes de fer (lors de la formation des BIFs), tandis que les valeurs positives observées entre 2.32 et 1.8 Ga, reflètent probablement une augmentation de la précipitation des sulfures de fer par rapport aux oxydes de fer dans un océan global stratifié (la disponibilité élevée du Fe^{3+} va engendrer des pyrites avec des valeurs positives de δ^{56}Fe).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

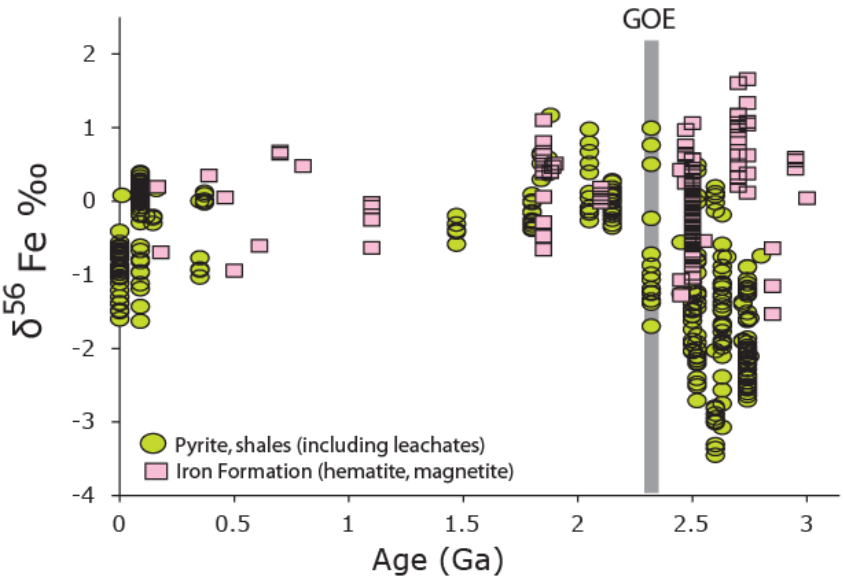


Figure I.3. Composition isotopique du Fe dans les pyrites sédimentaires des black shales et des formations ferrifères à travers les temps géologiques (Reinhard et al 2013a).

III.1.1.2. Le Molybdène (Mo)

L'étude du Molybdène a attiré une attention considérable dans cette dernière décennie, afin de mieux comprendre la structure redox des océans anciens et modernes (Archer & Vance 2008, Arnold et al 2004, Dahl et al 2010, Dahl et al 2011, Duan et al 2010a, Kendall et al 2009, Kendall et al 2011, McManus et al 2002, Nägler et al 2011, Nägler et al 2005, Neubert et al 2008, Pearce et al 2010, Pearce et al 2008, Poulson et al 2006, Scott et al 2008, Siebert et al 2005, Siebert et al 2006, Wille et al 2007). Parmi ces travaux précédemment cités, beaucoup se sont focalisés sur son enrichissement authigénique ainsi que sur sa composition isotopique, dans les black shales (Fig. I.4), afin d'établir un lien entre l'évolution de l'oxygène atmosphérique et les sources et réservoirs du Mo dans l'océan. Ces études sont basées sur le fait que la composition isotopique du Mo dans l'eau de mer est fonction de l'équilibre entre les différents réservoirs sédimentaires (milieux oxique, suboxique et euxinique) du Mo dans l'océan. Ces travaux ce sont également appuyés sur le principe que la composition isotopique du Mo de l'eau de mer contemporaine peut être reconstruite directement à partir des sédiments euxiniques, étant donné qu'il n'y a aucun fractionnement net durant le transfert du Mo vers le sédiment (Anbar & Rouxel 2007, Gordon et al 2009).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Ces études ont démontré que la variation de la composition isotopique et de la concentration en Mo, enregistrait aussi les changements de l'état redox de la terre. Par exemple, les sédiments déposés avant 2.8 Ga affichaient la même composition isotopique que la croute continentale qui était leur roche source, indiquant un apport de façon pure du Mo vers l'océan qui s'est produit dans un environnement dépourvu d'oxygène (Siebert et al., 2005, Wille et al., 2007). Les black shales déposés entre 2.7 et 2.5 Ga, montrent une augmentation de la concentration en Mo et une composition isotopique fractionnée (Fig. I.4), comparée à la croûte continentale et aux plus vieux sédiments, indiquant un montée graduelle de l'oxygène atmosphérique durant cette période de temps (Wille et al., 2007 ; Duan et al., 2010a).

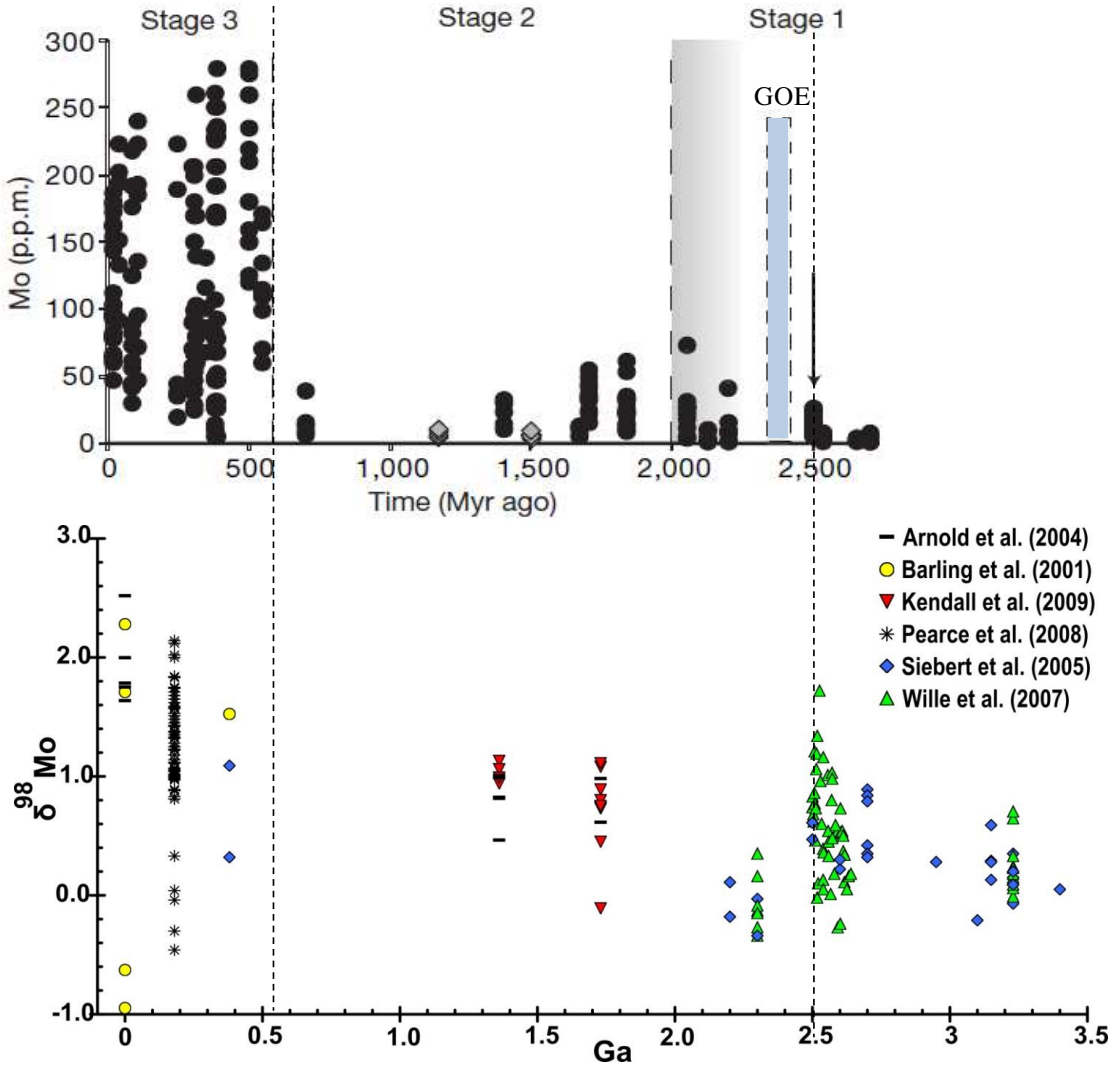


Figure I.4. Variation temporelle de la teneur (figure supérieure ; Scott et al., 2008) et de la composition isotopique du Mo (figure inférieure (Tissot et al 2013)). Les deux lignes en pointillés séparent l'archéen, le Protérozoïque et le Phanérozoïque.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

D'autre part, les valeurs isotopiques du Mo obtenues dans les anciens black shales, suggèrent que les conditions euxiniques ont régné dans les fonds des océans après le GOE entre 1.8 et 1.4 Ga, et probablement durant le « Boring Billion » (Arnold et al., 2004 ; Kendall et al., 2009, 2011). De plus une augmentation dramatique de la concentration en Mo dans les shales euxiniques déposés à environ 2.2-2.1 Ga a été observée (Scott et al., 2008) et compatible avec une atmosphère oxydante qui a fourni davantage de Mo à l'océan via le transport par les rivières.

III.1.1.3. L'Uranium (U)

Généralement, une utilisation combinée du Mo et de l'U a permis de définir une fenêtre de temps concernant la montée d'oxygène lors du GOE (Partin et al 2013a, b, Tissot et al 2013). L'U nécessite des conditions plus oxydantes pour être mobilisé. Il est préférentiellement enfouit dans les sédiments déposés en dessous d'une colonne d'eau anoxique (Anderson et al 1989, Dunk et al 2002, Klinkhammer & Palmer 1991), faisant de lui un proxy fiable pour suivre l'extension de diverses conditions réductrices. De plus, c'est un des éléments qui n'a pas pour source les systèmes hydrothermaux (German & Von Damm 2003). Parmi les éléments sensibles au redox, l'U a un fort potentiel pour suivre la dynamique de l'oxygénation de la surface de la terre et peut fournir davantage de contraintes à celle obtenue à partir du signal enregistré par le Mo (Kendall et al 2013).

Afin de suivre l'histoire de l'oxygénation terrestre à travers les temps géologiques, très récemment, Partin et al. (2013a, b) ont étudié la variation temporelle à haute résolution de la concentration en U dans les shales riches en matière organique et dans les formations ferrifères (Fig. I.5). Les résultats montrent un très faible enrichissement en U (<10ppm) dans les shales déposés avant 2.32 Ga et dans les formations ferrifères déposées avant 2.45 Ga, indiquant ainsi une faible concentration en U soluble dans les océans, due aux conditions anoxiques qui régnaient à cette époque. Ces résultats sont compatibles avec la présence d'uraninite et pyrite détritiques (Rasmussen et Buick, 1999). Une première augmentation marquée de la teneur en U (jusqu'à 60 ppm) est observée dans les shales déposés entre 2.32 et 2.06 Ga, ainsi que dans les formations ferrifères déposées entre 2.43 et 2.1 Ga (jusqu'à 400 ppm à 2.32 Ga). Ces données sont compatibles avec la montée d'oxygène atmosphérique durant le GOE, incluant le Lomagundi Event. Après 2.06 Ga et durant le Mésoprotérozoïque

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

jusqu'au début du Néoprotérozoïque, la teneur en U montre un changement remarquable, avec un retour à des valeurs proches de celles de la croûte. Celles-ci signalent ainsi un manque d'enrichissement en U authigénique, compatible avec la fin du GOE, et l'installation d'une anoxie générale dans les océans, observée durant la fin du Paléoprotérozoïque et prolongée pendant le Mésoprotérozoïque (Planavsky et al 2012b, 2011, Poulton & Canfield 2011, Poulton et al 2004, Poulton et al 2010, Shen et al 2002, 2003).

Des travaux récents ont utilisé le système isotopique de l'U ($^{235}U/^{238}U$) comme traceur de paléoconditions redox (Asael et al 2013, Brennecka et al 2011, Kendall et al 2010, Kendall et al 2013). Kendall et al. (2010, 2013), ont montré que la composition isotopique de l'U dans les shales déposés à la fin de l'Archéen se corrèle avec l'enrichissement en Mo et Re. Aucune corrélation avec l' U n'a été observée dans ces shales. Ceci, montre que les niveaux d'oxygène atmosphérique étaient suffisants pour mobiliser le Mo et le Re mais pas l'U. Ces résultats sont compatibles avec les pulses locaux d'oxygène observés à la fin de l'Archéen (Anbar et al., 2007 ; Wille et al., 2007; Kaufmann et al., 2007 ; Farquhar et al., 2011 ; Scott et al., 2011).

III.1.1.4. Le Chrome (Cr)

Le Cr est parmi les proxys émergents permettant de suivre les effets de l'oxygénation atmosphérique sur l'altération continentale (Frei et al., 2009 ; Konhauser et al., 2011, Crowe et al., 2013). Le comportement géochimique du Cr est hautement sensible à l'état redox des environnements de surface. En fait, l'altération oxydante produit le Cr(VI), qui est la forme oxydée. Des travaux récents ont montré que la variation de la composition isotopique du Cr et de son enrichissement authigénique dans les roches sédimentaires riches en fer (Fig. I.6), permettait de suivre les fluctuations de l'oxygénation atmosphérique au Précambrien (Frei et al., 2009 ; Konhauser et al., 2011 ; Crowe et al., 2013) ainsi que l'oxydation bactérienne de la pyrite durant le GOE (Konhauser et al., 2011). Une augmentation des concentrations et de l'enrichissement en Cr dans les BIFs a été observée entre 2.48 et 2.32 Ga (Konhauser et al., 2011), marquant le début du GOE. Ceci est associé à une oxydation terrestre de la pyrite. Les résultats de Frei et al. (2009) montraient un fractionnement des isotopes du Cr, de 2.8 à 2.6 Ga, indiquant l'accumulation du Cr(VI) dans les eaux de surface des océans. Ces résultats sont compatibles avec une oxygénation atmosphérique transitoire avant le GOE (Anbar et al.,

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

2007 ; Wille et al., 2007; Kaufmann et al., 2007 ; Farquhar et al., 2011 ; Scott et al., 2011). Ces mêmes résultats révèlent un non-fractionnement du Cr à 1.88 Ga, indiquant une baisse d'oxygène atmosphérique.

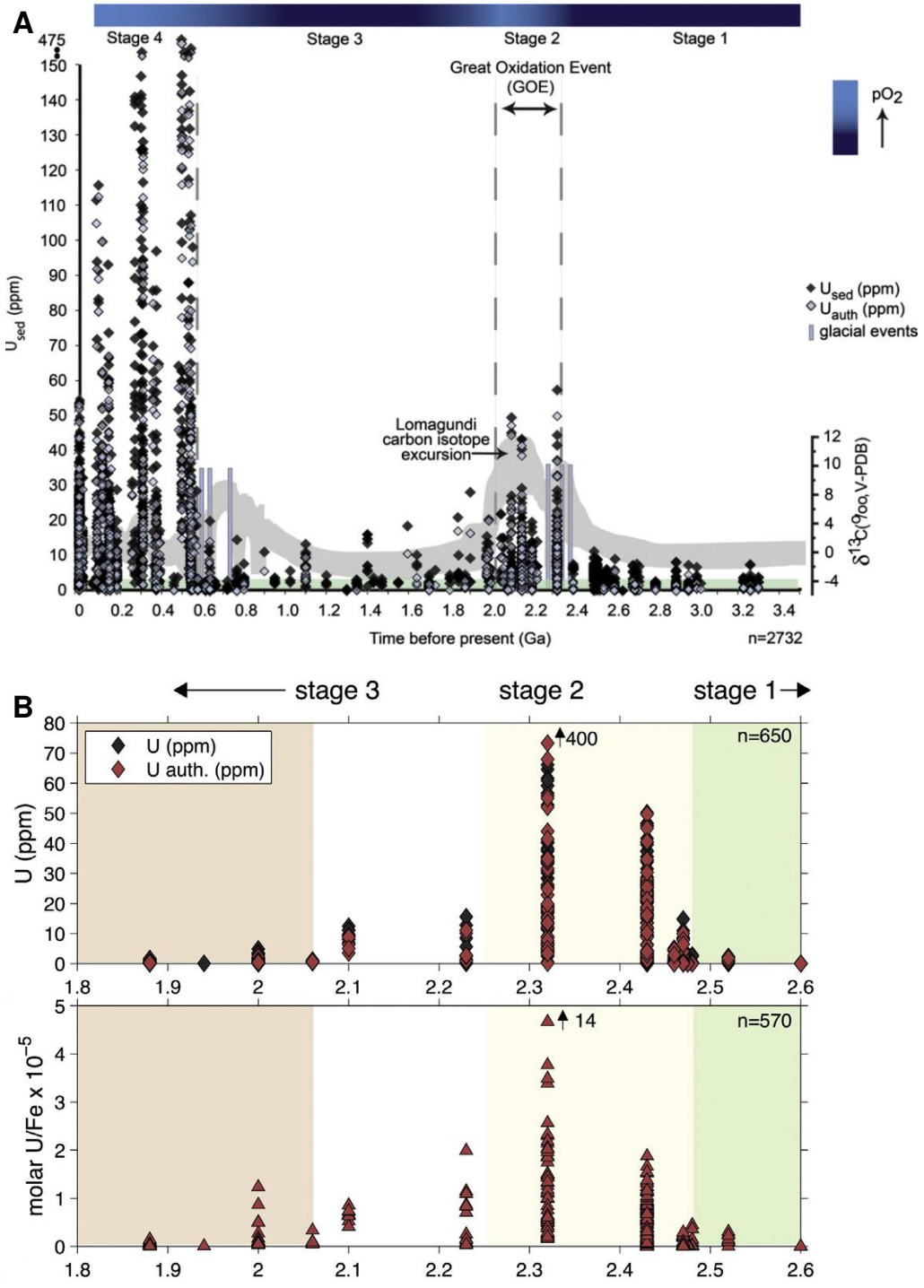


Figure I.5. Variation temporelle de la concentration en U dans les shales riches en matière organique (A ; Partin et al., 2013a) et dans les formations ferrifères (B ; Partin et al., 2013b).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

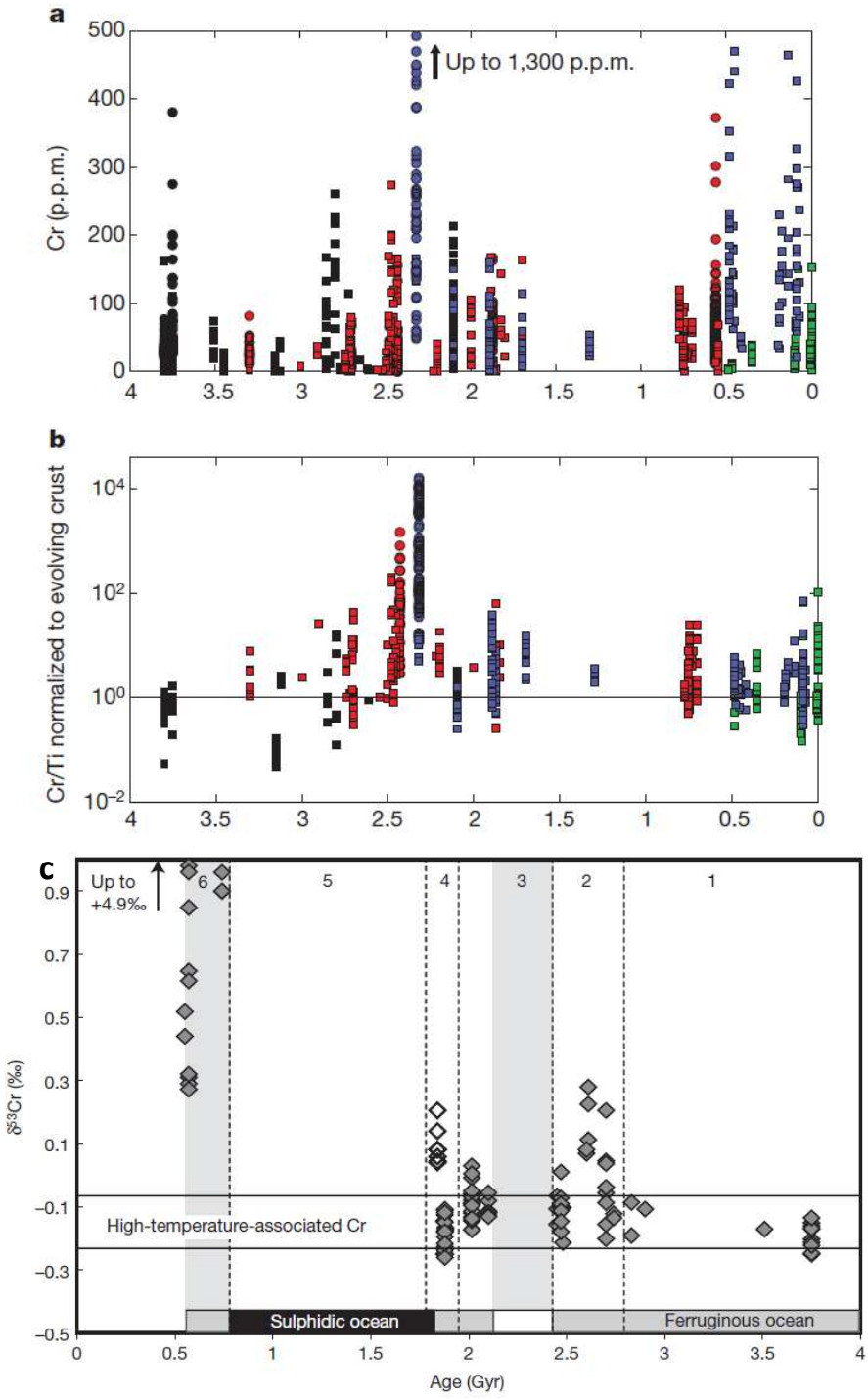


Figure I.6. Concentration en Cr, enrichissement authigénique (a et b respectivement ; Konhauser et al., 2011) et composition isotopique du Cr (c ; Frei et al., 2009) dans les formations ferrifères à travers les temps géologiques.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III.1.2. Les isotopes du Soufre : Fin du Fractionnement Indépendant de la Masse des isotopes du soufre (S-MIF).

La découverte du fractionnement indépendant de la masse dans les isotopes du soufre (S-MIF), a fourni un outil performant qui permet de suivre les changements du contenu en oxygène dans le temps (Farquhar et al 2000, 2007, Farquhar & Wing 2003). Le soufre a 4 isotopes stables dont les ratios sont reportés par rapport à la référence standard internationale du soufre V-CDT, avec les abondances suivantes : $\delta^{32}S$ (95.04%), $\delta^{33}S$ (0.749%), $\delta^{34}S$ (4.20%) et $\delta^{36}S$ (0.0146%) (Ding et al 2001). Le fractionnement indépendant de la masse (FIM) est un processus de fractionnement qui n'obéit pas à la loi communément acceptée lorsqu'un fractionnement se produit à travers des processus biologiques et géologiques. Cette loi est le fractionnement dépendant de la masse (MDF, dont l'ordre de grandeur dépend de la masse des isotopes), avec $\delta^{33}S \approx 1/2\ \delta^{34}S$ et $\delta^{36}S \approx 2\delta^{34}S$. Le S-MIF est caractérisé par des valeurs de $\Delta^{33}S$ et $\Delta^{36}S$, très différentes de 0.

La disparition du S-MIF (Fig. I.7) a permis de contraindre de façon raisonnable la montée d'oxygène atmosphérique entre 2.45 et 2.32 (Bekker et al., 2004 ; Holland, 2006 ; Guo et al., 2009 ; Farquhar et al., 2000, 2007 ; Pavlov et Kasting, 2002) et d'estimer les concentrations en oxygène dans l'atmosphère Archéenne (Kasting et al 2001). Le soufre contenu dans les sulfures et sulfates des sédiments déposés avant 2.45 Ga, ont des valeurs de $\Delta^{33}S$[5] assez variables et comprises entre -3‰ et 12‰. En revanche, les sédiments déposés après 2.45 Ga affichent des valeurs de $\Delta^{33}S$ très monotones (comprises entre -0.4‰ et 0.4‰). Le seul mécanisme connu produisant le S-MIF est la photodissociation des phases gazeuses soufrées (Farquhar et al 2001), qui a été observé dans l'atmosphère actuelle (Romero & Thiemens 2003). Une condition préalable pour que cette réaction photochimique ait lieu, est l'absence d'une couche d'ozone efficace contre les rayonnements ultraviolets (Farquhar et al., 2000, 2007). Ainsi, l'expression du S-MIF reflète la presqu'absence d'oxygène libre (contenu en $O < 10^{-5}$ PAL, Pavlov et Kasting, 2002) dans l'Archéen et au début du Paléoprotérozoïque. Par conséquent, l'absence du S-MIF après 2.45 Ga est liée à un contenu en $O > 10^{-5}$ PAL, qui va permettre l'oxydation des espèces soufrées en sulfates. En d'autres termes, le changement d'une atmosphère anoxique à une atmosphère oxygénée explique l'absence du S-MIF après 2.45 Ga. Par ailleurs, la faible variabilité du $\delta^{34}S$ des pyrites Archéennes (Fig. I.7), a été interprétée comme reflétant des conditions limitées en sulfates (Habicht et al 2002). Cette

[5] $\Delta^{33}S$: terme exprimant les valeurs du S-MIF. $\Delta^{33}S = \delta^{33}S - (0.5138\delta^{34}S)$ (Bekker et al., 2004).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

hypothèse est confortée par les travaux de Philippot et al. (2007), suggérant qu'au début de l'Archéen, les microorganismes utilisaient le soufre élémentaire S^0, et non les sulfates pour leur métabolisme. La large gamme de valeurs $\delta^{34}S$ des pyrites au début du Paléoprotérozoïque représente une augmentation marquée de la concentration en sulfates dans les océans associée à l'intensification d'une altération oxydante durant le GOE (Canfield & Farquhar 2009).

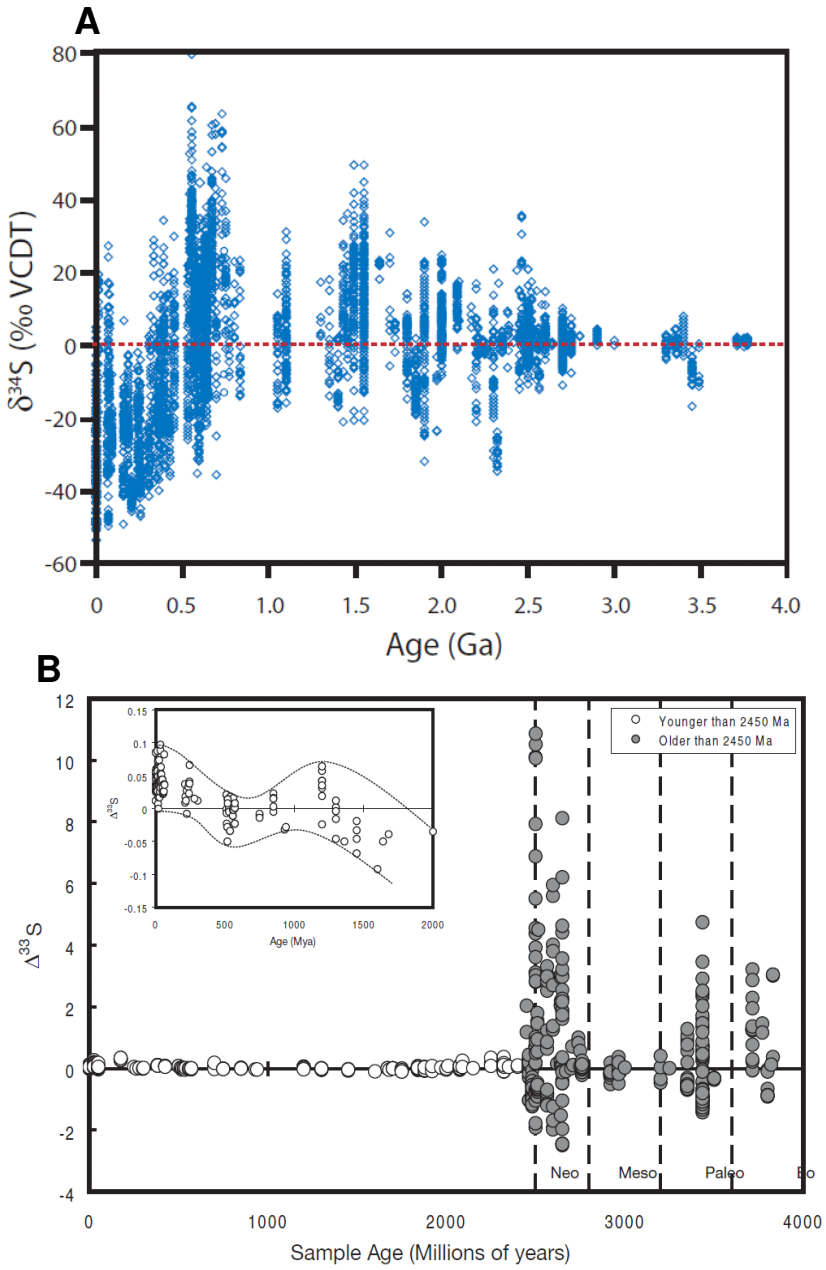


Figure I.7. Comportement des isotopes du soufre. A. Variation du $\delta^{34}S$ des pyrites sédimentaires (Lyons & Gill 2010). B. Disparition du fractionnement indépendant de la masse des isotopes du soufre (Farquhar et al 2010).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III.2. Les évidences sédimentaires

L'enregistrement sédimentaire et géochimique du GOE est premièrement préservé dans les sédiments bioélémentaires (nouvelle classification des roches sédimentaires par Pufahl, 2010), qui incluent les cherts, les formations ferrifères et les phosphorites. Étant donné que ces roches chimiques se sont formées directement ou indirectement à partir des processus biogéochimiques, elles sont souvent associées avec des dépôts riches en matière organiques tels que les black shales. Ces derniers peuvent être inclus dans l'ensemble des sédiments bioélémentaires, puisqu'ils contiennent du carbone fixé par voie biologique (Pufahl 2010, Pufahl & Hiatt 2012). Une évidence sédimentaire remarquable de l'oxygénation au Paléoprotérozoïque est l'apparition des couches rouges (red beds) et des évaporites (Bekker et al 2006, 2005, Melezhik et al 2005, 2013, Schröder et al 2008).

III.2.1. Les formations ferrifères

Les formations ferrifères (ou iron formation : IF) sont des roches sédimentaires d'origine marine, riches en fer, déposées pendant le Précambrien (Beukes (Bekker et al 2010, Beukes 1973, Beukes & Gutzmer 2008, Beukes & Klein 1990, Gross 1980, Pufahl 2010). James (1954) a défini ces roches comme étant des roches sédimentaires chimiques finement laminées et litées (Fig. I.8), qui contiennent au moins 15% de fer, dans lesquelles les minéraux porteurs de fer sont communément interstratifiés avec les carbonates, les cherts ou le quartz. Cependant, la plupart des IF Précambriennes contiennent au moins 30% de fer en général sous forme d'oxydes (hématite et magnétite) qui à eux seuls forment plus de la moitié de la roche. La moitié restante étant constituée de silice (apparaissant sous forme de quartz microcristallin, appelé cherts). À part les faciès oxydés, d'autres faciès tels que les carbonates (sidérite et ankérite), les silicates (greenalite, minnésotaite, stilpnomelane, chamosite, lorsque les conditions métamorphiques sont de très faibles degrés ; Bekker et al., 2010), et les sulfures (pyrite, pyrrhotite), sont des constituants des IF. Il faut noter que la minéralogie des faciès silicatés est très complexe, et dépend du degré de métamorphisme après le dépôt. Sous un métamorphisme de haut grade, le pyroxène, la grunérite et la fayalite peuvent se former (Bekker et al., 2010).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Figure I.8. Section polie d'un échantillon de BIF du groupe Moodies en Afrique du Sud (Bontognali et al 2013). A : chert. B : laminations inframillimétriques de magnétite et d'hématite. C : lit siliceux. Les concrétions de cherts montrent de façon variable, des laminations internes de taille millimétrique à inframillimétrique, dues à la quantité de minéraux ferrifères incorporés.

Du point de vue textural, les formations ferrifères peuvent être divisées en deux groupes : les BIFs (Banded Iron Formations) qui sont abondantes dans les séries dont l'âge s'étend depuis l'Archéen jusqu'au début du Paléoprotérozoïque, et les GIFs (Granular Iron Formations) qui sont beaucoup plus communes dans les successions d'âge Paléoprotérozoïque (Beukes et Gutzmer, 2008 ; Bekker et al., 2010). Par ailleurs, en se basant sur leur environnement de dépôt, deux types de formations ferrifères ont été distinguées : les IF de type Algoma et de type Supérieur (Gross, 1980). Les IF de type Algoma, sont interstratifiées avec, ou stratigraphiquement liées aux roches volcaniques sous-marines mises en place dans les ceintures de roches vertes, et dans certains cas avec des dépôts massifs de sulfures d'origine volcanique. Au contraire, les IF de type Supérieur, se sont développées dans des successions sédimentaires déposées dans des marges continentales passives, et manquent de lien direct avec des roches volcaniques (Bekker et al., 2010).

Les BIFs, communs durant l'Archéen et le début du Protérozoïque (Fig. I.9), n'ont pas d'analogues modernes (Klein, 2005, Beukes et Gutzmer, 2008 ; Bekker et al., 2010 ; Pufahl, 2010), et il semble plus probable qu'elles se soient déposées dans un océan contenant du fer dissout Fe^{2+} (Holland 1984, Holland 2005). Le fait le plus marquant est la diminution du

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

dépôt des BIFs à 2.4 Ga (Fig. I.9 ; Isley et Abbott, 1999). Les formations de fer géantes (≥ 10000 Gt) ne sont pas observées entre 2.3 et 1.88 Ga (Bekker et al., 2010 ; Pufahl, 2010). La diminution des BIFs dans cet intervalle de temps coïncide avec l'arrivée des quantités importantes d'O_2 dans l'atmosphère, indiquant ainsi la fin du dépôt des BIFs qui représentait un large réservoir d'oxygène, (cf. Holland, 2006). Cette diminution peut aussi refléter une précipitation élevée de fer oxydé à partir de l'eau de mer, aussi bien qu'une réduction dans la délivrance du Fe et du Si vers l'océan. Le point crucial est que, l'augmentation de l'oxygène a profondément modifié la chimie des océans entre 2.4 et 2.0 Ga, et que les eaux océaniques profondes sont redevenues riches en fer entre 2.0 et 1.8 Ga (Canfield, 2005). L'augmentation des niveaux d'oxygène aurait provoqué la disparition du Fe de l'océan (Holland, 1984, 2006). En revanche, la réapparition des BIFs pourrait impliquer une diminution de l'oxygène entre 2.0 et 1.8 Ga (Canfield, 1998). Cependant, la disparition des BIFs après 1.8 Ga a été attribuée à une euxinie répandue des océans (Canfield, 1998 ; Poulton et al., 2004 ; Kendall et al., 2011). Dans une colonne d'eau soufrée, les sulfures dissouts se seraient combinés avec le Fe^{2+} pour former la pyrite. Un océan soufré est supposé avoir prévalu pendant plus d'un milliard d'année après 1.8 Ga (Anbar and Knoll, 2002 ; Arnold et al., 2004 ; Poulton et al., 2004). Par ailleurs, un changement important dans le cycle du Si, s'est aussi produit au même moment, et est marqué par la fin du dépôt des cherts dans des environnements subtidaux (Maliva et al 2005). Ce changement est supposé refléter un apport hydrothermal de silice décroissant et une diminution de la silice dérivée de l'altération chimique du continent (Pufahl et Hiatt 2012).

Toutefois, les travaux de Bekker et al. (2010), suggèrent que les dépôts des grandes formations ferrifères sont liés à des événements majeurs de panaches mantelliques. Cette corrélation entre les formations ferrifères protérozoïques et l'activité du manteau, avait déjà été évoquée par d'autres auteurs (Abbott & Isley 2001, Isley & Abbott 1999). Bekker et al. (2010) ont proposé que le développement des conditions euxiniques à 1.8 Ga, dans le bassin Animikie par exemple, soit une conséquence de plusieurs processus contemporains, incluant la mise en place de panaches mantelliques, un important flux de fer hydrothermal, et une modification de l'état redox des eaux.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

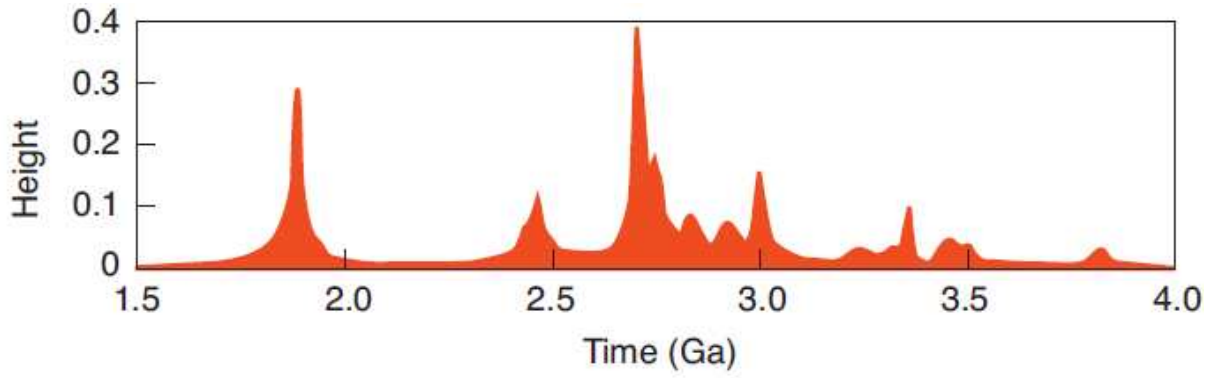


Figure I.9. Abondance des BIF déposés durant le Paléoprotérozoïque (Isley et Abott, 1999 ; Poulton et Canfield, 2011).

III.2.2. Les phosphorites

Les phosphorites sont des roches sédimentaires riches en phosphore, contenant au moins 18% de phosphates (P_2O_5), qui apparaissent presqu'exclusivement au Phanérozoïque, et qui sont souvent associées à des upwellings côtiers (Papineau 2010, Pufahl 2010). La plupart des phosphorites déposées au Protérozoïque ne correspondent pas à de vraies phosphorites, mais plutôt à des dépôts phosphatiques qui contiennent moins de 18 % de P_2O_5 (Pufahl et Hiatt, 2012). Cette distinction est importante car un rapport non critique des occurrences des phosphates a entraîné une surestimation des phosphorites précambriennes. Ce qui a conduit à des erreurs probables dans l'évaluation de leur abondance temporelle et du cycle du P au précambrien (Cf. Papineau, 2010). Les phosphorites se forment par phosphatogenèse, lors de la précipitation de la francolite[6] dans les sédiments juste en dessous des fonds marins (Glenn & Arthur 1988). Elles sont le réservoir le plus important du P dans son cycle global. Le P est enlevé des eaux de surface riches en éléments nutritifs, par le phytoplancton, et converti en francolite dans les sédiments riches en matières organiques s'accumulant à travers une série de réactions redox avec l'intervention microbienne (Glenn and Arthur, 1988). La sulfato-réduction bactérienne est la plus efficace de ces réactions en libérant le P lié de façon organique, vers les eaux interstitielles (Arning et al 2009).

Les phosphorites sont absentes durant l'Archéen (Fig. I.10) reflétant probablement l'altération d'un continent constitué de roches pauvres en P_2O_5, ou l'absence de continent, sous une

[6] Francolite : carbonate dérivé de fluorapatite. Il est hautement substitué par l'apatite dans les phosphorites.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

atmosphère anoxique (Pufahl et al., 2010). L'apparition des phosphorites durant le Paléoprotérozoïque (Fig. I.10) coïncide avec le GOE, par conséquent avec une altération chimique oxydante des continents (Papineau, 2010, Pufahl, 2010, Pufahl et Hiatt, 2012). Contrairement aux phosphorites phanérozoïques, cet épisode phosphatique était plutôt restreint aux environnements peu profonds (Nelson et al 2010). Ces sédiments enrichis en P sont contenus dans des carbonates ou des black shales, avec des structures stromatolithiques, indiquant un dépôt dans la zone photique (Papineau, 2010, Bekker et Holland, 2012). Cet épisode d'enrichissement en phosphate est survenu entre 2.2 et 1.8 Ga (Papineau, 2010, Pufahl, 2010), et enregistre une augmentation abrupte de la délivrance des phosphates aux océans. D'après Bekker et Holland (2012), la plupart de ces enrichissements, se sont formés à la fin du Lomagundi Event, excepté deux enrichissements certains d'âge Lomagundi. Ces enrichissements concernent la succession carbonatée située à l'ouest de la ceinture de roches vertes de San José, dans le craton Rio de la Plata en Uruguay (Maheshwari et al., 2010), et les black shales de la formation FB de la série Francevillienne (Mossman et al 2005). L'augmentation du flux de phosphate a probablement favorisé l'augmentation de la production primaire qui renforçait la photosynthèse, par conséquent, la production de l'oxygène (Papineau, 2010). Ainsi l'apparition des phosphorites paléoprotérozoïques est directement liée au GOE et à l'oxygénation des océans (Nelson et al., 2010, Pufahl, 2010, Pufahl, et Hiatt, 2012, Bekker et Holland, 2012).

La phosphatogenèse durant cette époque, était restreinte au littoral qui était sous-saturé en Si, et oxygéné par la photosynthèse microbienne. Ces conditions permettaient une combinaison de la réduction bactérienne des sulfates et du pompage redox de Fe, pour concentrer le P dans des sédiments côtiers (Nelson et al., 2010). Durant le début de l'installation des conditions euxiniques dans les océans, les cycles du P et du Fe se sont découplés, ce qui a conduit à la disparition des phosphorites à 1.8 Ga (Pufahl, 2010). Comme dans le Paléoprotérozoïque, les phosphorites néoprotérozoïques apparaissent après la glaciation, jusqu'à la fin de l'excursion isotopique du carbone, en association avec une oxygénation supplémentaire du système atmosphère-océan qui va favoriser la mise en place des larges dépôts économiques de phosphorites observés dans le Phanérozoïque (Fig. I.10).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

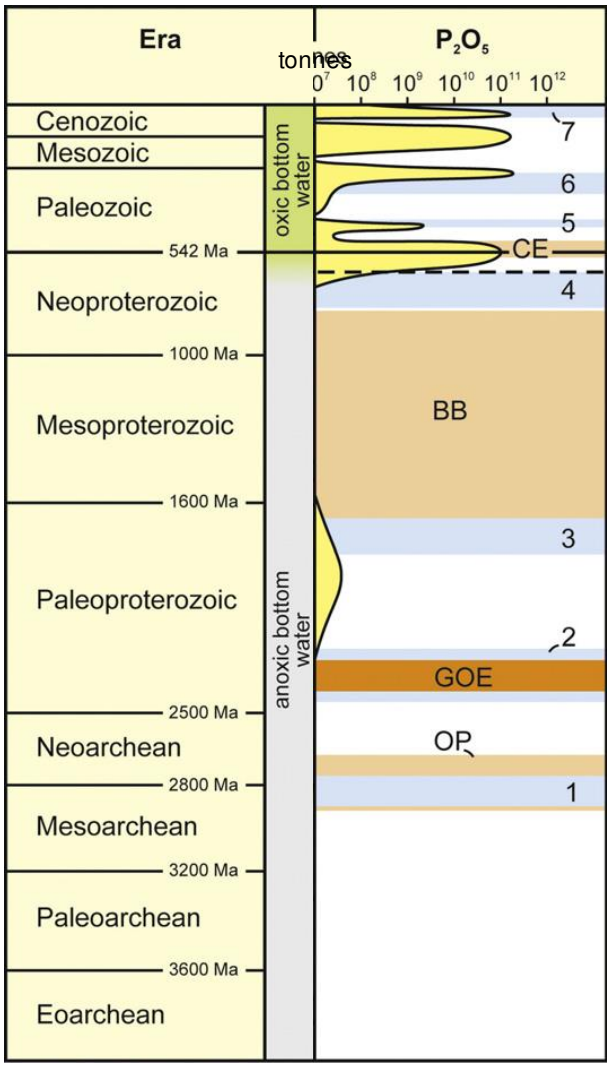


Figure I.10. Distribution temporelle des Phosphorites (modifiée d'après Pufahl et Hiatt, 2012). OP : photosynthèse produisant de l'oxygène. GOE : Great Oxidation Event. BB : Boring billion. CE : Explosion Cambrienne. 1, 2, 3 : Glaciations Méso-archéenne, Huronienne, et Paléoprotérozoïque, respectivement. 4 : Glaciation Néoprotérozoïque «Terre boule de Neige». 5, 6, 7 : Glaciations Ordovicienne, Permienne et Néogène, respectivement.

III.2.3. Les couches rouges (Red beds)

Les «red beds» sont des roches sédimentaires typiquement constituées de grès, silts et argilites, de couleur rouge due à la présence d'oxydes de fer (Fig. I.11). Ces strates sédimentaires contiennent localement de fines couches de conglomérats, marnes et calcaires. Les oxydes de fer qui sont responsables de la couleur rouge se présentent comme un ciment enrobant les grains détritiques dans la roche.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Certaines questions concernant l'origine des couches rouges, la nature de l'environnement dans lequel elles se sont formées ainsi que leur distribution spatio-temporelle, ont été abordées par Van Houten (1973) et Chandler (1980). La plupart de ces roches semble s'être formée dans des environnements relativement proches de l'influence atmosphérique, à savoir les environnements désertiques et fluviatiles. Un débat persiste quant à l'environnement de formation de ces roches, à savoir un environnement aride ou humide (Walker 1967, 1974). La couleur rouge étant principalement attribuée à la présence d'hématite finement disséminée, un des facteurs les plus importants lors de leur formation semble être l'approvisionnement en fer. Toutefois, certaines couches rouges contiennent une teneur en oxydes de fer faible d'environ 0.4% (Walker & Honea 1969).

L'apparition des «red beds» au Paléoprotérozoïque est souvent citée comme une évidence du GOE (Roscoe, 1969 ; Chandler, 1980, Bekker et al., 2005). Elle coïncide avec le GOE car les eaux souterraines devenaient oxygénées, donc capables de retenir les oxydes de fer dans les milieux peu profonds. Une claire évidence de l'oxygénation atmosphérique est enregistrée par les «red beds» de la formation Timeball Hill datée à 2.32 Ga. De plus, la distribution des couches rouges dans le Super groupe Huronien, était utilisée comme une évidence du passage d'une atmosphère très pauvre en oxygène, à une atmosphère légèrement oxygénée (Roscoe 1973). Les variations de la géochimie des éléments majeurs dans les paléosols, montrent que la majorité des Paléosols déposés avant 2.22 Ga ont perdu du Fe, tandis que les plus jeunes montrent une petite variation du contenu en Fe (Rye et Holland, 1998 ; Yang et Holland, 2003). Ceci est compatible avec la plupart des données provenant des «red beds» Paléoprotérozoïques. Ces roches sont communes à travers le reste des temps géologiques, indiquant qu'une fois l'oxygène s'était accumulé dans l'atmosphère, sa concentration a fluctué, mais il n'a jamais complètement disparu (Young, 2013).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

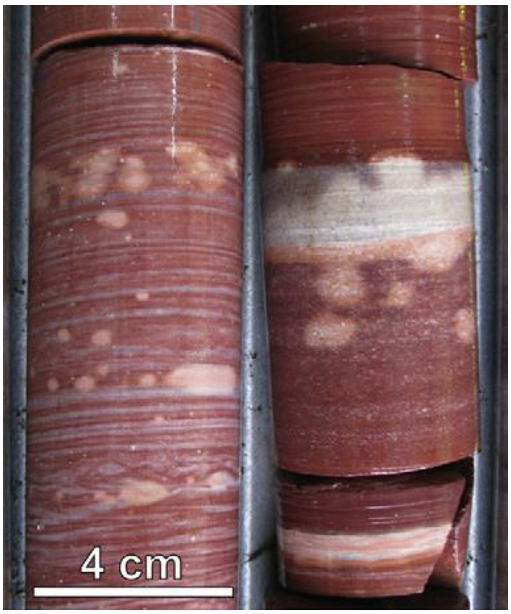


Figure I.11. Couche rouge de quartzarénite et siltite provenant des faciès lacustres du groupe Roraima d'âge 1.9 Ga, en Guyane (Hiatt et Pufahl, 2012).

III.2.4. Les évaporites (Sulfates)

Ce sont des roches sédimentaires d'origine chimique qui précipitent à partir de l'eau par évaporation et concentration progressive en sels dissouts. Les principales évaporites sont les sulfates (gypse, anhydrite, etc…) et les chlorures (halite, etc…). Les sulfates sont des minéraux importants pour l'évaluation de l'oxygénation terrestre, étant donné que la quantité de sulfates dans les anciens océans était directement liée à la concentration d'oxygène dans l'atmosphère et dans les océans (Lyons et Gill, 2010). Les évaporites contenant le gypse, l'anhydrite, ou des reliquats de ces minéraux sont inconnues dans les roches sédimentaires plus vieilles que 2.32 Ga (Bekker et al., 2006 ; Melezhik et al., 2013 ; Schröder et al., 2008,). Elles sont plutôt raisonnablement communes dans les successions sédimentaires marines peu profondes, déposées entre 2.3 et 2.1 Ga (Bekker et al., 2006; Melezhik et al., 2005, 2013 ; Schröder et al., 2008). La formation Tulomozero (2.1 Ga) du bassin Onega, sur le craton Fennoscandien (Melezhik et al., 2005) représente l'évidence d'anciennes évaporites de type sulfates dans un ensemble sédimentaire de plus de 500 m d'épaisseur et couvrant une superficie d'environ 2000 Km^2. Une large variété de sulfates pseudomorphosés par de la dolomite et de la silice, a été documentée dans plusieurs faciès (Fig. I.12). Une récente découverte d'un intervalle stratigraphique de sulfates de plus de 200 m d'épaisseur, dans des

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

successions marines carbonatées et silicoclastiques d'âge Lomagundi, en Russie, (Morozov et al 2010), fournit davantage de support à l'existence de ces évaporites comme une évidence de l'oxygénation. Ces sulfates sont rares ou absents dans les successions sédimentaires déposées après 2.0 Ga (Grotzinger & Kasting 1993, Pope & Grotzinger 2003). Des niveaux étendus et épais de sulfates marins disparaissaient jusqu'à environ 1.2 Ga (Kah et al., 2001). Il faut noter que l'enregistrement de ces dépôts est relativement important, car leur distribution temporelle s'accorde bien avec les variations attendues de la concentration en sulfates dans l'eau de mer à travers les temps géologiques.

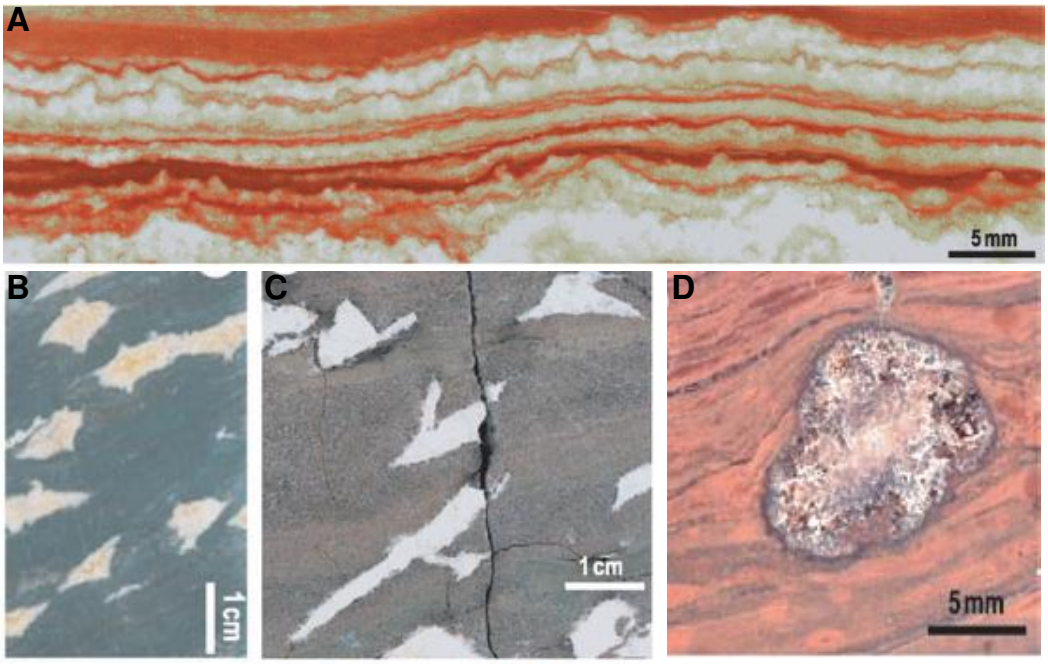


Figure I.12. Sulfates de calcium dans la formation Tulomozero du bassin Onega (Melezhik et al., 2005). A : lame mince montrant la pseudomorphose des sulfates par de la dolomite. B et C: Probables cristaux de gypse pseudomorphosés par de la dolomite. D : nodule de sulfate pseudomorphosé par de la silice.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

IV. Etat redox des océans Paléoprotérozoïques.

La composition chimique des océans a dramatiquement changé avec l'oxydation de la surface terrestre (Holland, 1984). Cependant la relation entre la montée d'oxygène et la tendance chimique dans le fond des océans reste énigmatique (Lyons & Reinhard 2009). L'état d'oxygénation du fond des océans entre 2.4 et 2.0 Ga (Fig. I.13) constitue aussi l'un des mystères de l'ère Précambrienne. La diminution du dépôt des BIFs dans cet intervalle de temps (voir section I.2.2.1) est en désaccord avec l'existence des eaux de fond anoxiques riches en Fe^{2+}. En revanche, des données disponibles indiquent la présence d'euxinie dans le fond des océans (Scott et al., 2008) durant cet intervalle de temps, bien avant l'émergence de «l'océan de Canfield» (Canfield 1998). Cette euxinie refléterait un flux élevé de sulfates vers les océans dépourvus d'O2 dans les parties profondes (Canfield 1998, Frei et al 2009, Lyons & Gill 2010, Poulton et al 2004, Poulton et al 2010, Scott et al 2008, Scott et al 2014).

L'intervalle de temps 2.22 - 2.0 Ga contient la plus large excursion isotopique positive du carbone (^{13}C) des carbonates illustrant la relation entre l'enfouissement élevé de la matière organique et la libération de l'O_2 (Lomagundi Event ; Cf. section V.1). Ceci pourrait par la suite, avoir favorisé l'oxygénation des eaux de fond (Canfield et al 2013) ou une forte délivrance des sulfates vers le fond des océans toujours pauvre en oxygène, puis produisant ainsi une euxinie (Scott et al., 2008, Lyons et Gill, 2010).

L'intervalle de temps entre 2.0 et 1.8 Ga est marqué par la réapparition des BIFs, enregistrant probablement un apport du fer dans les océans à partir du volcanisme sous-marin (Bekker et al., 2010). La disparition des BIFs à environ 1.8 Ga a conduit à l'élaboration de modèles variés de l'état redox des océans (Anbar & Knoll 2002, Canfield 1998, Holland 1984, 2006, Planavsky et al 2011, Poulton et al 2004, Reinhard et al 2013, Shen et al 2002, 2003, Slack et al 2007) durant le «Boring billion» (1.8-0.8 Ga). Le premier modèle suggére des niveaux d'oxygène assez élevés qui auraient oxygéné le fond des océans (Holland, 1984, 2004, 2006), inhibant la dissolution du Fe, et empêchant le dépôt des BIFs. Plus récemment, Canfield et al. (1998) ont suggéré que le fond des océans était globalement euxinique. Ce modèle est soutenu par l'évidence des conditions soufrées locales dans les environnements marins (Shen et al., 2002 ; 2003 ; Poulton et al., 2004). Plus récemment, il a été proposé que le fond des océans était caractérisé par une anoxie générale jusqu'à la fin du Protérozoïque, et qu'en revanche, l'euxinie était limitée dans les environnements marginaux avec une

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

productivité élevée (Scott et al., 2008 ; Lyons et al., 2009 ; Poulton et al., 2010 ; Planavsky et al., 2011 ; Reinhard et al., 2013). Ce dernier modèle semble le plus communément admis (Cf. Poulton et Canfield, 2011) et soutenu par l'enrichissement sédimentaire du Mo et du Cr au cours des temps géologiques (Reinhard et al., 2013) suggérant que l'euxinie à l'échelle globale était peu probable. Reinhard et al. (2013) estimaient que l'extension de l'euxinie à la fin du Paléoprotérozoïque et durant le Mésoprotérozoïque, ne représentait que 1 à 10 % des fonds océaniques.

Dans les environnements anoxiques avec un faible contenu en sulfures dissouts, le fer ferreux s'est accumulé, et ces environnements anoxiques non sulfurés sont dits «ferrugineux» (Canfield et al 2008).

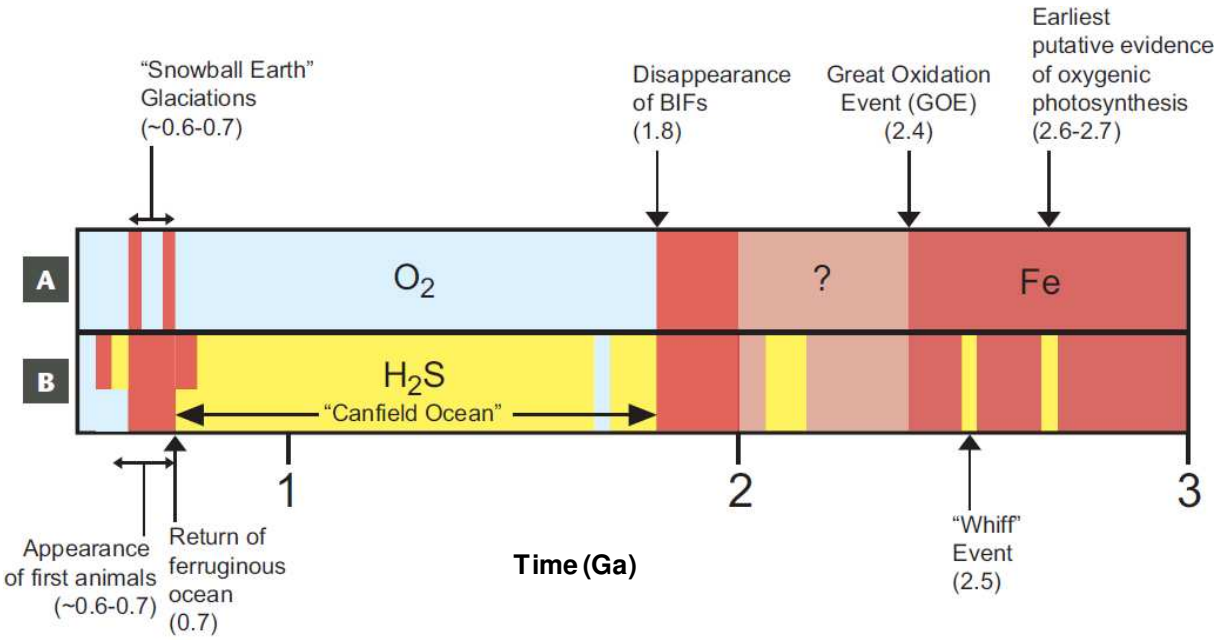


Figure I.13. Etat redox du fond des océans à travers le Précambrien (Lyons et Gill, 2010). A : modèle de Holland et al. (2006) indiquant la transition d'un océan anoxique riche en Fer à un océan oxygéné. B: modèle de Lyons et Gill (2010) prenant en compte tous les arguments récents sur l'état redox des océans à travers le Précambrien. Rouge foncé : Conditions ferrugineuses, jaune: conditions euxiniques, bleu: conditions oxiques à suboxiques.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

V. Les événements associés au GOE.

V.1. Le Lomagundi-Jutali Event (LJE)

C'est l'un des événements les plus marquants du Paléoprotérozoïque. Il s'est produit durant une période de stabilité tectonique (Barley et al 2005, Bekker et al 2005), lorsque les environnements de dépôts étaient dominés soit par des rifts ou des environnements de marge passive. Cet événement représente la plus large excursion isotopique positive du carbone dans les carbonates dolomitiques marins (Schidlowski et al., 1976). Cet intervalle est mieux défini entre 2.22 et 2.06 Ga (Fig. I.1). Les carbonates déposés durant cette période de temps d'environ 140 Ma, ont des valeurs isotopiques moyennes du carbone ($\delta^{13}C$) d'environ 8‰, avec des valeurs maximum pouvant atteindre 28‰ (Bekker et al 2003, 2006, 2001, Karhu & Holland 1996, Melezhik et al 2007).

Le LJE est associé à l'enfouissement de la matière organique et à la libération de l'oxygène dans l'atmosphère (Karhu et Holland, 1996 ; Bekker et al., 2001). Les valeurs positives de $\delta^{13}C$ des carbonates marins déposés durant le LJE, nécessitent que la vitesse d'enfouissement de la matière organique soit considérablement plus grande que sa vitesse d'altération (Bekker et Holland, 2012). Par ailleurs, la géochimie du fer, du soufre, et du carbone dans les roches sédimentaires a dramatiquement changé durant le LJE. Bekker et Holland (2012) ont proposé que les changements observés furent occasionnés par des réactions entre la montée d'oxygène atmosphérique, l'oxydation de la pyrite dans les roches subissant l'altération, une diminution du pH dans les sols et les eaux souterraines, et une augmentation du flux de phosphates vers les océans. Ceci conduit à une augmentation de la vitesse d'enfouissement de la matière organique, à une large augmentation des valeurs du $\delta^{13}C$ des carbonates marins, à davantage de libération d'O_2 atmosphérique (12 à 22%PAL, Karhu et Holland, 1996), au dépôt des évaporites marines contenant du gypse et de l'anhydrite, et à la formation des premiers gisements de phosphorites.

Entre 2.11 et 2.06 Ga, les valeurs de $\delta^{13}C$ des carbonates marins ont diminué de 8 à 0 ‰ (Karhu et Holland, 1996 ; Melhezik et al., 2007), ce qui signifierait la fin du LJE. La vitesse d'enfouissement de la matière organique a diminué et un nouvel équilibre redox dans le système atmosphère-océan s'était établi. D'après Bekker et Holland (2012), c'est l'altération des sédiments déposés durant le LJE qui était probablement à l'origine de ces changements.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Certains de ces sédiments ont été exposés à l'altération durant les orogenèses (Transamazonienne, Ubendienne, Birimienne, du Magondi et du Lipompo, en Amérique du Sud, en Afrique de l'ouest et en Afrique du Sud) entre 2.1 et 2.0 Ga (Bekker et al 2003, Maheshwari et al 2010, Master et al 2010). Il se peut que la demande en oxygène lors de leur altération puisse avoir été comparable à celle lors de l'altération des sédiments déposés avant le LJE. Cependant, la quantité de phosphates dissouts qui était libérée lors de l'altération des sédiments déposés durant le LJE était beaucoup plus faible que celle libérée durant l'altération des sédiments déposés avant le LJE (Papineau, 2010), car les premiers contenaient des quantités beaucoup plus faibles en FeS_2 qui était concentré dans les black shales.

La fin du LJE était probablement provoquée par l'altération des sédiments déposés durant le LJE (Bekker et Holland, 2012). Le pH des systèmes de drainages continentaux était cependant plus élevé (Konhauser et al., 2011). Le contenu en phosphates a diminué vers la fin du LJE (Papineau 2010, Planavsky et al 2010), et la vitesse d'enfouissement de la matière organique a diminué. La diminution de la vitesse d'enfouissement de la matière organique à la fin du LJE a conduit à une baisse des niveaux d'O_2 atmosphérique, et à un état plus réduit de l'oxygénation du système atmosphère-océan. La fin du GOE est considérée comme la fin du LE (Bekker et Holland, 2012).

V.2. Les glaciations

L'évidence physique des glaciations est généralement préservée dans le registre géologique sous forme de conglomérats mal classés appelés diamictites[7] (Fig. I.14) ou sous forme de mudstones laminés (ressemblant à des varves[8] lacutres) avec des «ice-rafted clasts[9]» (Fig. I.14). Les diamictites Paléoprotérozoïques et les roches glaciogéniques associées, représentent la plus vielle glaciation connue ayant une importance globale. Cette glaciation est appelée glaciation Huronienne, d'après le super groupe Huronien au Canada, dans lequel des dépôts glaciogéniques d'âge Paléoprotérozoïque et d'extension globale ont été étudiés pour la

[7] Diamictites : roches composées de blocs et de graviers (pierres millimétriques à métriques) insérés dans une matrice plus fine. Comme elles sont comparables aux roches créées par l'érosion des glaciers (les tillites), leur présence peut indiquer l'emplacement d'anciens glaciers.

[8] Varve : dépôts sédimentaires issus de la fonte des glaciers (lacs de montagnes et lacs proglaciaires).

[9] ice-rafted clasts : masses rocheuses prises dans un iceberg et relâchées dans la mer quand l'iceberg fond progressivement. Elles peuvent être retrouvées dans les sédiments marins, témoignant de l'existence de calottes glaciaires.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

première fois (Young 1970, Young 1973). Néanmoins, des dépôts glaciaires d'âge Archéen (2.9 Ga) ont été également décrits dans le super groupe Pongola en Afrique du Sud (Von Brunn & Gold 1993, Young et al 1998) et dans le Witwatersrand (Crowell 1999, Wiebols 1955). Cependant, ces dépôts semblent s'être développés localement et représentent probablement des événements de courte durée. Des corrélations faites entre les super groupes Transvaal et Huronien, suggèrent l'existence de quatre glaciations entre 2.45 et 2.22 Ga, dont trois d'extension globale (les plus anciennes) et une locale (la plus jeune) enregistrée uniquement en Afrique du Sud (Rasmussen et al 2013). Cette dernière semble être plus sévère que les précédentes (Rasmussen et al., 2013). Ces glaciations se sont établies de façon épisodique, avec différentes durées (Fig. I.1). Les trois premières se sont produites avant 2.31 Ga, et la dernière entre 2.26 Ga et 2.22 Ga.

Les dépôts glaciaires de la formation Gowganda (Super groupe Huronien) sont extensifs et ont été corrélés avec des dépôts similaires dans plusieurs endroits en Amérique du Nord (Young, 1970, 1973), dans le Fennoscandien, en Afrique du Sud et en Australie (Crowell 1999, Young 2013a). D'après Young et Nesbitt (1999), cette formation s'est déposée lors de la rupture du super continent Kenorland à la fin de l'Archéen.

Figure I.14. Dépôts glaciaires Paléoprotérozoïques de la formation Gowganda du Supergroup Huronien (Young 2013b). A. Diamictite; la pièce de monnaie (indiquée par la flèche) a un diamètre de 2.8 cm. B. Litage sous forme de varve. On note la présence des ice-rafted debris.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

V.2.1. Les causes de la glaciation Huronienne

Plusieurs facteurs ou une combinaison de ces facteurs ont été suggérés pour expliquer les épisodes glaciaires du Paléoprotérozoïque. De nombreux auteurs ont suggéré une atmosphère riche en CH_4 (qui était responsable d'un climat chaud) à l'Archéen (Kaufman et al 2007, Kopp et al 2005, Pavlov et al 2003, 2000). La destruction du CH_4 à cause de l'augmentation de l'O_2 dans l'atmosphère aurait entrainé la glaciation. Cette oxydation du CH_4 a d'abord été considérée comme la seule cause de cette glaciation (Kasting 2005, Pavlov et al 2000). Cependant, un modèle centré sur le méthane, seul, ne pouvait expliquer ce refroidissement global, ni l'absence de glaciation durant un intervalle de temps d'environ 1.5 Ga (Melezhik 2006).

La production du CH_4 via le recyclage de la matière organique par fermentation et méthanogenèse devrait avoir diminué significativement vers environ 2.0 Ga. Ceci est dû à un nouveau style de recyclage à travers l'oxydation aérobie de la matière organique et la réduction des sulfates. Par ailleurs, Kasting (2011) a suggéré que le CH_4 n'était pas important dans l'atmosphère ancienne, parce que le manteau était oxygéné à un stade précoce de son histoire. Tout ceci implique, qu'un autre gaz à effet de serre comme le CO_2 aurait également joué un rôle important. Une intense diminution du CO_2 atmosphérique par l'altération des silicates aurait conduit à des températures de surfaces réduites et éventuellement à une glaciation. Melezhik (2006) a proposé que la consommation du CO_2 à travers l'altération des silicates des volumineux plateaux continentaux basaltiques (mis en place à environ 2.45 Ga dans des régions de faibles altitudes durant des périodes d'éruptions mantelliques), probablement renforcée par une vitesse constante d'enfouissement du carbone organique, combinée avec une diminution du CH4 a conduit au début d'une glaciation globale. Une faible luminosité solaire à cette époque (Pavlov et al., 2000) combinée aux températures du manteau (diminuant avec le temps) reliées à l'activité volcanique (émanations gazeuses), ont aussi eu un contrôle important sur les changements climatiques de l'époque. Les conditions glaciaires se mettaient en place aussi longtemps que les températures restaient assez faibles durant de longues périodes de temps, afin de permettre des épaisses accumulations de glaces (Bekker et al., 2007 ; Rasmussen et al., 2013).

Deux fois dans l'histoire de la terre (Paléo et Néoprotérozoïque) il y a eu une interaction complexe entre la tectonique des plaques, les gaz à effet de serre, et la luminosité solaire, entrainant plusieurs glaciations, alternant avec des périodes chaudes. Un couvert de

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

glace mis en place et des faibles températures ont inhibé l'altération chimique, entrainant une accumulation du CO_2, étant donné un flux volcanique toujours intense (Bekker et al., 2007). Une accumulation du ce gaz à effet de serre a en retour causé une déglaciation, lorsque le seuil de concentration nécessaire pour maintenir l'atmosphère en dessous du gel, était atteint.

L'absence de changement climatique entre le début et la fin du Protérozoïque (durant environ 1.5 Ga) peut s'expliquer par un équilibre maintenu entre l'intensité d'altération, la faible luminosité solaire, et la température et le dégazage du manteau.

V.3. Traces de vie au Paléoprotérozoïque

L'histoire de l'oxygénation terrestre est d'une importance particulière en ce qui concerne l'évolution de la vie. Lorsque l'oxygène libre a commencé à s'accumuler dans l'atmosphère, les cyanobactéries étaient sous forme physiologique (Knoll 2012). Le registre de l'activité biologique au Paléoprotérozoïque est représenté essentiellement par les stromatolithes, les biomarqueurs, les microfossiles, les macrofossiles, les compressions carbonées macroscopiques, le fractionnement isotopique du C et du S, les structures sédimentaires induites de façon microbienne dans les roches silicoclastiques (MISS[10]), etc. (Knoll 2003). Seuls les cinq premiers groupes seront abordés dans cette section.

V.3.1. Les stromatolithes

Ce sont des traces fossiles produites par interactions entre les microbes et les sédiments chimiques ou clastiques. Leurs formes varient, mais les lamines flexibles convexes vers le haut forment souvent des dômes (Fig. I.15) ou des colonnes (Riding 2000). Ces traces de vie sont apparues depuis le début l'Archéen (3.5 Ga), avec une origine biologique parfois controversée (Lowe 1994). À cette époque, l'origine biogénique des stromatolithes est commune dans les roches Paléoprotérozoïques. Malgré la présence non systématique des microfossiles, la communauté scientifique est d'accord sur le fait que les stromatolithes enregistrent une interaction entre les communautés microbiennes formant les mattes (tapis) et les sédiments carbonatés. Les microbes s'accroissent dans les sédiments selon trois

[10] MISS : Microbially Induced Sedimentary Structures (structures sédimentaires induites de façon microbienne).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

processus : piégeage, agglutination (des sédiments carbonatés par les bactéries) et précipitation (Buick 1992).

Figure I.15. Stromatolites dans les cherts de la formation FC (2.1) de la série Francevillienne au Gabon.

V.3.2. Les biomarqueurs

Les biomarqueurs sont considérés comme des fossiles chimiques désignant des organismes procaryotiques ou eucaryotiques. Les cellules eucaryotiques utilisent les stérols dans leurs parois cellulaires (Summons & Walter 1990), et durant la diagenèse ces stérols sont dégradés en stéranes qui peuvent être trouvés dans la matière organique ancienne. L'évidence des biomarqueurs suggérant la présence des cyanobactéries et des eucaryotes à 2.7 Ga (Brocks et al 2003a, Summons et al 1999) a été récemment réévaluée comme représentant une contamination plus jeune introduite après 2.2 Ga (Rasmussen et al 2008). Ceci est probablement compatible avec la mise en évidence d'anciens stéranes dans les black shales du Francevillien (2.1 Ga) au Gabon (Dutkiewicz et al 2007), bien que la période exacte durant laquelle ces stéranes se sont mis en place dans les inclusions fluides des sédiments peut être débattue.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

V.3.3. Les microfossiles

Les plus vieux microfossiles diagnostiques des cyanobactéries et des eucaryotes ont été trouvés dans les cherts (dans lesquels ils sont préservés en trois dimensions) et les black shales paléoprotérozoïques (Javaux & Benzerara 2009). Des vieux microfossiles de cyanobactéries, identifiés sans ambigüité, avec des formes sphéroïdale ou tridimensionnelle, ont été préservés dans les cherts des îles Belcher au Canada, datées à 1.9 Ga (Hofmann 1976). Ces microfossiles de cyanobactéries appartiennent au genre *Entophysalis* (*Eoentophysalis belcherensis*), et ont aussi été observées dans d'autres successions Paléoprotérozoïques (Knoll & Golubic 1992, Schopf & Klein 1992). Ces derniers, puis des cyanobactéries (*Archaeollipsoides*) en forme de saucisses trouvées dans le bassin Francevillien (2.1 Ga) au Gabon (Amard & Bertrand-Sarfati 1997), représentent les plus vieux restes de cyanobactéries réellement identifiés.

Les microfossiles les plus communs du Paléoprotérozoïque sont ceux des cherts stromatolithiques et non-stromatolithiques de la formation Gunflint (1.88 Ga), Ontario au Canada (Awramik & Barghoorn 1977, Barghoorn & Tyler 1965, Fralick et al 2002). Dans les cherts stromatolithiques, l'assemblage fossile contient des formes en étoile (*Eoastrion*), sphéroïdales (*Hurioniospora*), filamenteuses (Gunflintia), etc. Des associations similaires sont connues dans la formation FC (Amard et Bertrand-Sarfati, 1997) de la série Francevillienne (2.1 Ga) au Gabon, dans les dolomies des formations Frere et (1.7 Ga) en Australie (Oehler 1978, Walter et al 1976), dans les dolomies Duck Creek (1.8 Ga) à l'ouest de l'Australie (Knoll et al 1988, Wilson et al 2010), et probablement dans d'autres formations ferrifères et carbonatées contemporaines de la Gunflint à l'échelle de la planète.

Des vieux microfossiles d'eucaryotes ont été également trouvés dans les formations Chuablinggou (1.8 Ga, super groupe de Chengcheng en Chine ; Peng et al. (2009)) et Mallapunyah (super groupe McArthur en Australie (Javaux 2007)). Il s'agit de vésicules à paroi organique striée, la striation (se présentant sous forme d'arrêtes espacées d'1 µm) étant située sur leurs faces internes (Javaux et al 2004). De rares vésicules carbonées (acritarchs) de taille dépassant parfois 300 µm ont aussi été découvertes dans les silts de la partie supérieure de la formation Kondopoga (1.9 Ga) en Russie (Javaux et al 2013).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

V.3.4. Les compressions carbonées macroscopiques

Parmi les compressions carbonées macroscopiques, on note les filaments enroulés (*Grypania spiralis*) de la formation ferrifère Negaunee (1.87 Ga) du Michigan, de diamètres allant jusqu'à 30 mm. Cependant, leur nature eucaryotique a été remise en cause (Samuelsson & Butterfield 2001). Des observations faites par Knoll et al. (2006) suggèrent que c'était des organismes simples et non une colonie de filaments de procaryotes beaucoup plus petits.

V.3.5. Macrofossiles et la multicellularité

Dans les black shales supérieurs de la formation FB (2.1 Ga) du bassin de Franceville au Gabon, des macrofossiles (environ 500 spécimens) plus ou moins pyritisés (Fig. I.16) montrant des tailles et des formes variées, ont été décrits (El Albani et al 2010). De longueur pouvant atteindre 17 cm, ils montrent une partie centrale plissée et une fabrique radiale localisée sur les bordures. Bien que l'origine abiotique soit discutée, ils peuvent ressembler à des concrétions minérales de type «pyrite Sun» ou «pyrite flower». L'étude très détaillée de leur morphologie complexe, les analyses géochimiques (isotopie du C et du S), leur structure interne, ainsi que leur distribution dans les black shales a permis de les interpréter comme étant des macro-organismes fossiles pyritisés lors de la diagenèse précoce. Leur mode de préservation sous forme de pyrite finement dispersée, et leurs plis complexes observés grâce à la microtomographie, indiquent respectivement qu'ils avaient une structure cohérente et flexible. D'autres indicateurs géochimiques (spéciation du fer) montrent que ces organismes ont vécu dans des eaux de surface oxygénées (Canfield et al. 2013). Ces organismes indiquent une croissance coordonnée et un mode de vie en colonie.

D'autres structures macroscopiques (2 cm de long et jusqu'à 2mm de large; Fig. I.16) constituées de crête en forme de U observées dans les grès de la formation Stirling Range (2.0-1.8 Ga) en Australie, ont été interprétés comme représentant des traces fossiles d'organismes motiles en forme de vers (Bengtson et al 2007, Rasmussen et al 2004). Ces structures pourraient être produites par des amibes géantes telles qu'observées dans les sédiments récents (Bengtson & Rasmussen 2009, Matz et al 2008, Pawlowski & Gooday 2009).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

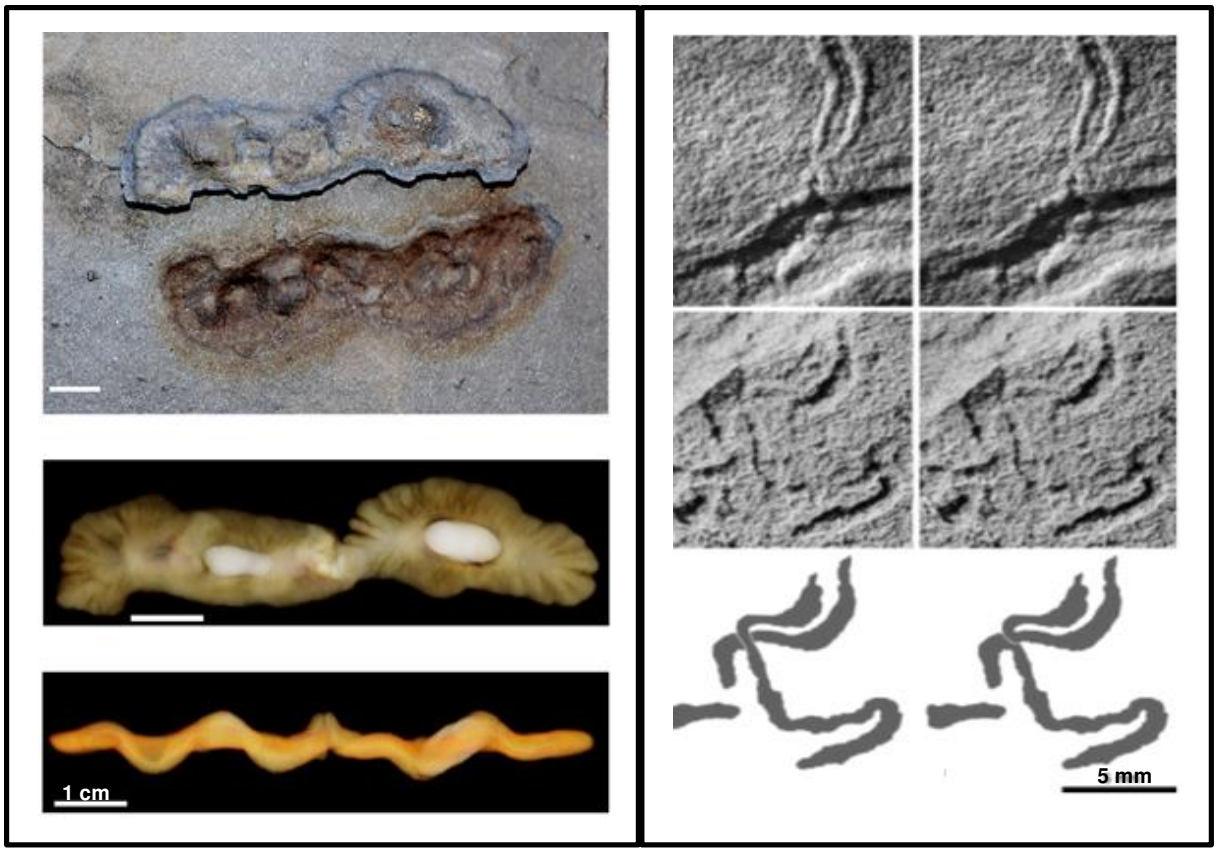


Figure I.16. Macrofossiles des black shales supérieurs de la formation FB2 (gauche) dans le bassin Francevillien (El Albani et al., 2010), et Macrofossiles (*Myxomitodes stirlingensis*) de la formation Stirling Range (droite) en Australie (Bengtson et al., 2007).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Chapitre II. Contexte géologique : le Francevillien

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I. Généralités

Localisé dans la partie Sud-Est du Gabon, le groupe Francevillien est un ensemble de formations sédimentaires non métamorphiques d'âge Paléoprotérozoïque. Il affleure sur 35000 Km^2 et repose en discordance sur le socle Archéen granito-gneissique appartenant au Massif du Chaillu (Gauthier-Lafaye 2006, Gauthier-Lafaye & Weber 1989, Gauthier-Lafaye & Weber 2003). Thiéblemont et al. (2009) ont suggéré qu'il s'agit d'un bassin d'avant pays éburnéen. Il est constitué de quatre sous-bassins (Fig. II.1) : Booué (ou Plateau des Abeilles), Lastourville, Franceville et Okondja. Ces sous basins sont séparés par les horsts d'Ondili et d'Amiéni (Gauthier-Lafaye 1986, Weber 1969). C'est dans les régions de Franceville et Okondja que le Francevillien montre la série à la fois la plus épaisse, et la plus complète. Cinq unités lithostratigraphiques (formations FA, FB, FC, FD et FE ; Fig. II.2) ont été définies dans le bassin de Franceville par Weber (1969), et pouvant atteindre une épaisseur totale d'environ 2000 m (El Albani et al., 2010 ; Ossa Ossa et al., 2013) à 2500 m (Bouton et al 2009, Thiéblemont et al 2009).

Cependant, il existe un débat concernant l'existence de la formation FE comme étant une unité lithostratigraphique distincte de la série Francevillienne (Cf. Thiéblemont et al., 2009 ; Bouton et al., 2009). Elle serait stratigraphiquement déconnectée du reste de la série. Cette unité est classiquement définie comme étant un ensemble gréseux, probablement résultant de la ceinture orogénique de l'Ogooué (Gauthier-Lafaye & Weber 2003, Weber & Gauthier-Lafaye 2013). Bouton et al. (2009) rejettent l'attribution de ces grès (parfois tufacés se débitant en boule) à la formation FE car le passage des niveaux à dominance pélitique du FD, à ceux à dominance gréseuse est progressif. Par ailleurs, Thiéblemont et al. (2009) considèrent que le terme FE regroupe deux ensembles gréseux : un, assimilable à l'ensemble à dominance gréseuse du FD, affleurant dans le bassin de Booué, et un autre semblable à ceux du FA, affleurant dans le secteur du Mont Ngouadi dans le bassin d'Okondja. Le FE pourrait représenter une phase terminale du fonctionnement du bassin (comblement) ou alors des dépôts beaucoup plus jeunes.

Étant donné l'incertitude concernant cette unité lithostratigraphique, dans ce travail, je me suis limitée seulement aux quatre autres unités lithostratigraphiques sous-jacentes, qui ont pu être identifiées en continu, en compilant les données de forages et de terrain.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II. Géodynamique

La structure du Francevillien est caractérisée par deux grands ensembles de fractures NW-SE et N-S, décalés par l'accident N 160° (Fig. II.3) de N'Goutou-Andjogo, dans lesquels se mettent en place le bassin d'Okondja (au NE), les bassins de Franceville et Lastourville (au SW) qui se prolongent au NE par le bassin de Booué (Azzibrouck-Azziley 1986, Gauthier-Lafaye 1986, Gauthier-Lafaye 2006, Thiéblemont et al 2009, Weber 1969). Les travaux antérieurs (Gauthier-Lafaye, 1986) montrent que ces failles s'accompagnent d'un jeu normal qui peut atteindre plusieurs centaines de mètres (exemple 600 m pour la faille de Mikouloungou).

L'évolution des faciès Francevilliens reflètent deux grands épisodes de sédimentation. Une sédimentation continentale représentée par le dépôt de la formation FA, et une sédimentation marine représentée par le dépôt des formations FB, FC et FD (Weber, 1969 ; Gauthier-Lafaye, 1986 ; Azzibrouck-Azziley, 1986). Ces deux périodes ont été affectées par des événements tectoniques majeurs. La propagation des failles Nord-Sud a formé de nombreux grabens dans lesquels les sédiments fins se sont déposés.

Le sous-bassin de Booué représente un domaine stable dans lequel la sédimentation est réduite (Fig. II.2) à environ 400 m pour le dépôt des formations (FA - FC) (Weber, 1969 ; Gauthier-Lafaye, 1986 ; Thiéblemont et al., 2009). Ces dépôts peuvent se limiter à environ 100 m dans la partie ouest du bassin. Le FC est localement transgressif sur le FA) ou sur le socle Archéen (Gauthier-Lafaye 1986, Prian et al 1990, Weber 1969). Des plissements tectoniques ont été décrits (Prian et al., 1990). Ils montrent que la bordure nord-ouest du Francevillien est affectée par un événement compressif relié à l'orogenèse Paléoprotérozoïque qui suivait une extension.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

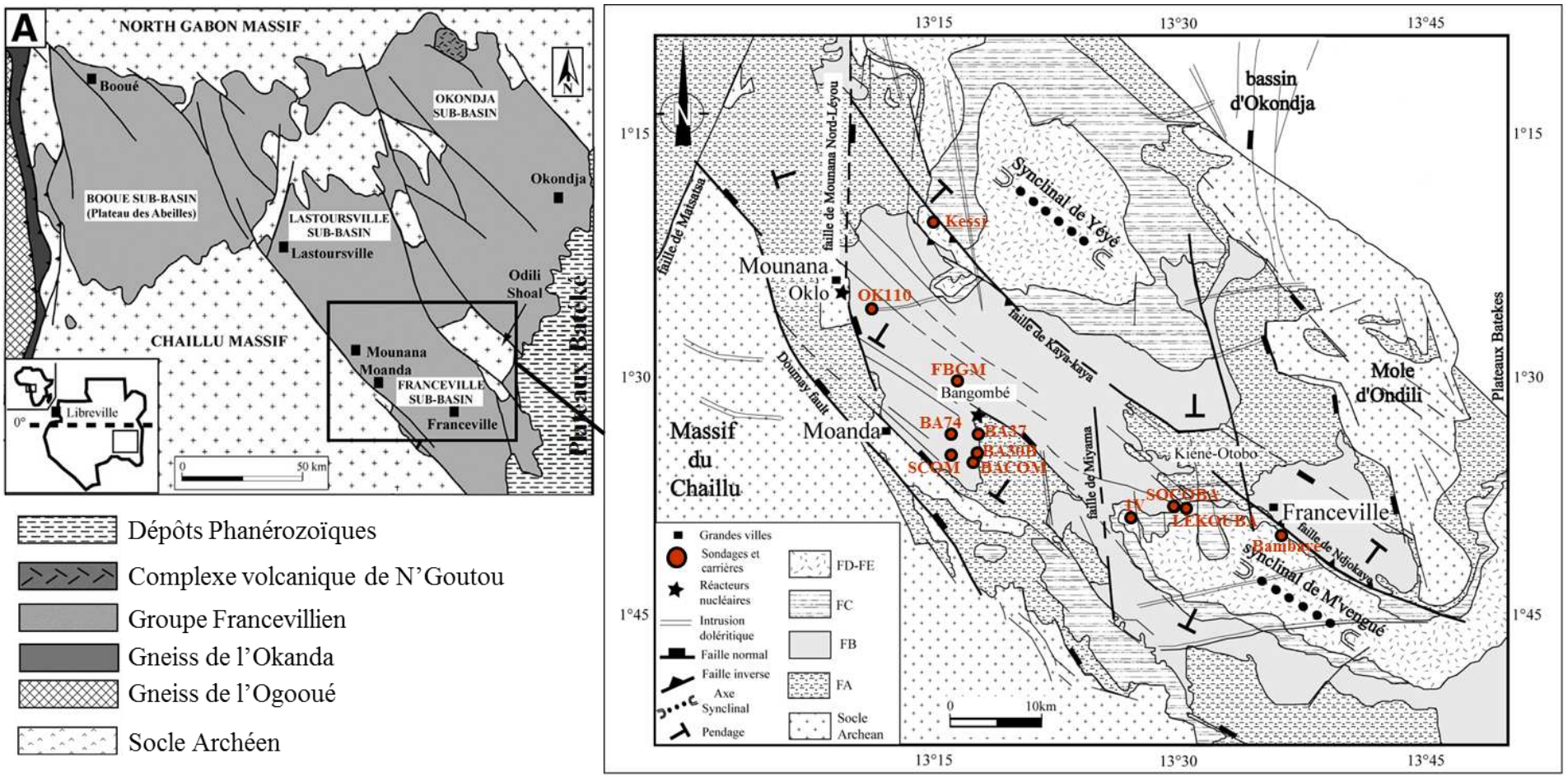


Figure II.1. Carte géologique du Francevillien (à gauche) et carte structurale du bassin de Franceville (à droite), avec la localisation des sondages et carrières étudiés (modifiée d'après Ossa Ossa et al., 2013).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

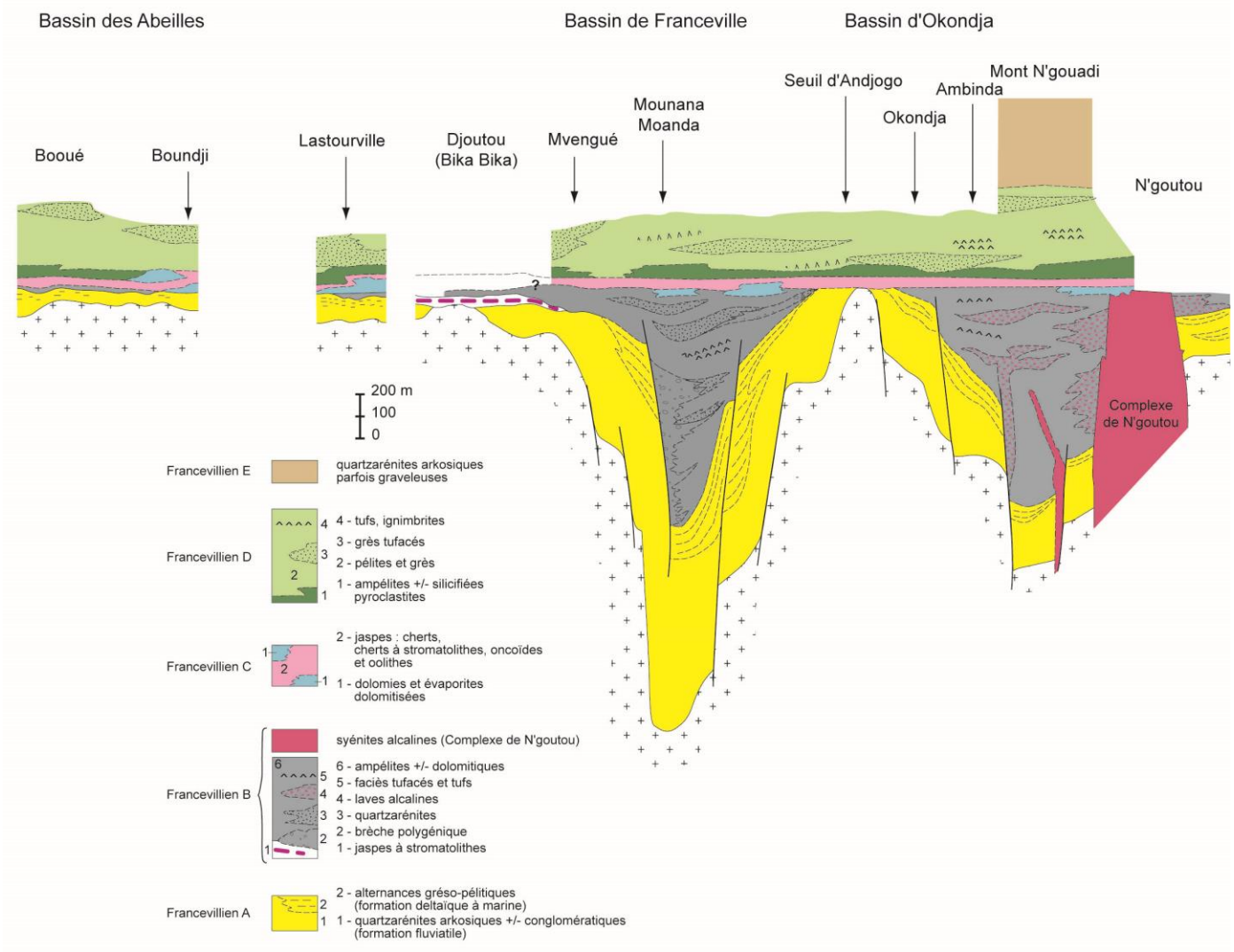


Figure II.2. Remplissage architectural de la série Francevillienne (Thiéblemont et al., 2009).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Les sous-bassins de Lastourville, Franceville et d'Okondja présentent certaines analogies. Ils appartenaient à des zones subsidentes, dans lesquelles la sédimentation peut atteindre localement 2500 m (Thiéblemont et al., 2009). Ces bassins montrent des variations latérales de faciès et d'épaisseurs considérables. La subsidence est plus marquée dans le bassin d'Okondja, où l'épaisseur de la formation FB peut dépasser 1500 m. Dans le bassin de Franceville elle ne dépasse pas 1000 m (Azzibrouck-Azziley, 1986). La configuration actuelle de ces bassins résulte de trois phases principales (Gauthier-Lafaye, 1986) : une phase de formation et de premier remplissage correspondant à la période de sédimentation de la formation FA, une phase d'effondrement marquant la fin du dépôt du FA, et une phase de comblement marquée par la mise en place des argilites du FB sur lesquelles se sont déposés les carbonates de la partie supérieure du FB (bien visibles dans les bassins de Lastourville et Franceville (Pambo 2004, Préat et al 2011). La structure de ces trois sous-bassins est interprétée comme le résultat d'un système de rift divisé. Le bassin d'Okondja représentant un graben évolué (Fig. II.3). La transition FA-FB correspond à un effondrement du bassin Francevillien relié à une subsidence tectonique des sous-bassins jusqu'à 800 m (Gauthier-Lafaye, 1986 ; Weber, 1969). La transition d'une sédimentation silicoclastique fluvio-deltaïque à une sédimentation marine est observée au sommet du FA. Contrairement aux deux autres bassins, la formation FB du bassin d'Okondja, est caractérisée par la mise en place d'un complexe volcanique alcalin de Ngoutou (Baud 1954, Weber 1969). L'étude tectonique combinée du FA et du FB a permis de caractériser un style structural extensionnel du bassin (Pambo et al 2006).

Le dépôt du FC (sédimentation chimique) marque la fin du cycle sédimentaire FA-FB. L'apparente monotonie de la formation, due à la silicification, masque l'hétérogénéité des faciès qui la constituent. Cette sédimentation calme, présentant une allure transgressive, dans laquelle un volcanisme acide commence à se faire ressentir (Weber, 1969), est suivie par une nouvelle phase de subsidence. Les faciès transgressifs du FD, viendront compléter la série. La sédimentation FD va recouvrir l'ensemble des sous-bassins du Francevillien, et l'importance de la distension durant cette phase est corroborée par le volcanisme toujours présent dans ces formations supérieures.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

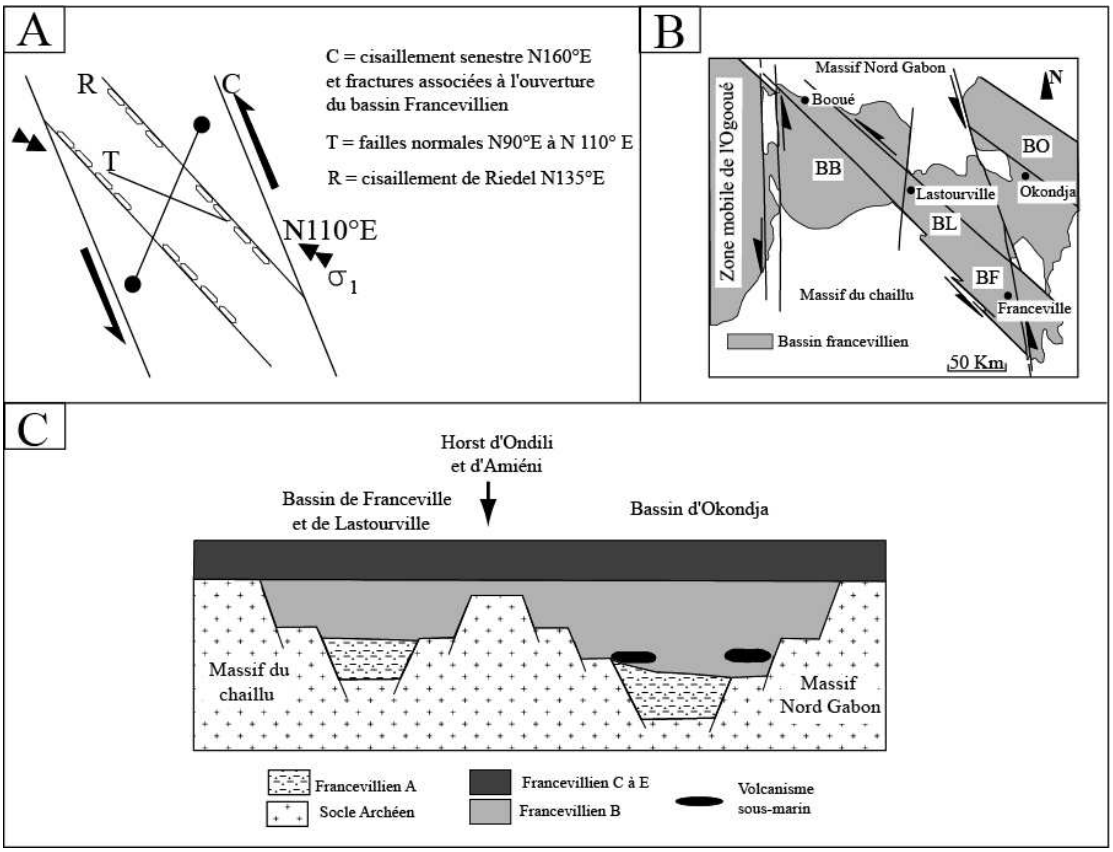


Figure II.3. Contexte géodynamique du Francevillien (Ossa Ossa, 2010).

III. Lithostratigraphie

Malgré la complexité des corrélations entre les unités lithostratigraphiques du Francevillien, une colonne lithostratigraphique a été établie en se basant sur les données des différents forages réalisés dans le bassin. Des niveaux repères à l'échelle de tout le bassin ont été identifiés. Il s'agit :

- de la limite FA/FB caractérisée par un changement brutal de faciès avec la mise en place de dépôts principalement fins.

- du Protore, roche mère de la couche manganésifère.

- des dépôts siliceux (cherts) et stromatolithiques du FC.

La série est constituée de dépôts agradants, constituant une grande séquence globalement transgressive avec la formation FA essentiellement fluviatile à la base et fluvio-

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

deltaïque à néritique à influence tidale et de tempêtes au sommet, et les formations FB à FD essentiellement marines dominées par des black shales («ampélites»).
Dans le détail, la succession marine est complexe et interrompue par une surface d'émersion observée à l'échelle du bassin. Elle se manifeste dans le FC (dolomies silicifiées, cherts stromatolithiques). Les dolomies sont récurrentes dans le FB (Cf. Azzibrouk-Azziley, 1986 ; Pambo, 2004; Bouton et al., 2009), mais leur coalescence dans la formation FC, confère à cette dernière une valeur « chronostratigraphique » générale.

III.1. La formation FA

Elle représente une assise sédimentaire (pouvant atteindre 1000 m d'épaisseur) constituant un remplissage syntectonique du bassin. Elle est caractérisée par des dépôts gréso-conglomératiques d'origine fluviatile voire deltaïque, recouverts par des dépôts gréseux d'origine marine déposés dans un environnement tidal. Ces deux ensembles sédimentaires distingués dans les régions de Franceville et Okondja correspondent au passage d'une sédimentation continentale à une sédimentation marine. La partie supérieure du FA renferme les gisements d'U et les réacteurs nucléaires naturels (environ 16 ; Gauthier-Lafaye and Weber, 2003 ; 2006).

Les grès de base sont essentiellement constitués de quartz, micas et feldspaths (principalement le microcline), et l'aspect corrodé de certains grains de quartz, leur absence d'usure et la fréquence du feldspath suggèrent le remaniement de granitoïdes arénisés. Ces quartzarénites homogènes et de grande extension géographique, présentent un caractère continental. Les stratifications obliques, très communes, indiquent des alluvions fluviatiles de chenaux en tresses. L'ensemble supérieur, constitué d'alternances gréso-pélitiques contient des quartz usés, émoussés luisants, et renferme des carbonates (pélites et grès fins dolomitiques). Ces alternances évoluent vers des dépôts tidaux (Gauthier-Lafaye, 1986) ; Pambo et al., 2006), à rides d'oscillation, stratification en arêtes de poissons ou en mamelon (HCS) (Ossa-Ossa 2010, Thiéblemont et al 2009).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

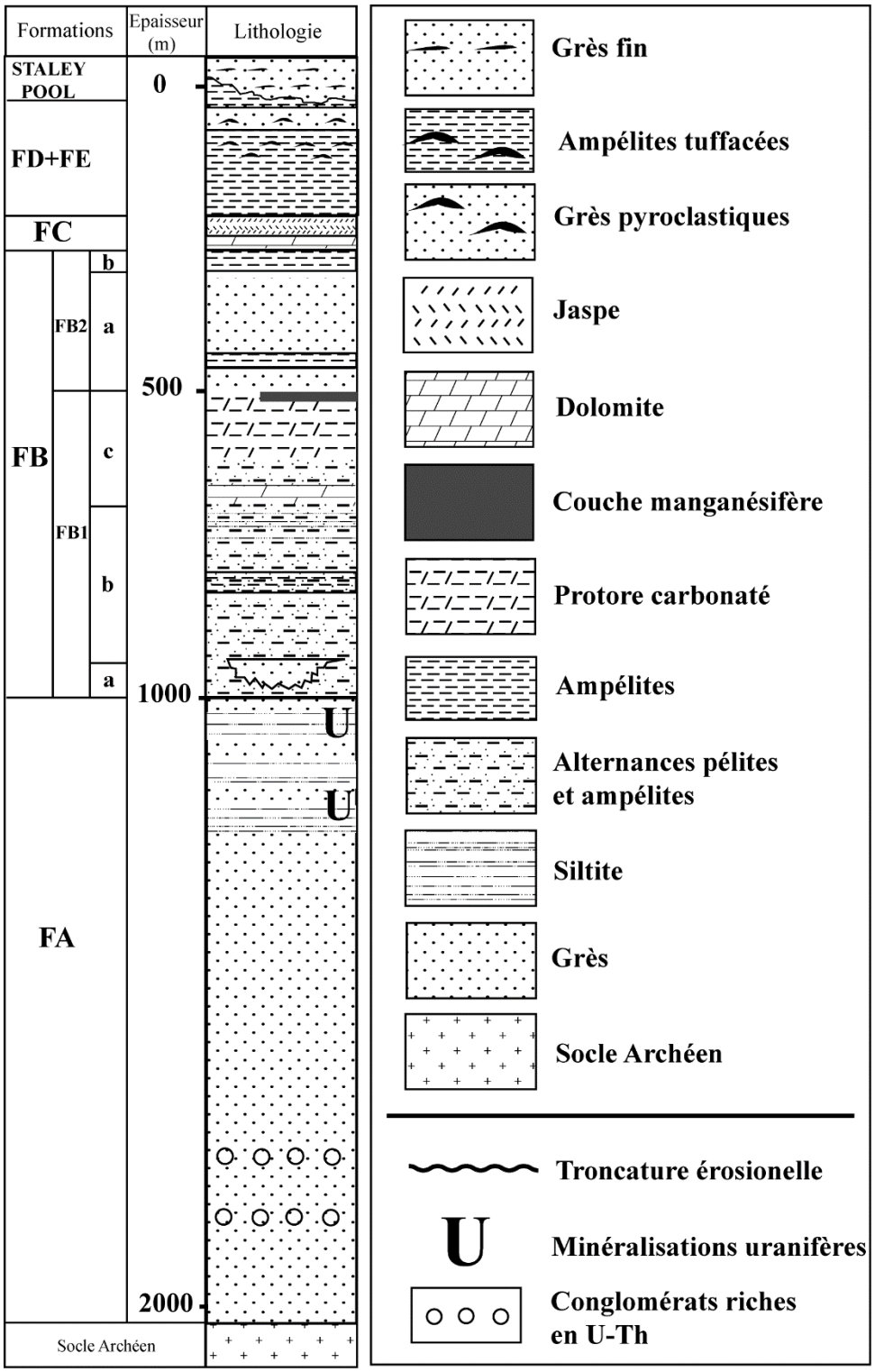


Figure II. 4. Colonne lithostratigraphique de la série Francevillienne (Ossa Ossa et al., 2013 ; Ossa Ossa, 2010).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III.2. La formation FB

Dans le bassin de Franceville, cette formation se caractérise dans l'ensemble, par une grande abondance des sédiments marins fins, essentiellement des blacks shales et des pélites, dans lesquels s'intercalent des niveaux gréseux, bréchiques, carbonatés et des niveaux riches en fer (Pambo, 2004). Cette séquence marine épaisse de 400 à 1000 m, est classiquement subdivisée en deux unités : FB1 et FB2 (Fig. II.4). Le FB1 contient dans sa partie supérieure le gisement de manganèse de Moanda, tandis que le FB2 renferme dans sa partie supérieure, les plus vieux macro-organismes multicellulaires jamais décrits à ce jour (El Albani et al., 2010). A la base de cette formation, les grès et les brèches d'origine turbiditique s'intercalent avec les shales. La présence de larges olistolithes constitués de gros blocks de dolomies et de jaspes intercalés à la base de ces shales et des sédiments turbiditiques sur la marge du bassin (Oklo) sont un bon exemple de ce type de sédimentation (Azzibrouck-Aziley, 1986). L'occurrence de fines couches de dolomies et de grès intercalées dans les black shales, pourrait refléter des épisodes de transgression-régression. Les dolomies sont plus abondantes en bordure de bassin (Fig. II.2). Le protore du gisement de manganèse est constitué de black shales et de carbonates riches en manganèse (Weber, 1969, Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Pambo, 2004). Il repose sur un niveau ferrifère de très faible épaisseur et étendue (Pambo, 2004).

III.3. La formation FC

C'est une unité relativement peu épaisse (10 à 50 m), de large extension (Bouton et al., 2009 ; Thiéblemont et al., 2009), constituée d'un ou plusieurs bancs de cherts stromatolithiques (Amard & Bertrand-Sarfati 1997, Bertrand-Sarfati & Potin 1994) et des dolomies évaporitiques intercalées avec des black shales (Préat et al., 2011). Il est important de noter que sur les bordures de bassin et dans les hauts fonds (de Lastourville et Booué), les cherts stromatolithiques reposent directement sur le FA ou le socle Archéen. Cependant, ces niveaux de bordure sont considérés par certains auteurs (Bouton et al., 2009 ; Thiéblemont et al., 2009) comme étant contemporains du FB. Ils se sont déposés dans des environnements restreints peu profonds, formant les bordures du bassin durant le dépôt des Black shales FB et des turbidites (Weber and Gauthier-Lafaye, 2013). Et plus tard, les cherts (du FC sensu-

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

stricto) se sont mis en place dans une large zone lorsque le bassin FB s'était isolé. En outre, des empreintes volcaniques ont été décrites dans cette formation (Weber, 1969, Bouton et al., 2009 ; Thiéblemont et al., 2009), mais la part que tient le volcanisme dans cette formation reste difficile à apprécier.

III.4. La formation FD

Globalement, elle est caractérisée par des black shales avec des matériaux pyroclastiques et des tufs rhyolitiques dominants au sommet (Gauthier-Lafaye et Weber, 2003). Cependant, plus récemment, dans le bassin de Franceville, cette formation a été définie comme étant une succession de deux ensembles (Thiéblemont et al., 2009) :

- un ensemble de black shales plus ou moins silicifiés (< 100 m) caractérisé vers le sommet par une alternance de petits bancs de grès silteux sombres et de pyroclastites fines. La transition des cherts sous-jacents à ces black shales (constituant la partie basale du FD) est assez progressive. Lorsqu'ils ne sont pas silicifiés, ces black shales se distinguent difficilement de ceux du FB ou de ceux interstratifiés dans les cherts FC.

- une assise pélitico-gréseuse (pouvant atteindre 400 m) d'abord à dominance pélitique (dans laquelle s'insèrent des niveaux gréseux lenticulaires de granulométrie et de puissance très variables), puis gréseuse (dans la partie sommitale). Ces grès sommitaux souvent tufacés ont antérieurement été attribués à la formation FE (Weber, 1969), puis récemment replacés dans le FD (Bouton et al., 2009).

Le volcanisme demeure constant dans la partie supérieure du FD (Thiéblemont et al., 2009). Les faciès volcanoclastiques de cette formation (n'acquérant un développement cartographique notable que dans le bassin d'Okondja) pourraient représenter un nouvel événement extensif définissant un large bassin dont les bordures sont inconnues (Weber et Gauthier-Lafaye, 2013).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

IV. Histoire diagénétique

La diagenèse de la série Francevillienne correspond à un processus à plusieurs étapes. Trois processus diagénétiques peuvent être différenciés dans la série (Gauthier-Lafaye, 1986) : une première phase de diagenèse précoce argilo-siliceuse, une deuxième phase de surrection du bassin et de minéralisation uranifère, et une dernière phase de diagenèse carbonatée. Seule la première phase présentant une importance dans ce travail, sera résumée dans les lignes qui suivent.

L'intensité maximale de diagenèse atteinte par les sédiments de la série Francevillienne correspond à un stade avancé, caractérisé par la cristallisation de chlorite et d'illite, principalement du polytype 1M (Gauthier-lafaye, 1986 ; Gauthier-Lafaye et Weber, 2003). Le polytype 2M de l'illite peut avoir une certaine importance seulement à la base de la formation FA. Dans l'ensemble, un même processus de diagenèse argileuse contrôlée par la nature du faciès et des fluides interstitiels (Ossa Ossa, 2010) a affecté les sédiments Francevilliens. Les réactions de silicification observées dans les grès, résultaient probablement des processus de chloritisation et d'illitisation de smectites dioctaédriques contenues dans la matrice phyllosilicatée de la roche source, se faisant de façon contemporaine (Cf. Gauthier-Lafaye, 1986 ; Ossa Ossa, 2010). Ce sont des processus qui favorisent la libération de la silice (Meunier, 2005 ; Meunier et Velde, 2004). Dans le niveau ferrifère situé en dessous du protore, la persistance de la greenalite et l'absence de la minnésotaïte ou de la grunérite indiquent aussi un grade modéré de diagenèse (Gauthier-Lafaye et Weber, 2003).

Selon les données des inclusions fluides dans les surcroissances de quartz et les ciments carbonatés, la température maximum atteinte durant la diagenèse varie entre 140 et 200°C, avec un maximum de pression de 1000 ± 200 bars (Gauthier-Lafaye & Weber 1989, Mathieu 1999, Savary & Pagel 1997). Durant cette phase diagénétique, trois types de fluides d'origines différentes, ayant migré dans le bassin ont été mis en évidence (Mathieu 1999, Mathieu et al 2000, 2001) :

- les fluides de type 1 caractérisés par une faible salinité (2.2 à 8.5 wt% NaCl), interprétés comme des eaux météoriques chauffées dans le socle, remontées vers le bassin (par le biais des failles) et responsables de la silicification des grès du FA.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

- Les fluides de type 2 et 3, caractérisés par des salinités élevées atteignant 28 wt% NaCl et 30 wt% $CaCl_2$, respectivement, et riches en SO_4, Ca, Li, et Br. Ces fluides sont interprétés comme des saumures diagénétiques par lesquelles les minéraux accessoires (zircons et monazites) étaient dissouts, conduisant ainsi à la libération des terres rares et des éléments traces tels que U, Th, Y, Sc, Zr, P, Pb, dans le bassin.

La matière organique présente dans la formation FB a atteint une maturité élevée (stade de gaz sec, avec de faibles ratios H/C et O/C). Le vrai stade d'anthracite défini par microscopie électronique à transmission n'a pas été détecté, suggérant ainsi l'absence de métamorphisme (Cortial et al 1990). Les black shales (FB, FC et FD) étaient la principale roche source des hydrocarbures et les grès (quelques fois les dolomies) en constituaient les roches réservoirs. Les grès du FA sont le principal réservoir des bitumes solides ayant migré avant solidification (Gautier-Lafaye et Weber, 1989, 2003). Les inclusions de bitumes dans les surcroissances de quartz indiquent que la cimentation du quartz (perte de porosité primaire) observée au sommet de la formation FA s'est faite simultanément avec la migration et la maturation des hydrocarbures dans ces grès.

V. Datations

Le bassin Francevillien est l'un des bassins les plus datés au monde, à cause de son importance métallogénique, mais surtout grâce au fonctionnement des réacteurs nucléaires naturels. L'âge du socle Archéen et de la série Francevillienne a été obtenu par de nombreuses méthodes. Les datations sur plusieurs roches métamorphiques et magmatiques des massifs du Chaillu et Nord Gabon, affichaient des âges variant entre 2900 et 2600 Ma. Les mesures Rb-Sr sur les syénites du complexe volcanique alcalin de N'Goutou (traversant le FA et interstratifié dans la formation FB ; Fig. II.2), ont donné un âge de 2143 ± 143 Ma (Bonhomme et al 1982), interprété comme étant le début de la sédimentation du FB. Les fractions argileuses authigéniques datées par la méthode Sm-Nd, ont livré des âges de 2099 ± 115 Ma et 2036 ± 79 Ma (Bros et al 1992, Stille et al 1993), représentant le stade précoce de diagenèse (Stille et al., 1993). Ces âges sont en accord avec la dation Pb-Pb des fractions argileuses authigéniques des black shales FB, réalisée par Gauthier-Lafaye et al. (1996). D'autres datations effectuées sur les fractions argileuses de base de la formation FB, à l'aide

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

de la méthode Rb-Sr, affichaient un âge de 1870 ± 50 Ma. Cet âge a été relié à une phase diagénétique tardive (Bonhomme et al., 1982).

Les premières minéralisations uranifères durant la diagenèse précoce ont été datées à 2050 ± 30 Ma, à l'aide de la méthode classique U-Pb sur les uraninites (Gancarz 1978). En comparant l'affluence des réactions de fission à la quantité d'éléments de fission (principalement les terres rares) produits, il est possible de déterminer l'âge des réactions de fission avec une grande précision (Gauthier-Lafaye et Weber, 2003 ; Gauthier-Lafaye, 2006). Les résultats ont donné un âge de 1950 ± 40 Ma (Holliger 1988, Ruffenach 1979).

De nouvelles datations radiométriques effectuées sur les tufs de la partie inférieure de la formation FD, ont donné des âges de 2083 ± 6 Ma (à l'aide de la méthode U-Pb sur les zircons, SHRIMP ; Horie et al., 2005) et 2072 ± 29 Ma (LA-ICPMS-MC ; Bouton et al., 2009 ; Thiéblemont et al., 2009). Le plus jeune âge des zircons a été obtenu au sommet de la formation FE et il s'agît d'un âge de 2021 ± 18 Ma (Thiéblemont et al., 2009).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Chapitre III. Matériels et méthodes

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I. Échantillonnage

Les différentes formations étudiées au cours de ce travail de thèse (FB-FC-FD) ont été reconnues sur plusieurs sondages (Fig. III.1), carrières (Fig. III.2) et affleurements localisés dans le bassin de Franceville (Fig. II.1). Le log lithostratigraphique détaillé de la série a été reconstruit à partir des sondages illustrés dans ce chapitre et d'autres sondages illustrés dans les travaux de Pambo (2004) et d'Azzibrouck-Azziley (1986).

L'échantillonnage a été effectué de manière à recouvrir la totalité des formations étudiées sur un plan spatio-temporel. Les échantillons appartenant à la formation FB utilisés au cours de ce travail de thèse proviennent des sondages OK110, BA37, BACOM, BA30B (Pambo, 2004), BA74, SCOM (Ossa Ossa, 2010), Bambaye (B) et des affleurements de la gare de Moanda (GM ; Ossa Ossa, 2010), de la carrière de SOCOBA (SOC). Les échantillons de la formation FC proviennent des sondages Bambaye, M'véngué, et des affleurements de cherts de la carrière Lekouba (SOC-R) et de la rivière Bambaye. Les échantillons caractérisant la formation FD, proviennent des sondages Bambaye, M'véngué et Kessi-4. Le positionnement stratigraphique des échantillons sur les logs de sondages et les coupes d'affleurements sont illustrés dans l'annexe III.1. Concernant les sondages BA30B, SCOM, et les affleurements GM et SOCOBA, la localisation stratigraphique des échantillons peut être trouvée dans les travaux de Pambo (2004) et Ossa Ossa (2010).

II. Méthodes analytiques

II.1. Analyses sédimentologiques

Elles ont été faites à partir des observations sur le terrain. Elles consistent en l'identification, la description et l'interprétation des figures et structures sédimentaires des faciès, afin de déterminer les paléoenvironnements de dépôt des formations Francevilliennes.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

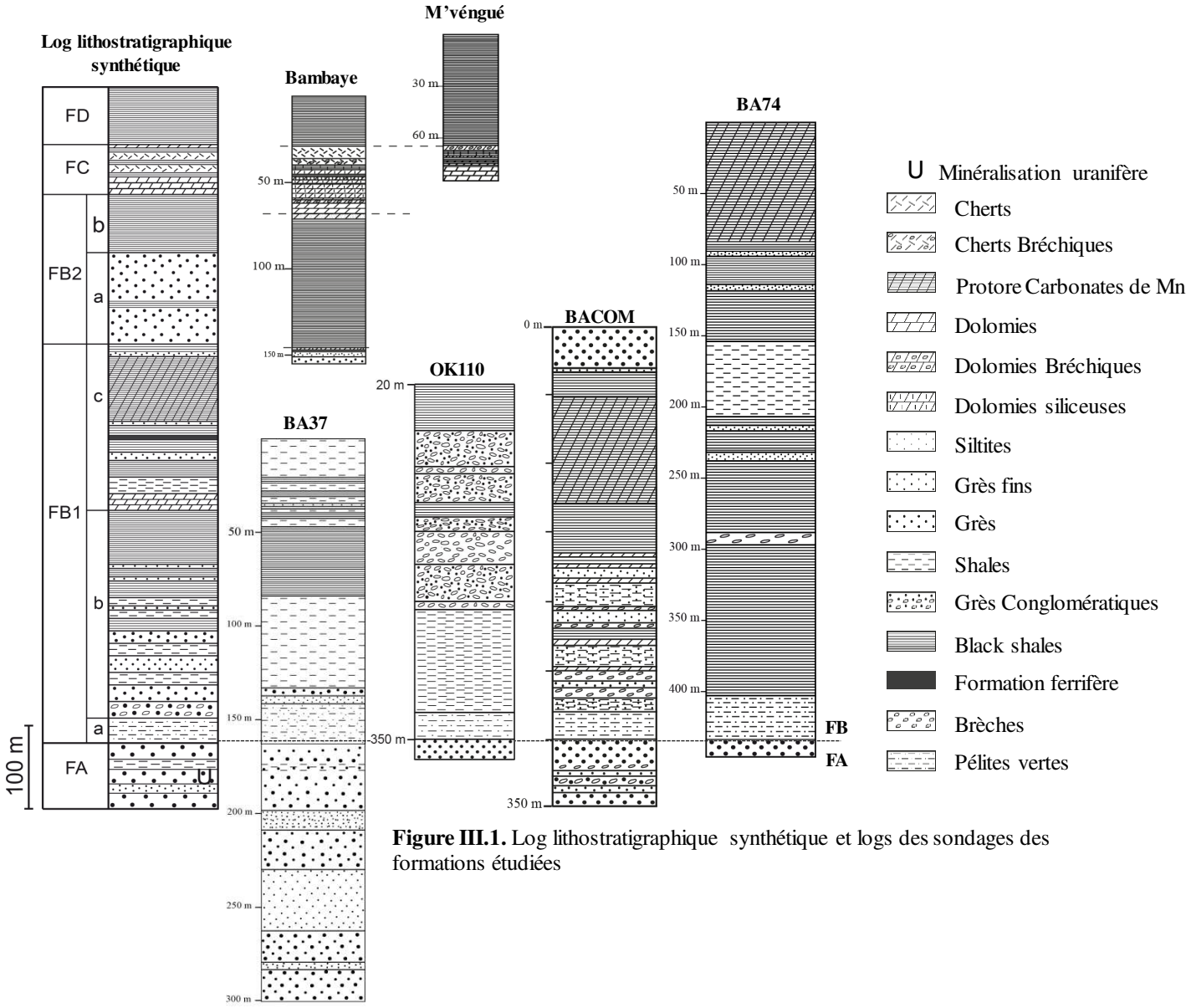


Figure III.1. Log lithostratigraphique synthétique et logs des sondages des formations étudiées

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

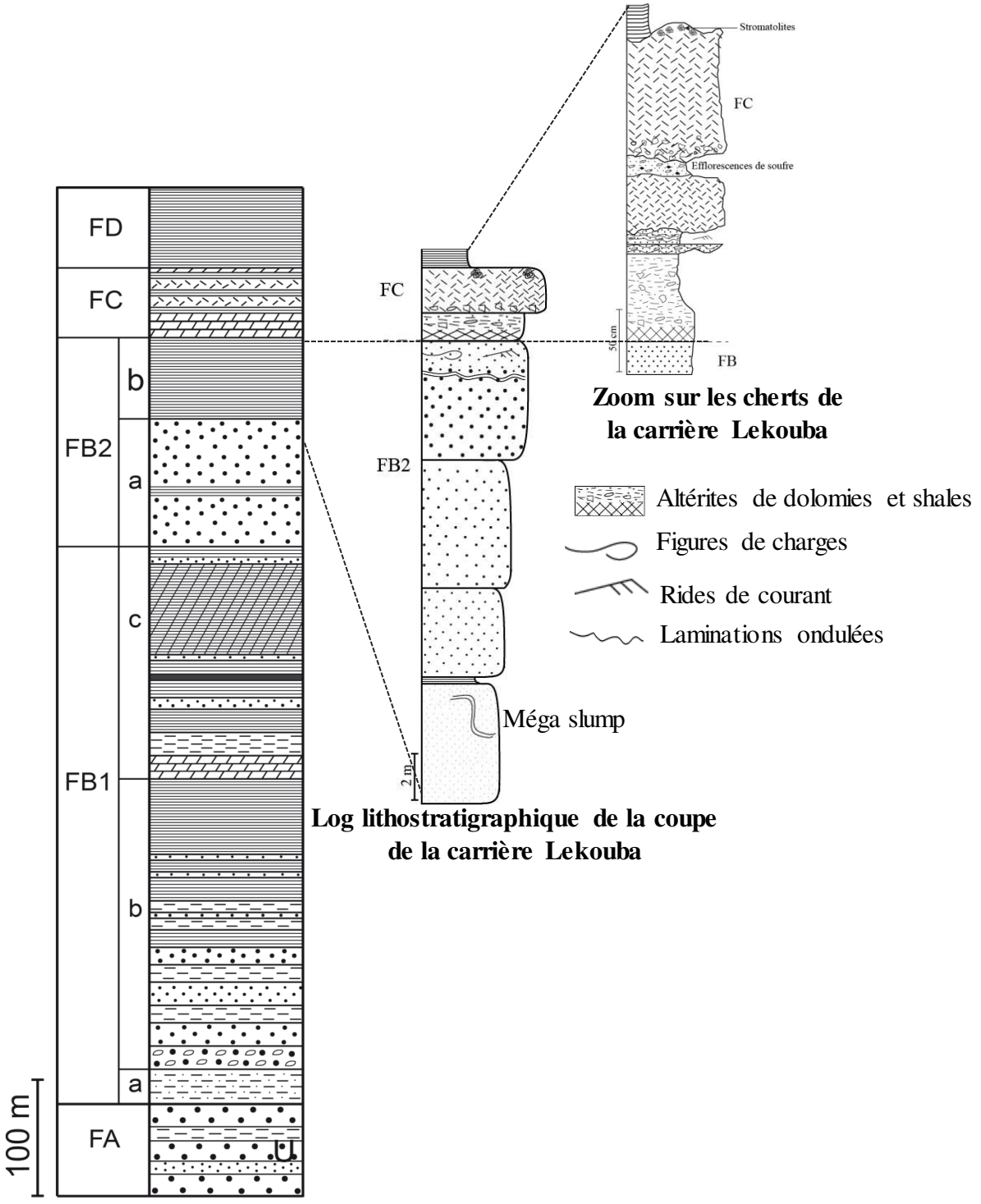


Figure III.2. Log stratigraphique de la coupe de la carrière Lekouba et log détaillé des cherts FC visibles dans cette carrière.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.2. Microscopies optique et électronique

L'étude pétrographique a été effectuée par microscopies optique, électronique à balayage, et électronique à transmission. Elle a pour but d'examiner les relations spatiales et texturales des minéraux détritiques et authigéniques incluant les minéraux argileux.

II.2.1. Microscopie optique

Les lames minces de quelques échantillons ont été observées en lumière transmise polarisée analysée et en lumière transmise polarisée non analysée, avec un microscope Nikon ECLIPSE E60 POL, équipé d'une caméra Nikon digital Sigh DS-U1.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B) et à transmission haute résolution (HRTEM).

Les lames minces et sections polies de certains échantillons, recouvertes d'un film de carbone, ont été observées en mode «électrons rétrodiffusés», avec un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM 5600 LV, équipé d'un spectromètre de rayons X en dispersion d'énergie (EDS) contenant un détecteur (SiLi) semi-conducteur. En plus de caractériser les relations texturales entre les différentes phases minérales dans la roche, l'analyse en mode «électrons rétrodiffusés» permet d'avoir des informations sur leurs contrastes de compositions chimiques. Les analyses chimiques ont été effectuées dans les conditions suivantes : tension d'accélération 15 kV ; courant 1nA ; distance de travail 16,5 mm ; temps de comptage 100 s. Les microanalyses chimiques des minéraux argileux ont été effectuées sur des pastilles compressées de la fraction argileuse < 0.2 µm (à l'aide du même MEB JEOL ; les conditions analytiques étant les mêmes) et sur les particules argileuses individuelles à l'aide d'un HRTEM équipé d'un détecteur de rayons X EDAX à énergie dispersive, attaché à un HRTEM JEOL 2011 opérant à 200KeV.

Afin d'observer la morphologie des phases minérales primaires et secondaires, des fragments d'échantillons fraîchement cassés, puis recouverts d'un film d'or, ont été observés sur le même appareil MEB en mode «électrons secondaires». Cette approche permet aussi de diagnostiquer les propriétés texturales et la morphologie des minéraux argileux.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.3. Analyses géochimiques de la roche totale

II.3.1. Dosage des éléments majeurs, traces et terres rares

Les éléments majeurs, traces et les terres rares de près de 100 échantillons de grès, silts, argilites, cherts et dolomies, ont été analysés par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP) au service d'analyse des roches et des minéraux (SARM) du centre de recherches pétrographiques et géochimiques (CRPG) de Nancy. Avant toute analyse, les échantillons ont été broyés (jusqu'à obtention d'une poudre), puis fondus avec du $LiBO_2$, et dissouts avec du HNO_3. Les éléments majeurs (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, etc) représentés en poids d'oxydes, ont été dosés à l'aide d'un ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) Thermo Icap 6500 à torche radiale. Les teneurs en éléments traces et terres rares ont été mesurées par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) Thermo X7.

II.3.2. Spéciation du fer

Les analyses de spéciation du Fe ont été réalisées selon la procédure d'extraction séquentielle décrite par Poulton et al. (2004), Poulton and Canfield (2005) et la méthode de Reinhard et al. (2009). Vu le nombre élevé d'échantillons, les analyses ont été faites dans deux laboratoires : à l'Institut de Biologie de l'Université du Sud du Danemark (Odense) et à l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER).

Environ 200 mg de poudre de chaque échantillon étaient premièrement mis en contact avec une solution d'acétate de sodium pendant 48h, à une température de 50°C, afin d'extraire le Fe associé aux carbonates (sidérite, calcite ferreuse, dolomite ferreuse et ankérite). La solution contenant le fer des carbonates alors extraite, est stockée dans un tube à essai. Le reste d'échantillon est ensuite mis en contact avec une solution de dithionite de sodium pendant 2h, afin de mobiliser les oxydes de fer. La solution extraite est également stockée. Ensuite, le reste d'échantillon est mis en contact avec une solution d'oxalate d'ammonium, afin de mobiliser le Fe de la magnétite. Les deux dernières extractions se sont effectuées à température ambiante dans des tubes à centrifugation de 15 mL, sous agitation constante.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

À l'Institut de Biologie de l'Université Odense, les solutions de Fe précédemment extraites, ont été analysées à l'aide d'un ICP-MS quadripolaire Agilent 7500, après dilution à 100% dans une solution d'acide nitrique (HNO_3) 2%. Le contenu en Fe de la pyrite était estimé séparément à partir de la concentration en soufre de la pyrite extraite durant la distillation du chlorure de chrome (pendant 2h) et suivi par un titrage iodométrique (Canfield et al 1986) supposant une stœchiométrie du FeS_2.

Certains silicates de fer (chlorite ferrifère par exemple) peuvent se former durant la diagenèse au dépend des phases ferrifères hautement réactives. Ceci peut entraîner une surestimation de la quantité de fer liée à la pyrite, lorsqu'on la détermine à partir de la concentration en sulfures. Donc, j'ai légèrement modifié la méthode de spéciation de Fer à l'IFREMER, en incluant la méthode d'extraction des silicates et de la pyrite par dissolution avec des acides forts (Annexe 2). Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre à faisceau unique S1000. Les concentrations en fer des solutions de Fe ont été déduites à partir de la loi de Beer Lambert qui relie la concentration à l'absorbance. La précision interne des résultats est donnée à des niveaux de confiance supérieurs à 95%.

Les deux méthodes affichent des résultats similaires.

II.3.3. Analyses isotopiques

II.3.3.1. Isotopes du carbone et de l'oxygène

Les analyses des isotopes de l'oxygène et du carbone, ainsi que celles de la teneur en carbone ont été effectuées dans deux laboratoires. Un ensemble d'analyses a été effectué au Laboratoire SIFIR (Département des sciences géologiques) de l'Université de Manitoba au Canada, selon la méthode décrite par Bekker et al. (2008). L'appareil utilisé est un spectromètre de masse Thermo Finnigan^{TM} Delta V Plus. Le deuxième ensemble d'analyses était effectué au Laboratoire Geoscience Rennes, en collaboration avec le Laboratoire des Isotopes stables de l'unité de recherche PEGASE (UMR 1348) de l'INRA à Saint-Gilles en France. Les mesures des teneurs et des isotopes des éléments, ont été réalisées selon les méthodes décrites par Boulvais et al. (2006), El Albani et al. (2010) et Pierson-Wickmann et al. (2011). L'appareil utilisé est un analyseur élémentaire (EA – CE 1500 NA, Carlo Erba),

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

couplé à un spectromètre de masse destiné à la mesure des rapports isotopiques (IRMS) (VG Isoprime).

Les valeurs de $\delta^{13}C$ sont exprimées sous forme de déviations relatives entre le rapport $^{13}C/^{12}C$ ($R_{éch}$) de l'échantillon et celui (R_{std}) du standard interne Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB), comme suit : $\delta^{13}C = [(Réch/Rstd)-1] \times 1000$. La précision de la mesure est mieux que ± 0.2‰, basée sur des mesures répétées.

II.3.3.2. Isotopes du soufre

La composition isotopique du soufre ($\delta^{34}S$) de la roche globale, a été mesurée à l'Institut de Biologie de l'Université du Sud du Danemark (Odense). Les échantillons étaient broyés sous forme de poudre, puis distillés pour les sulfures inorganiques, à l'aide de la méthode de distillation du soufre par la réduction du chlorure de chrome (Newton et al 1995). Les échantillons sont alors collectés sous forme de précipité Ag_2S. Ensuite, environ 300 µg de précipité étaient mis en contact avec du V_2O_5 dans une coupelle, puis calcinés à l'aide d'un analyseur élémentaire Thermo couplé à un spectromètre de masse Thermo Delta V Plus, via une interface Conflow III. Le $\delta^{34}S$ est exprimé en pour mille (‰), à partir du standard Vienna Canyon Diablo Troillite (V-CDT), avec une déviation standard d'environ 0.2‰.

Les teneurs en soufre étaient déterminées soit par pesage des précipités Ag_2S après distillation du Cr, soit directement à l'aide d'un doseur Carbon-Soufre Leco SC144 DR. L'étalonnage et le "contrôle qualité" sont réalisés avec des matériaux standards.

II.3.3.3. Isotopes du Mo et du Fe

Préparation des échantillons

Dû au contenu élevé en matière organique, les poudres des échantillons (mises dans des creusets quartz) ont été préalablement incinérées dans un four à 600°C pendant 24h. Toutes les procédures chimiques qui vont suivre ont été effectuées dans une salle blanche, sous hotte à flux laminaire, à l'aide d'une série d'attaques acides (HNO_3-HCl-HF). Environ 200 mg d'échantillon incinéré ont été dissous dans 7 ml de l'acide concentré HNO_3 puis 1.5

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

ml d'acide concentré HF, et ensuite évaporés sur une plaque chauffante à 60°C. Les résidus d'échantillons séchés étaient davantage dissous avec les acides concentrés HNO_3 et HCl, mis à évaporation, puis redissous dans 20 ml d'acide HCl 7N. Le Mo et le Fe ont été séparés des autres éléments présents dans l'échantillon, par chromatographie sur colonne (Annexe), selon la méthode décrite par de Barling et al. (2001) et Wille et al. (2007). Toutes les procédures de mesure de la composition isotopique de ces deux éléments sur un MC-ICPMS nécessitent au préalable une étape de purification sur résine échangeuse d'ions afin d'isoler le Fe et le Mo des autres éléments présents dans l'échantillon prétraité par attaque acide. Les résines utilisées sont AG MP-1 et AG 50W-X8.

Les mesures de la composition isotopique du Mo et du Fe ont été effectuées à l'aide d'un MC-ICP-MS Neptune Thermo-Finnigan au Pôle Spectrométrie Océan de l'IFREMER à Brest, France.

Analyses isotopiques du Mo

En fonction de la concentration en Mo, une portion de chaque solution d'échantillon était diluée avec une solution de «double-spike[11]» avant la séparation chromatographique, afin de garder constant le rapport spike/échantillon. La dilution isotopique à l'aide d'une solution de «double spike» permet de corriger le biais de masse instrumental. La purification du Mo a été faite en deux étapes : une première étape qui consiste à séparer le Mo et le Fe de la matrice, à l'aide d'une résine anionique (Biorad AG MP-1), et une deuxième étape servant à séparer le Mo du Fe restant, à l'aide d'une résine cationique (Biorad AG 50W-X8).

J'ai utilisé une solution de double-spike ^{97}Mo-^{100}Mo préparée par gravimétrie à partir d'une poudre métallique du Laboratoire Oak Ridge. L'optimisation de la composition isotopique du «double spike» par rapport au standard SPEX donnait des rapports isotopiques ^{95}Mo-^{98}Mo, ^{97}Mo-^{98}Mo, ^{100}Mo-^{98}Mo, de 0.278, 16.663 et 15.704, respectivement. La détermination de la composition isotopique de l'échantillon a été faite selon la méthode décrite par Siebert et al. (2001), dans laquelle les itérations étaient répétées jusqu'à ce que la différence de valeur de δ^{98}Mo entre deux itérations consécutives soit plus faible que 0.001‰. Le nombre typique des itérations était ≤ 4. Les concentrations en Mo durant les mesures

[11] Double spike : solution enrichie en deux isotopes de l'élément considéré. Elle ne peut être utilisée que si l'élément possède au moins quatre isotopes.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

isotopiques variaient de 100 à 500 ppb, en fonction de la teneur en Mo de la poudre d'échantillon. Dans une session donnée, les standards et les échantillons étaient mesurés à concentration constante. Cependant, la précision externe de la mesure était $2s = \pm 0.04‰$, tandis que l'erreur standard typique d'une seule mesure était $2s = \pm 0.05‰$. L'appareil MC-ICPMS fonctionnait à faible résolution, avec un système d'introduction ESI Apex Q, mesurant toutes les masses isotopiques du Mo, et celles du ^{91}Zr et du ^{99}Ru afin de surveiller les interférences isobariques.

Durant chaque session de mesure isotopique du Mo, des mesures fréquentes du standard du laboratoire (Mo SPEX lot 11-177Mo), ainsi que du standard NIST-3137 et du standard Johnson Matthey Specpure Mo plasma (lot n°802309E ; RochMo2) utilisés dans des études précédentes (Barling et al., 2001), ont été effectuées. D'autres échantillons de géo-référencement Nod A-1, SDO-1 et Nod P-1 ont également été mesurés.

Les compositions isotopiques du Mo sont toutes reportées à l'aide de la notation conventionnelle δ, où $\delta^{98}Mo = [(^{98}Mo/^{95}Mo)_{éch} / (^{98}Mo/^{95}Mo)_{SPEX} - 1] \times 1000$.

Une calibration du standard interne du laboratoire par rapport aux standards NIST-3137 et Rochester (lot n°802309E) donnait la composition suivante :

$$\delta^{98/95}Mo_{SPEX} = \delta^{98/95}Mo_{NIST\text{-}3137} - 0.35 \pm 0.06‰$$

$$\delta^{98/95}Mo_{SPEX} = \delta^{98/95}Mo_{Roch} - 0.05 \pm 0.03‰$$

Les résultats sont reportés par rapport au SPEX. En ce qui concerne l'erreur, il est identique au standard Rochester, qui est le standard le plus communément utilisé dans les travaux récents sur les isotopes du Mo.

Analyses isotopiques du Fe

Les rapports isotopiques du Fe ont été déterminés selon les méthodes de Rouxel et al. (2008, 2005). L'instrument Neptune permet de mesurer à haute précision les rapports isotopiques du Fe, sans interférences avec l'Argon. L'appareil fonctionnait à moyenne ou haute résolution, et une solution contenant des isotopes du Ni (Ni spike), était utilisée comme standard interne pour la correction du biais de masse. Cette méthode, qui s'est avérée être fiable pour le Neptune, implique une dérivation du biais de masse instrumental à partir d'une mesure simultanée de la solution standard de Ni. En revanche, la quantification par dilution

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

isotopique nécessite de corriger le rapport mesuré de ce biais de masse. On encadre donc la mesure de l'échantillon de Fe spiké, par celle d'une solution standard de Fe (de composition isotopique en Fe naturelle), de manière à connaître le fractionnement instrumental moyen, et par une règle de 3, on corrige les rapports mesurés dans l'échantillon de ce fractionnement.

Les valeurs isotopiques du Fe sont reportées par rapport au standard IRMM-14, à l'aide de la notation conventionnelle δ :

$$\delta^{56}Fe = [(^{56}Fe/^{56}Fe)_{éch.} / (^{56}Fe/^{56}Fe)_{IRMM\text{-}14}] - 1] \times 1000$$

La reproductibilité externe à long terme est de 0.07‰ (2 déviations standards) pour les valeurs de $\delta^{56}Fe$, basée sur une procédure complète dupliquée. Des échantillons de géo-référencement tels que BHVO-2 ($\delta^{56}Fe = 0.09 \pm 0.07$‰) et Nod-P1 ($\delta^{56}Fe = -0.49 \pm 0.08$‰) ont également été mesurés.

II.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Elle a été effectuée sur poudres de roche totales et sur les fractions argileuses < 2µm, < 1µm, et < 0.2µm. Après avoir contrôlé les résultats obtenus sur la fraction < 2µm, les fractions granulométriques « ultrafines » (< 0.2µm) ont aussi été extraites. Ceci a pour but d'améliorer la qualité du signal lié aux fractions argileuses les plus fines et de réduire l'effet des minéraux détritiques. Cependant, la quantité d'échantillon de la fraction < 0.2µm était très faible. Ce qui a conduit à extraire la fraction < 1µm.

Les échantillons analysés sont sous formes de préparations orientées et désorientées :

- Les préparations de poudres désorientées de roches totales sont utilisées pour caractériser et quantifier, à partir des réflexions (hkl), toutes les phases cristallines présentes dans l'échantillon dans la mesure où elles constituent au moins 5% de la roche totale.

- Les préparations de poudres désorientées sur les diverses fractions argileuses extraites sont utilisées pour caractériser la structure des empilements de feuillets des phyllosilicates à partir des réflexions (hkl) pour les polytypes, et déterminer certains paramètres de maille notamment grâce à la réflexion (060).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

- Les préparations orientées des différentes classes granulométriques extraites des échantillons (généralement à partir de 2µm) servent à identifier les phyllosilicates présents à partir de leurs réflexions (00l).

II.4.1. Préparation des échantillons

Elle s'est effectuée en deux étapes : séparation et traitement des fractions argileuses, qui sont détaillées en annexe 4. Dans le but de différencier les basses et hautes charges des feuillets de smectites, puis de déterminer la localisation des charges, une série de saturations chimiques des échantillons a été effectuée.

II.4.1.2. Préparation des poudres désorientées

Pour réaliser la préparation de poudres désorientées, une quantité représentative d'échantillon réduit en poudre fine est versée dans un tamis (maille de 50µm). L'échantillon est ainsi passé entièrement à travers les mailles du tamis à l'aide d'un pinceau, afin de séparer les agrégats et de désorienter au mieux l'échantillon. Il est ensuite déposé dans tout le volume en creux d'une lame (ou d'un portoir). La surface de la lame est ensuite arasée afin d'obtenir une surface d'échantillon la plus plane possible en évitant de tasser la poudre sous peine de réorienter les particules ; surtout les phyllosilicates mais également les feldspaths selon leurs faces basales (plan 00l) (Brindley & Brown 1980, Moore & Reynolds 1989).

II.4.1.3. Préparations orientées

Une suspension d'argile (obtenue avant et après différents traitements chimique) est préparée à partir de 10 mg (pour les fractions < 2µm et 0.2µm) et de 50 à 70 mg (pour la fraction < 1µm) de matière diluée dans 1 à 2 ml d'eau osmosée dans un tube Eppendorf©. Les particules d'argiles sont dispersées par ultrasons puis la suspension obtenue est déposée sur la surface d'une lame de verre. La sédimentation des minéraux argileux sur la lame de verre permet d'orienter statistiquement les minéraux en feuillets selon leurs faces basales (Brindley

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

et Brown, 1980; Moore et Reynolds, 1997). Les diffractogrammes ont d'abord été acquis à l'état naturel (séché à l'air ambiant (AD)). Deux traitements complémentaires ont été utilisés :

- systématiquement les lames orientées ont été soumises à saturation par de l'éthylène glycol (EG) sous cloche à vide pendant au moins 24h, afin de mettre en évidence des phases gonflantes.

- dans certains cas, les lames orientées ont été chauffées jusqu'à 550°C pour suivre la fermeture de certaines phases minérales et de mettre en évidence des phases instables à la température.

II.4.2. Acquisition des données

Les diffractogrammes des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 advance A25, à l'université de Poitiers. Il est équipé d'un goniomètre de 260 mm, d'une anticathode au cuivre ((λCuKα = 1,5418 Å) et piloté par le logiciel Diffract Suite© v11.0.8 (2009). Il contient également une fente anti-divergence de 0,11°2θ, d'une fente antidiffusion de 0,11°2θ, de deux fentes de Soller de 2,3° et d'un filtre kβ au nickel. Les conditions d'analyse sont 40 kV et 40 mA. Les paramètres de scan (durée d'acquisition des diffractogrammes et pas de comptage entre deux angles) étaient fixés en fonction des objectifs d'investigation, mais leur augmentation améliore considérablement la qualité du signal obtenu jusqu'à un certain seuil. Ils étaient respectivement de 0.025 °2θ et 1s, sur une gamme angulaire de 2-30 °2θ, pour les préparations orientées de la fraction < 2µm et 0.2µm, et sur une gamme de 2-65 °2θ pour l'échantillon de poudre de roche totale. La fraction <1µm, ayant servi pour la simulation des diffractogrammes, a été enregistrée sur une gamme angulaire de 2-55 °2θ, avec un pas de comptage de 0.025 °2θ et un pas de temps de 2.5s par pas de comptage.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.4.3. Traitements et modélisations des diffractogrammes des rayons X

L'identification des différents types de minéraux argileux a été effectuée selon les standards indiqués dans Brindley and Brown (1980). Les minéraux argileux interstratifiés sont distingués de ceux qui ne sont pas interstratifiés par la non-rationalité des harmoniques. L'ordre d'empilement et les proportions des feuillets gonflants et non gonflants ont été déterminés par modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux à l'état AD et EG (2-55 °2θ). La simulation s'est faite à l'aide du logiciel Sybilla développé par Chevron (Aplin et al 2006). Le fit est acceptable pour un échantillon donné lorsque la même solution est obtenue pour les deux états (naturel et glycolé). Celui des espèces interstratifiées a été calculé à l'aide des paramètres ajustables suivants : proportions des différents types de feuillets et mode d'empilement (paramètre Reichweite R) (Sakharov et al., 1999 ; Claret et al., 2002, 2004 ; Drits et al., 2004 ; Inoue et al., 2005 ; McCarty et al., 2008, 2009 ; Lanson et al., 2009 ; Ferrage et al., 2011 ; Hubert et al., 2012). Les facteurs expérimentaux et instrumentaux tels que les fentes anti-divergentes et soller, le rayon du goniomètre, la longueur et l'épaisseur de la lame orientée, étaient introduits sans ajustements ultérieurs (Drits et Tchoubar, 1990). Le paramètre sigmastar était fixé à 12 et le coefficient d'absorption (μ*) à 45, comme recommandé par Moore et Reynolds (1997).

La procédure de simulation des profils DRX nécessite de définir plusieurs types de smectites en fonction de leur état d'hydratation ou leur comportement gonflant dans les états AD et EG (Drits et al., 2002), qui déterminent les épaisseurs des feuillets. Selon Claret et al. (2004) et Ferrage et al. (2011), ces épaisseurs sont respectivement 10 Å, 12.5 Å et 15 Å, pour l'illite, la smectite une couche d'eau (S_{1W}) et la smectite deux couches d'eau (S_{2W}), à l'état AD. Après saturation à l'éthylène glycol, les épaisseurs augmentent respectivement à 13.5 Å et 17 Å, pour les feuillets de smectite incorporant une (S1EG) ou deux couches d'éthylène glycol (S_{2EG}). Le comportement hydratation/gonflement de la smectite est probablement lié à la quantité et la localisation du déficit de la charge du feuillet. Toutefois, ce comportement peut différer pour un feuillet donné entre les deux états (Drits et al., 2003). Tous les feuillets ayant une valeur de $d_{(001)}$ à environ 14 Å dans les deux états AD et EG étaient attribués à la chlorite. Etant donné la limitation intrinsèque du logiciel utilisé, le feuillet hydroxyl interfoliaire de la chlorite était considéré comme un feuillet ayant une composition de brucite [$Mg6(OH)_{12}$ par formule unité] (Hubert et al., 2012). La configuration de la couche d'eau interfoliaire à l'état AD considérée pour la simulation était donnée par Ferrage et al. (2005).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

La position et la quantité des molécules interfoliaires (H_2O et EG) étaient aussi considérées comme des paramètres variables pendant le processus de modélisation. Finalement, les distributions log normales des tailles du domaines cohérents étaient caractérisées par la valeur moyenne N (Drits et al., 1997) ; N étant également un paramètre ajustable. La qualité du fit était estimée sur une gamme angulaire de 4-50 °2θ. Les domaines angulaires contenant les minéraux non argileux étaient exclus du calcul du fit.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CHAPITRE IV. SÉDIMENTOLOGIE ET PÉTROGRAPHIE DES FORMATIONS ÉTUDIÉES

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Avant une lecture géochimique des roches, il est primordial de bien contraindre les approches sédimentologiques et pétrographiques. L'objectif étant de s'affranchir des effets des changements tardifs (circulations de fluides, altération supergène, métamorphisme) qui pourront altérer le message originel de la roche, mais aussi de comprendre son milieu de formation. Ce chapitre consiste donc à décrire les formations étudiées en termes de faciès, environnements de dépôts et pétrographie. Cette analyse sédimentologique nous permettra de déterminer les environnements sédimentaires de dépôts. Les descriptions et analyses effectuées seront complétées avec les données de la littérature.

Au regard de son intérêt économique (gisement de manganèse de Moanda) la formation FB est la mieux décrite. Elle a fait l'objet de plusieurs études au cours desquelles une description faciologique et pétrographique, ainsi que les environnements de dépôt ont été plus ou moins analysés (Cf. Weber, 1969 ; Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Pambo, 2004 ; Ossa-Ossa, 2010). En ce qui concerne les formations FC et FD, peu d'études ont été effectuées à ce jour (Cf. Weber, 1969 ; Bouton et al., 2009 ; Préat et al., 2011 ; Weber et Gauthier-Lafaye, 2013).

I. La formation FB

La succession lithologique de la formation FB a d'abord été identifiée dans le sondage de la Comilog BACOM (Cf. Weber, 1969). L'analyse d'autres sondages (Fig. III.1) et affleurements (Fig. III.2) a permis d'affiner et de compléter les observations. Les argilites (shales et black shales) constituent le faciès dominant de cette formation, dans lesquelles s'intercalent par ordre d'importance, des niveaux de grès (plus ou moins évolués), de brèches, et de dolomies. Des dépôts manganésifères (Protore), représentant une partie non négligeable de la sédimentation du FB, se sont mis en place juste au-dessus d'une sédimentation ferrifère.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.1. L'unité FB1

I.1.1. Les argilites silteuses (pélites vertes) de base

Les données travaux antérieurs (références citées ci-dessus) ainsi que celle obtenues au cours de ce travail montrent qu'en général le dépôt de la formation FB débute par la mise en place d'un niveau d'argilites (d'environ 30 m ; appelé sous-unité FB1a) pauvres en matière organique, parfois silteuses et de couleur vert-pâle. Elles sont essentiellement micacées, riches en phyllosilicates (illite et chlorite), contiennent du quartz et rarement des feldspaths. Elles sont dépourvues de carbonates, de pyrite et de matière organique (Fig. IV.1 A et B). Ces argilites finement laminées et présentant des passées à rides de vagues, se sont probablement déposées dans un environnement marin offshore supérieur soumis à l'action directe des vagues de tempêtes (Pambo et al., 2006). Ces faciès sont surmontés par un ensemble argilo-silteux à silto-gréseux (sous-unité FB1b) souvent marqué à sa base par d'importants niveaux de brèches gréso-dolomitiques, surmontés par une alternance de lits de grès fins dolomitiques et de siltites micacées passant parfois à des argilites dolomitiques plus ou moins riches en matière organique. Quelques bancs de grès grossiers ou de dolomie noire pyriteuse, y sont également observables (Ossa Ossa, 2010).

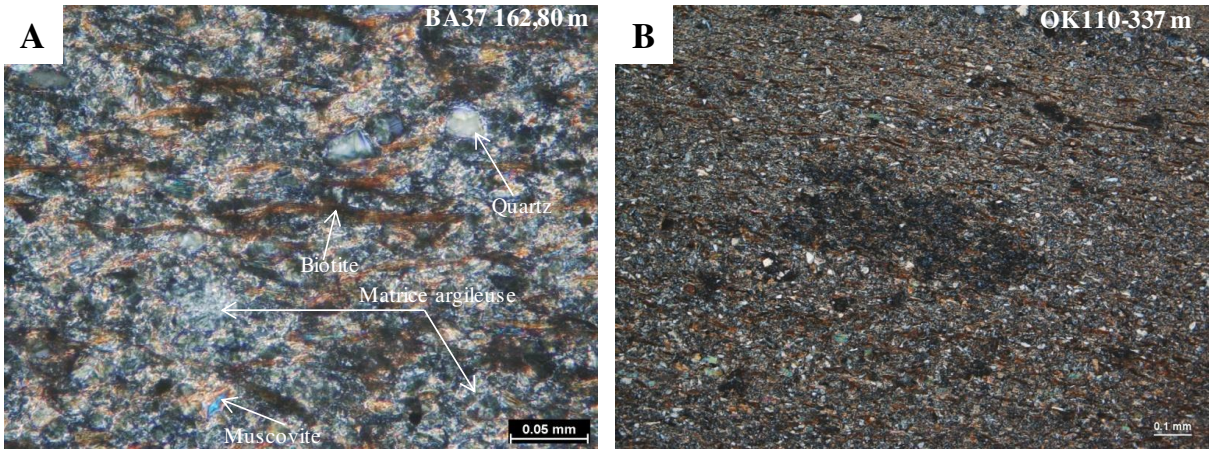


Figure IV.1. Faciès pétrographiques des argilites vertes de base de la formation FB. Les micas sont déposés dans le sens de la stratification.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.1.2. Les intercalations bréchiques

En bordure du bassin, cet ensemble argilo-silteux à silto-gréseux débute généralement par la mise en place de dépôts bréchiques (faciès type de la brèche d'Oklo dans la carrière d'uranium; Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Gauthier-Lafaye, 1986) à conglomératiques à galet usés et matrice gréseuse. Ils peuvent passer latéralement à des faciès gréseux. Ces faciès conglomératiques sont également identifiés en sondage (exemple du sondage OK110). Ils présentent une matrice gréso-dolomitique et parfois argileuse, contenant des fragments de roches remaniés provenant du socle Archéen (granites, gneiss), du FA (quartzarénite), des bordures du bassin (cherts, dolomies), ou d'origine intraformationnelle (copeaux de pélites). Ces brèches apparaissent à plusieurs niveaux au sein de la formation FB. Elles se sont mises en place sous forme de coulées de débris (Azzibrouck-Azziley, 1986) transitant par des canyons alimentant des cônes sous-aquatiques, lors du démantèlement de la marge du bassin après des périodes de chute du niveau de base (Bouton et al., 2009).

I.1.3. Les intercalations gréseuses

Les faciès gréseux intercalés dans les shales de l'unité FB1 sont essentiellement des arénites feldspathiques carbonatées. Leur milieu de dépôt n'est pas bien établi. Ils ont été auparavant définis comme étant des dépôts gravitaires transportés épisodiquement dans des milieux de sédimentation très peu agités (Azzibrouck-Azziley, 1986) comme le définissent leurs encaissants (argilites). En affleurement, on y observe des figures de charges et des slumps (Ossa Ossa, 2010) traduisant respectivement un dépôt rapide le long d'une pente. Ces critères ne fournissent aucune indication paléobathymétrique. En revanche, les mécanismes de sédimentation sont bien établis. Il s'agit d'une sédimentation gravitaire avec un taux et un flux important.

Les éléments figurés de ces grès sont représentés par les feldspaths, le quartz, les micas, et les minéraux accessoires. Les grains détritiques sont emballés dans un ciment carbonaté et une matrice argileuse (Fig. IV.2), limitant ainsi le contact entre eux. Le léger contact entre les grains de quartz se manifeste globalement par un contact plan. Les grains de quartz peuvent présenter des surcroissances de silice (Quartz secondaire) et des corrosions diagénétiques par de la dolomite et de la matière organique (Fig. IV.2. C). Le quartz

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

secondaire est en continuité optique avec le quartz détritique. Le contour de ce dernier est souligné par la présence « d'impuretés » (argiles et hydrocarbures). Le feldspath le plus présent dans ces grès est le plagioclase. Ce dernier présente parfois des altérations et des épigénies liées à priori à l'évolution diagénétique du sédiment. Les feldspaths sont fréquemment corrodés (Fig. IV.2 D) par le ciment carbonaté (la dolomie), plus ou moins altérés (les zones d'altération et de dissolution sont occupées par le ciment carbonaté et/ou la matrice argileuse). Dans ces faciès gréseux, les micas sont en majorité des biotites chloritisées. Toutefois, des biotites localisées en inclusion dans les grains de quartz peuvent être observées (Fig. IV.2 E). Elles sont parfois envahies par la matière organique (Fig. IV.2. C), et se déposent la plupart du temps dans le sens de la stratification. La dolomite formée précocement durant la diagenèse, constitue assez souvent la totalité du ciment de ces grès (Fig. IV.2 A et E). Elle est souvent recouverte d'ankérite (Fig. IV.2 F). Cette dernière est souvent associée à la cristallisation de la pyrite qui est un constituant accessoire du ciment (Fig. IV.2 F).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

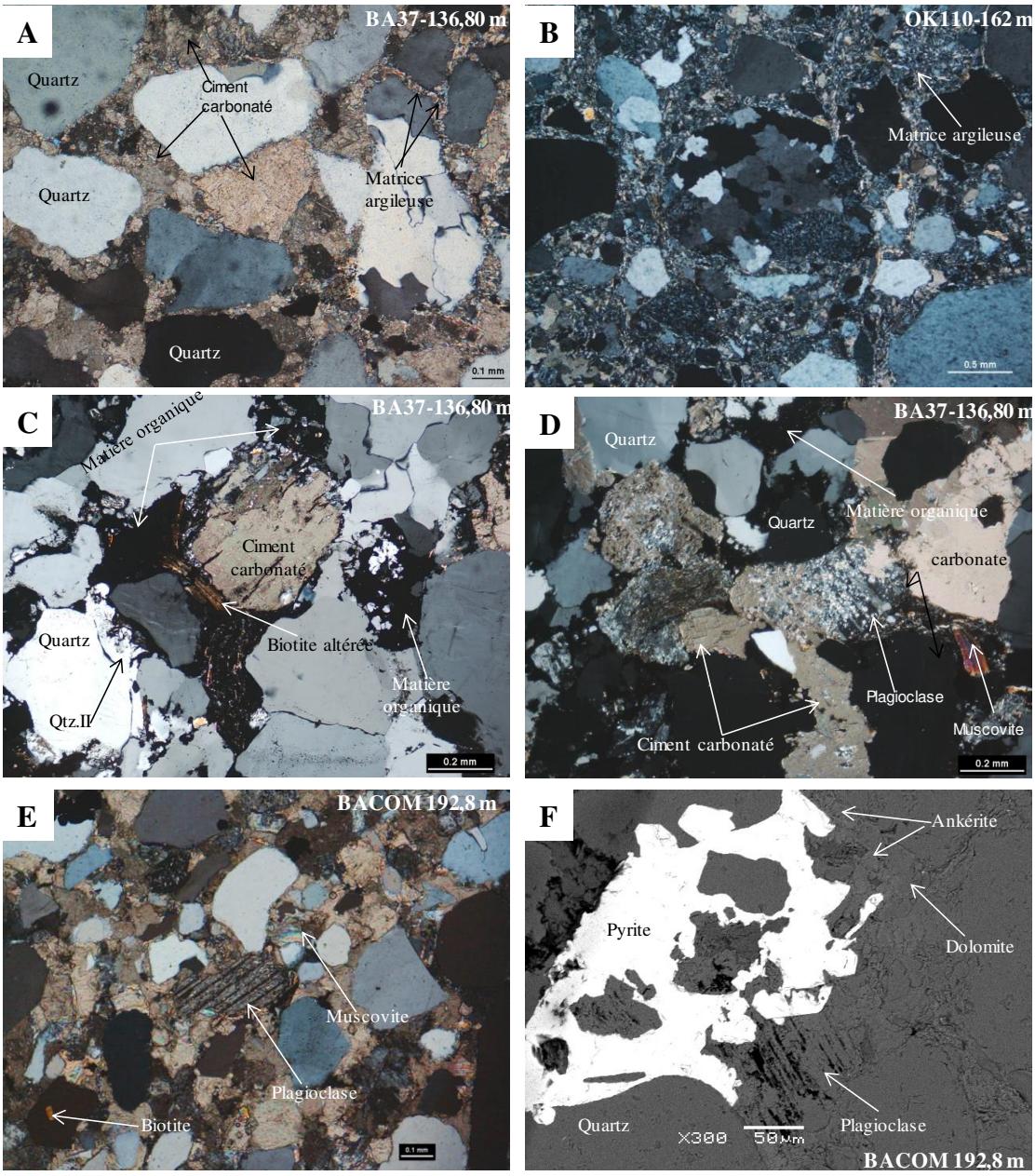


Figure IV.2. Faciès pétrographiques des grès de base de la formation FB. A et B: grès à ciment carbonaté et matrice argileuse. C : surcroissances de silice et corrosions de grains de quartz et biotite par de la matière organique, dans les grès. D : corrosions des plagioclases par le ciment carbonaté. E : inclusion de biotite dans le quartz. F (image MEB) : formation de l'ankérite autour de la dolomite et précipitation de la pyrite. Q.II : surcroissance de quartz.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.1.4. Les shales et black shales

Ces termes anglo-saxons sont utilisés ici pour désigner les argilites plus ou moins riches en matière organique. Ces faciès ont été précédemment décrits par plusieurs auteurs, Azzibrouck-Azziley (1986), Pambo (2004) et Ossa Ossa (2010). Ils alternent régulièrement avec des niveaux centimétriques de silts et de grès fins, sombres dolomitiques. La partie sommitale de l'unité FB1 (sous-unité FB1c) renferme le protore manganésifère (section IV.1.1.8). La coupe de la gare de Moanda représente le faciès typique de ces black shales. Les figures sédimentaires observées dans ces faciès fins, sont des litages obliques, des figures de courant (flute casts), des figures de charge et de liquéfaction (laminations, convolutes) (Thiéblemont et al., 2009). Des laminations répétitives (très fines et souvent horizontales ou légèrement obliques), des slumps présentant des microfailles synsédimentaires, et des rides de courant dans les niveaux lenticulaires silto-gréseux ont été également observés dans ces faciès fins (Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Pambo, 2004 ; Bouton et al., 2009 ; Ossa Ossa, 2010). Ces figures sédimentaires témoignent probablement d'un environnement de dépôt de plateforme offshore supérieur, avec une sédimentation en pente et un taux de dépôt important favorable à la mise en place de ces figures sédimentaires.

Les analyses pétrographiques de ces faciès ne sont pas aisées à cause de la faible taille des particules et l'abondance de matière organique. Ces faciès argilo-silteux sont essentiellement des mudrocks micacés et carbonatés (les passées carbonatées millimétriques sont fréquentes), contenant de la pyrite et quelques minéraux accessoires (zircons, apatites, oxydes de titane etc…). Ces derniers sont visibles uniquement au MEB. De plus, ces faciès plus ou moins riches en matière organique, sont essentiellement constitués d'une matrice argileuse associée à des carbonates, la silice et des sulfures (Fig. IV.3). Cette matrice renferme également des éléments détritiques fins (feldspaths, biotites chloritisées, quartz, minéraux accessoires).

Les grains de quartz sont anguleux et en majorité inférieurs à 0,050 mm, et sans surcroissance visible. Les feldspaths (essentiellement le plagioclase) sont très peu affectés par l'altération (Fig. IV.3 B et C). Les micas se sont plus souvent déposés parallèlement à la stratification. Ils sont en grande majorité représentés par des biotites chloritisées (Fig. IV.4 A). Les carbonates primaires sont représentés par la dolomite formée vraisemblablement lors de la diagenèse précoce. Dans les shales silteux ou microgréseux, la dolomie se retrouve de

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

façon préférentielle dans les lits silteux ou gréseux (Fig. IV.4 C). Ceci ne traduit pas forcément une variation rythmique du milieu de sédimentation. La concentration des carbonates dans les lits arénacés est due, dans ce cas précis, à une redistribution du matériel carbonaté au cours de la diagenèse précoce. Elle est probablement favorisée par la perméabilité des lits arénacés qui drainent le CO_2 produit par l'activité bactérienne dans les lits argileux. Les sondages effectués dans le bassin de Franceville (Cf. Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Pambo, 2004) ont montré que l'apparition de la dolomite, en quantité importante, coïncide approximativement avec celle de la matière organique, au-dessus des 20 à 30 m de "pélites vertes" de la base. On note également la présence d'ankérite et de carbonates manganésifères (section IV.1.1.8). La sidérite est occasionnellement présente dans les niveaux en dessous du protore. La dolomite est régulièrement recouverte d'ankérite, puis d'une dolomite riche en fer et en manganèse (Dolomite → Ankérite → Dolomite-Mn,Fe). Cet ensemble se transforme par la suite en rhodochrosite (Fig. IV.4 D) formant ainsi le carbonate dominant du protore. Ces observations corroborent celles déjà faites par Pambo (2004) à l'aide de la diffraction des rayons X sur roche totale. L'altération de la rhodochrosite a donné naissance au gisement de manganèse de Moanda représentant la troisième réserve mondiale.

Les sulfures sont essentiellement représentés par la pyrite. Elle accompagne de façon constante la matière organique. La cristallisation de la pyrite est souvent associée à la chloritisation des biotites (Fig. IV.4 E), ainsi qu'à la précipitation de l'ankérite. La présence de lits pyriteux est assez fréquente dans ces black shales, surtout à la base du protore (Fig. IV.4 F). La pyritisation dans ces faciès est à priori tardive. Des constituants mineurs tels que les apatites ont également été mis en évidence grâce aux observations MEB (Fig. IV.5). Elles sont observées à partir de quelques mètres en dessous des carbonates manganésifères, puis deviennent fréquentes dans ce niveau (Cf. pambo, 2004). Deux générations d'apatites ont été décelées : des primaires avec des formes automorphes à sub-automorphes et des secondaires de formes xénomorphes, précipitées dans l'espace poral, entre les grains de carbonates. Les analyses chimiques de ces apatites ne livrent pas de traces de fluor, et de chlore ; il s'agit de phosphates de calcium. À l'intérieur de ses apatites précipitent des alumino-phosphates de terres rares (florencite et crandallite) associées à la matrice argileuse (chlorite et/ou illite). Les seuls oxydes observés sont les oxydes de titane, associés à la chloritisation des biotites.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

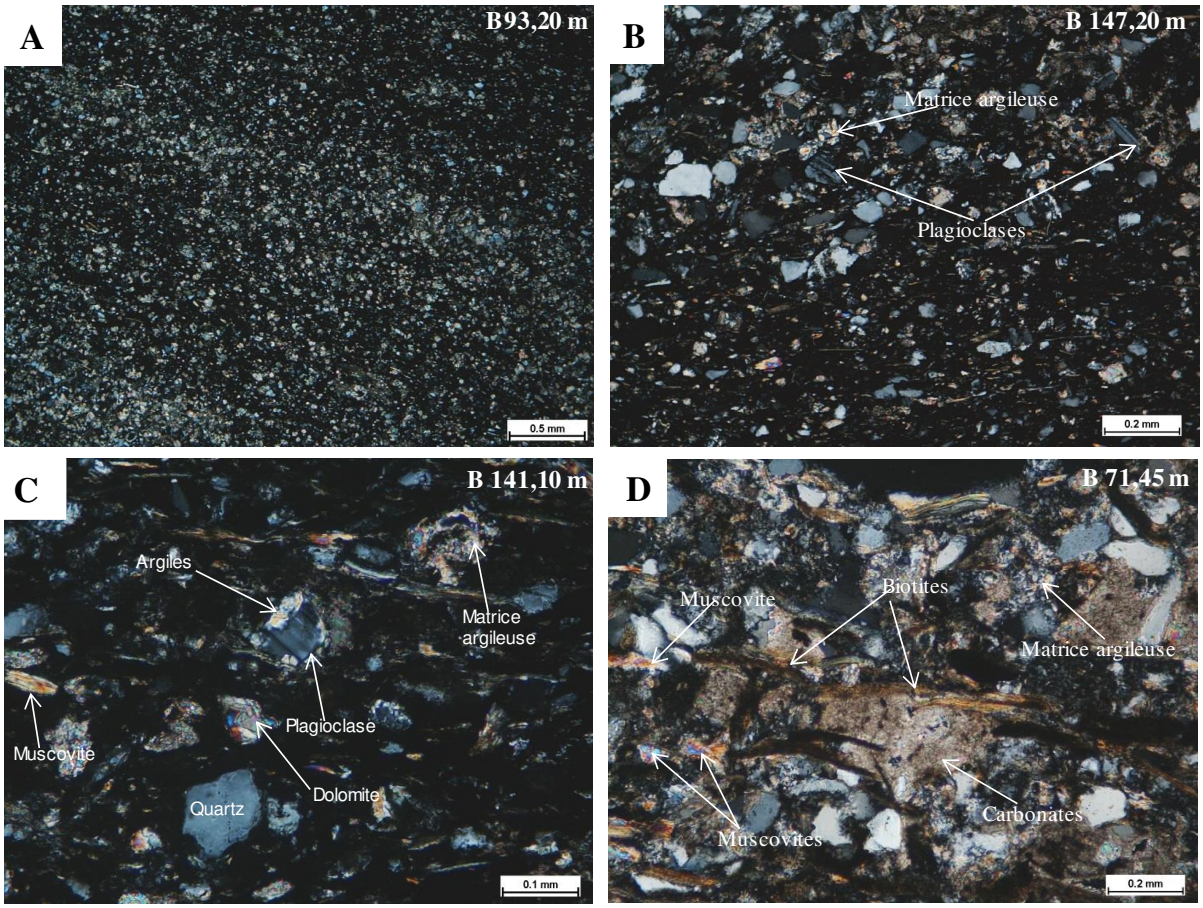


Figure IV.3. Faciès pétrographiques des shales et black shales et des intercalations silto-gréseuses de l'unité FB1. A : vue d'ensemble d'un shale de la formation FB; les grains détritiques sont disséminés dans un fond opaque constitué de matière organique. B et C (siltites) : aspect des plagioclases. D (siltite) : micas flexueux dans le sens de la stratification.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

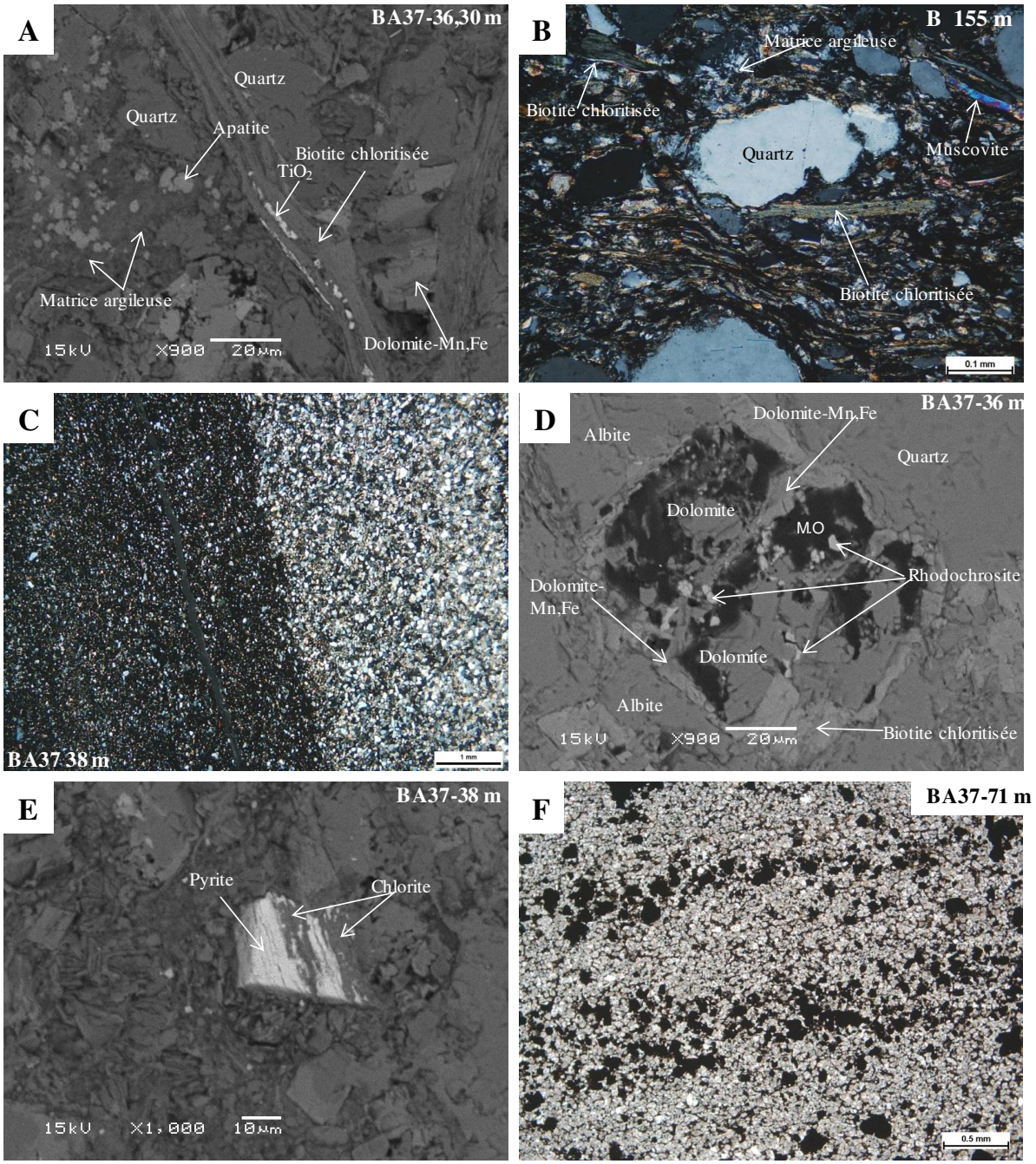


Figure IV.4. Transformations diagénétiques dans les shales et siltites de l'unité FB1. A (image MEB) et B : muscovites et biotites chloritisées. C : Contact silt/black shale. D : transformation de la dolomite (image MEB). E : pyritisation et chloritisation de la biotite (image MEB). F : Lits de pyrite dans un silt situé en dessous du protore.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

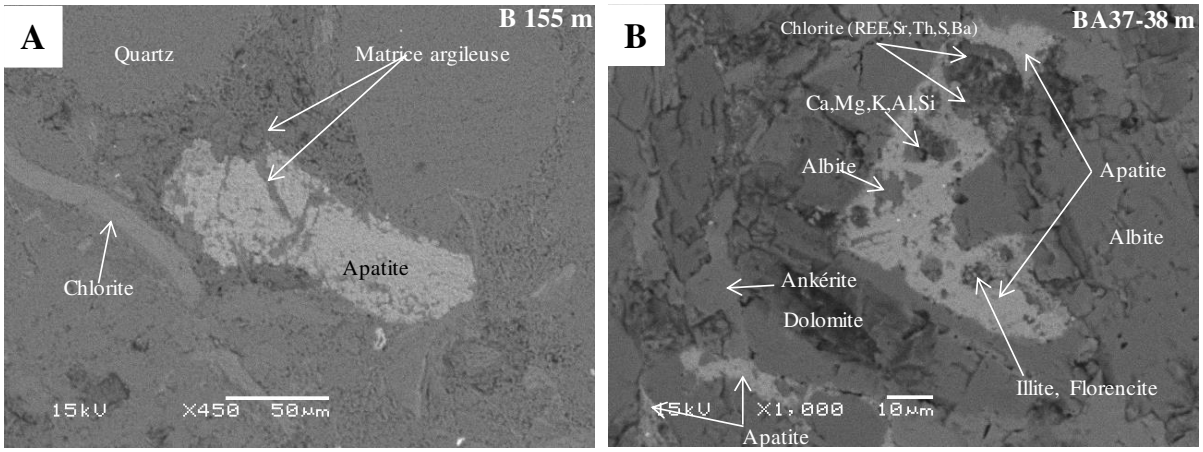


Figure IV.5. Cristaux d'apatite dans un grès fin (A) et un shale (B) de la formation FB (images MEB). A : apatite détritique envahie par la matrice argileuse. B : deux générations d'apatite ; une secondaire autour de la dolomite et une primaire dans laquelle cristallisent la matrice argileuse et des aluminophosphates de terres rares.

I.1.5. Les intercalations dolomitiques

Les intercalations dolomitiques dans le FB (Cf. Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Pambo, 2004) ont été reconnues en sondages, dans lesquels leurs épaisseurs varient de quelques centimètres à plusieurs dizaines de mètres. Les niveaux dolomitiques s'expriment aussi bien en affleurements (entre autres ceux de la zone de Moanda). Leurs épaisseurs peuvent atteindre environ 30 cm. La texture est très fine (mudstone). Elles présentent une patine sombre, contiennant de la pyrite. Les bancs sont occasionnellement lenticulaires voir noduleux formant des concrétions isolées pluri-centimétriques (Figure IV.6 A). La compaction différentielle autour de ces concrétions montre un mode de formation pré-compactionnel. Les travaux antérieurs (Azzibrouck-Azziley, 1986) décrivent plusieurs types de faciès dolomitiques : soit une dolomie franche, soit des siltites dolomitiques plus ou moins gréseuses ou alors des grès dolomitiques.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.1.6. Sédimentation ferrifère

La sédimentation ferrifère est représentée par des dépôts d'une dizaine de mètres d'épaisseur. Elle a été mise en évidence par Weber (1969) et davantage étudiée par Pambo (2004). Ce faciès ferrifère a été identifié sur le plateau Okouma, et est stratigraphiquement localisé juste en dessous des dépôts manganésifères (section IV.4.1.8). Il se caractérise par des intercalations de niveaux millimétriques à centimétriques de cherts, de niveaux riches en phosphates ainsi que des black shales riches en fer. Le fer est concentré dans trois types de faciès : les black shales riches en pyrite, les roches carbonatées (avec la sidérite comme phase dominante) et les sédiments silicatés (la greenalite étant le minéral dominant). Ces faciès ferrifères sont interprétés comme étant des BIFs (Pambo, 2004) protérozoïques car ils présentent des similitudes sédimentologique, chimique (jusqu'à 43.2% de Fer et 21% de silice en moyenne) et minéralogique avec ceux observés à la fin de l'Archéen (2.7-2.5 Ga) et dans le Paléoprotérozoïque (1.9 Ga). Ils présentent trois des quatre faciès définis dans les BIFs (oxydé, carbonaté, sulfuré et silicatés; Cf. chapitre I) : faciès carbonaté (sidérite), faciès sulfuré (pyrite) et silicaté (greenalite). Ces BIFs sont à dominance ferreux. La texture fine, les lamines horizontales et l'absence de figures sédimentaires (Fig. IV.6 B) dans ces faciès indiquent des conditions de très faible énergie. Ce niveau ferrifère s'est mis en place dans un milieu profond, calme en dessous de l'action de vagues de tempêtes, de type offshore inférieur (Pambo, 2004). Ces dépôts représentent un intervalle d'arrêt de sédimentation associé à une période d'inondation maximale.

Figure IV.6. Bancs dolomitiques de la formation FB (A) et faciès ferrifère type greenalite de la formation FB.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.1.7. Les Black shales carbonatés manganésifères (le Protore)

Ces dépôts carbonatés manganésifères ont été largement étudiés (Weber, 1969 ; Leclerc et Weber, 1980 ; Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Pambo, 2004). Il s'agit d'une sédimentation dominée par les black shales contenant des carbonates dolomitiques riches en manganèse (5 à 30%Mn, Cf. chapitre V). Ces dépôts constituent la roche mère à l'origine des gisements importants en cours d'exploitation dans la région de Moanda.

Selon les travaux de Pambo (2004), la sédimentation manganésifère s'est mise en place dans un prisme de haut niveau marin lors d'une période de chute du niveau de base. L'épaisseur de ces dépôts varie entre 30 à 80 m (Fig. III.1). La lithologie est relativement monotone, et sont observées, des lamines horizontales de silts riches en matière organique. Cette monotonie est toutefois localement interrompue par des intercalations de niveaux centimétriques de grès massifs pauvres en Mn, puis de sédiments dolomitiques ou silto-dolomitiques y sont observés. Ces black shales sont formés d'une matrice argileuse très chargée en matière organique dans laquelle les carbonates sont disséminés. La pyrite se présente souvent en agrégats, généralement disposé selon les plans de stratification. Les minéraux détritiques tels que le quartz, les micas et les feldspaths sont en faible quantité. Les différents types de carbonates (Annexe 5) identifiés dans le protore sont : la dolomite, la dolomite manganésifère, et la rhodocrosite occasionnellement calcique (Pambo et al 2004).

<u>Modèle de formation des carbonates manganésifères et du niveau ferrifère</u>

Weber (1969) a suggéré que la source du Fe et du Mn contenus dans l'eau de mer au moment du dépôt du FB est liée à l'activité volcanique et hydrothermale enregistrée dans bassin d'Okondja. Le modèle (Figure. IV.7) proposé par Gauthier-Lafaye et Weber (2003) évoque une précipitation du Mn et du Fe sous forme d'oxydes dans une plateforme où la concentration en oxygène dissous était élevée en surface due à l'intense activité biologique et l'enfouissement rapide de la matière organique. Ceci a permis de libérer l'oxygène dans l'atmosphère durant le GOE. Les périodes de transgression ont favorisé le transport du Fe^{2+} et du Mn^{2+} vers la surface grâce aux courants d'upwelling. Durant les périodes régressives, ces éléments ont précipité sous forme d'oxydes.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Etant donné que la précipitation du Mn^{2+} est inhibée par la présence du Fe^{2+} dans le milieu (Anbar & Holland 1992, Roy 1992), la chemocline Fe^{2+}/Fe^{3+} était atteinte avant celle de Mn^{2+}/Mn^{4+}, favorisant ainsi la mise en place des dépôts ferrifères en dessous du niveau manganésifère. Durant la diagenèse, ces éléments ont été incorporés dans les carbonates, les sulfures et les silicates. Le Mn^{2+} aurait réagi avec le CO_2 ou HCO_3^- issu de la dégradation de la matière organique en dessous de l'interface réductrice eau de mer/sédiment, afin de former des carbonates de Mn (Gauthier-Lafaye and Weber, 2003).

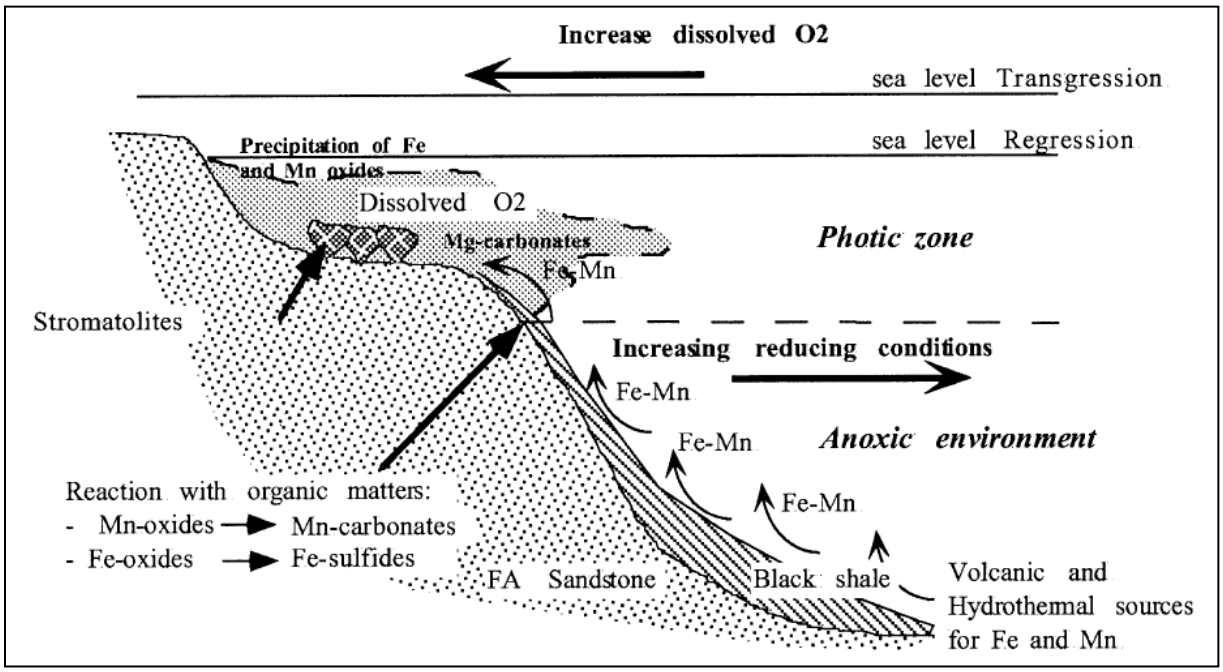


Figure IV.7. Modèle de formation du protore carbonaté manganésifère du bassin de Franceville sur une plateforme marine durant le dépôt des black shales de la formation FB (Gauthier-Lafaye et Weber, 2003).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.2. L'unité FB2

Le passage entre le FB1 et le FB2 se manifeste par un changement de type de sédimentation. Elle est constituée d'un ensemble gréseux nommé grès de Poubara (FB2a) surmonté, par un ensemble de black shales (FB2b). Ces derniers présentent des alternances centimétriques silteuses. Ces black shales ont livré les plus vieux macrofossiles multicellulaires, complexes et organisés (El Albani et al., 2010).

I.2.1. Les grès FB2a

Ces grès affleurent dans plusieurs carrières. Ils ont été également été reconnus en sondages sur plus de 100 m (Cf. Azzibrouck-Azziley, 1986). Ils ont tendance à former une cuesta dans le bassin de Franceville. Les dernières analyses et interprétations sédimentologiques de ces grès (Ossa-Ossa 2010, Parize et al 2013) ont été effectuées à partir de la carrière (SOCOBA, Fig. IV.8). Une nouvelle carrière (Lekouba, Fig. III.2) située à 1.5 Km au sud de la carrière SOCOBA, dans laquelle affleurent ces grès a été étudiée au cours de cette thèse. Dans cette carrière les grès affleurent sur une vingtaine de mètres d'épaisseur. Ils sont surmontés abruptement par les jaspes de la formation FC (Fig. III.2 ; Fig. IV.8). Ce sont des grès moyens isogranulaires gris foncés à noirs compacts.

Dans la carrière SOCOBA, ils sont généralement organisés en bancs massifs d'épaisseur 0.2-2, m formant une stratification sub-tabulaire (Fig. IV.8 C). Les bancs sont le plus souvent soulignés par des interbancs centimétriques à décimétriques de black shales (Fig. IV.8 D). Dans les niveaux supérieurs, ces grès présentent des traces de lamination ondulée ou en auge plus proéminente (Fig. IV.9 A), mais aussi des structures de lamination de type «wavy-bedding» ou de type «dish structure» (Fig. IV.9 B et C). L'absence de laminations, dans un certain nombre de bancs gréseux ou la présence de fantômes de lamines, est probablement la conséquence d'une liquéfaction du sédiment. Toutefois, les laminations ondulées ou en HCS[12] plus proéminentes au sommet de la succession sont probablement associées au changement de l'hydrodynamisme dans le milieu de dépôt. Une baisse de la

[12] HCS : Hummocky cross stratification

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

tranche pourrait être responsable de ce type d'enregistrement. Ceci est confirmé par les dépôts d'émersion (Jaspes stromatolitiques) sus-jacents.

Dans la carrière Lékouba, les grès FB2a présentent quatre faciès types (Fig. IV.8 B, Fig. III.2) de la base vers le sommet :

- Faciès A : grès très fin silteux, pyrite de couleur grise à laminations planes et limités par des joints argileux. Les lamines, d'épaisseur centimétrique, sont à base franche et granodécroissantes. Quelques rides y sont présentes (Fig. IV.9 D).

- Faciès B : grès très fin de couleur gris clair, à lamination plane, interstratifiés avec des niveaux centimétriques à pluricentimétriques discontinus de grès quartzites blancs. (Fig. IV.9 E).

- Faciès C : grès fin gris-ocre, organisé en bancs de 10 à 20 cm d'épaisseur, à base franche, plane ou ondulée. Leur lamination est plane ou ondulée, localement soulignée pas des lamines discontinues de shales. Ce faciès montre également des figures de charge allant jusqu'à la convolution de la lamination plane d'origine (Fig. IV.9 F).

- Faciès D : grès moyen ocre organisé en successions métriques strato-granocroissantes de bancs tabulaires décimétriques à litages variés. Les bancs inférieurs présentent une lamination plane inerstratifiée de rides de courant. Ils passent vers le haut à des bancs à litages en mamelons (HCS) asymétriques. Les bancs sommitaux à grains plus fins, et également dominés par une lamination ondulée ou oblique arquée (de type SCS[13]), ont une base ondulée érosive localement marquée par des gouttières d'amplitude décimétrique, comblées par des lamines planes agradantes (Fig. IV.9 G et H).

Les processus de dépôts tractifs (petites rides, laminations obliques internes, slumps) observés dans ces faciès gréseux peuvent être interprétés comme des dépôts turbiditiques de plateforme peu profonde (au-dessus la limite d'action des vagues de tempêtes). Le méga slump observé à la base de l'affleurement constitue un bel exemple de dépôt de pente. Les HCS et SCS indiquent une oscillation du courant. La succession des faciès A à D forme un cortège de comblement (régressif). Le comblement lors du dépôt des grès de Poubara avait déjà été évoqué (Pambo, 2004). Cependant, plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter l'environnement de dépôt de ces grès FB2a :

[13] SCS : Swaley cross stratification.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

- Un modèle de tempestite (dominé par des HCS) avec des cordons orientés WNW-ESE (Azzibrouck-Azziley, 1986 ; Pambo et al., 2006).
- Un modèle de sédimentation deltaïque sous influence tidale (El Albani et al., 2010 ; Ossa-Ossa, 2010) avec une direction d'inondation vers le sud-ouest.
- Un modèle de complexe de lobes turbiditiques (turbidites de haut de pente) mis en place sous une tranche d'eau supérieure à 200 m (Parize et al., 2013).

Toutefois, la proximité stratigraphique des cherts stromatolithiques juste au-dessus de ces barres gréseuses sans lacunes de sédimentation, ainsi que la présence des figures sédimentaires décrites ci-dessus sont en désaccord avec l'hypothèse d'une sédimentation en complexe de lobe sous (Parize et al., 2013). Le milieu de dépôt de ces faciès correspond à un environnement de plate-forme type shoreface.

Du point de vue pétrographique, ces grès généralement isogranulaires, sont une quartzarénite micacée rarement feldspathique (Fig. IV.10 A et B) et contenant de la matière organique dans la porosité. Ces grès deviennent plus fins, feldspathiques, argileux et carbonatés au sommet (Fig. IV.10 C). La matrice argileuse est dominée par l'illite qui s'associe à la chlorite dans les niveaux sommitaux.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

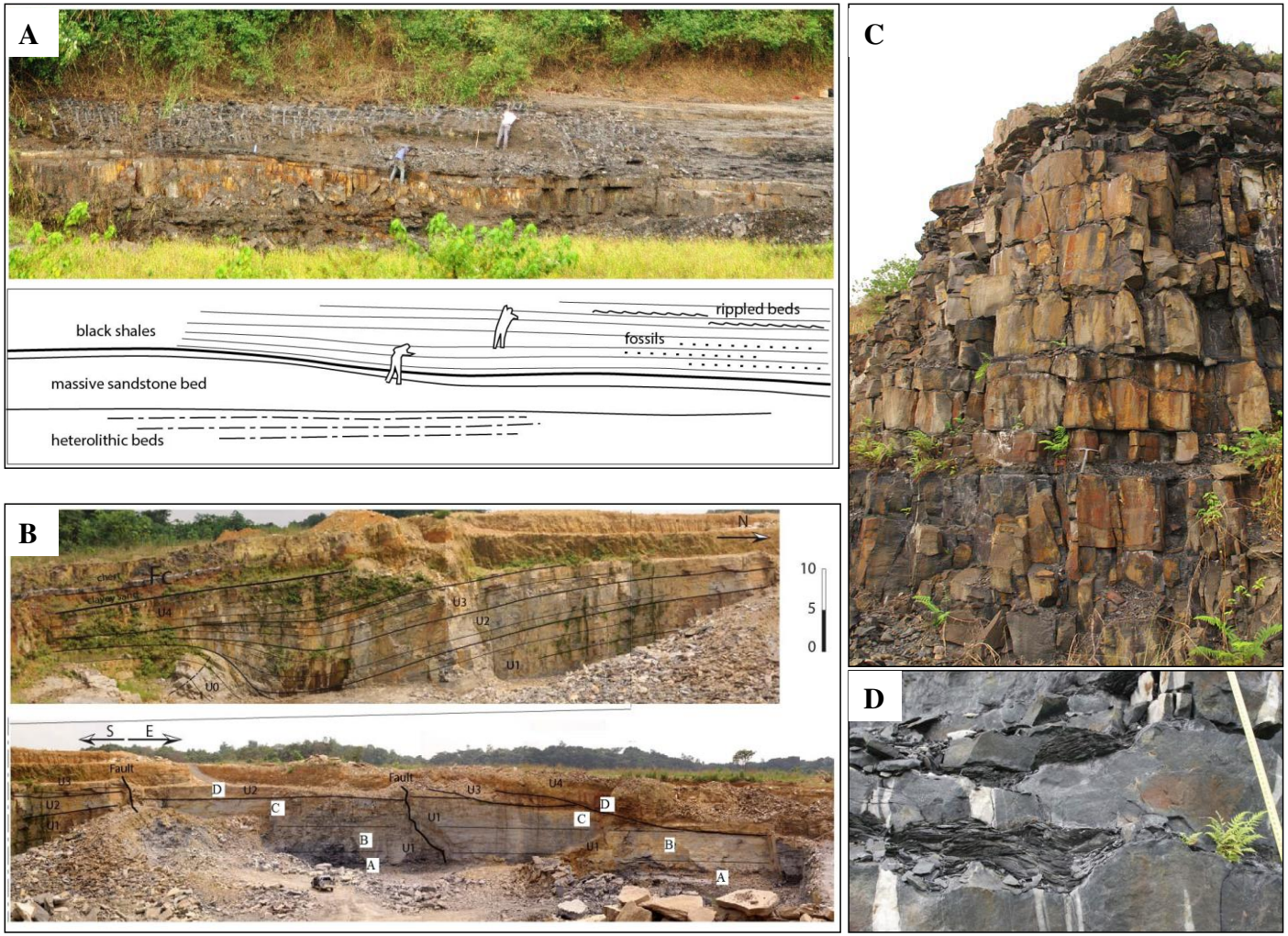


Figure IV. 8. Affleurements des grès FB2a. A : carrière à fossiles (SOCOBA) ; concordance des black shales sur les grès. B : carrière Lékouba montrant la succession FB2-FC. C : organisation des bancs gréseux dans la carrière SOCOBA. D : interbancs de black shales entre les grès.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

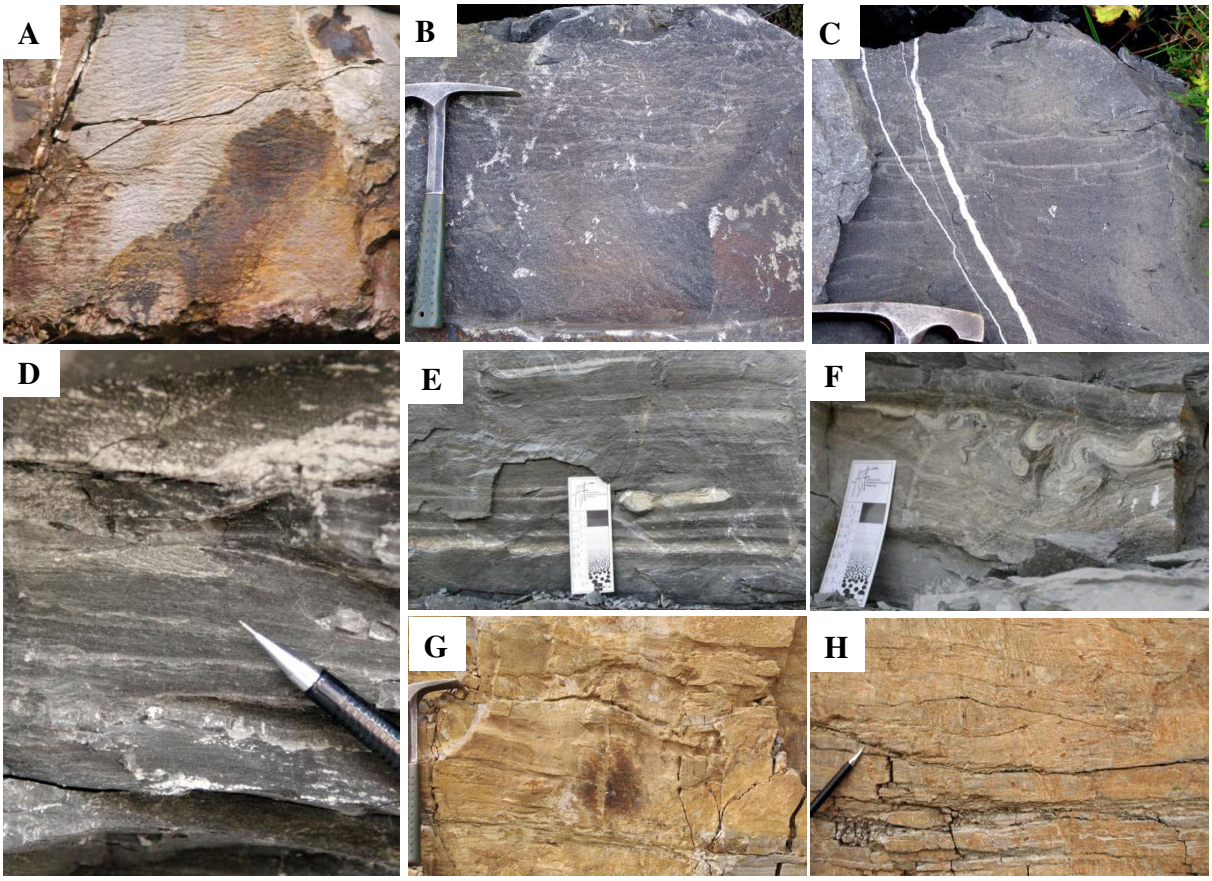


Figure IV.9. Structures sédimentaires observées dans les grès de Poubara. A : aspect ondulé du litage dans les grès des niveaux supérieur de la carrière SOCOBA. B et C : litage qu'on peut observer dans les grès de SOCOBA, avec une lamination de type «wavy-bedding» (B) et des «dish structures» (C). D : petites rides de courant dans les grès fins silteux (Faciès A). E : aspect du faciès B. F : Aspect convoluté du litage dans certains niveaux du Faciès C. G : litage plan évoluant vers un litage oblique d'angle faible dans le faciès D. H : litage plan et oblique dans le faciès D, avec des figures de convolution dans les lamines.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

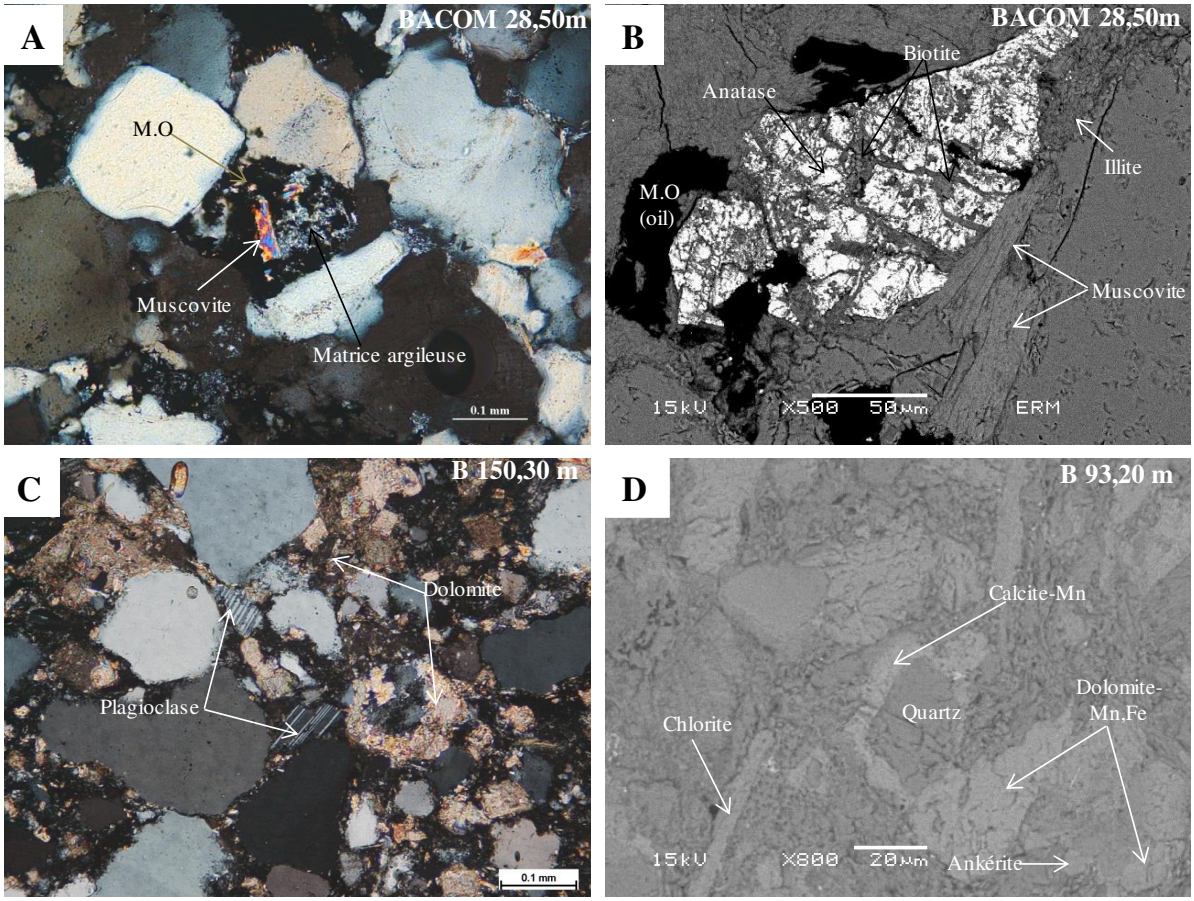


Figure IV. 10. Faciès pétrographiques des grès de Poubara (A,B,C) et d'un shale FB2b. A : altération d'une muscovite et matière organique entourant la matrice argileuse. B : altération d'une muscovite en illite et précipitation de l'anatase dans la biotite altérée. C : grès carbonaté situé au sommet des grès de Poubara (proche du contact FB2a/FB2b). D : précipitation de la calcite autour du quartz, de la dolomite et de l'ankérite.

I.2.2. Les black shales (FB2b)

Ces black shales ont été très peu cartographiés. Ils affleurent très peu dans le bassin de Franceville. Ils reposent directement en concordance sur les grès FB2a (IV.8). Juste à l'interface entre les grès et les black shales, on observe dans certains plans de stratification un microbosselage de type «elephant skin» (Fig. IV. 11 C), qui peut être interprété comme résultant de l'activité bactérienne (mattes algaires). Des mattes bactériens semblent tapisser cette surface. Elle est légèrement ondulée et recouverte abruptement par les black shales.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Ces ensembles de faciès sont visibles dans la carrière SOCOBA (Fig. IV.8 A). En sondage, leur épaisseur peut atteindre 70 m (Sondage Bambaye). Ces faciès referment le gisement de macrofossiles multicellulaires (El Albani et al., 2010). Ils sont finement et horizontalement laminés, puis régulièrement pyritisés. Ces lamines (d'épaisseur millimétrique soulignées par un rubanement clair/sombre d'échelle centimétrique) correspondent à des successions granodécroissantes silto-argileuses. Les niveaux silteux présentent des figures de charge, des rides d'oscillation (de plus ou moins grande longueur d'onde), des HCS et des structures d'échappement de fluides (Fig. IV.11). Au sommet de la coupe, à peine à 50 cm au-dessus des niveaux fossilifères, des rides cogénétiques et perpendiculaires ont également été observées, et peuvent être interprétées comme des rides d'interferences. Au sommet de ces faciès, on observe latéralement une sédimentation dominée par des cherts stromatolithiques.

La corrélation avec la carrière Lekouba n'est pas évidente. Par exemple, le contact grès/shales, proprement parlant n'est pas visible dans cette dernière. Cependant, il y a environ 1 à 2 m d'altérite (très probablement d'anciens shales et dolomies) parfois oxydée reposant sur les grès. Des figures de charge, d'échappement de fluides et de petits slumps observés à la base de l'altérite militent au moins en faveur de l'existence d'un niveau de shales juste au-dessus des grès.

L'environnement de dépôts de ces shales reste encore débattu. Des modèles d'environnement de dépôt tels qu'une sédimentation à la transition shoreface-offshore supérieur (Ossa Ossa, 2010), ou une sédimentation turbiditique de haut de pente sous une tranche d'eau supérieure à 200 m (Parize et al., 2013), ont été proposés pour ces black shales FB2. En revanche, plusieurs critères faciologiques cités ci-dessus, en plus de la proximité stratigraphique des cherts stromatolithiques, tranchent plutôt en faveur d'un environnent de type shoreface à offshore supérieur. En plus, la logique stratigraphique séquentielle étendue depuis la base du Protore (sédimentation chimique ferrifère de type Greenalite) jusqu'au sommet de FB2 (cherts et stromatolithes) montre une baisse progressive de la tranche d'eau. Les mattes algaires de type « Elephant Skin » viennent corroborer ce scénario.

L'ensemble des faciès FB2b présentent des associations minérales similaires à celles observées dans les black shales FB1 (ceux pauvres en carbonates manganésifères). Les lits silteux généralement riches en matrice argileuse sont parfois très carbonatés, allant jusqu'à une dolomie silteuse. Cependant, le ciment dolomitique dominant est localement (sondage Bambaye) associé à une calcite manganésifère (Fig. IV.10 D).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

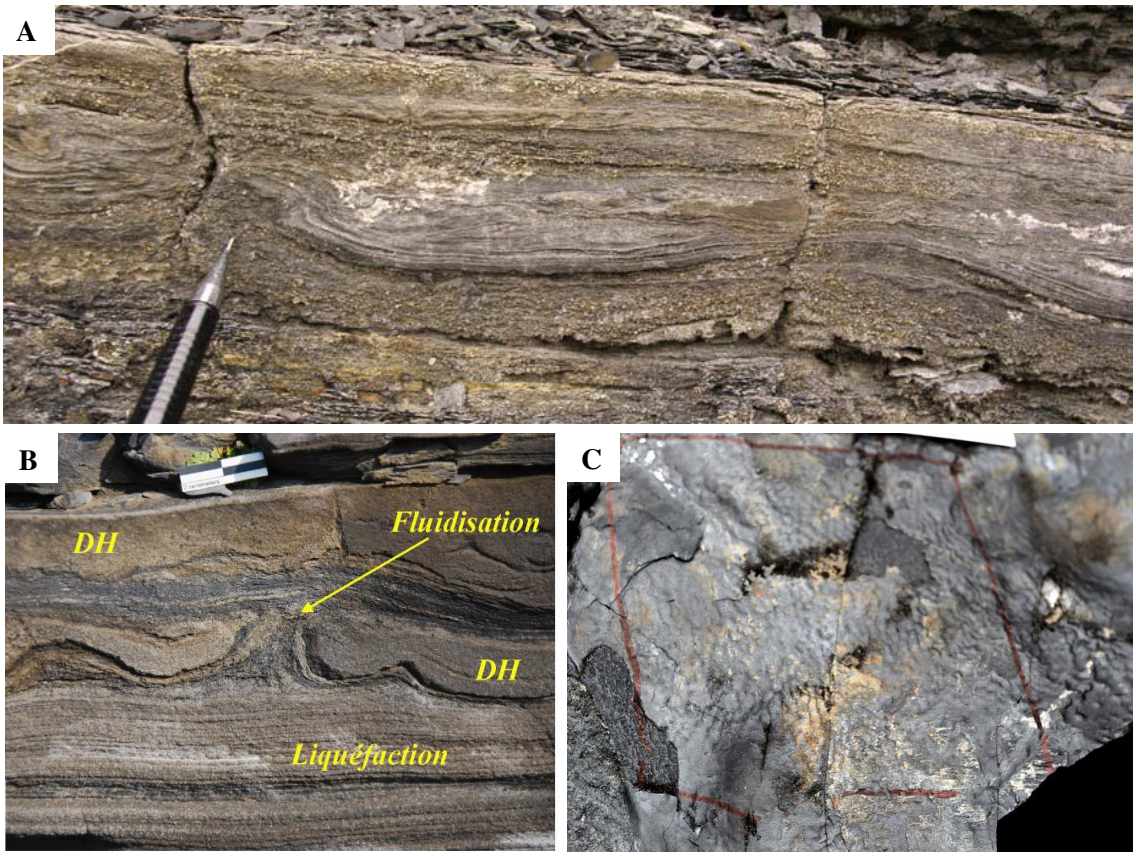


Figure IV.11. Structures sédimentaires observées dans les black shales de la carrière SOCOBA. A : rides d'oscillation impliquées dans la déformation. B : figures de charge, et d'échappement de fluides. C : structures de types «elephant skin» développées sur certaines surfaces dans les black shales FB2.

II. La formation FC

II.1. Les cherts

La large extension géographique et l'épaisseur constante des cherts permettent de considérer ce faciès comme étant un niveau repère dans la succession lithostratigraphique Francevillienne. L'épaisseur moyenne des jaspes est d'environ 30 m (sondage Bambaye, Fig III.1). Les cherts alternent régulièrement avec des niveaux de black shales. La silicification

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

envahit généralement les roches sous-jacentes telles que les dolomies et les black shales. Le faciès typique est un chert sombre massif disposé en bancs décimétriques à plurimétriques (Fig. IV.12 A). Dans la carrière Lékouba, ces cherts sont parfois bréchiques (Fig. IV.12 B) ou rubané finement lité. Lorsqu'ils sont sains, ils ont généralement une teinte foncée, grise à noire. L'altération supergène entraîne des décolorations (ils prennent des colorations blanches, jaunes et rouges et un aspect marbré), et rubéfactions, des dissolutions et recristallisations de silice. Les constructions stromatolithiques tiennent une part importante dans la formation FC. Elles sont sous forme de colonne ou de chou-fleur, avec un aspect mamelonné ou de dômes aplatis (Fig. IV.12 C et D) de dimension pluricentimétrique. Leur mode de formation est souvent lié à l'alternance de phases de concrétionnement bactérien et de micro-érosion (Fig. IV.12 E).

La présence de ces stromatolithes, témoigne d'une très faible bathymétrie. Les cherts se développeraient également à priori sur des hauts-fonds. Ceci étant, la formation FC témoigne de la quasi émersion du bassin de Franceville. Une origine volcanique serait responsable de la silicification des stromatolithes (Weber, 1969).

Ces roches sont constituées essentiellement de plus de 90% de silice sous forme de (Fig. IV.13. A et B) :

- Quartz cryptocristallin : les grains de quartz de très petites dimensions (<0,005 mm) se superposent et donnent l'illusion d'une matière presque isotrope.

- Quartz microcristallin : la structure de ce quartz est très voisine de la précédente, mais les cristaux, moulés les uns sur les autres, sont sensiblement plus gros (5 à 20 µm), et mieux formés avec des contours bien délimités.

- Quartz granoblastique : les cristaux de grande taille (parfois supérieure au millimètre) sont engrenés, disposés sans orientation préférentielle. Cette structure d'engrenage ne forme jamais la totalité de la roche et est parfois entourée de calcédoine orientée.

- Calcédoine fibreuse : la structure fibreuse de la calcédoine se traduit par des extinctions onduleuses qui la distinguent du quartz microcristallin. Ces fibres de calcédoine sont parfois disposées avec ou sans orientation préférentielle. Cependant, on observe souvent une structure fibroradiée de cette calcédoine, montrant ainsi une orientation précise. La calcédoine fibroradiée a occasionnellement été observée autour des cristaux de pyrite (Fig. IV.13 G et H)

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

dans les niveaux noirs très pyritisés (base de banc de cherts bréchiques de la carrière Lekouba).

Les cherts massifs sont fréquemment parcourus de veinules de quartz (Fig. IV.13 C) formant un réseau disposé perpendiculairement à la stratification. Leurs constituants mineurs sont :

- Les carbonates : généralement présents en rhomboèdres bien formés (Fig. IV.13 D) au sein de la matrice siliceuse, sont parfois assez abondants. Lorsque les cherts sont un peu altérés, les carbonates dissous laissent des cavités de forme rhomboédrique aisément identifiables. La dolomite et l'ankérite sont les seuls carbonates qui ont été identifiés.

- La pyrite : également très fréquente, elle se présente généralement en cubes automorphes, parfois associés à la matière organique. Elle peut également prendre une forme sphérique (probablement de restes organiques (Fig. IV.13 G et H)).

- Les phosphates : essentiellement de la fluorapatite (Annexe 6), ont une couleur brune et isotrope en lame mince.

- Les matières organiques : elles se présentent soit sous forme diffuse ou sous forme d'agrégats de débris (grains d'asphaltite ?) organiques formant des structures alvéolaires (Fig. IV.13 E). Des grains d'asphaltite dans les cherts FC ont déjà été mis en évidence par Weber (1969).

- La matrice argileuse. Les cherts étudiés en sont généralement dépourvus. Mais lorsqu'ils en contiennent, il s'agit le plus souvent de l'illite.

Des structures oolithiques et multilobées (Fig. IV.13 F, G et H), correspondant probablement à des restes de microorganismes (Cf. Weber, 1969), ont également été observées dans ces cherts (dans les niveaux riches en pyrite, à la base des bancs). Les structures sphériques sont abondantes dans les niveaux riches en pyrite (par exemple à la base des bancs de cherts bréchiques de la carrière Lékouba).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

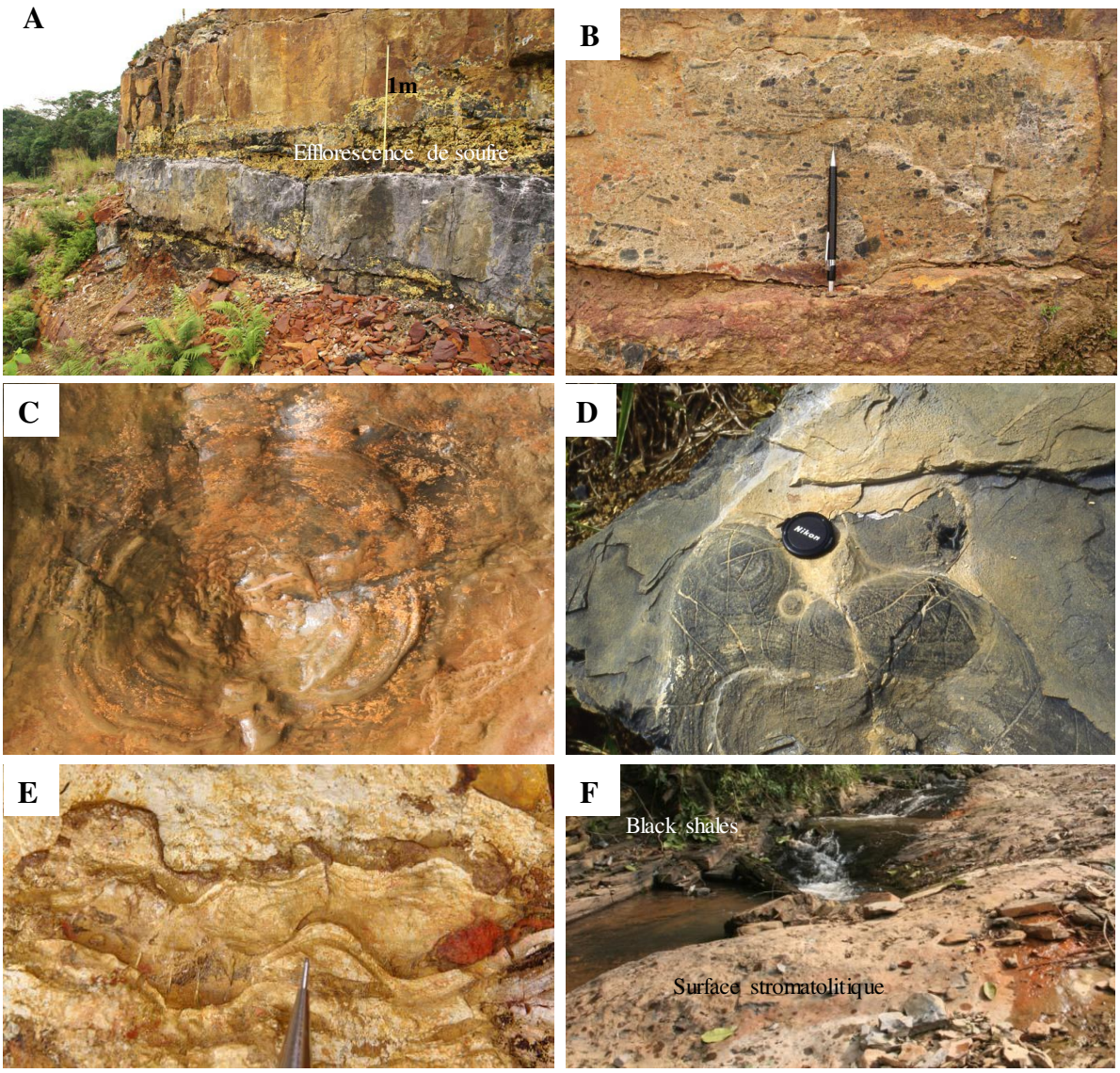


Figure IV. 12. Cherts stromatolithiques de la formation FC (Carrière Lekouba). A : deux bancs de jaspes. On note la base érosive de ces bancs. B : aspect bréchique des bancs de japes. C et D : stromatolithes. E : figures d'érosion dans les cherts. F : black shales recouvrant en onlap la surface stromatolithique.

II.2. Les dolomies

Dans le bassin de Franceville, le faciès type des dolomies FC a été déterminé à partir de la coupe de Djibalonga située dans le synclinal de Yéyé. (Pambo, 2004 ; Préat et al., 2011). Les dolomies analysées dans cette étude proviennent des sondages Bambaye et M'vengué.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Elles font environ 25 m d'épaisseur. Le faciès type est constitué d'une dolomie massive de couleur grise à gris claire (semblable à celle de Djibalonga), affecté par une silicification (Fig. IV.14). La silice est soit diffuse dans la roche, soit sous forme de veines. L'environnement de dépôt de ces dolomies varie du supratridal (de type sebkha) à l'intertidal (Thiéblemont et al., 2009 ; Préat et al, 2011).

Les microfaciès observés en lame mince sont semblables aux microfaciès 2 et 3 observés à Djibalonga (Cf. Préat et al., 2011). Ils varient d'une dolomicrite à une dolomicrosparite fine grenue, à texture hypidiotopique à xénotopique (Fig. IV.14 A). Dans les dolomicrosparites, la taille des rhomboèdres varie de 50 à 100 µm. Les cristaux grenus sont le plus souvent disposés soit de manière homogène ou sous forme de zones irrégulières arrondies disséminées dans la matrice. Au-delà de la fabrique dolomitique, la principale caractéristique de ces microfaciès est la présence de veinules de taille plurimillimétrique à pluricentimétrique. Ces veinules (Fig. IV.14 A, et D) sont remplies de silice (sous forme de calcédoine, de microquartz et de macroquartz) ou de dolomite (de grande taille, pouvant atteindre 400 µm). Les rhomboèdres de dolomite peuvent être associés avec des cristaux d'anhydrite de taille similaire et qui sont parfois totalement ou partiellement remplacés. Dans les dolomicrosparites, l'anhydrite peut se présenter sous forme quadrangulaire, ou sous forme de reliques remplacés par de la dolomite.

Outre la silice et l'anhydrite, d'autres constituants tels que la calcite, la pyrite, la fluorapatite, et la matière organique sont présents dans ces dolomies. La pyrite très souvent associée à la matière organique se présente sous forme de framboïdes ou de cubes éparpillés dans la roche ou concentrés le long des fissures. La matière organique occupe l'espace intergranulaire. La calcite et la fluorapatite ont été bien mises en évidence par DRX sur roche totale. Dans de très rares cas, les plagioclases, la chlorite et l'illite ont été observés (Annexe 6).

Les analyses pétrographiques (Fig. IV.14 F) de ces dolomies indiquent une évolution diagénétique majeure d'une dolomicrite (boue carbonatée) vers une dolomicrosparite, suite à un remplacement de la dolomicrite par des minéraux évaporitiques.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

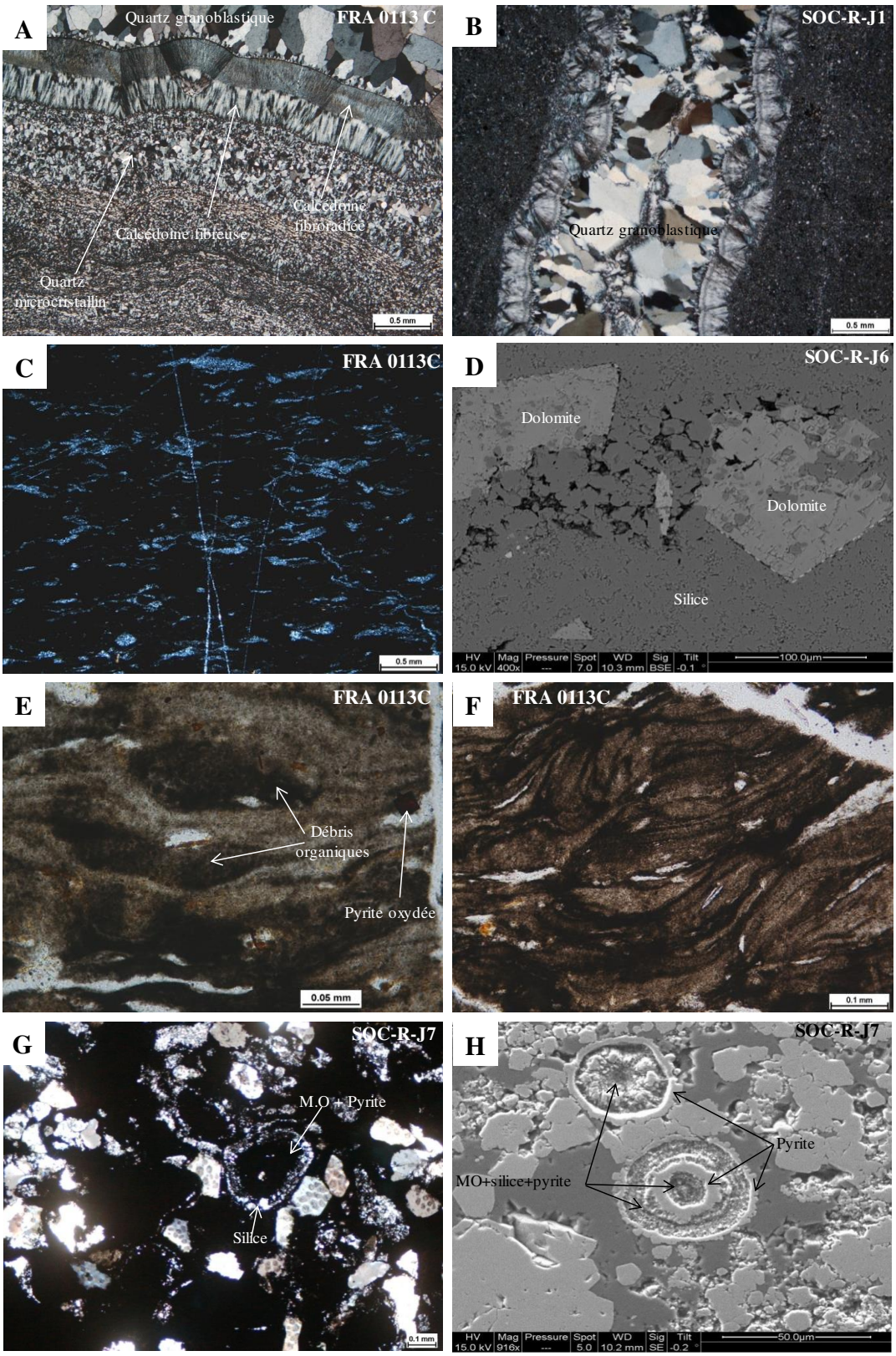


Figure IV.13. Faciès pétrographiques des cherts. A et B: différente formes de quartz. C : réseau de veinules ; D : rhomboèdres de dolomite. E : agrégats formant des alvéoles. F : structures multilobées. Les cristaux de couleurs brunes sont les apatites. G et H (MEB) : oolithes-like formées de pyrite, de silice et de matière organique.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

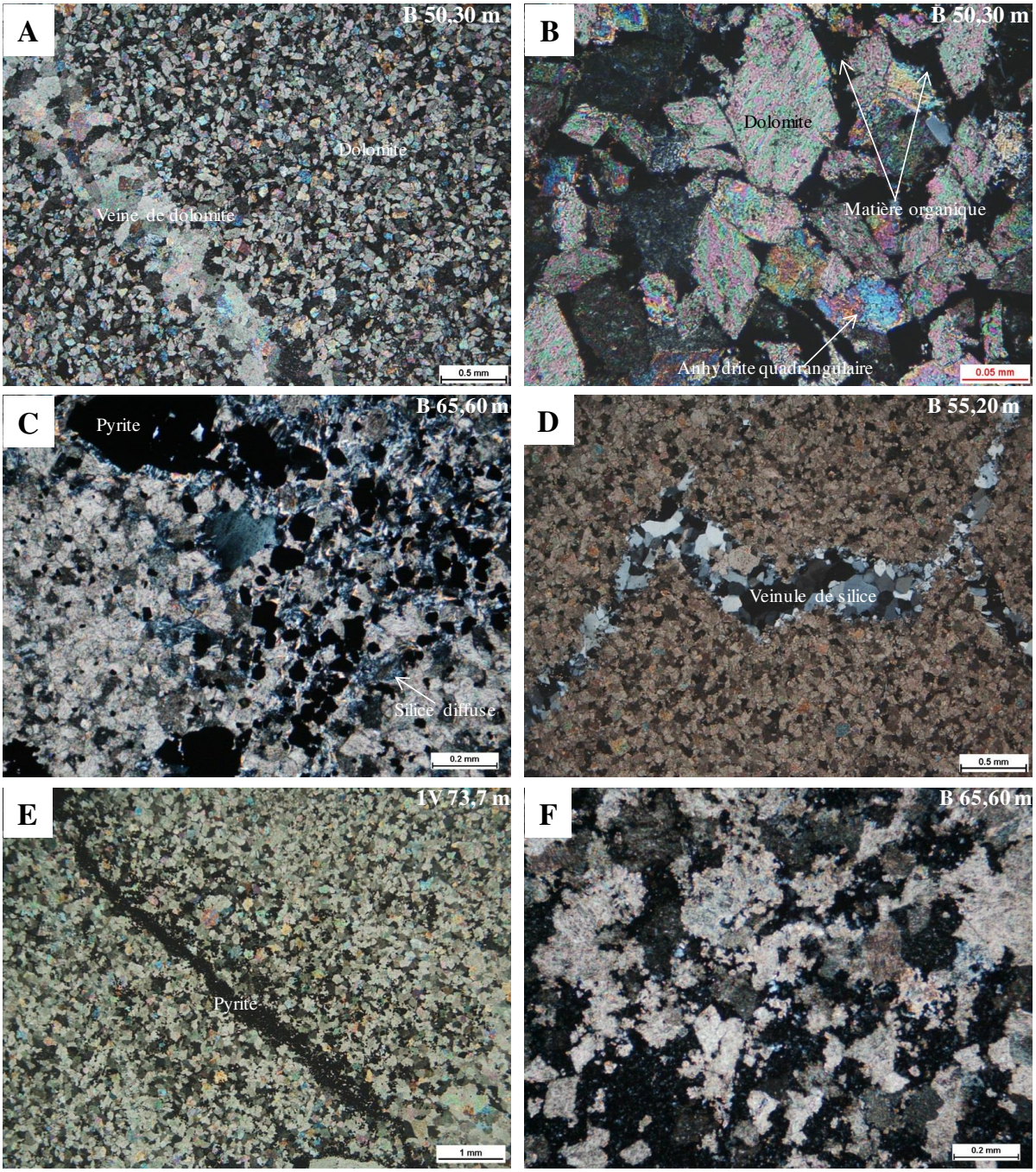


Figure IV.14. Faciès pétrographiques des dolomies de la formation FC. A et B: aspect des dolomicrosparites et des veines de dolomie qui les traversent. C : silice amorphe associée à la matière organique dans la porosité et cristaux de pyrite dans la roche. D : veines de quartz. E : veine de pyrite. F : recristallisation diagénétique des rhomboèdres de dolomite dans une boue carbonatée.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.3. Les Black shales

Ces faciès étaient reconnus en sondages (Bambaye et M'véngué) avant d'être mis à jour dans la carrière Lekouba. Ils reposent en onlap sur les cherts stromatolithiques. L'épaisseur de ces intercalations de black shales ne dépasse généralement pas 5 m. Ils sont parfois à lamination plane, régulièrement silicifiés et micacés.

Les grains de quartz (de taille inférieur à 30 µm) et les micas sont disséminés dans un fond opaque constitué de matière organique (Fig. IV.15). Les micas (principalement la muscovite) sont toujours orientés dans le plan de la stratification. La DRX a permis de détecter la présence de feldspaths (microcline et plagioclase), des carbonates (calcite et sidérite) et de minéraux argileux (principalement de l'illite).

L'environnement de dépôt de ces black shales n'a pas été bien établi à cause de la rareté des affleurements. Leur association avec les cherts et les dolomies permet de supposer qu'il s'agit d'un environnement de dépôt peu profond mais de faible énergie.

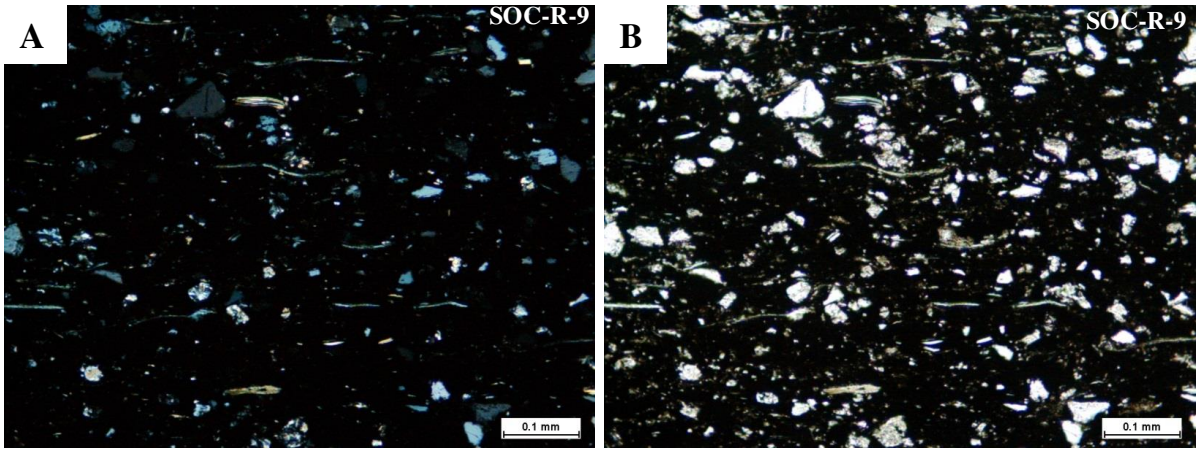


Figure IV.15. Faciès pétrographiques des black shales de la formation FC

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III. La formation FD

Les affleurements de bonne qualité de cette formation sont très rares. Très souvent, les affleurements montrent des faciès altérés, donc difficile à analyser de point de vue faciologique. Cette formation est décrite comme étant en extension globale à l'échelle du bassin (Weber, 1969).

Le FD est constitué de deux ensembles (Cf. Chapitre II). L'ensemble inférieur est essentiellement composé de black shales très finement laminés et très riches en matière organique. L'ensemble supérieur contraste complètement, montrant une sédimentation dominée par des faciès volcano-sédimentaires grossiers. Aucun lien spatio-temporel entre ces deux parties n'a été établi ni en affleurement ni en forage. Dans ce travail seuls les black shales de la partie inférieure, observés en continuité du FC dans les sondages (Bambaye et M'vengué) ont été étudiés.

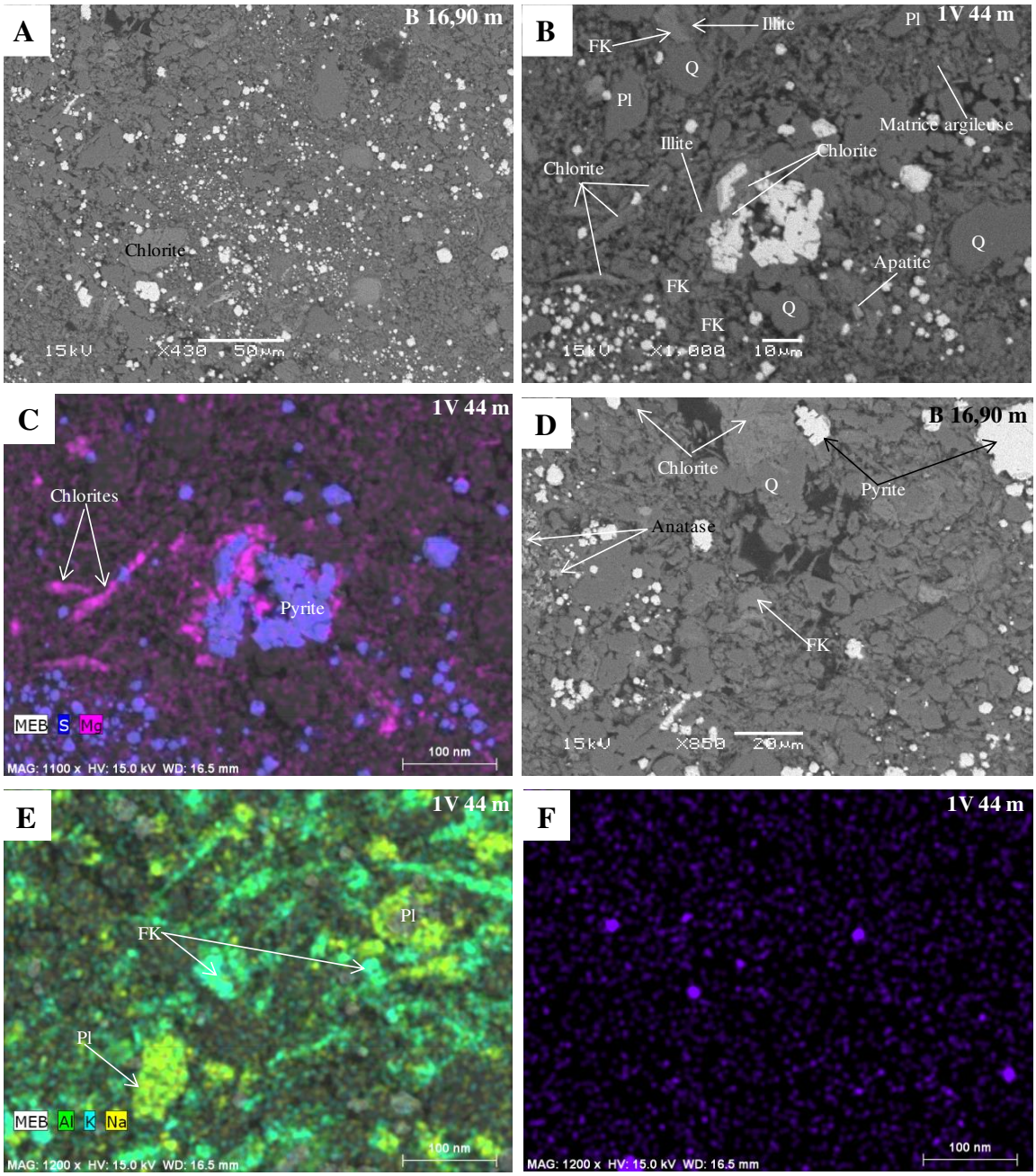
Ces black shales sont très finement laminés et régulièrement silicifiés ; ce qui leur donne un aspect légèrement induré et compact. Macroscopiquement, ils se distinguent difficilement de ceux du FB. Etant donné leur position stratigraphique au-dessus des faciès FC, leur mise en place est très probablement due à une phase de transgression rapide et généralisée à l'échelle du bassin (Weber, 1986). Ils se sont probablement déposés dans un environnement offshore supérieur. Bouton et al. (2009) proposent que le milieu de dépôt de la formation FD, parait celui d'une plateforme marine soumise temporairement ou localement à l'action des vagues de tempête.

La très faible taille des grains (< 20 µm) et l'abondance de matière organique rendent difficiles les observations en microscopie optique. Les observations MEB sont présentées dans cette section. En plus d'être silicifiés ils sont également très pyritisés (Fig. IV.16). La pyrite représente la deuxième phase minérale la plus abondante après la silice. Deux générations de pyrite sont observées : une avec des cristaux de taille inférieure à 10 µm, abondants, éparpillés dans la roche (Fig. IV.16 A, B, C, et D) et une seconde génération avec des cristaux de taille supérieur à 10 µm, très souvent associés à la cristallisation de la chlorite dans la roche (Fig. IV.16 A, B, C, et D). Généralement, les cristaux de pyrite de petite taille dont la distribution est variable, sont considérés comme une évidence de la précipitation des

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

sulfures dans une colonne d'eau euxinique (Wang et al 2012, Wignall et al 2005). Tandis que, ceux de plus grande taille sont formés durant la diagenèse (Wang et al., 2012).

En plus du quartz, le cortège détritique est également constitué, de feldspaths (microcline et plagioclase, Fig. IV.16 B, D et E), de chlorites de grande taille, parfois automorphes ou allongées (issue de la chloritisation des biotites), rarement de muscovite (Fig. IV.16 B et E). L'apatite, ainsi que les oxydes de titane sont également présents de façon éparpillée dans la roche. Des traces de sidérite ont également été mises en évidence par DRX (sondage M'véngué, Annexe 6).



L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Figure IV.16. Faciès pétrographiques des black shales de base de la formation FD (MEB). A : Vue d'ensemble d'un black shale FD. Les grains blancs correspondent à la pyrite. B : Principales phase minérales constituant ces black shales. C : cristallisation associée de chlorite (généralement plus magnésienne ; en rose) et de pyrite. D: Précipitation d'anatase sous forme de ciment secondaire. E et F: cartographie des feldspaths et des oxydes de Ti respectivement. FK : feldspath potassique, Pl : plagioclase.

CONCLUSION

L'analyse sédimentologique a permis de retracer l'histoire paléoenvironnementale ainsi que les variations du niveau marin à l'échelle de la série Francevillienne. La transition FA/FB est marquée par un effondrement progressif très probablement responsable de la montée du niveau marin. Cette transgression marine serait responsable de la mise en place des faciès fins qui vont passer progressivement à des black shales assez fréquents dans le FB. Si on considère les variations du niveau marin à grande échelle, l'évolution des faciès montre que l'ensemble FB-FC est caractérisé par une phase majeure de montée du niveau marin, suivie par une phase de chute de celui-ci. Cette étape est suivie par une remontée du niveau marin lors du dépôt du FD.

La phase de montée maximale (surface d'inondation maximum) se traduit par la mise en place des dépôts ferrifères dans un milieu de type offshore inferieur. Durant cette phase, il y a diminution des capacités de transport. Une grande partie des sédiments reste piégée dans la partie proximale. Au cours de la phase de chute du niveau de base, les black shales carbonatés manganésifères se sont déposés dans un contexte de prisme de haut niveau marin. Cette chute majeure du niveau de base se prolonge jusqu'à la fin du dépôt de la formation FC, avec la mise en place des cherts stromatolithiques témoignant ainsi de la quasi-émersion du bassin de Franceville. Une autre phase de montée du niveau s'amorce avec le dépôt des black shales du FD sur une plateforme marine probablement de type offshore supérieur. Cependant l'inondation maximale, comme observée dans le FB, n'a pas été atteinte lors du dépôt de la partie du FD étudiée.

Concernant les sédiments détritiques, les réactions diagénétiques sont le plus poussées dans les faciès gréseux dues à la perméabilité du milieu. Les dolomies sont quant à elles

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

silicifiées et affectées par une diagenèse tardive (dolomicrosparitisation d'une boue carbonatée).

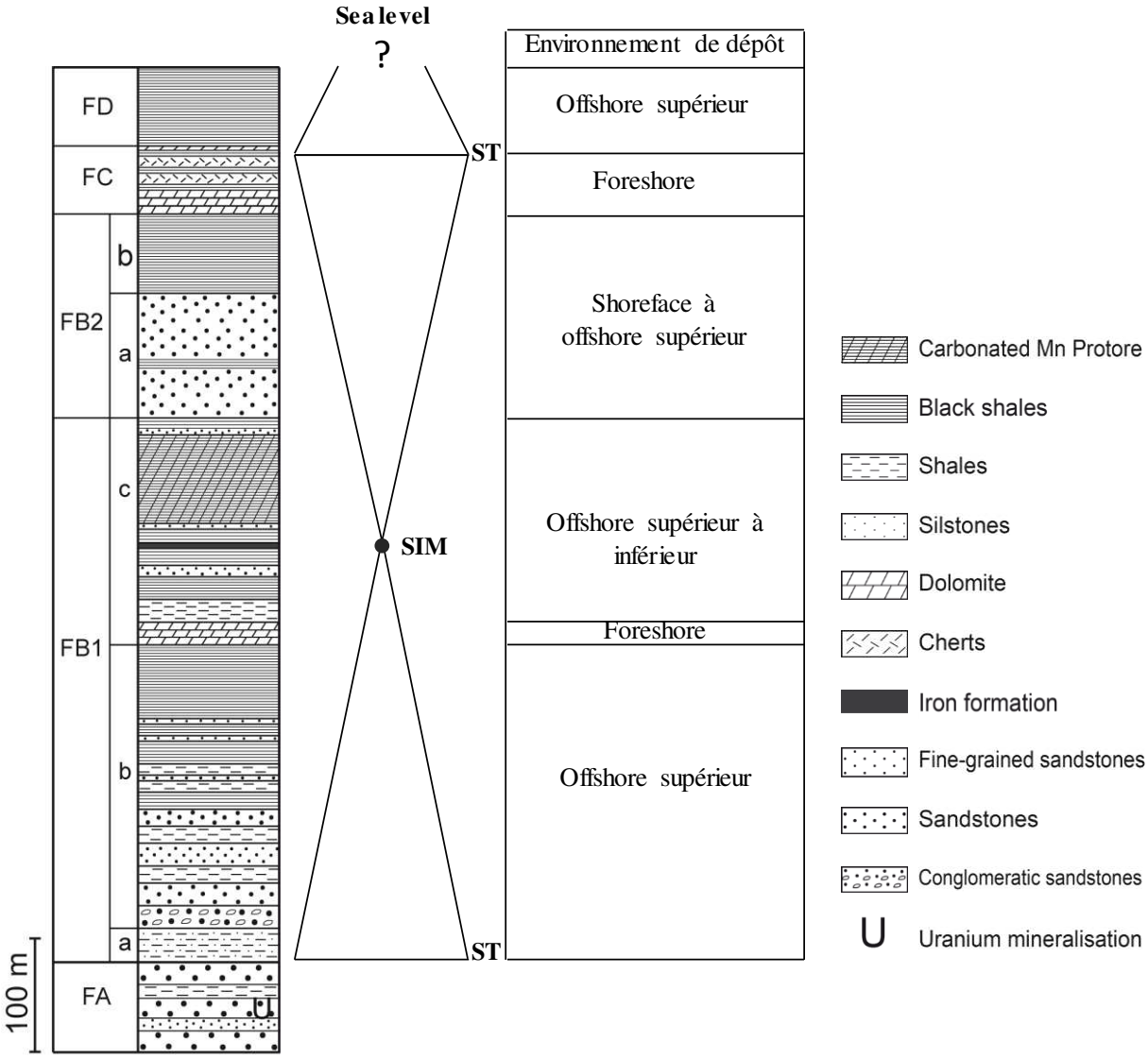


Figure IV.17. Environnements de dépôt des formations argileuses de la série Francevillienne et séquences de dépôts. SIM : surface d'inondation maximale. ST : surface transgressive.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CHAPITRE V. GEOCHIMIE DES ELEMENTS SENSIBLES AU REDOX : PALEOCONDITIONS REDOX DE DEPOT DES FORMATIONS FRANCEVILLIENNES ET FLUCTUATIONS DE L'OXYGÈNE ATMOSPHÉRIQUE AU PALÉOPROTÉROZOÏQUE.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Les éléments sensibles au redox ainsi que leurs isotopes stables sont utilisés comme traceurs de l'oxygénation terrestre (Cf. chapitre I). Ce chapitre a pour but de retracer les conditions d'oxygénation des océans lors du dépôt des formations Francevilliennes, à l'aide d'une étude géochimique multi-proxy des éléments sensibles au redox ainsi que leur isotopes stables. Les indicateurs couramment utilisés sont le carbone, le soufre, le fer, les métaux traces (Mo, U, V etc…) et les terres rares (avec l'anomalie en cérium). L'ordre de grandeur de leurs enrichissements dans les sédiments marins anoxiques reflète leurs concentrations dissoutes dans l'eau de mer (Algeo & Maynard 2004, Emerson & Huested 1991, Lyons et al 2009, Scott et al 2008, Tribovillard et al 2006). Seuls les éléments chimiques ayant fait l'objet de cette étude seront détaillés. Une synthèse des résultats géochimiques est présentée sous forme d'article à la fin de ce chapitre. En plus des données obtenues au cours de cette thèse, cet article comporte des informations complémentaires évoquées dans des travaux antérieurs afin de bien mettre en évidence les fluctuations de l'oxygène atmosphérique au Paléoprotérozoïque.

I. Présentation des proxys utilisés

I.1. Les indicateurs Carbone-Soufre-Fer (C-S-Fe).

Les cycles biogéochimiques du carbone, du soufre et du fer sont liés à celui de l'oxygène. La formation des pyrites (FeS_2) sédimentaires (principaux réservoirs du soufre réduit dans les systèmes marins) joue un rôle important dans le cycle global de ces éléments chimiques (Fig. V.1) (Raiswell & Canfield 2012). Elle commence avec la réaction de réduction des sulfates (activité des microorganismes réduisant les sulfates et oxydant la matière organique). Cette réaction nécessite une médiation biologique, excepté à des températures supérieures à 100 °C (Gill et al 2008). Le sulfure d'hydrogène (H_2S) formé au cours de cette réaction est hautement réactif avec les oxydes de fer délivrés principalement vers les océans par les rivières. La réaction du H_2S avec les oxydes de fer (enrobant les grains détritiques dans le sédiment) va entraîner la formation de la pyrite par l'intermédiaire d'un monosulfure de fer (FeS), précurseur métastable (Canfield et al 1992). Lyons et Gill (2010) suggèrent qu'un résultat net de la formation de la pyrite et de son enfouissement ultérieur, est

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

une augmentation de l'oxygène atmosphérique. Ces étapes de formation de la pyrite et l'impact qui en résulte sur les niveaux d'oxygène peuvent être résumés comme suit (équation de réduction des sulfates) :

$$2Fe_2O_3 + 16Ca^{2+} + 16HCO_3^- + 8SO_4^{2-} + MO \rightarrow 4FeS_2 + CO_2 + 16CaCO_3 + 8H_2O + 15O_2$$

De façon similaire, l'enfouissement de la matière organique équivaut à la photosynthèse avec un gain en oxygène correspondant.

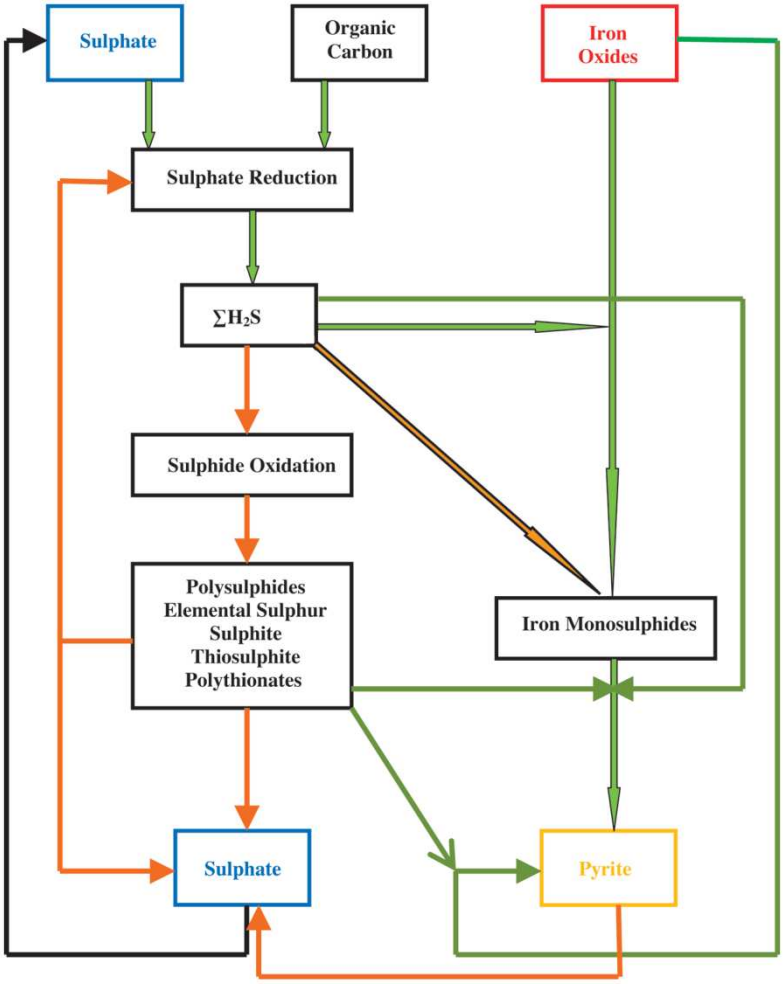


Figure V.1. Formation de la pyrite (Raiswell et Canfield, 2012). Les flèches vertes indiquent les processus par lesquels la pyrite se forme. Les flèches oranges montrent les voies de réactions utilisant partiellement ou totalement les espèces oxydées du soufre.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Les processus d'oxydation de la matière organique et de la pyrite, consommant l'oxygène, ont impacté la concentration de l'oxygène atmosphérique au cours des temps géologiques (Cf. (Bekker & Holland 2012, Bekker et al 2006, Canfield 2014, Farquhar & Wing 2003, Johnston et al 2009, Karhu & Holland 1996, Melezhik et al 2007) parmi tant d'autres).

I.1.1. Cycle biogéochimique et isotopes du carbone.

Selon Des Marais (1997), le cycle biogéochimique du carbone est divisé en quatre sous cycles (Fig. V.2). Ils diffèrent dans leurs parcours, par les tailles des réservoirs, les processus, le temps et les gammes isotopiques. Le sous-cycle HAB (Hydrosphère, Atmosphère et Biosphère) est le plus rapide (échelle de temps variant des heures aux milliers d'années). Dans ce cycle, l'échange du carbone entre le CO_2 et la matière organique à travers la photosynthèse (mécanisme clé dans la respiration et la génération de l'oxygène), est prépondérant. Le sous-cycle sédimentaire (SED), s'opérant sur une échelle de temps allant des milliers aux centaines de millions d'années, inclue les réservoirs des carbonates et de matière organique. Ce sous-cycle influence fortement le sous-cycle précédant en limitant la productivité globale à travers la sédimentation et par conséquent le retrait des éléments nutritifs (Cf. Holland, 1984). L'équilibre entre la sédimentation des espèces oxydées (carbonate, sulfate, et fer ferrique) et les espèces réduites (carbone organique, sulfure, et fer ferreux) détermine de façon cruciale l'abondance de l'oxygène et des sulfates dans l'atmosphère et l'hydrosphère (Hayes & Waldbauer 2006, Holland 1984). Les plus lents sous-cycles impliquent le métamorphisme (MET) des roches sédimentaires et ignées plus profondément enfouies, et le système manteau-croûte (MAN) incluant le réservoir de carbone du manteau, les processus de subduction et le volcanisme. Ils se sont poursuivis sur une échelle de temps variant des millions à des milliards d'années. Les processus dans les zones de subduction sont critiques en ce qui concerne les équilibres redox dans le cycle du carbone ; le carbone organique transporte les espèces réduites dans les zones de subduction, tandis que les sulfates et le fer ferrique apportent le pouvoir oxydant.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

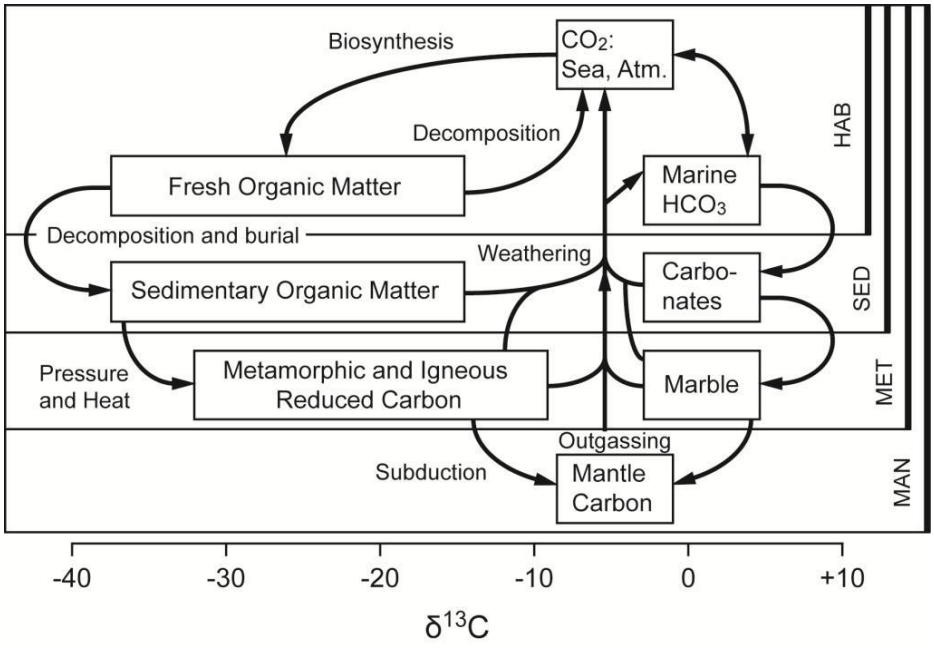


Figure V.2. Cycle biogéochimique du carbone avec ses principaux réservoirs (manteau, croûte, océans et atmosphère) ainsi que leur mode de liaison (Des Marais, 1997).

Le registre de la composition isotopique du carbone est l'indicateur du changement de son cycle biogéochimique au cours des temps géologiques (Schidlowski, 1988 ; Hayes et al., 1999). Le fractionnement isotopique du carbone se produit dans la partie exogène du cycle du carbone, zone dans laquelle les valeurs du $\delta^{13}C$ du carbone sédimentaire fraîchement déposé sont établies. Cette zone comprend l'atmosphère, l'hydrosphère, les sols et sédiments échangeant le carbone, ainsi que les interactions entre eux (érosion, dégazage, transport, transformations chimiques, sédimentation et enfouissement de la matière organique). Le processus le plus important qui fractionne les isotopes du carbone est la fixation biologique du CO_2, au cours de laquelle le $^{12}CO_2$ est préférentiellement incorporé dans les organismes photosynthétiseurs par rapport au $^{13}CO_2$ (Hayes et al 1999). La composition isotopique du carbone des carbonates ($\delta^{13}C_{carb}$) fournit généralement des informations concernant la composition isotopique moyenne globale du carbone inorganique déposé à partir des solutions dans un environnement marin ouvert. Les valeurs du $\delta^{13}C_{org}$ dans les environnements marins sont principalement déterminées par le CO_2 fixé par voie biologique (Des Marais 2001).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Pour quantifier le flux relatif du C_{org} et du C_{carb}, les valeurs isotopiques respectives nécessitent d'être incorporées dans l'équilibre isotopique de masse (Des Marais 1997, Des Marais 2001):

$$f_{org} = (\delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{in})/(\delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}).$$

$$\delta^{13}C_{in} = f_{carb}.\delta^{13}C_{carb} + f_{org}.\delta^{13}C_{org}.$$

$$f_{carb} = 1 - f_{org}$$

Où : $\delta^{13}C_{in}$ représente la composition isotopique du carbone entrant dans la partie exogène du cycle du carbone, f_{carb} et f_{org} la fraction de carbone enfouit respectivement, dans les carbonates et dans la matière organique. La valeur de f_{org} agit comme un indicateur de productivité biologique, de la décomposition organique et des processus impliqués dans la sédimentation et l'enfouissement de la matière organique. Un enfouissement élevé de la matière organique (valeur élevée de f_{org}) peut indiquer des changements dans l'état d'oxydation de l'environnement. Le fractionnement entre le carbone organique et inorganique est constant aussi bien que le flux du CO_2 et le $\delta^{13}C_{in}$, parce que le carbone réduit est retiré de la partie exogène du cycle du carbone (Cf. Des Marais, 1997 ; Hayes and Waldbauer, 2006).

Par conséquent, les compositions isotopiques du carbone des carbonates et du carbone organique enfouit à travers le temps, fournissent des indices importants sur l'histoire de l'oxygénation terrestre (Cf. Schidlowski et al., 1975, 1976 ; Des Marais et al., 1992 ; Des Marais 1997 ; Hayes et al., 1999 ; Kump et Arthur, 1999 ; Hayes and Waldbauer, 2006 ; Karhu et Holland, 1996 ; Bekker et al., 2001 ; 2006 ; Melhezik et al., 2007 ; Kump, 2008, et bien d'autres).

I.1.2. Cycle biogéochimique et isotopes du soufre.

Le cycle du soufre est d'une certaine manière similaire à celui du carbone. Dans les deux cas, ces éléments forment des états réduits et oxydés : sulfates et sulfures pour le soufre et carbonates et carbone organique pour le carbone. L'enfouissement de la pyrite, comme celui du carbone organique, justifie une quantité importante d'oxygène libérée vers l'atmosphère. Les principaux réservoirs du soufre sont :

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

- l'océan, avec respectivement, une concentration actuelle en sulfates d'environ 28 mM et une valeur actuelle de $\delta^{34}S_{sulfates}$ d'environ 21‰ (Canfield et Raiswell, 1999).

- les rivières et les lacs, avec des valeurs de $\delta^{34}S$ variables et une quantité de soufre de $1.3*10^{18}$g.

- les shales, avec des valeurs modernes de $\delta^{34}S$ variables et une teneur en soufre de $4.74*10^{21}$g.

- les évaporites, avec des valeurs de $\delta^{34}S_{sulfates}$ d'environ 16‰ et une teneur en soufre de $4.86*10^{21}$g.

Les sulfates sont fournis aux océans par les rivières et les fleuves, via l'altération oxydante des sulfures et la dissolution des minéraux évaporitiques.

Fractionnement isotopique du soufre

Le retrait du soufre des océans est maintenu, soit par la formation de pyrite se faisant par voie microbienne, accompagnée d'un large fractionnement isotopique, ou par la précipitation des évaporites, accompagnées de fractionnements négligeables (Canfield 2001, Canfield 2004, Canfield & Raiswell 1999). La composition isotopique du soufre réduit ($\delta^{34}S$) enfouit dans les sédiments a été utilisée pour explorer le cycle du soufre dans les environnements marins anciens et modernes (Canfield & Teske 1996, Farquhar et al 2000, Farquhar & Wing 2003, Farquhar et al 2010).

Le soufre a 4 isotopes stables dont les rapports sont reportés par rapport à la référence standard internationale du soufre V-CDT, avec les abondances suivantes : ^{32}S (95.04%), ^{33}S (0.749%), ^{34}S (4.20%) et ^{36}S (0.0146%) (Ding et al., 2001). Dans les environnements actuels, le catalyseur le plus important dans le processus de fractionnement isotopique du soufre est le métabolisme des microbes, spécialement durant les (mais pas restreints aux) processus de réduction des sulfates, processus étant également actif depuis l'Archéen (Shen & Buick 2004, Shen et al 2001). En résumé, il y a quatre processus qui conduisent au fractionnement isotopique du soufre lors de son métabolisme microbien : les réductions assimilatrice et dissimilatrice des sulfates, la dismutation des espèces du soufre et l'oxydation des sulfures (Canfield, 2001). Les fractionnements associés à la réduction assimilatrice des sulfates sont

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

généralement faibles avec des valeurs de ΔS (δ^{34}Ssulfates - δ^{34}Sorganic) principalement en dessous de 5‰ (Trust and Fry, 1992). La majeure partie du soufre organique dans les organismes vivants est en fin de compte dérivée de ce processus (Canfield, 2001).

Lors de la réduction dissimilatrice des sulfates, les bactéries réductrices des sulfates obtiennent l'énergie nécessaire à leur croissance, en catalysant les réactions chimiques dans lesquelles le carbone ou le dihydrogène (H_2) est oxydé, tandis que le sulfate est réduit (Canfield, 2001). Ce processus joue un rôle important dans la détermination de la composition isotopique des sulfures sédimentaires et des sulfates océaniques préservés dans le registre géologique (Canfield & Thamdrup 1994). Dans les eaux euxiniques et les environnements marins actuels les composés du soufre réduit (principalement mesurés dans la pyrite) sont appauvris en δ^{34}S jusqu'à 70‰ comparés aux sulfates de l'eau de mer (Canfield et Teske, 1996). L'activité des bactéries sulfato-réductrices est un régulateur important de cet appauvrissement en δ^{34}S. Cependant le fractionnement mesuré par les populations et les cultures pures des bactéries réduisant les sulfates varie seulement jusqu'à 46‰ et ne peut pas cependant expliquer ce appauvrissement très élevé (Canfield and Teske, 1996; Habicht and Canfield, 1997 ; Habicht et al., 1998). Ces fractionnements (70‰) excédant celui de la réduction des sulfates ont été attribués à la dismutation des espèces intermédiaires (S^0, $S_2O_3^{2-}$, and SO_3^{2-}) du soufre (Canfield & Thamdrup 1994, Canfield & Teske 1996, Habicht et al 1998, Jørgensen 1990). Ces espèces intermédiaires sont naturellement présentes en faible concentrations (Thamdrup et al., 1994), mais lorsqu'elles sont présentes, elles peuvent induire un large fractionnement isotopique (jusqu'à des δ^{34}S de 70‰) du soufre (Canfield & Teske 1996, Habicht & Canfield 2001, Habicht et al 1998).

Les processus variés d'oxydation des sulfures dans la nature incluent (Canfield, 2001) : (1) l'oxydation inorganique des sulfures en sulfates, du soufre élémentaire et des autres composés intermédiaires du soufre, (2) l'oxydation des composés réduits du soufre par des bactéries phototrophes, et (3) la dismutation des composées du soufre avec des états d'oxydation intermédiaires. Tandis que les deux premiers mécanismes sont des réelles oxydations des sulfures (nécessitant soit l'introduction d'un accepteur d'électron ou la fixation du carbone organique du CO_2 pour équilibrer l'oxydation des sulfures), le dernier ne nécessite ni donneur, ni accepteur d'électron externe, et équilibre la production des sulfates en produisant les sulfures (Jørgensen, 1990 ; Canfield et Thamdrup, 1994).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.1.3. Spéciation et isotopes du fer.

Spéciation du Fe

L'analyse et la distribution du fer dans les roches sédimentaires anciennes fournissent des informations cruciales concernant les environnements redox de dépôts (Canfield et al 2007, Lyons & Severmann 2006, Poulton & Canfield 2011, Poulton et al 2004, Raiswell & Canfield 1996, 1998, Raiswell & Canfield 2012, Reinhard et al 2009). Les principales phases minérales porteuses du fer sont les sulfures (pyrite), les carbonates (sidérites et Ankérite), les oxydes facilement réductibles (l'hématite et la goethite), la magnétite et les silicates (Pouton et Canfield, 2005). Ces phases sont séparées à l'aide d'un schéma d'extraction séquentiel bien calibré décrit en détail par Poulton et Canfield (2005) et brièvement dans la méthodologie. Pour diagnostiquer les différents environnements de dépôt oxiques ou anoxiques, on utilise le rapport Fe_{HR}/Fe_T. Le Fe_{HR} est le réservoir de fer capable de réagir avec les espèces dissoutes du soufre dans l'eau de mer et durant la diagenèse précoce. En d'autres termes, c'est la somme du fer contenu dans la pyrite (Fe_{py}), dans les carbonates (Fe_{carb}), dans les oxydes (Feox) et dans la magnétite (Fe_{magn}) ; les silicates étant très peu ou pas réactifs (Raiswell et Canfield, 1996 ; 1998). Dans les sédiments marins actuels déposés sous une colonne d'eau oxygénée, le Fe_{HR} n'excède pas 38% ($Fe_{HR}/Fe_T \leq 0.38$; Raiswell et Canfield, 1998). Les valeurs au-dessus de ce seuil, suggèrent un apport de fer réactif qui est découplé des sources détritiques et une séquestration du fer dans un environnement anoxique. Les interprétations concernant le redox, nécessitent au préalable d'évaluer l'enrichissement en fer dans le milieu, qui se mesure avec le rapport Fe_T/Al (Lyons et Severmann, 2006). Lorsque ce rapport est $\geq$ 0.5 (valeur de la croute (Taylor & McLennan 1995)), il peut être utilisé comme un indicateur de l'anoxie dans la colonne d'eau (Lyons et Severmann, 2006 ; Lyons et al., 2009, Reinhard et al., 2009). Cependant, ces deux précédents ratios (Fe_{HR}/Fe_T et Fe_T/Al) ne permettent pas de distinguer un environnement anoxique non sulfuré (ferrugineux) d'un environnement euxinique (anoxique riche en H_2S). Pour cela, le rapport Fe_{py}/Fe_{HR} a été introduit pour différencier ces deux environnements. Cette approche est basée sur la simple hypothèse que dans des conditions anoxiques, le Fe^{2+} et l'H_2S dissout ne peuvent pas coexister en abondance en solution, à cause de l'insolubilité des sulfures de fer (Lyons 1997). Un rapport Fe_{py}/Fe_{HR} excédant 0.7, indique une colonne d'eau euxinique (Cf. Poulton et Canfield, 2011), et la majorité du Fe_{HR} a été convertie en pyrite.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Proxy	Oxique	Anoxique	Euxinique
Fe_T/Al	< 0,5	> 0,5	> 0,5
Fe_{HR}/Fe_T	< 0,38	> 0,38	> 0,38
Fe_{py}/Fe_{HR}	variable	≤ 0,7	≥ 0,7

Tableau 1. Proxys redox du fer utilisés pour l'identification des environnements oxiques, anoxiques et euxiniques (Données prises de Lyons et Severmann, 2006 ; Canfield et al., 2007 ; Poulton et Canfield, 2011). Oxique : environnement contenant de l'oxygène libre. Anoxique : absence d'oxygène dans la colonne d'eau à partir de laquelle se dépose les sédiments. Euxinique : masse d'eau anoxique contenant de l'H_2S libre.

Fractionnement des isotopes du Fe

Étant donnée l'utilisation des isotopes du Fe comme traceurs de l'état redox des anciens océans (Rouxel et al., 2005), les études de la composition isotopique du Fe des black shales et des pyrites sédimentaires ont suscité un grand intérêt ces dernières années (Matthews (Archer & Vance 2006, Duan et al 2010b, Guilbaud et al 2011, Johnson & Beard 2005, Matthews et al 2004, Rouxel et al 2005, Severmann et al 2008, Severmann et al 2006, Yamaguchi et al 2005).

Le fer possède quatre isotopes stables (Anbar & Rouxel 2007) qui diffèrent par leur abondance naturelle ^{54}Fe (5.84%), ^{56}Fe (91.68%), ^{57}Fe (2.17%) et ^{58}Fe (0.31%). Le processus le plus rencontré dans la nature et qui produit le plus large fractionnement à l'équilibre des isotopes du Fe (~3‰) est l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} en phase aqueuse (Johnson et al 2002). Les expériences microbiologiques ont montré que la réduction dissimilatrice du Fe^{3+} (DIR[14]), soit la réduction bactérienne du Fe, génère un fractionnement isotopique du fer de grande amplitude (Cf. (Beard et al 2003a, Beard et al 2003b, Crosby et al 2007, Icopini et al 2004, Johnson & Beard 2005). Ce processus omniprésent dans les sédiments marins (Johnson et al., 2008), donnerait lieu à du Fe^{2+} aqueux léger par rapport au Fe^{3+}, avec un $\Delta^{56}Fe$ variant de -2.6 à -1.3‰ (Fig. V.3 ; Beard et al., 2003 ; Johnson and Beard, 2005). Un fractionnement isotopique est aussi produit durant l'oxydation anaérobique par photosynthèse du Fe^{2+} (Croal et al 2004). Les isotopes du Fe peuvent aussi être fractionnés par l'oxydation abiotique du

[14] DIR : Dissimilatory Iron Reduction.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Fe^{2+} et précipitation des hydroxydes de Fe^{3+} (Balci et al 2006) et aussi par sorption du Fe^{2+} aqueux sur les hydroxydes de Fe^{3+}. Il faut aussi noter que d'importants fractionnements isotopiques du Fe peuvent être impliqués dans les processus non-redox tels que la précipitation inorganique des oxydes de Fe (Skulan et al 2002) et des sulfures de Fe (Guilbaud et al., 2011). La difficulté de l'identification claire entre les processus de fractionnement biotique et abiotique, a été sujette à d'intenses débats ces dernières années (Anbar et al 2000, Guilbaud et al 2011, Rouxel et al 2005).

Les sources lithogéniques du fer dans les environnements terrestres oxygénés actuels ont une composition isotopique du Fe similaire à celle de la croute silicatée (Beard et al 2003a, Beard et al 2003b, Dauphas & Rouxel 2006).

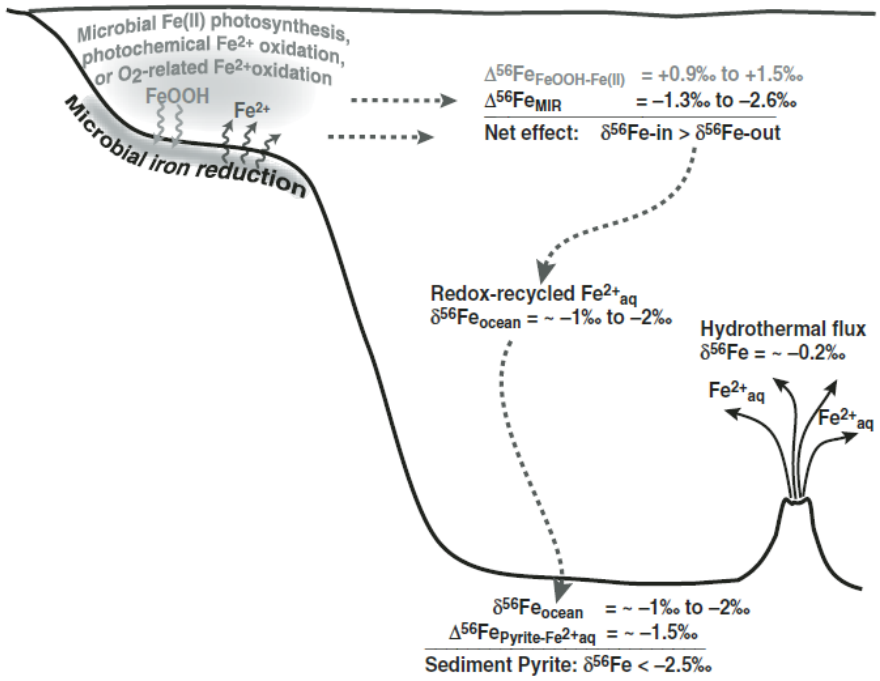


Figure V.3. Composition isotopique du Fe dans les principaux réservoirs océaniques (Severmann et al., 2008).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.2. Les métaux traces sensibles au redox.

La reconstruction des conditions environnementales et des processus dans les systèmes marins anciens nécessite l'utilisation de multiples proxys incluant la concentration en éléments traces. La concentration en élément traces a longtemps été utilisée pour déduire les conditions paléo-redox (Algeo & Tribovillard 2009, Lyons et al 2003, Tribovillard et al 2006). Les métaux traces sensibles au redox tendent à être plus solubles dans les conditions oxydantes et moins solubles sous des conditions réductrices, entrainant leur enrichissement dans les faciès pauvres en oxygène (Fig. V.4 ; Tribovillard et al., 2006). Le retrait de la colonne d'eau des éléments traces dissous, résulte des processus biotiques ou abiotiques. Les processus biotiques constituent la capture des éléments traces qui servent d'éléments nutritifs pour le plancton (principalement le phytoplancton). Les processus abiotiques sont relativement limités dans les environnements oxiques, mais particulièrement efficaces sous des conditions réductrices, incluant l'adsorption des ions métalliques ou des espèces ioniques sur des substrats organiques ou minéraux, la formation des complexes organométalliques et la précipitation des sulfures et/ou des oxy-hydroxydes insolubles.

Le réservoir des éléments sensibles au redox est premièrement contrôlé par l'extension des conditions marines oxiques versus anoxiques (Lyons et al., 2009).

Due à leur long temps de résidence, le Mo (780000 ans ; Scott et al., 2008 ; Algeo et Tribovillard, 2009), l'U (~ 450000 ans ; Emerson et Huested, 1991 ; Algeo et Tribovillard, 2009) et le V (~1500 ans ; Emerson et Huested, 1991) sont les métaux traces couramment utilisés pour déduire l'état redox des océans (Tribovillard et al., 2006 ; Scott et al., 2008 ; Sahoo et al., 2012 ; Partin et al., 2013 ; Kendall et al., 2013, parmi tant d'autres). Le Mo étant de loin le plus utilisé. Le temps de résidence de ces éléments dans les océans est plus long que le temps de mélange des eaux océaniques (1 à 2 Ka). D'autres éléments tels que le Cr, le Co (fortement influencés par le détritisme), le Ni, le Cu, le Zn et le Cd (influencés par la productivité, Fig. V.7) peuvent dans une certaine mesure être utilisés comme indicateurs du redox (Tribovillard et al., 2006).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

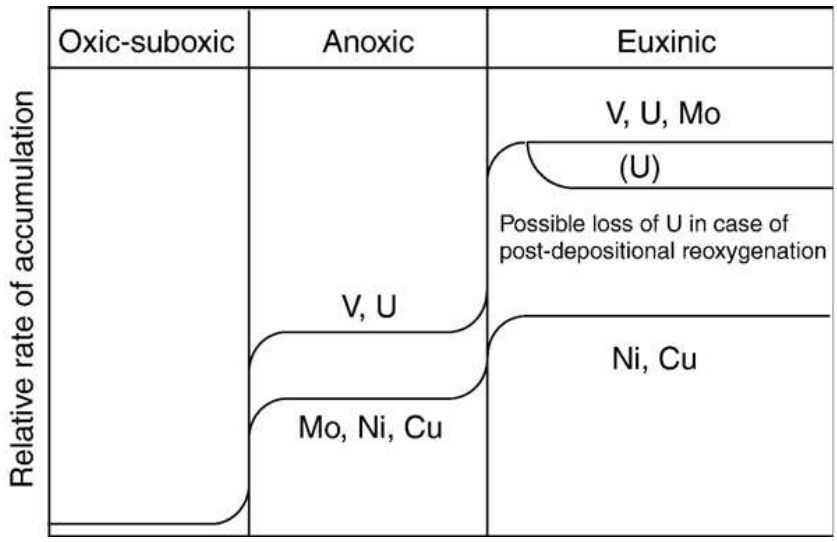


Figure V.4. Comportement schématique des éléments traces sensibles au redox en fonction des conditions redox de l'environnement de dépôt (Tribovillard et al., 2006).

I.2.1. Le Molybdène et ses isotopes

La concentration totale et la composition isotopique du Mo dans les black shales sont des proxys communément utilisés pour caractériser l'état redox des anciens environnements marins (McManus et al., 2002; Arnold et al., 2004; Nägler et al., 2005; Siebert et al., 2005; Poulson et al., 2006; Siebert et al., 2006; Wille et al., 2007; Archer et Vance, 2008; Dahl et al., 2008; Neubert et al., 2008; Pearce et al., 2008; Kendall et al., 2009; Dahl et al., 2010; Duan et al., 2010a,b; Kendall et al., 2011; Nägler et al., 2011; Wen et al., 2011). Leur application s'étend depuis la détection des conditions réductrices dans la colonne d'eau et dans les eaux interstitielles du sédiment (McManus et al 2006, Zheng et al 2002), jusqu'à l'identification de l'euxinie dans la colonne d'eau sur une échelle globale (Arnold et al., 2004; Scott et al., 2008; Kendall et al., 2009; 2011 ; Dahl et al.,2011). Beaucoup d'études se sont focalisées sur l'enrichissement authigénique du Mo et sa composition isotopique, pour essayer d'établir un lien entre l'évolution de l'oxygène dans l'atmosphère et ses sources et réservoirs dans les océans. Ces études sont basées sur deux principes. Le premier est que, la composition isotopique du Mo dans l'eau de mer est fonction de l'équilibre entre les différents réservoirs du Mo dans les océans. Le deuxième est que, la composition isotopique du Mo des océans contemporains peut être reconstruite directement à partir des sédiments euxiniques, sachant

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

qu'il n'y a souvent pas de fractionnement net lors du retrait du Mo de la colonne d'eau vers les sédiments (Cf. Anbar et Rouxel, 2007 ; Gordon et al., 2009). Cependant, l'utilisation du Mo comme indicateur fiable des paléoconditions redox, nécessite au préalable de montrer que son enlèvement de la colonne d'eau était quantitatif. Il est possible de réaliser cela en démontrant l'euxinie dans les sites de dépôt, à l'aide d'autres méthodes géochimiques telles que la spéciation du Fe. Néanmoins il faut garder à l'esprit que même sous des conditions euxiniques, le Mo peut ne pas être retiré quantitativement de la colonne d'eau (Cf. Helz et al., 2011), entrainant ainsi un fractionnement isotopique important.

Fractionnement isotopique du Mo

Le Mo a sept isotopes stables avec des abondances à peu près similaires (Anbar, 2004 ; Anbar et Rouxel, 2007) : ^{92}Mo (14.84%), ^{94}Mo (9.25%), ^{95}Mo (15.92%), ^{96}Mo (16.68%), ^{97}Mo (9.55%), ^{98}Mo (24.13%) et le ^{100}Mo (9.63%). Son cycle océanique est dominé par deux sources (les rivières et les fluides hydrothermaux) et trois réservoirs définis par les conditions redox du site de dépôt (oxique, suboxique et euxinic) (Fig. V.5). Pour le système isotopique du Mo, les conditions anoxiques et suboxiques sont regroupées ensemble (Canfield & Thamdrup 2009). Le thème commun pour ces deux environnements de dépôt est la limitation des sulfures dans les fluides interstitiels. Seuls les environnements euxiniques, par définition, ont des sulfures libres dans la colonne d'eau. L'apport des rivières constitue au moins 90% de l'apport total actuel du Mo dans les océans. Le reste est apporté par l'hydrothermalisme (McManus et al 2002). Archer et Vance (2008), en analysant la composition isotopique du Mo dans plusieurs rivières actuelles, ont montré que les valeurs de δ^{98}Mo variaient entre 0.2 et 2.3‰, avec une moyenne de δ^{98}Mo = 0.7‰, similaires aux valeurs reportées par Pearce et al. (2010) et Neubert et al. (2011). Dahl et al. (2011) et Kendall et al. (2011) suggéraient aussi que lors d'un retrait du Mo sous des eaux euxiniques, des faibles valeurs de δ^{98}Mo, entre 0.4 et 0.7‰, représentant la gamme entre la moyenne de la croûte (0.4‰) et celle des rivières vers les océans actuels (0.7‰), peuvent être attendues. L'apport hydrothermal peut constituer moins de 10% de l'apport total du Mo vers les océans. Cependant, sa composition isotopique n'est généralement pas toujours bien cernée. Par exemple, McManus et al. (2002) ont mesuré des valeurs de δ^{98}Mo de 0.8‰ dans un flanc de basse température d'une ride médio-océanique, bien que ces auteurs aient reconnu qu'une grande partie de ce Mo pourrait avoir une origine diagénétique depuis la zone suboxique dans

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

les sédiments le long des voies de circulations de fluides. De plus, Pearce et al. (2010) ont aussi mesuré des valeurs de $\delta^{98}Mo$ = -3.4‰ dans les eaux hydrothermales terrestres.

Dans les océans actuels, le Mo est présent sous forme de molybdate (MoO_4^{2-}) avec une concentration moyenne de 105 nM et un temps de résidence de 780000 ans (Emerson et Huested, 1991 ; Scott et al., 2008). Sous des conditions euxiniques, lorsque la concentration en H_2S est ≥ 11µM et la concentration en O_2 de 0µM, le molybdate est converti en tétrathiomolybdate par l'intermédiaire de l'oxythiomolybdate (Erickson and Helz, 2000; Tossell, 2005, Poulson Brucker et al., 2006) selon la réaction :

$MoO_4^{2-} + 4H_2S \leftrightarrow MoS_4^{2-} + 4H_2O$, et le processus illustré dans la figure V.5.

Si le H_2S est en excès par rapport au Mo, et la vitesse de renouvellement des eaux est lente comparée à la vitesse d'enfouissement du Mo (Dahl et al., 2010), le molybdate est transféré de façon quantitative vers le sédiment et aucun fractionnement n'est exprimé. Scott et Lyons (2012) ont montré qu'un faible rapport Mo/TOC peut fournir une évidence directe des conditions euxiniques répandues, excepté sous des conditions extrêmement limitées en Mo. Il est important de noter que si le retrait du Mo n'est pas quantitatif, un fractionnement important entre le molybdate et le thiomolybdate $MoO_xS^{2-}_{(4-x)}$, (x = 0 à 3 ; Helz et al., 1996; Zheng et al., 2000) est prévu, entrainant un shift isotopique entre la valeur du sédiment et de l'océan ouvert, pour le Mo dissous (Arnold et al 2012, Neubert et al 2008). Nägler et al. (2011) ont mentionné un shift de 0.5‰ entre l'eau de mer et le sédiment, dans la mer noire à des profondeurs < 400 m.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

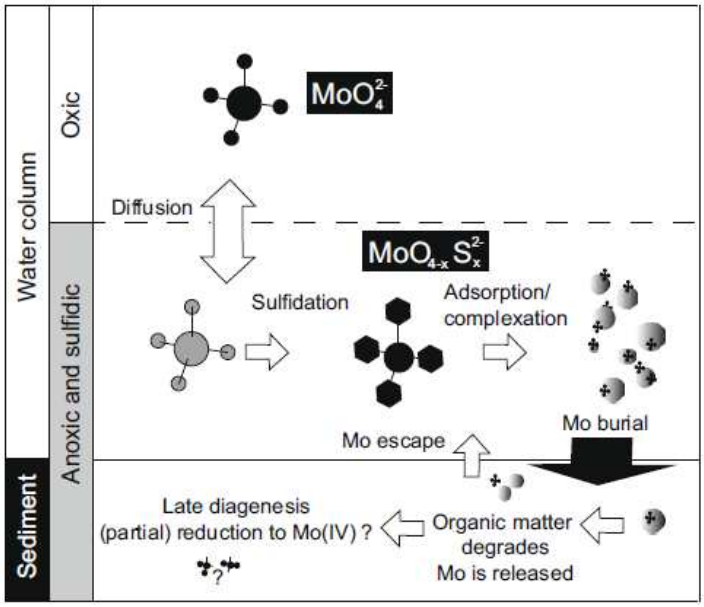


Figure V.5. Voies d'enfouissement du Mo dans les sédiments euxiniques (Dahl et al., 2010).

Un autre mécanisme pour l'enlèvement du Mo de l'eau de mer, est relié à l'affinité du molybdate avec les oxydes de manganèse et de fer (Barling et Anbar, 2004) dans les environnements oxygénés. Les expériences en laboratoire et des analyses dans plusieurs zones d'étude, ont démontré que l'adsorption du Mo sur des oxy-hydroxydes de Mn et de Fe, entraine un fractionnement isotopique ($\Delta^{98}Mo_{\text{eau de mer-adsorbé}}$). Il est de 2.8‰ pour le Mn (Barling & Anbar 2004, Poulson Brucker et al 2009, Siebert et al 2003) et de 1 à 2.6‰ pour le Fe (Goldberg et al 2009). En outre, Kendall et al. (2011) indiquaient que le facteur de fractionnement d'environ 3‰ peut ne pas s'obtenir pour tous les sédiments avec une concentration en O_2 comprise entre 10 et 35 µM. Un certain nombre d'études a montré que le transport du Mn et du Fe, améliore l'accumulation du Mo dans les bassins euxiniques très faiblement restreints (Algeo and Tribovillard, 2009). Cependant, sa contribution quantitative au flux d'enfouissement du Mo et l'influence sur la composition isotopique du Mo dans les sédiments, n'ont pas encore été développées (Scholz et al 2013).

Dans les environnements suboxiques et anoxiques, dans lesquels les eaux de fond ont une concentration en O_2 < 10µM et les sulfures sont limités aux fluides interstitiels, le Mo est typiquement enlevé par adsorption sur les oxydes de Fe (Kashiwabara et al., 2011). Le fractionnement des isotopes du Mo dans ces environnements va varier avec les différentes

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

phases de fer et les conditions redox de dépôt. Dans ce cas précis, le facteur de fractionnement ($\Delta^{98}Mo_{eau\ de\ mer\text{-}suboxique}$) varie entre 0.8 à 2.2‰ (Goldberg et al., 2009), avec des valeurs typiques de 1‰. Goldberg et al. (2009) ont aussi argumenté que durant la diagenèse précoce, les processus de libération du Mo lors de la réduction des oxydes de Fe, et de séquestration ultérieur du Mo, peuvent affecter sa composition isotopique dans le sédiment.

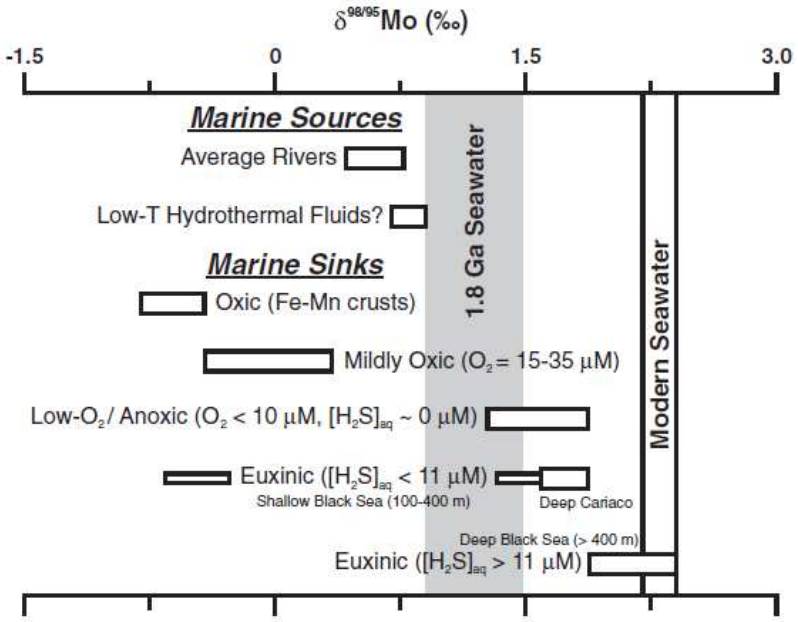


Figure V.6. Composition isotopique du Mo dans les océans actuels et dans l'eau de mer Paléoprotérozoïque (Formation Rove, 1.8 Ga) pour comparaison (Kendall et al., 2011).

I.2.2. L'uranium

L'U a deux états de valence : U^{6+} qui est l'espèce oxydée et soluble et U^{4+} qui est l'espèce réduite et immobile (Langmuir 1978). L'altération oxydante est nécessaire pour solubiliser l'U^{6+} à partir de la croûte continentale. Cette dernière présente une teneur moyenne en U de 2.7 ppm (Taylor and McLenan, 1985). L'U est délivré aux océans via le transport par les rivières. Ce dernier représente la seule source de l'U (concentration moyenne de 1.2 nM ; Dunk et al., 2002) dans les océans actuels. Ce flux aurait cependant varié dans le passé avec la force de l'altération chimique liée aux niveaux d'oxygène et au climat (Partin et al., 2013). L'U est conservatif dans les eaux de mer oxygénées et sa concentration est de 14 nM (Ku et al

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

1977). Dans des conditions oxiques, l'U^{6+} soluble, est l'espèce la plus stable et dominante, et se présente sous forme de complexes uranyl-carbonates ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$) qui sont chimiquement non-réactifs (Langmuir, 1978 ; Klinkhammer and Palmer, 1991 ; Calvert and Pedersen, 1993). L'enfouissement de l'U dans les sédiments marins anoxiques est le plus large réservoir d'U dans les océans actuels. Sous des conditions réductrices, l'U^{6+} est réduit en U^{4+} (formant les ions uranyl UO_2^+ hautement solubles) qui est dans un premier temps séquestré dans les black shales (Anderson et al., 1989), probablement sous forme de grains très fins d'uraninite (Klinkhammer et Palmer, 1991). De façon notable, le contenu en U des black shales se corrèlent avec la teneur en matière organique (Dunk et al., 2002; Tribovillard et al., 2006). La concentration en U dans l'eau de mer est largement contrôlée par l'extension des conditions réductrices dans les océans (Emerson and Huested, 1991 ; Klinkhammer et Palmer, 1991 ; Dunk et al., 2002). Sa réduction ne semble pas se produire dans la colonne d'eau, mais plutôt dans le sédiment (Anderson et al., 1989; McManus et al., 2006), suggérant ainsi que le processus de réduction a lieu sur les surfaces des particules, possiblement catalysé par les enzymes produites par les bactéries sulfato-réductrices (Barnes and Cochran, 1990 ; Zheng et al., 2002 ; Morford et al., 2009a). Elle commence à la limite redox Fe^{2+}/Fe^{3+} et peut être contrôlée par les réactions redox qui se font par voie microbienne, plutôt que par la présence de HS^- (Zheng et al., 2002). Outre ce processus biotique, des processus abiotiques tels que la sorption sur la matière organique ou les oxydes de fer, et la précipitation directe de l'uraninite cristalline, peuvent aussi entrainer l'enrichissement de l'U (Klinkhammer et Palmer, 1991 ; Zheng et al., 2002). Les cycles du Mn et du Fe n'ont aucune influence sur l'enrichissement en U. Sa vitesse de retrait des eaux de fond anoxiques vers les sédiments, semble directement varier avec la concentration en U dissout (Barnes and Cochran, 1993; Zheng et al., 2002). Cependant, l'U peut être remobilisé dans les sédiments si l'oxygène pénètre à des profondeurs où il s'est accumulé (Morford et al., 2001, 2005 ; Zheng et al., 2002 ; McManus et al., 2005).

La composition isotopique de L'U a été aussi récemment utilisé comme traceur de paléoconditions redox (Asael et al., 2013 ; Kendall et al., 2010, 2013 ; Brennecka et al., 2011; Montoya-Pino et al., 2010).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.2.3. Le vanadium

Le vanadium possède quatre états d'oxydation : +2, +3, +4 et +5. Dans des conditions oxygénées, il est présent dans son état d'oxydation V^{5+}, sous sa forme quasi-conservative d'oxyanions (HVO_4^{2-} and $H_2VO_4^-$). Le vanadate s'adsorbe facilement sur les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn (Calvert and Piper, 1984 ; Wehrli et Stumm, 1989) et possiblement sur la kaolinite (Breit and Wanty, 1991). Sous des conditions légèrement réductrices, le V^{5+} est réduit en V^{4+} et forme des ions vanadyl (VO^{2-}) reliés aux espèces hydroxyles $VO(OH)_3^-$ et aux hydroxydes insolubles $VO(OH)_2$, lors d'une réaction favorisée par la présence d'acides humiques et fulviques (Tribovillard et al., 2006). Dans les environnements marins, l'espèce ionique V^{4+} peut être enlevée du sédiment par des processus d'adsorption de surface ou par formation des ligands organiques (Emerson et Huested, 1991; Morford et Emerson, 1999). Cependant, sous des conditions fortement réductrices (conditions euxiniques), le V^{4+} est davantage réduit en V^{3+} dû à la présence d'H_2S libéré lors de la réduction des sulfates (Tribovillard et al., 2006). Ce V^{3+} peut être soit pris par des géoporphyrines[15] ou précipité comme phase solide oxydée V_2O_3 (Breit et Wanty, 1991; Wanty et Goldhaber, 1992). Le processus de réduction à deux étapes du V, peut entrainer la formation de phases séparées porteuses de V, et de solubilités contrastées sous des conditions euxiniques versus anoxiques non-euxiniques (Calvert and Pedersen, 1993 ; Algeo and Maynard, 2004).

Par ailleurs, le rapport V/(V+Ni) a été aussi utilisé comme indicateur des conditions redox durant le dépôt des sédiments marins phanérozoïques (Hatch and Leventhal, 1992 ; Jones and Manning, 1994 ; Rimmer , 2004). Mais une application stricte de cet indicateur est à considérer avec beaucoup de précautions, car ce rapport peut varier en fonction de l'âge des sédiments (Rimmer, 2004).

Le V n'est ainsi pas piégé dans les solutions solides par les sulfures de fer (Algeo et Maynard, 2004) et peut être enlevé des eaux interstitielles en dessous du niveau de réduction des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn (Morford et Emerson, 1999). Par ailleurs, Breit et Wanty (1991) ont montré que dans les environnements diagénétiques, le V^{3+} peut facilement substituer l'aluminium dans les sites octaédriques des minéraux argileux authigéniques ou recristallisés.

[15]Geoporphyrines : molécules cycliques sous forme de chlorines qui occupent une place centrale dans le métabolisme de la photosynthèse et la sulfato-réduction.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

I.2.4. Les autres métaux traces sensibles au redox.

I.2.4.1. Les éléments avec une forte influence détritique

Le chrome, dans les océans actuels, est issu de la dissolution des chromites [$(Fe,Mg)Cr(III)_2O_4$] dans les roches ultramafiques ou les sols (Shiraki , 1997). Étant largement influencé par le détritisme, l'utilisation du Cr et de son système isotopique comme indicateur de conditions redox est plus approprié sur les roches sédimentaire d'origine chimiques (Cf. Frei et al., 2009 ; Konhauser et al., 2011).

Le cobalt. Dans les environnements oxiques, il est présent sous forme Co^{2+} ou est complexé avec les acides humiques ou fulviques (Saito et al., 2002 ; Whitfield , 2001; Achterberg et al., 2003). Tandis que dans les environnements anoxiques, il forme des sulfures insolubles CoS, qui peuvent être capturés dans les solutions solides par les sulfures de Fer (Huerta-Diaz and Morse, 1990). Cependant, sa forte association avec le détritisme, peut rendre son utilisation comme indicateur du redox très limité (Tribovillard et al., 2006).

I.2.4.2. Les éléments fortement liés à la productivité

Le nickel. Dans les environnements marins oxygénés, le Ni se comporte comme un élément nutritif et peut être présent comme cation soluble Ni^{2+} ou ion $NiCl^{+}$, mais principalement présent comme carbonate $NiCO_3$ ou adsorbé sur les acides humiques ou fulviques (Calvert et Pedersen, 1993; Whitfield, 2001; Algeo et Maynard, 2004). La complexation du Ni avec la MO, va accélérer son transfert et son enrichissement dans l'eau de mer (Piper and Perkins, 2004; Nameroff et al., 2004; Naimo et al., 2005), puis lors de la dégradation de la MO, il peut être libéré sous forme de complexes organométalliques dans les eaux interstitielles (Tribovillard et al., 2005). Dans des conditions légèrement réductrices, le Ni est recyclé des sédiments vers les eaux sus-jacentes parce que les sulfures et les oxydes de Mn sont absents (Tribovillard et al., 2006). Tandis que dans des conditions de réduction des sulfates, le Ni peut être incorporé comme NiS insoluble, bien que les processus cinétiques soient lents (Huerta-Diaz and Morse, 1990, 1992; Morse and Luther, 1999).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Le Cuivre. Il est principalement présent sous forme de ligand organométallique et à moindre mesure sous forme d'ions $CuCl^{+}$ en solution, dans les environnements oxydants (Calvert et Pedersen, 1993; Whitfield, 2001; Achterberg et al., 2003; Algeo and Maynard, 2004). Le Cu se comporte partiellement comme un élément nutritif mais est aussi transféré vers le sédiment à partir des eaux de fond (Calvert and Pedersen, 1993). Sa complexation avec la MO, aussi bien que son adsorption sur les particules d'oxy-hydroxydes de Mn et de Fe vont accélérer son transfert et son enrichissement dans les sédiments (Fernex et al., 1992 ; Sun and Püttmann, 2000 ; Nameroff et al., 2004 ; Naimo et al., 2005). Lors de la désintégration de la MO et/ou la réduction des oxy-hydroxydes de Mn et Fe, le Cu sera libéré vers les eaux interstitielles. Cependant sous des conditions de sulfato-réduction, le Cu est réduit et va s'associer aux sulfures (Huerta-Diaz and Morse, 1990, 1992 ; Morse and Luther, 1999) pour former les sulfures de Cu (CuS ou CuS_2).

Le Zinc. Dans les environnements oxygénés, il se comporte exactement comme le Cu, sauf qu'il va former des sulfures de zinc (ZnS) ou des solutions solides allant de la sphalérite ([Zn,Fe]S) à la wurtzite.

Le Cadmium. Contrairement au Ni, au Cu, et au Zn, il est seulement présent dans un état de coordination (Cu^{2+}) dans la colonne d'eau et les sédiments, et a un comportement d'élément nutritif, qui implique un temps de résidence relativement court (Boyle, 1981, 1988; Rosenthal et al., 1995, 1997; Morford and Emerson, 1999). Il est délivré aux sédiments marins généralement associé à la MO (Piper and Perkins, 2004), libéré vers les eaux interstitielles lors de la désintégration de celle-ci et probablement enrichit sous forme de sulfure (CdS) en présence d'H_2S (Huerta-Diaz and Morse, 1992 ; Gobeil et al., 1997 ; Morford and Emerson, 1999 ; Morford et al., 2001). Le Cd est cependant enrichit dans les environnements légèrement et fortement réducteurs (Calvert and Pedersen, 1993 ; Rosenthal et al., 1995 ; Russell and Morford, 2001 ; Chaillou et al., 2002). Il peut aussi être enrichit dans les phosphorite parce qu'il substitue facilement le Ca dans l'hydroxyapatite (Middelburg and Comans, 1991).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

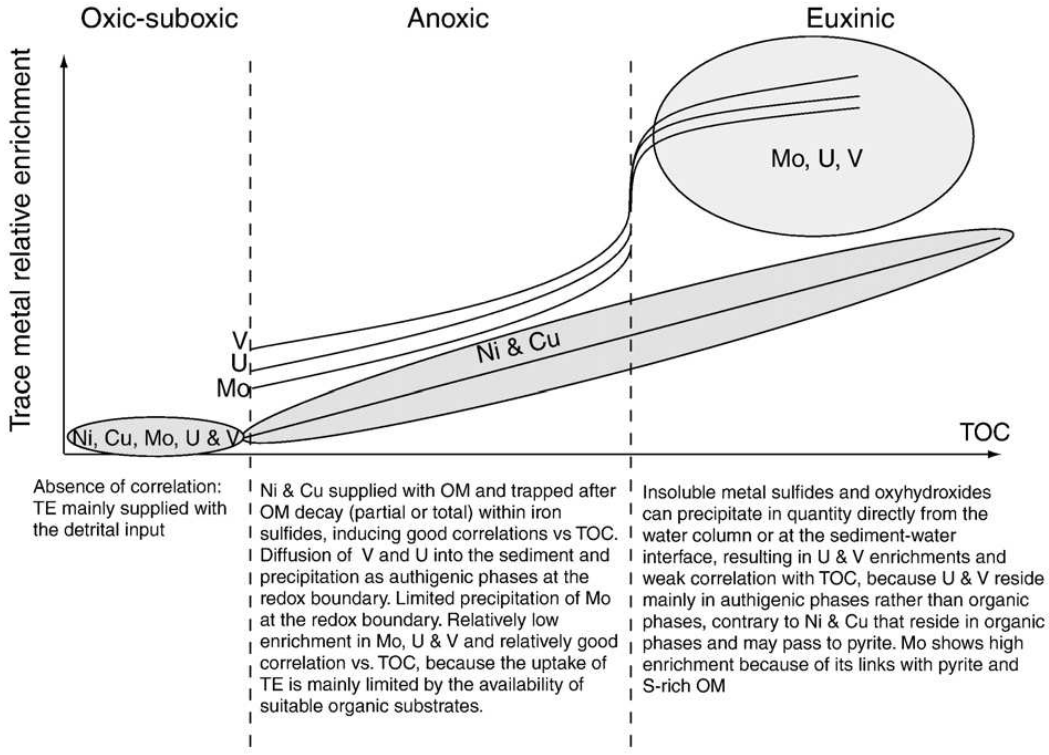


Figure V.7. Diagramme illustrant l'enrichissement des éléments traces sensibles au redox en fonction de la teneur en carbone organique (Tribovillard et al., 2006).

I.3. Les terres rares : anomalie en cérium

Le comportement des terres rares (REE) dans les bassins redox stratifiés a été largement étudié (Cf. De Baar et al., 1985, 1988 ; Derry and Jacobsen, 1990 ; German and Elderfield, 1990 ; German and Holliday, 1991 ; De Carlo and Green, 2002 ; Haley et al., 2004 ; Slack et al., 2007 ; Planavsky et al., 2010). La capture et la préservation des REE dans les sédiments chimiques peut fournir des indices sur la chimie et l'état redox des anciens océans (Slack et al., 2007 ; Planavsky et al., 2010). Les BIFs, les carbonates, les phosphorites et les cherts incorporent la signature de REE de l'eau de mer à partir de laquelle ils ont précipité (Elderfield and Pagett, 1986 ; Palmer and Elderfield, 1986 ; Grandjean et al., 1987 ; Sholkovitz and Shen, 1995 ; Shields and Stille, 2001). Sous des conditions oxygénées, le Ce est la seule REE qui peut être facilement oxydée de sa forme Ce^{3+} à sa forme Ce^{4+}. Les diagrammes des REE normalisés aux PAAS (Post Archean Australian Shales) montrent ainsi typiquement un appauvrissement (anomalie négative) en Ce par rapport à ses voisins le La, Pr

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

et Nd, dans les eaux de mer oxygénées actuelles. En revanche, les environnements anoxiques ou suboxiques ($[O_2]$ = 0.05 à 5 µM, et $[H_2S]$=0), ne montrent pas cette anomalie négative (German and Elderfield, 1990 ; Byrne et Sholkovitz, 1996). Cette anomalie en Ce peut être calculée comme suit (McLennan, 1989; Bau et Dulski, 1996) : $Ce/Ce^* = Ce_{ech}/(0.5La_{ech} + 0.5Pr_{ech})$. Le Ce^{4+} a aussi une affinité avec les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, la matière organique et les particules argileuses (Byrne et Sholkovitz, 1996). Dans les environnements anoxiques, le manque d'anomalie négative en Ce est dû à la réduction des oxydes de Fe et Mn (German et al., 1991 ; Byrne et Sholkovitz, 1996). D'une façon similaire, un appauvrissement en REE légères (LREE) se développe dans les eaux oxygénées, due à leur enlèvement préférentiel sur les oxydes de Mn et de Fe, comparé aux REE lourdes (HREE). Le ratio LREE/HREE augmente de façon marquée au travers des limites redox.

Cependant, une altération post-dépôt, un échange diagénétique (Elderfield and Pagett, 1986; German and Elderfield, 1990 ; Shields et Stille, 2001) ou une altération de surface (Bonnoit-Courtois and Flicoteaux, 1989) peuvent altérer la signature d'origine des REE. Par ailleurs, des précautions doivent être prises avant d'utiliser le Ce comme indicateur redox, car l'extension de l'anomalie en Ce ne dépend pas seulement du potentiel redox, mais aussi de plusieurs paramètres tels que l'activité microbienne qui catalyse l'oxydation du Ce^{3+} (Moffett, 1990), aussi bien que du pH (Brookins, 1989; Tricca et al., 1999; Stille et al., 2003), la profondeur (Piepgras and Jacobsen, 1992) et l'âge du sédiment (German and Elderfield, 1990). L'anomalie négative en Ce a également été observée en association avec des périodes de régression qui étaient aussi caractérisées par une augmentation des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ (Wang et al., 1993 ; Shields et al., 1997 ; Shields and Stille, 2001).

II. Résultats et interprétations

Plusieurs éléments sensibles au redox sont mentionnés dans les résultats. La plupart des interprétations sont focalisées sur les indicateurs communs qui sont le système Fe-S-C, et les métaux traces les plus utilisés (Mo, U, V). Afin de comparer les enrichissements en métaux traces, leurs concentrations sont mentionnées sous forme de facteur d'enrichissement X_{EF}. Il se calcule comme suit (Algeo and Tribovillard, 2009 ; Tribovillard et al., 2006, 2008) :

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

$X_{EF} = [(X/Al)_{éch}/(X/Al)_{PAAS})]$, où X représente l'élément trace.

Les échantillons sont normalisés à l'aide de la composition des PAAS (Post Archean Average Shales) d'après Taylor et McLennan (1985). L'utilisation de ce facteur est nécessaire pour une évaluation rapide des fractions authigéniques des métaux traces. La normalisation à l'Al est communément utilisée pour minimiser l'effet de dilution variable par les carbonates ou la silice biogénique (Tribovillard et al., 2006, 2008). Toute valeur $X_{EF} > 1$ indique un enrichissement par rapport à leur abondance dans la croûte. Mais de façon pratique, un enrichissement authigénique détectable correspond à un $X_{EF} > 3$, et un enrichissement authigénique considérable correspond à un $X_{EF} > 10$ (Tribovillard et al., 2006, 2008, 2012 ; Algeo et Tribovillard, 2009).

II.1. Présentation des résultats géochimiques

II.1.1. Isotopes du carbone et préservation des valeurs primaires de $\delta^{13}C_{carb}$

Résultats

Les analyses isotopiques du carbone (Fig. V.7) ont été effectuées sur des faciès dolomitiques, des silts, des shales et des black shales. Les résultats obtenus de $\delta^{13}C_{carb}$ montrent une certaine variabilité dans l'ensemble de la série.

L'unité FB1 présente des valeurs positives de $\delta^{13}C_{carb}$ (de 3 à 8,64‰) excepté dans les black shales riches en carbonates de Mn où les valeurs sont généralement négatives (de 0.90 à -10,10‰). Dans l'ensemble, les valeurs de $\delta^{18}O$ (VPDB et VSMOW) varient de -7.10 à -11.60‰ ou de 19.35 à 22.99 ‰ (Annexe 7). Aucune corrélation entre les valeurs de $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C_{carb}$ (Fig. V.8) n'a été observée. Ces corrélations ont souvent été attribuées à une réaction de décarbonatation métamorphique (Baumgartner & Valley 2001). Dans l'unité FB2, la majorité des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ sont positives (5.56 à 9.59‰) excepté pour six échantillons ($\delta^{13}C_{carb}$ = -5.52 à -0.24‰) contenant de la calcite manganésifère (Cf. Annexe 6). Les valeurs de $\delta^{18}O$ (VPDB et VSMOW), varient respectivement entre -7.53 et -9.94‰, puis 16.40 et 23.14‰. Les carbonates du FC montrent des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ positives (de 1.30 à 6.79‰) et des valeurs de $\delta^{18}O$ (VPDB) situées entre -7.02 et -10.53‰. Des résultats obtenus par Préat et

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

al. (2011) montrent des valeurs similaires de $\delta^{13}C_{carb}$ avec un maximum autour de +9‰. Cependant, un échantillon de dolomie silteuse situé au contact FC/FD, présente une valeur négative de $\delta^{13}C_{carb}$ (-9.04‰ ; Figure V.8). Il n'y a également pas de corrélation entre les valeurs de $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C_{carb}$ dans ces formations sus-jacentes (Fig. V.9). Les black shales de la formation FD sont pratiquement dépourvues de carbonates donc aucune analyse de $\delta^{13}C_{carb}$ n'a été effectuée.

La teneur en carbone organique total (TOC) dans la série ne présente aucune tendance particulière. Elle est très variable, et seules les formations FC et FD sont les plus enrichies (~8,53%). Le TOC peut atteindre 2% dans les dolomies de la formation FC.

Par ailleurs, la composition isotopique du carbone organique ($\delta^{13}C_{org}$) diminue progressivement de la base du FB jusqu'au FD (-23 à -48‰) avec un « shift » brutal entre les formations FC et FD. Dans la partie inférieure de l'unité FB1, ces valeurs semblent constantes avec une moyenne d'environ -25‰. La chute des valeurs $\delta^{13}C_{org}$ commence dans la sous-unité FB1c, avec des valeurs allant de -26.37 à -35,80‰. Elles se stabilisent à ≈ -34‰ dans les black shales FB2. Une baisse des valeurs continue jusqu'à la formation FC (le $\delta^{13}C_{org}$ varie de -32 à -40‰, avec une moyenne de -38‰), suivie d'un shift des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ (de -40 à -48‰) à la transition FC-FD. Ces valeurs deviennent constantes (en moyenne -45‰) dans la formation FD. Ce shift du FC au FD a bien été mis en évidence au sein des black shales des sondages Bambaye et M'vengué (Fig. V.10) et est d'environ 5‰. Cette diminution des valeurs du $\delta^{13}C_{org}$ de la base au sommet de la série Francevillienne, a déjà été mentionnée par Weber et Gauthier-Lafaye (2013). Ces derniers suggèrent que les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ les plus faibles (-46,20‰ et -45,40‰), semblent être restreintes à la formation FC. Ce qui n'est pas toujours le cas, comme le montrent la figure V. 10. Ces faibles valeurs résulteraient de l'activité des bactéries méthanotrophes (Weber et Gauthier-Lafaye, 2013). Par ailleurs, il n'y a aucune corrélation entre le TOC et $\delta^{13}C_{org}$ (Fig. V.11), indiquant qu'il n'y a eu aucune dégradation, ni volatilisation des molécules organiques par des processus diagénétiques tardifs ou métamorphiques (Hedges & Keil 1995). La matière organique conservée dans les sédiments est celle enfoui lors du dépôt.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

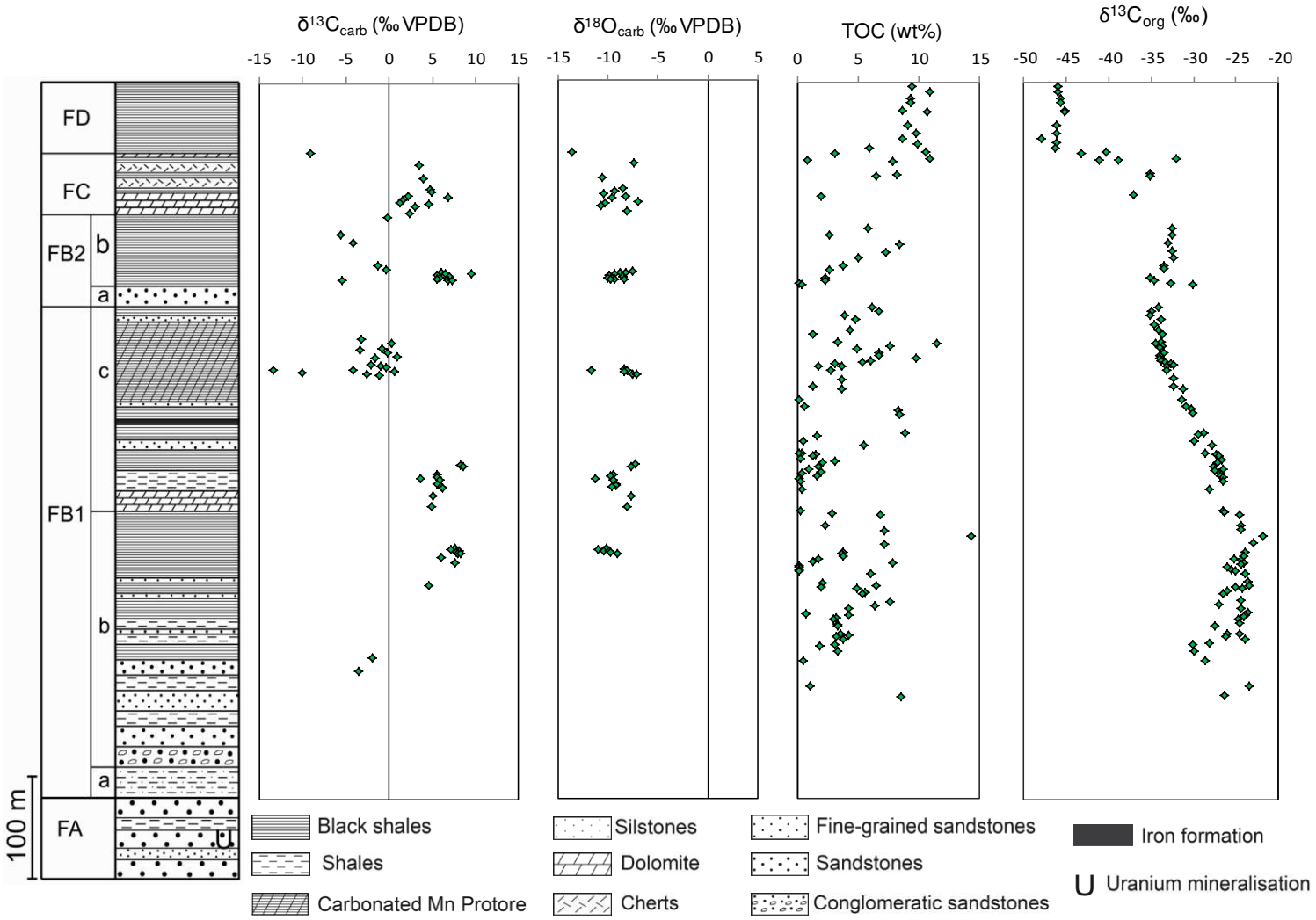


Figure. V.8. Variation de la composition isotopique du carbone le long de la série. Pour un souci de présentation, le niveau de FB2a a été réduit.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

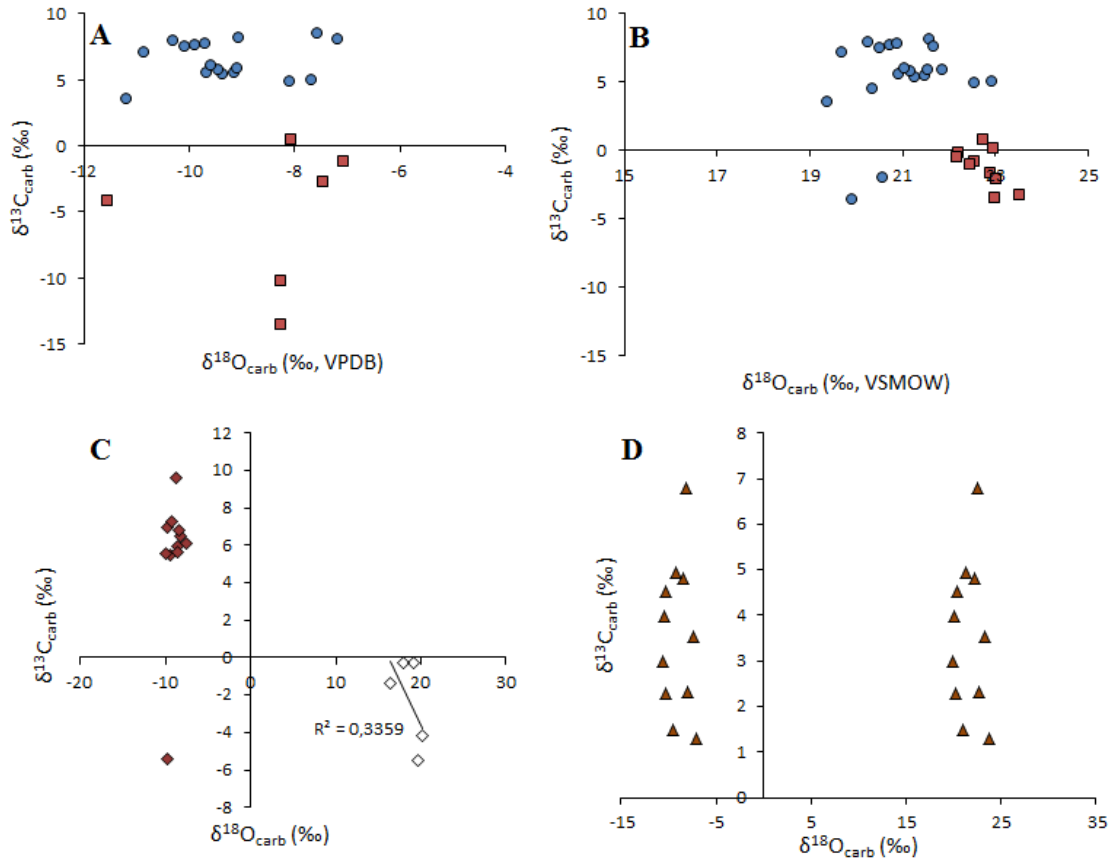


Figure V.9. Corrélation entre les valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ et $\delta^{18}O_{carb}$. A et B : unité FB1. Les cercles représentent les black shales déposés en dessous du protore et les carrés, les black shales portant les carbonates de Mn. C : black shales FB2. Les losanges remplis représentent les black shales FB2 de la carrière SOCOBA et les losanges vides, ceux du sondage Bambaye. D : dolomies de la formation FC.

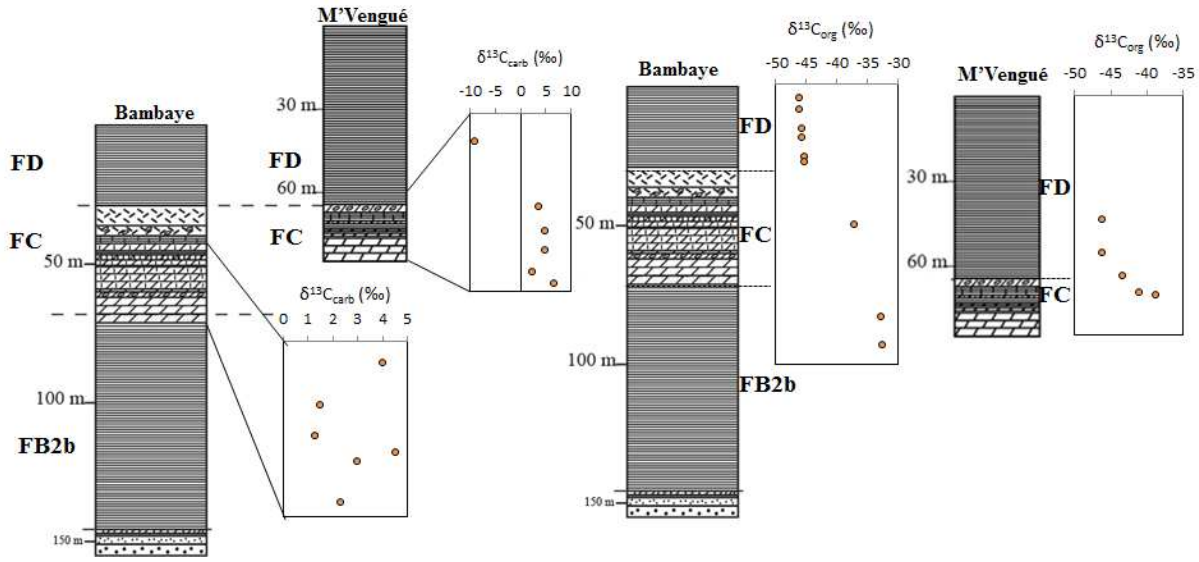


Figure V.10. Zoom sur la variation de $\delta^{13}C_{carb}$ et du $\delta^{13}C_{org}$ du FC vers le FD.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

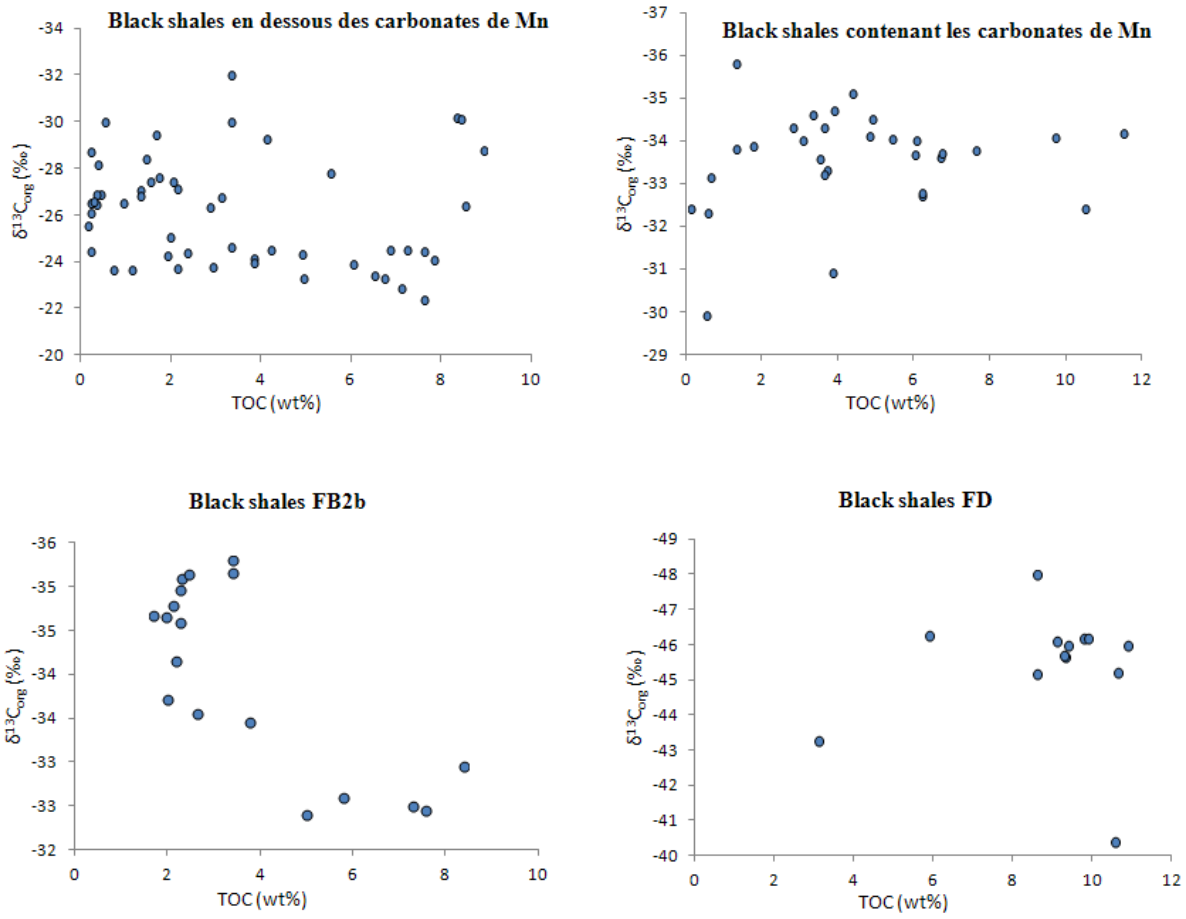


Figure V.11. Corrélation entre le TOC et le $\delta^{13}C_{org}$.

Discussion

La question cruciale qui se pose lorsqu'on veut interpréter les données isotopiques du carbone dans les sédiments anciens, est de savoir si la signature primaire marine a été bien préservée. Celle-ci pouvant être variable à tout temps. L'absence de corrélation entre les valeurs $\delta^{13}C_{carb}$ et $\delta^{18}O_{carb}$, dans les black shales FB1, FB2 et les dolomies du FC suggère que les valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ enregistrées sont celles de l'eau de mer contemporaine du dépôt, excepté dans le protore et dans six échantillons de black shales FB2.

Les valeurs négatives observées dans les blacks shales riches en carbonates de Mn sont le résultat de la diagenèse (Gauthier-Lafaye et Weber, 2003 ; Pambo, 2004 ; Cf. Chapitre IV). Les carbonates de Mn (rhodocrosite) ont incorporé le carbone léger issu de la dégradation

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

de la matière organique. Ceci va générer des valeurs négatives de $\delta^{13}C_{carb}$ observées dans ce milieu. De même, dans les black shales FB2, la précipitation de la calcite manganésifère autour de la dolomite (Cf. chapitre IV) est à l'origine des valeurs négatives observées dans ce niveau.

Par ailleurs, les valeurs de $\delta^{18}O_{carb}$ reflètent aussi une signature marine de l'eau de mer contemporaine du dépôt dans l'ensemble de la série. Sur la base des analyses de la composition isotopique de l'oxygène sur des anciennes calcites marines datées du Précambrien à l'ordovicien, Kasting et al. (2006) ont modélisé les variations des valeurs de $\delta^{18}O_{carb}$ de l'eau de mer à travers cette période. Ils ont conclu que, la meilleure estimation de la composition isotopique originelle (issue de l'eau de mer) de l'oxygène dans les carbonates variait entre ~-11 et ~-7‰, à 2.1 Ga. De plus, Jaffrès et al. (2007) suggéraient une gamme de valeurs de $\delta^{18}O$ des dolomies marines au Paléoprotérozoïque, d'environ -10 à -7‰. Lorsque ces valeurs sont comparées à celles des carbonates dolomitiques Francevilliens, on constate que le $\delta^{18}O$ de ces derniers tombe dans cette gamme de valeurs marines Paléoprotérozoïques. La dolomitisation précoce entraine généralement la rétention du $\delta^{18}O$ primaire, en réduisant l'espace poral et en limitant une possible interaction de fluide postérieur (Kah et al 1999).

À l'échelle de la série, les analyses pétrographiques et les données géochimiques du carbone indiquent que la fraction de carbone liée à la matière organique ainsi que celle liée au minéral n'a pas été significativement affectée par l'altération post-dépôt. Par conséquent, les valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ reflètent celles de l'eau de mer contemporaine du dépôt du bassin de Franceville. Les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ correspondent également à la composition de la matière organique initialement déposée dans le bassin.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.1.2. Spéciation et isotopes du Fer

Résultats

Spéciation du fer

La spéciation du fer a été effectuée sur des black shales, shales et siltites. Ce proxy a été utilisé pour évaluer les conditions redox de l'environnement de dépôt, tout en tenant compte de l'enrichissement en Fe (Fe_T/Al). Dans l'ensemble de la formation FB, le rapport Fe_T/Al (<0.48) indique un faible enrichissement en Fer excepté dans les black shales riches en carbonates de Mn et le niveau ferrifère juste sous-jacent. Ces niveaux affichent respectivement des valeurs moyennes de 0.53 et 421 (Annexe 7). Au niveau des black shales contenant les carbonates de Mn ce rapport peut être variable (Fig. V.12). Les résultats de la spéciation de fer indiquent des conditions de dépôt variables dans l'ensemble de la formation FB. La base de l'unité FB1 est caractérisée par des eaux de fond oxygénées, avec une période anoxique ferrugineuse transitoire (Fig. V.12). Les conditions anoxiques ferrugineuses s'installent dans l'ensemble du protore, comme l'indiquent les rapports Fe_{HR}/Fe_T (> 0.38) et Fe_{py}/Fe_{HR} (< 0.7), ainsi que dans les niveaux riches en fer sous-jacents. Toutefois, quelques échantillons dans le protore affichent des valeurs du rapport Fe_{py}/Fe_{HR} > 0.7, indiquant ainsi des conditions euxiniques. Cependant, ces échantillons à caractère euxinique, ne sont pas toujours enrichis en Fe, puisque leur rapport Fe_T/Al est <0.48 (annexe 7 ; Fig.V.13). En allant vers le haut de la série, les résultats de spéciation de Fe montrent que des conditions oxygénées se sont développées de l'unité FB2 au FC, avec les rapports Fe_{HR}/Fe_T < 0.38, Fe_{py}/Fe_{HR} < 0.7 et Fe_T/Al < 0.48 (Fig. V.12, annexe 7). Les deux échantillons ayant un rapport Fe_T/Al > 0.48 dans les black shales de l'unité FB2 sont riches en carbonates et en chlorite ferrifère. Cependant, les échantillons de black shales situés au sommet de l'unité FC (à la transition FC-FD) montrent des conditions clairement euxiniques (Fig. V.12, annexe 7). Par ailleurs, les black shales de la formation FD révèlent un enrichissement en Fe (Fe_T/Al > 0.5, avec une moyenne de 0.97) et des conditions euxiniques considérables (Fe_{HR}/Fe_T > 0.38, Fe_{py}/Fe_{HR} > 0.7) lors du dépôt (Fig. V.12, et V.13). Néanmoins, 3 échantillons dans cette formation présentent un caractère anoxique non euxinique avec un rapport Fe_{py}/Fe_{HR} variant de 0.53 à 0.69 (Fig. V.13).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Composition isotopique du Fe

Seule la composition isotopique du fer total ($\delta^{56}Fe_T$) a été déterminée au cours de ces analyses géochimiques. Les échantillons de black shales de la formation FB affichent des valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ généralement positives, tombant dans une gamme de valeurs de 0.05 à 0.45 ± 0.13‰), excepté 3 échantillons qui montrent des valeurs négatives (Fig. V.12), dont deux dans les niveaux riches en carbonates de Mn et une dans l'unité FB1b. La majorité des valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ dans les black shales riches en carbonates de Mn, sont proches de la valeur moyenne de $\delta^{56}Fe_T$ d'une plateforme oxique comme observée dans la mer du Nord (0.07 ± 0.02‰ ; Beard et al., 2003a ; Severmann et al., 2008).

La formation FD quant à elle montre des valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ négatives, de -0.37 à -0.03 ± 0.13‰, excepté un échantillon qui présente une valeur positive (Fig. V.14).

Pour examiner l'effet des conditions de dépôt sur la composition isotopique du Fe, les valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ ont été projetées en fonction de l'enrichissement en Fe (Fe_T/Al) et des indicateurs d'anoxie (Fe_{HR}/Fe_T) et d'euxinie (Fe_{py}/Fe_{HR}), (Fig. V.14). Une anti-corrélation est observée entre la composition isotopique et l'enrichissement en Fe (Fig. V.14A) dans l'ensemble de la série. Les valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ dans les black shales FB sont majoritairement anti-corrélées avec le rapport Fe_T/Al. En revanche la formation FD montre un ensemble de points présentant des valeurs négatives de $\delta^{56}Fe_T$ et des valeurs élevées du rapport Fe_T/Al (Fig. V.14A). Des tendances similaires ont été observées dans le bassin de la mer noire et dans des black shales Dévonien (formation Oatka Creek), indiquant un transport du fer du continent vers le bassin (Severmann et al., 2008 ; Duan et al., 2010a). La formation FB, montrent des valeurs isotopiques du Fe diminuant conjointement avec l'enrichissement en Fe et l'augmentation du Fe réactif (Fig. V.13 A et C). Des anti-corrélations sont aussi observées entre le $\delta^{56}Fe_T$ et le rapport Fe_{py}/Fe_{HR} et Fe_{py}/Fe_{HR}.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

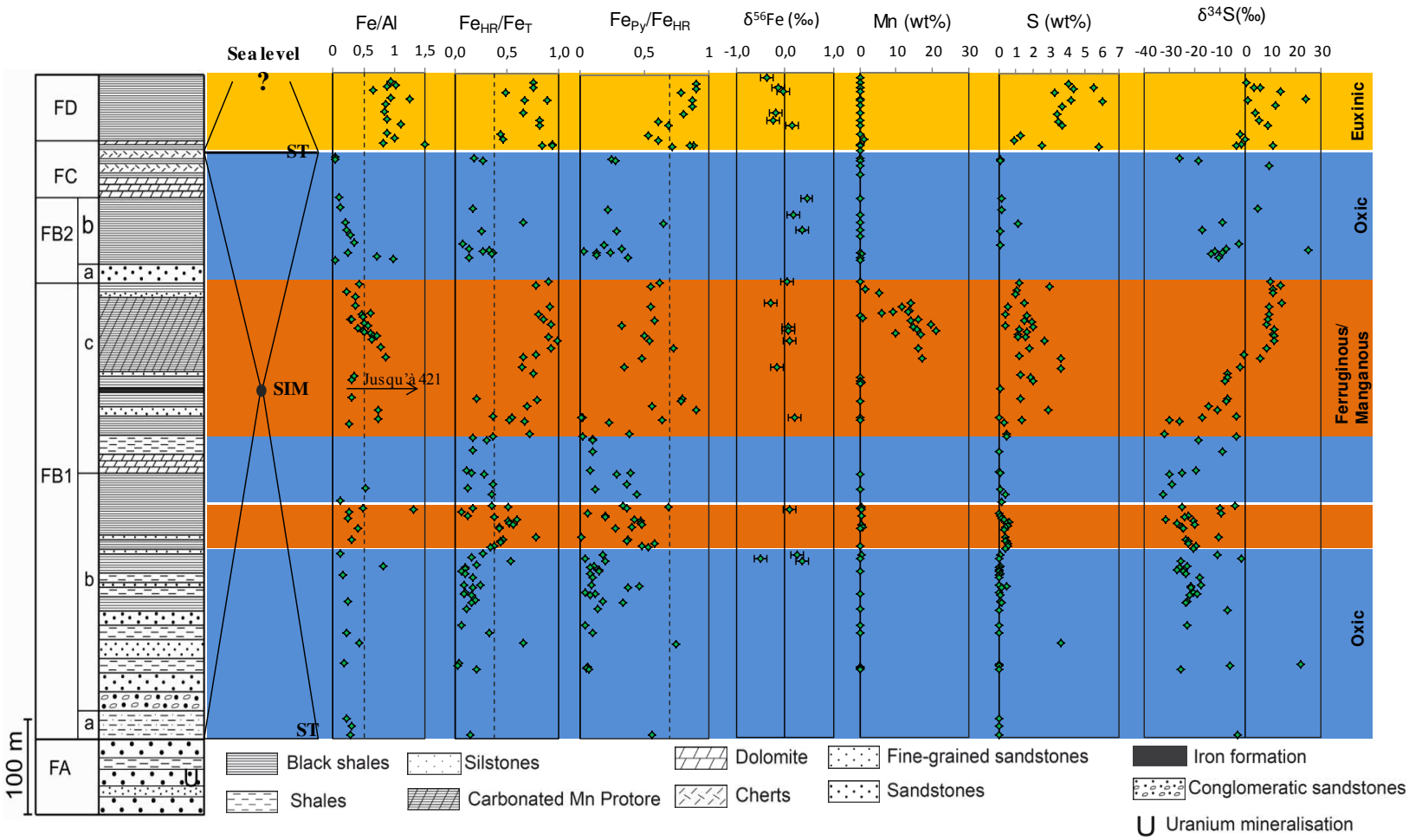


Figure V.12. Spéciation du Fe, teneurs et enrichissements en Mn, S, et composition isotopique du Fe, et du S. En ce qui concerne la spéciation du fer, seuls les échantillons qui ont un rapport Fe_{HR}/Fe_T < 1 sont représentés dans cette figure.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

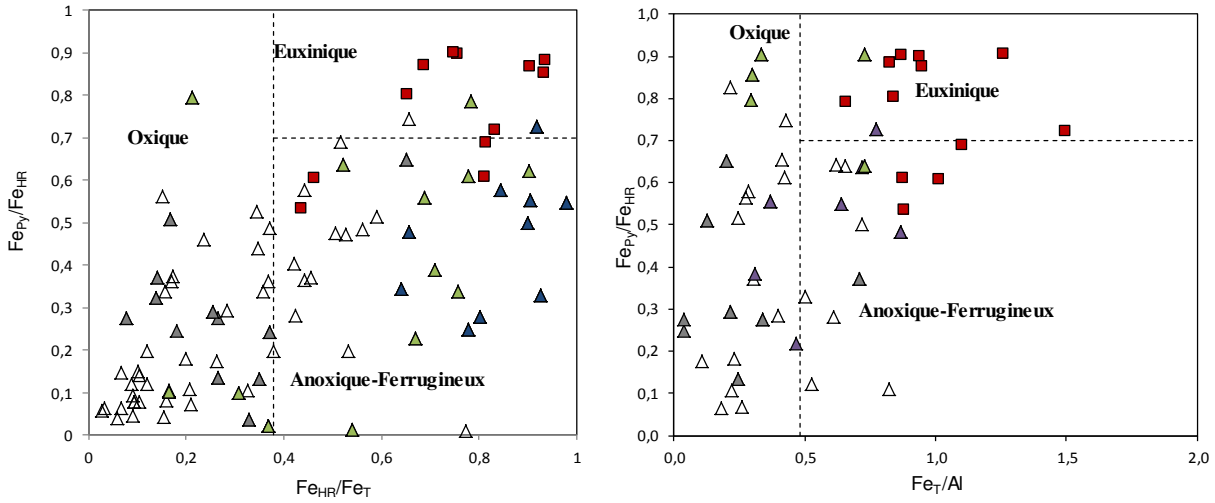


Figure V.13. Conditions redox de dépôt des Formations FD (carrés rouges) et FB (triangles). Les triangles gris représentent les black shales FB2-FC. Les triangles bleus représentent les black shales riches en carbonates de Mn (protore), les verts, ceux de la sous-unité FB1c dépourvus de Mn, et les blancs, ceux de la sous-unité FB1b.

Discussion

Les niveaux anoxiques de la formation FB montrent des valeurs curieusement positives. Severmann et al. (2006) ont montré que dans les sédiments contenant des eaux interstitielles dépourvues d'oxygène, et ayant un contenu élevé en Mn et en Fe dissouts, les valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ peuvent être négatives même en absence de sulfato-réduction. Les valeurs légères de $\delta^{56}Fe_T$ sont compatibles avec une réduction préférentielle du ^{54}Fe léger, durant le cycle biotique ou abiotique du Fe (Anbar 2004, Beard et al 1999, Crosby et al 2007, Johnson et al 2008). L'anti-corrélation observée entre les valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ et le rapport Fe_T/Al dans la formation FB (Fig.V.14) indique que la composition isotopique enregistrée est celle d'un mélange entre la composition isotopique du Fe authigénique et celle du Fe détritique ayant des valeurs de $\delta^{56}Fe_T$ proches de celles de la croûte altérée (Severmann et al., 2008 ; Duan et al., 2010a). Les valeurs positives de $\delta^{56}Fe_T$ dans les black shales FB2 et FB1b sont en accord avec un dépôt sous des conditions oxygénées. De plus, le faible rapport Fe_T/Al et l'analyse minéralogique (présence de chlorite) suggèrent que la composition isotopique globale est à priori contrôlée par celle des phases détritiques. Durant le lessivage des silicates, une perte

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

préférentielle du Fe léger peut être observée (Brantley et al., 2001 ; 2004). Par ailleurs, les valeurs positives observées dans les conditions anoxiques de l'unité FB1c peuvent s'expliquer par une oxydation partielle du Fe^{2+} dans la colonne d'eau (Planavsky et al 2012a) augmentant ainsi le rapport Fe/Al. Si on considère que dans ce niveau, le Fe et le Mn sont d'origines hydrothermales et ont précipité sous forme d'oxydes (Gauthier-Lafaye et Weber, 2003), la composition isotopique du flux hydrothermal ($\delta^{56}Fe_T$ = -0.2‰ ; Beard et al., 2003 ; Yamaguchi et al., 2005) a pu être impactée lors de l'oxydation du Fe. Ceci a probablement entraîné l'augmentation des valeurs de $\delta^{56}Fe_T$.

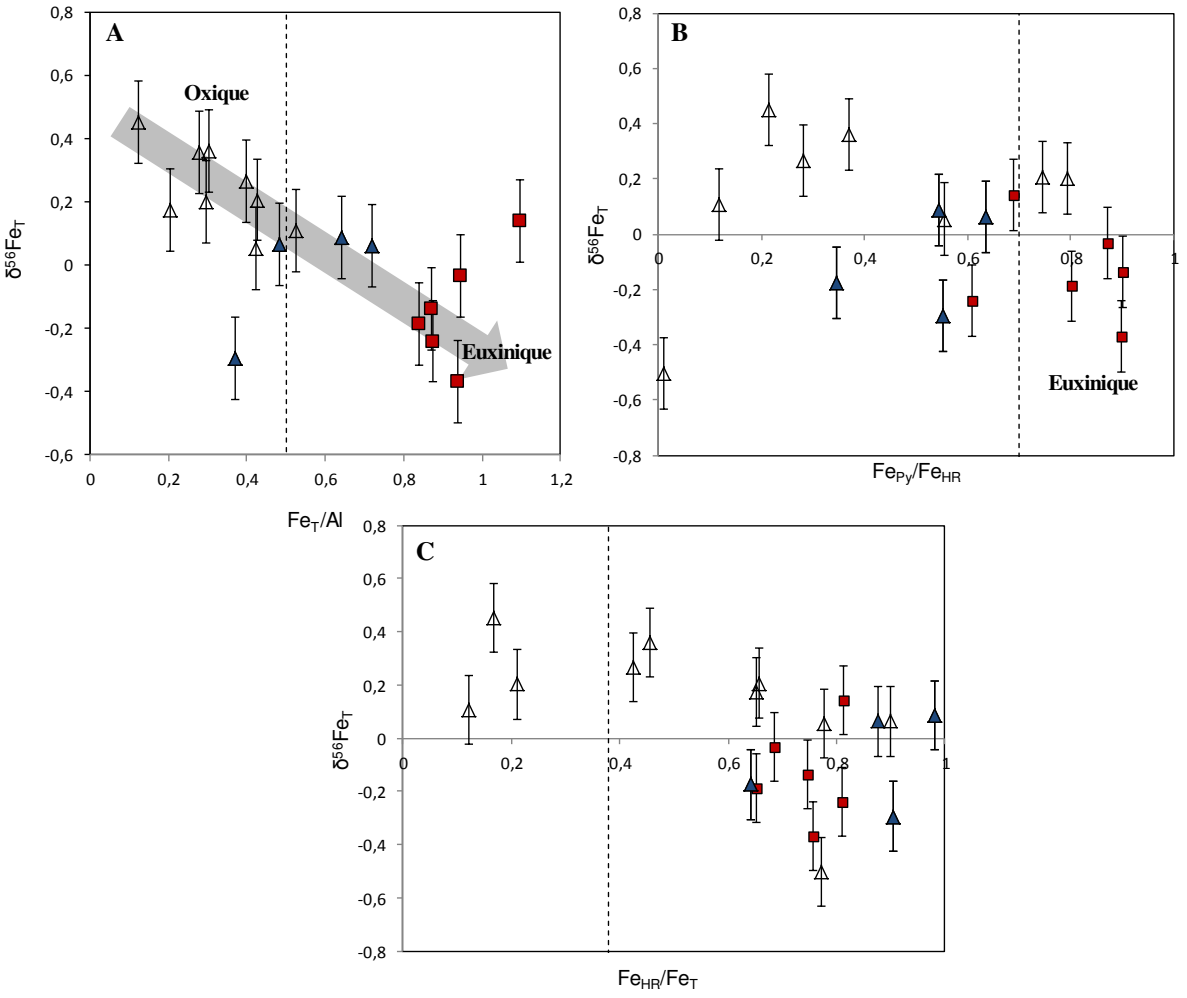


Figure V.14. Variation de la composition isotopique Fe en fonction de l'enrichissement en Fe et des conditions redox de dépôt. Les carrés rouges correspondent à la formation FD. Les triangles bleus correspondent au protore, et les blancs correspondent aux black shales FB dépourvus de Mn.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

En revanche, les résultats enregistrés dans la formation FD sont compatibles avec les conditions euxiniques. Comme observé dans plusieurs formations déposées dans des conditions euxiniques, telles que la formation Zaonega (unité C) dans le bassin Onega en Russie (Asael et al., 2013), la formation Oatka Creek du bassin Appalachien (Duan et al., 2010), ou le bassin euxinique de la mer noire (Severmann et al., 2008), la formation FD affiche des valeurs négatives de $\delta^{56}Fe_T$. Les valeurs négatives de $\delta^{56}Fe_T$ observées dans la formation FD, pourraient s'expliquer par un mélange de la composition isotopique du Fe détritique avec celle de la pyrite authigénique. Un mélange entre une phase minérale détritique riche en Fe (Fe/Al> 0.48) avec un $\delta^{56}Fe_T$ de ≈ 0.09‰ (Beard et al., 2003a,b) et une phase minérale sulfurée (pyrite) avec un $\delta^{56}Fe_T$ variant de -0.4‰ à 0‰ pourrait expliquer les valeurs négatives de $\delta^{56}Fe_T$ observées dans les black shales FD. Cet argument a été également utilisé pour expliquer les valeurs négatives observées dans l'unité euxinique de la formation Zaonega en Russie (Asael et al., 2013). L'abondance de cristaux de pyrite de très petite taille (infra 10 microns) dans la formation FD (Cf. chapitre IV), suggère à priori que le $\delta^{56}Fe_T$ est majoritairement contrôlé par la composition isotopique de la pyrite. Cependant, l'échantillon présentant une valeur positive de $\delta^{56}Fe_T$ (0.14 ± 0.13‰) et un rapport Fe/Al > 0.48, peut témoigner d'un faible transfert du Fe léger et d'un effet considérable de distillation de Rayleigh qui aurait enrichit l'eau de mer en isotope lourd du Fe, entraînant ainsi une précipitation de la pyrite avec une valeur positive de $\delta^{56}Fe_T$. Ce processus se produit apparemment au niveau de la transition vers des niveaux euxiniques du bassin, qui eux-mêmes constituent un réservoir de Fe léger (Asael et al., 2013).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.1.3. Teneurs et composition isotopique du soufre

Résultats

Les variations de la teneur et de la composition isotopique du soufre sont illustrées dans la figure V.12. Deux enrichissements en S sont observés. Le premier est enregistré dans les black shales de la sous-unité FB1c avec des teneurs variant de 0.25 à 3.62% et une moyenne d'environ 1.60%. Le second est enregsitré dans les black shales de la formation FD, avec des teneurs variant de 0.90 à 6.02 et une moyenne d'environ 4%.

La composition isotopique ($\delta^{34}S$) du soufre, fluctue le long de la série. L'unité FB1 affiche globalement des valeurs négatives de $\delta^{34}S$ allant de -32.41 à – 0.64‰. Ces valeurs vont évoluer vers des valeurs positives dans les niveaux riches en manganèse, atteignant ainsi 14.65‰ (Fig. V.12 ; V.15 et annexe 7). Une tendance semblable, des valeurs négatives à des valeurs positives, a été aussi observée dans l'unité I de la partie supérieure de la formation Zaonega (Cf. Scott et al., 2014). De l'unité FB2 jusqu'au FC, les valeurs de $\delta^{34}S$ sont négatives (Fig. V.12 et annexe 7), excepté 3 échantillons qui présentent des valeurs positives.

Les black shales de la formation FD quant à eux, affichent généralement des valeurs positives de $\delta^{34}S$, variant de -1.84 à 24‰ (Fig. V.12 et annexe 7). Seuls deux échantillons présentent des valeurs légèrement négatives dans ces black shales (-1.84 et -0.21‰). Des résultats semblables ont été également enregistrés dans l'unité II euxinique de la formation Zaonega (Cf. Scott et al., 2014).

Étant donné que la réduction des sulfates est associée à l'oxydation de la matière organique dans les black shales, les compositions isotopiques du carbone organique et du soufre réduit ont été projetées (Fig. V.15) afin de mettre en évidence un éventuel couplage. Les valeurs de $\delta^{34}S$ et $\delta^{13}C_{org}$ des unités I et II de la partie supérieure de la formation Zaonega (Scott et al., 2014) ont également été projetées pour une éventuelle comparaison, car ces unités présentent des résultats similaires à ceux des black shales Francevilliens (Fig. V.15). Une anti-corrélation est observée entre le de $\delta^{34}S$ et $\delta^{13}C_{org}$ dans l'unité FB1 comme dans l'unité II de la formation Zaonega. Cette dernière, présente des échantillons avec des valeurs positives de $\delta^{34}S$, et des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ inferieures à -30‰. Ces résultats reflétent probablement une contribution du carbone issu d'organismes producteurs secondaires tels que

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

les méthanotrophes et/ou les bactéries oxydant le soufre (Scott et al., 2014). Par ailleurs, les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ des black shales FD semblent relativement constantes avec l'augmentation des valeurs de $\delta^{34}S$.

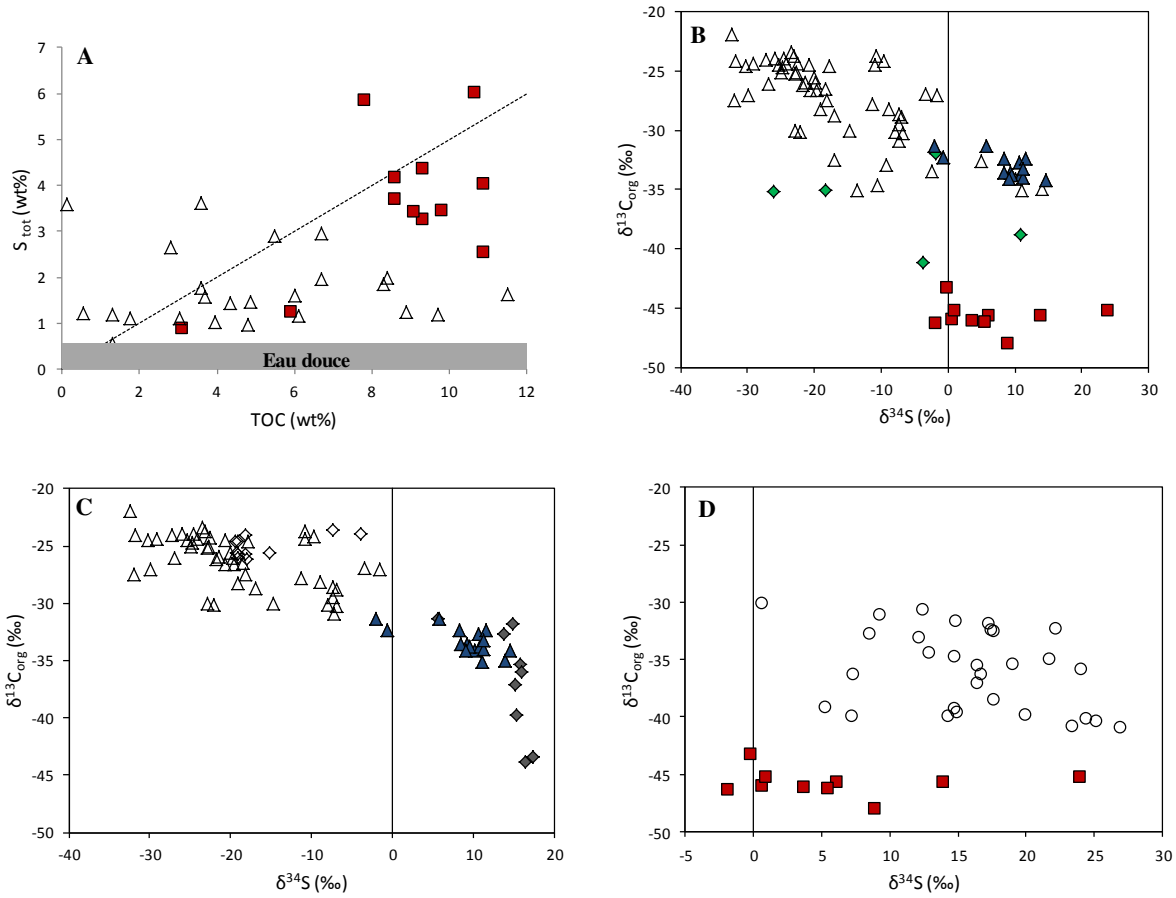


Figure V.15. Teneur en soufre versus teneur en carbone organique (A), et $\delta^{34}S$ versus $\delta^{13}C_{org}$ dans les black shales Francevillien (B) et comparaison avec les unités I et II de la formation Zaonega en Russie (C et D). Les carrés rouges représentent la formation FD. Les losanges verts représentent les black shales FC. Les triangles vides représentent les black shales du FB dépourvus de Mn. Les triangles bleus représentent les black shales riches en carbonates de Mn. Les losanges gris et vides (C) représentent respectivement, les échantillons de l'unité I (UZ1) de 16 à 184 m et de 199 à 295.6 m, de la partie supérieure de la formation Zaonega. Les cercles représentent les échantillons de l'unité II de la formation Zaonega (Cf. Scott et al., 2014, pour plus de détails).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Discussion

La réduction dissimilatrice des sulfates (DSR), couplée à l'oxydation de la matière organique, représente la source primaire des sulfures dans les black shales, avec la formation de la pyrite. La DSR produit des sulfures enrichis en isotopes légers du soufre (^{32}S), par rapport aux précurseurs sulfates (Canfield et Teske, 1996). Étant donné que les sédiments étudiés sont des black shales (donc riches en matière organique), la DSR est le processus majeur qui va contrôler le fractionnement isotopique du soufre. Dans les environnements non-euxiniques, la production des sulfures est restreinte aux eaux interstitielles en dessous de l'interface eau-sédiment. En revanche, dans les environnements euxiniques, elle se fait dans la colonne d'eau, puisque le Fe réactif ne peut pas être transporté à travers une colonne d'eau contenant de l'H_2S libre (Lyons, 1997).

Sur la base des valeurs de $\delta^{34}S$ situées à 10‰ à 2.1 Ga (Planavsky et al., 2012), l'ensemble des black shales localisés stratigraphiquement en dessous de ceux portant les carbonates manganésifères, affichent des valeurs de $\delta^{34}S$ en moyenne plus de 30‰ plus faibles que celles des sulfates contemporains. De tels fractionnements sont compatibles avec des concentrations élevées en sulfates (> 200µM ; Habicht et al., 2002) dans l'eau de mer. Cependant, une diminution du fractionnement des isotopes du soufre est observée à proximité du niveau riche en carbonates de Mn (Fig. V.12), montrant des valeurs positives dans ce niveau. Cette tendance peut être expliquée de deux manières : soit par une limitation en sulfates dans l'eau de mer, ou alors par une vitesse de réduction des sulfates excédant celle de leur diffusion dans le sédiment. Jørgensen (1979) a montré que le transport des espèces du soufre dans les eaux interstitielles du sédiment, peuvent modifier la façon dont l'effet isotopique biologique du soufre est préservé dans les sulfures sédimentaires. Malgré la présence abondante des sulfates dans l'eau de mer sus-jacente, une limitation en sulfates peut se développer dans les sédiments dans lesquels le sulfate est consommé plus rapidement qu'il ne soit refourni par diffusion (Goldhaber & Kaplan 1975). Dans ce cas, la composition isotopique des sulfures sédimentaires approche celle des sulfates de l'eau de mer à cause d'une alimentation limitée en sulfates vers le site de réduction des sulfates. Pour cette raison, il est important de distinguer le lieu de réduction des sulfates lorsqu'on utilise les isotopes du soufre des pyrites sédimentaires pour estimer le contenu en sulfate. Les résultats de spéciation du Fe montrent que dans la formation FB, la réduction des sulfates a lieu dans le sédiment,

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

durant la diagenèse précoce. La montée maximum du niveau marin dans l'unité FB1c, générant des conditions anoxiques mais non euxiniques dans le fond peut entrainer la diminution de la vitesse de diffusion des sulfates, ainsi que leur limitation dans le fond. Dans les black shales riches en carbonates de Mn, déposés dans un prisme de haut niveau marin (Cf. chapitre IV), la vitesse de réduction des sulfates excédait probablement la vitesse de diffusion des sulfates étant donné leur limitation dans le fond. Les sulfates entrant dans la zone de réaction diagénétique étaient probablement quantitativement réduits en sulfures (piégés par la suite sous forme de pyrites sédimentaires).

Les fractionnements élevés des isotopes du soufre du FB2 au FC oxygénés, sont compatibles avec une abondance des sulfates dans les eaux oxygénées. Cet aspect est corroboré par la présence des pseudomorphes et des reliques de sulfates observés dans la formation FC (Cf. chapitre IV).

Par ailleurs, les valeurs positives de $\delta^{34}S$ observées dans la formation FD, indiquent clairement une diminution du contenu en sulfates dans l'eau de mer contemporaine. La formation de la pyrite dans des conditions euxiniques affiche soit des valeurs de $\delta^{34}S$ appauvries (négatives) de plus de 20‰ par rapport aux sulfates de l'eau de mer contemporaine, soit des valeurs de $\delta^{34}S$ approchant celles des sulfates (valeurs devenant positives) de l'eau de mer. Les valeurs appauvries reflètent des conditions riches en sulfates, et par conséquent des environnements de surfaces très oxydés (Lyons, 1997 ; Habicht et al., 2002). En revanche, les valeurs qui ont tendance à être positives indiquent plutôt des conditions pauvres en sulfates (Habicht et al., 2002 ; Johnston et al., 2005b), impliquant ainsi un plus faible état d'oxydation de surface. Ce dernier scénario correspond aux conditions enregistrées dans la formation FD, suggérant ainsi une diminution du contenu en sulfates dans l'eau de mer à environ 2.08 Ga.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.1.4. Concentration et composition isotopique du molybdène

Résultats

Deux enrichissements en Mo sont observés le long de la série stratigraphique Francevillienne : le premier correspond à l'intervalle anoxique constitué de black shales riches en carbonates de Mn et le second, à la formation euxinique FD (Fig. V.16).

Le niveau riche en Mn montre un enrichissement beaucoup plus faible que celui du FD avec des valeurs variant de 0.63 à 24.77 ppm et une moyenne d'environ 6 ppm. Dans ce niveau, les valeurs de $\delta^{98/95}$Mo sont très faibles atteignant jusqu'à -0.74 ‰. Ces valeurs sont bien en dessous des valeurs moyennes de la croûte et des rivières modernes.

Le contenu en Mo de la formation FD varie de 2.65 à 64.80 ppm avec une moyenne d'environ 32 ppm. Ces données reflètent un enrichissement similaire à celui observé dans les black shales euxiniques Paléoprotérozoïques (Scott et al., 2008 ; Kendall et al., 2009 ; 2011 ; Asael et al., 2013). Le rapport Mo/Al élevé (moyenne de 6.3 ppm/wt% pour le FD comparé à 0.19 ppm/wt% pour la croûte supérieure), associé à la corrélation entre le Mo et le TOC (Fig. V.17), montre que l'enrichissement en Mo dans ces black shales est authigénique. Les faibles valeurs du rapport Mo/TOC (en moyenne 3.5 ppm/wt%, comparé à la valeur moyenne de celui de la mer noire de 4.5 ppm/wt%) peuvent représenter un réservoir de Mo limité dû à une euxinie répandue (Scott et Lyons, 2012). Dans ces black shales, les valeurs de $\delta^{98/95}$Mo varient de 0,02 à 0.95‰, avec une moyenne de 0.3‰. Cependant, la plus faible valeur de Mo/TOC et la valeur la plus élevée de $\delta^{98/95}$Mo, sont toutes deux observées dans un échantillon (Cf. Annexe 7).

Discussion

Les fractionnements observés dans l'unité riche en Mn sont compatibles avec un enlèvement du Mo à travers une adsorption sur les oxydes de Mn (Siebert et al 2003), suivi d'une capture ultérieure du Mo dans les sédiments.

Les estimations récentes de la composition isotopique du Mo dans les océans Protérozoïques, en moyenne, varient de 0.85 à 1,2‰ (Dahl et al., 2011 ; Kendall et al., 2011 ;

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Asael et al., 2013), suggérant que le cycle du Mo était dominé par des réservoirs anoxiques et euxiniques, avec un dépôt négligeable dans les environnements oxiques. Comparée à ces valeurs, la valeur moyenne de $\delta^{98/95}$Mo dans le FD (0.3‰) est considérablement plus faible, et même plus que les valeurs moyennes entrant dans les océans (0.4 à 0.7‰ ; Kendall et al., 2011). Il est bien établi que des fractionnements à des valeurs appauvries en $\delta^{98/95}$Mo (comparé à l'eau de mer) peuvent se produire lorsque les sulfures ou le temps sont limitant, comme dans la partie supérieure de la mer noire (Nagler et al., 2011). Alors que les sédiments anciens sont supposés capturer le $\delta^{98/95}$Mo de l'eau de mer contemporaine, une gamme de valeurs étalées, peut indiquer un retrait non quantitatif du Mo de l'eau de mer. Par conséquent, les valeurs les plus lourdes de $\delta^{98/95}$Mo sont généralement supposées, mieux refléter la composition de l'eau de mer (Dahl et al., 2010, 2011 ; Kendall et al., 2011). Ainsi, l'étalement des valeurs de $\delta^{98/95}$Mo, observé dans le FD est typique des anciens bassins euxiniques. Il reflète une vitesse de dépôt variable du Mo, à partir des eaux euxiniques. La valeur obtenue de $\delta^{98/95}$Mo de 0.95‰ est, par conséquent, représentative de l'eau de mer contemporaine du dépôt. Cette estimation est en accord avec les données d'Asael et al. (2013). Ces derniers ont reporté une valeur moyenne de $\delta^{98/95}$Mo de 0.85 ± 0.21‰ de l'eau de mer contemporaine du dépôt des black shales euxiniques de la formation Zaonega, dans le bassin Onega. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer les concentrations en sulfures dans le bassin lors du dépôt du FD. Étant donné que la valeur de 0.95 ± 0.03‰ est considérée comme représentative de l'eau de mer contemporaine du dépôt du FD, la faible valeur du rapport Mo/TOC du même échantillon peut suggérer une diminution importante du réservoir de Mo océanique, dû au développement des conditions euxiniques très répandues (Scott et Lyons, 2012).

Les données isotopiques du Mo, suggèrent que durant le dépôt du FD, les conditions euxiniques dans les océans étaient enregistrées à l'échelle globale.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

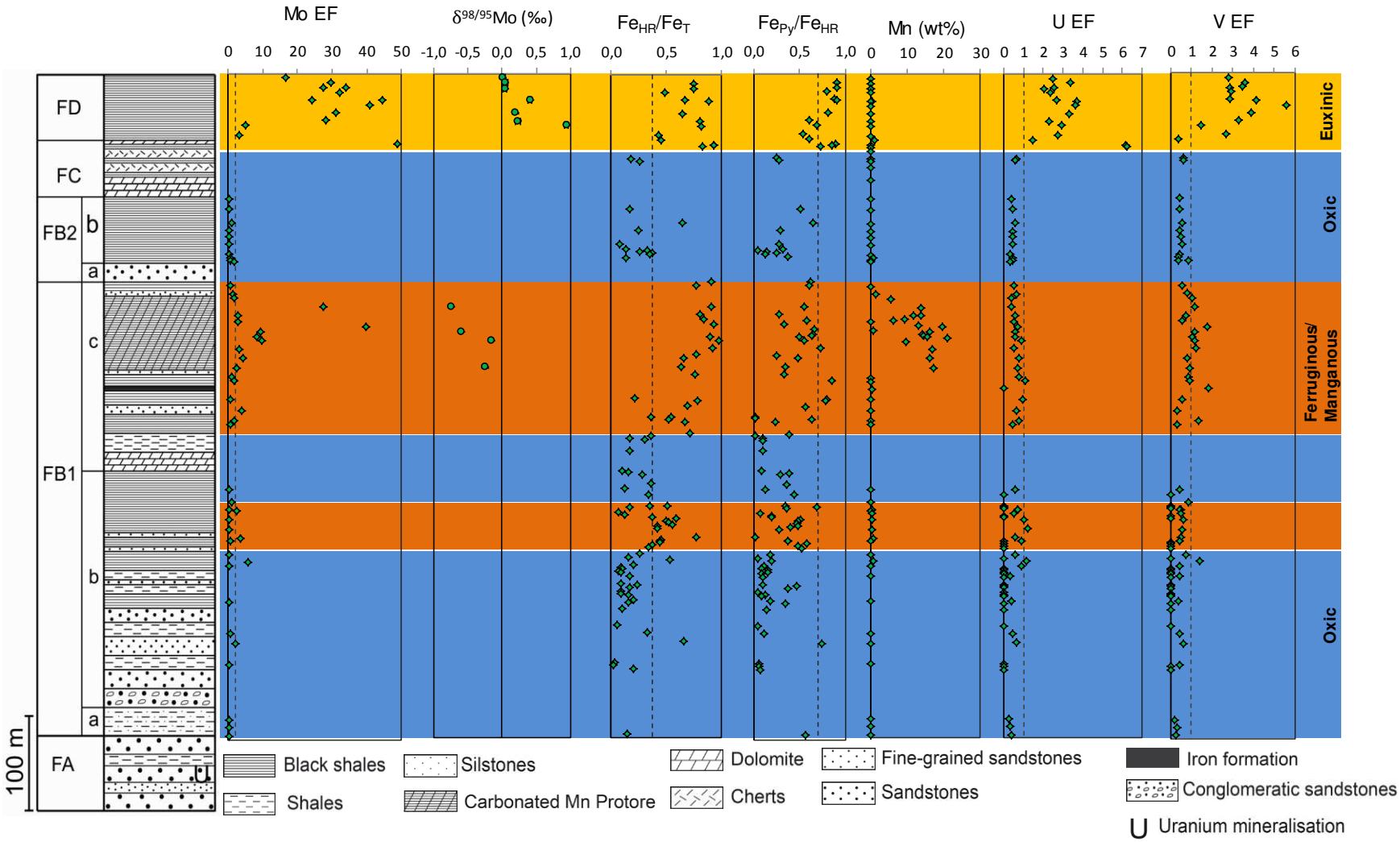


Figure V.16. Enrichissement en Mo, en U et en V dans les intervalles anoxiques et composition isotopique du Mo.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

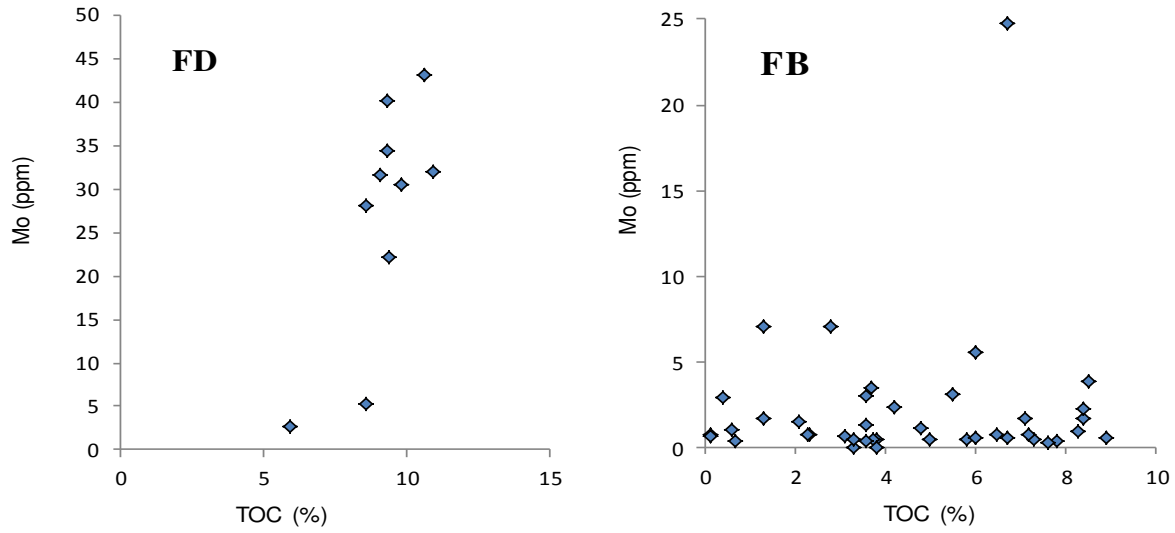


Figure V.17. Variation de la concentration en Mo en fonction de la teneur en carbone organique total (TOC).

II.1.5. Concentrations en uranium et en vanadium

Résultats

À l'échelle de la série Francevillienne, ces deux éléments sont essentiellement enrichis dans les black shales FD (Fig. V.16). La concentration en U varie de 0.99 à 7.83 ppm, avec une moyenne de 5.53 ppm similaires à celles obtenues pour les black shales déposés à 2.06 Ga (Cf. Partin et al., 2013). Asael et al. (2013), ont reporté des valeurs de concentrations en U variant de 2.82 à 11.50 ppm, avec une moyenne de 6.3 ppm, dans les black shales de l'unité euxinique C de la formation Zaonega (2.05 Ga). La concentration en V varie de 10 à 283 ppm, avec une moyenne de 233 ppm. Dans la formation FD, ces deux éléments semblent varier conjointement avec la teneur en C organique. En revanche, dans la formation FB, un très faible enrichissement en V est observé dans le niveau manganésifère, tandis que l'enrichissement en U est absent. Toutefois, une co-variation de ces deux éléments avec le contenu en Al est observée (Fig. V.18).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

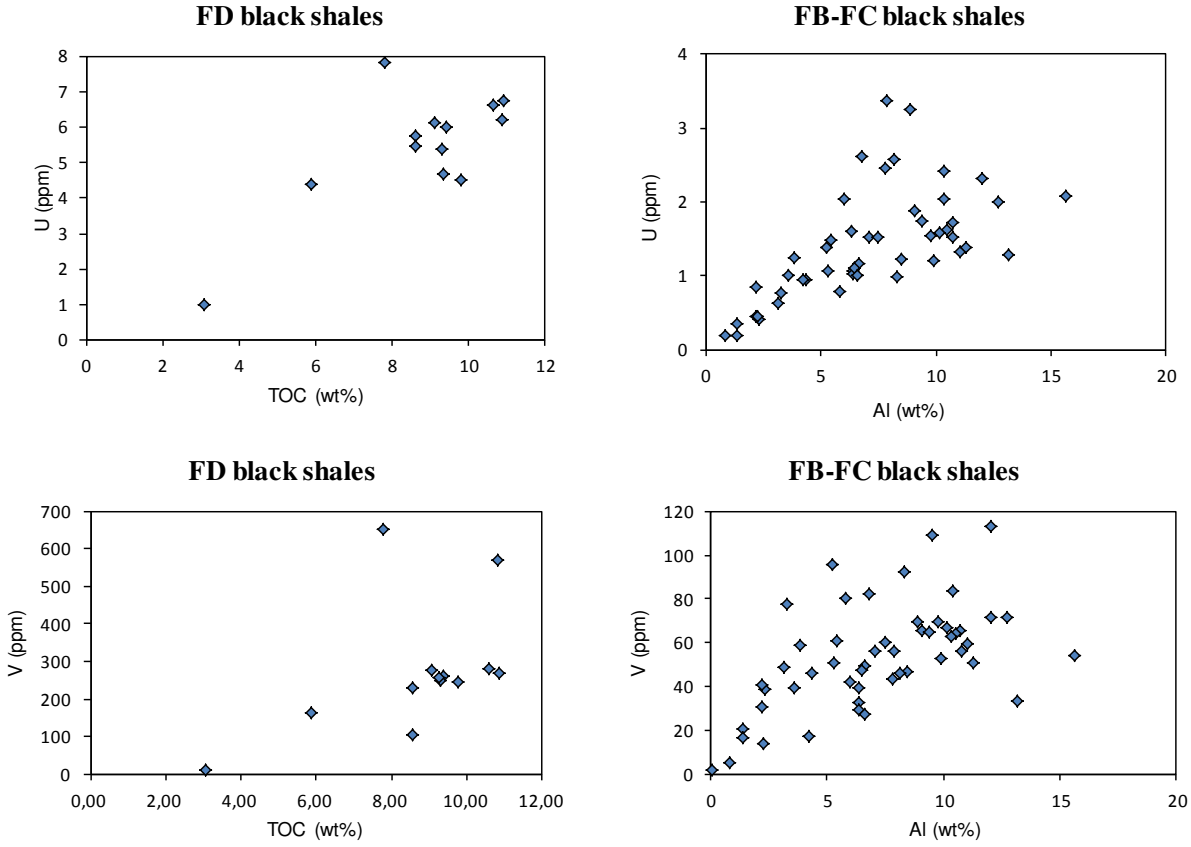


Figure V.18. Variation de la concentration en U et V en fonction de la teneur en carbone organique total (TOC) et de l'Al, dans les black shales FD et FB-FC.

Discussion

La co-variation observée entre le TOC et ces deux éléments, suggère un enrichissement authigénique dans l'intervalle FD, tandis que dans l'intervalle FB les teneurs de ces deux éléments sont contrôlées par l'apport détritique.

Le faible enrichissement en U observé dans les black shales FD, comme dans ceux déposés à 2.06 Ga, pourrait refléter soit une diminution du flux de l'U vers les océans, soit, une augmentation du réservoir d'U, ou potentiellement les deux (Partin et al., 2013). La concentration en U dans l'eau de mer est largement contrôlée par l'extension des conditions réductrices dans les océans (Dunk et al 2002, Emerson & Huested 1991, Klinkhammer & Palmer 1991). Par conséquent, le faible contenu en U dans le FD peut être attribué à un petit

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

réservoir marin d'U, résultant d'une euxinie répandue dans les océans au moment du dépôt des black shales FD.

L'enrichissement en V dans le FD montre que les eaux étaient fortement réductrices, car dans de telles conditions, le V^{4+} est davantage réduit en V^{3+} dû à la présence d'H_2S libéré lors de la réduction des sulfates (Tribovillard et al., 2006). Par conséquent, le manque d'enrichissement notable en V dans l'intervalle anoxique du FB1, suggère très probablement que l'anoxie dans les eaux était moins sévère, comparée au FD.

II.1.6. Concentrations en Cr, Co, Cu, Ni, Zn et Cd.

Résultats

Ces éléments sont relativement enrichis dans la formation FD et dans l'intervalle anoxique contenant les carbonates de Mn, excepté le Cr qui ne présente pas d'enrichissement dans le niveau manganésifère (Fig. V.19, Annexe 7).

Le Cr est enrichi dans la formation FD, mais sa corrélation avec le Ti (Fig. V. 20) traduit une contribution détritique. Une interprétation des conditions redox basée sur son comportement ne sera pas émise. Le Co et le Ni présentent des enrichissements considérables dans l'intervalle manganésifère tandis que, dans la formation FD, les enrichissements sont détectables avec des valeurs de Co_{EF} et Ni_{EF} comprises entre 3 et 10, et des moyennes respectives de 5.30 et 4.87. Cependant, la légère co-variation du Co avec l'Al (Fig. V.20) suppose une contribution détritique. Par ailleurs, le Cu, le Zn et le Cd, montrent des enrichissements similaires dans les deux intervalles.

Discussion

L'absence de variation conjointe entre ces éléments et la teneur en carbone organique totale (Fig. V.20), indique que l'enrichissement de ces éléments n'est pas contrôlé par leur complexation avec la matière organique. Excepté le Cr, l'enrichissement des autres éléments est plutôt contrôlé par le cycle du Mn et les conditions redox du milieu. Ces éléments ont la capacité d'être adsorbés sur des particules d'oxydes de Mn dans les conditions oxydantes

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

(Tribovillard et al., 2005, 2006). Ils peuvent former des solutions solides ou des phases minérales avec les sulfures lorsque le milieu devient réducteur, à cause de la dégradation de la matière organique durant la réduction des sulfates (Tribovillard et al., 2006).

II.1.7. Comportement des terres rares (REE) et anomalie en Ce.

Résultats

Les spectres de terres rares des black shales FB2 et FB1 dépourvus de Mn, sont similaires (Fig. V.21). Les échantillons 1V69 et 1V71 (situés proches de la transition FC/FD), présentent également des spectres de terres rares similaires à ceux du FD (Fig. V.21), suggérant probablement une même origine que ceux du FD. Les dolomies FC présentent une claire anomalie négative en Ce (Fig. V.21 et V.22D), tandis que dans les cherts l'anomalie en Ce est généralement positive, excepté pour un échantillon qui présente une anomalie négative (Fig. V.21 et V.22C). Les intervalles ferrifères et manganésifères ne présentent pas d'anomalies clairement négatives en Ce (Fig. V.22).

Discussion

L'absence d'anomalie négative en Ce dans les niveaux ferrifères et manganésifères s'explique par la réduction des oxydes de Mn et Fe sous des conditions anoxiques (Byrne & Kim 1990, German & Elderfield 1990, German et al 1991). L'anomalie négative en Ce dans les carbonates est compatible avec une précipitation à partir des eaux oxygénées. Les cherts stromatolithiques du FC illustrant l'émersion du bassin de Franceville (Cf. chapitre II et IV), par conséquent des conditions oxygénées, devraient afficher une anomalie négative en Ce. Cependant, l'anomalie positive en Ce observée dans ces cherts n'est pas due aux conditions redox de dépôt mais probablement au processus de silicification (diagénétique, volcanique ou hydrothermale), ou à d'autres facteurs intervenant après le dépôt. German and Elderfield (1990), Shields and Stille (2001) suggèrent qu'une altération post-dépôt, et/ou un échange diagénétique, peuvent altérer la signature d'origine des REE. De plus, l'extension de l'anomalie en Ce ne dépend pas seulement du potentiel redox, mais également de l'activité microbienne qui catalyse l'oxydation du Ce^{3+} (Moffett 1990), aussi bien que du pH (Tricca et al 1999).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

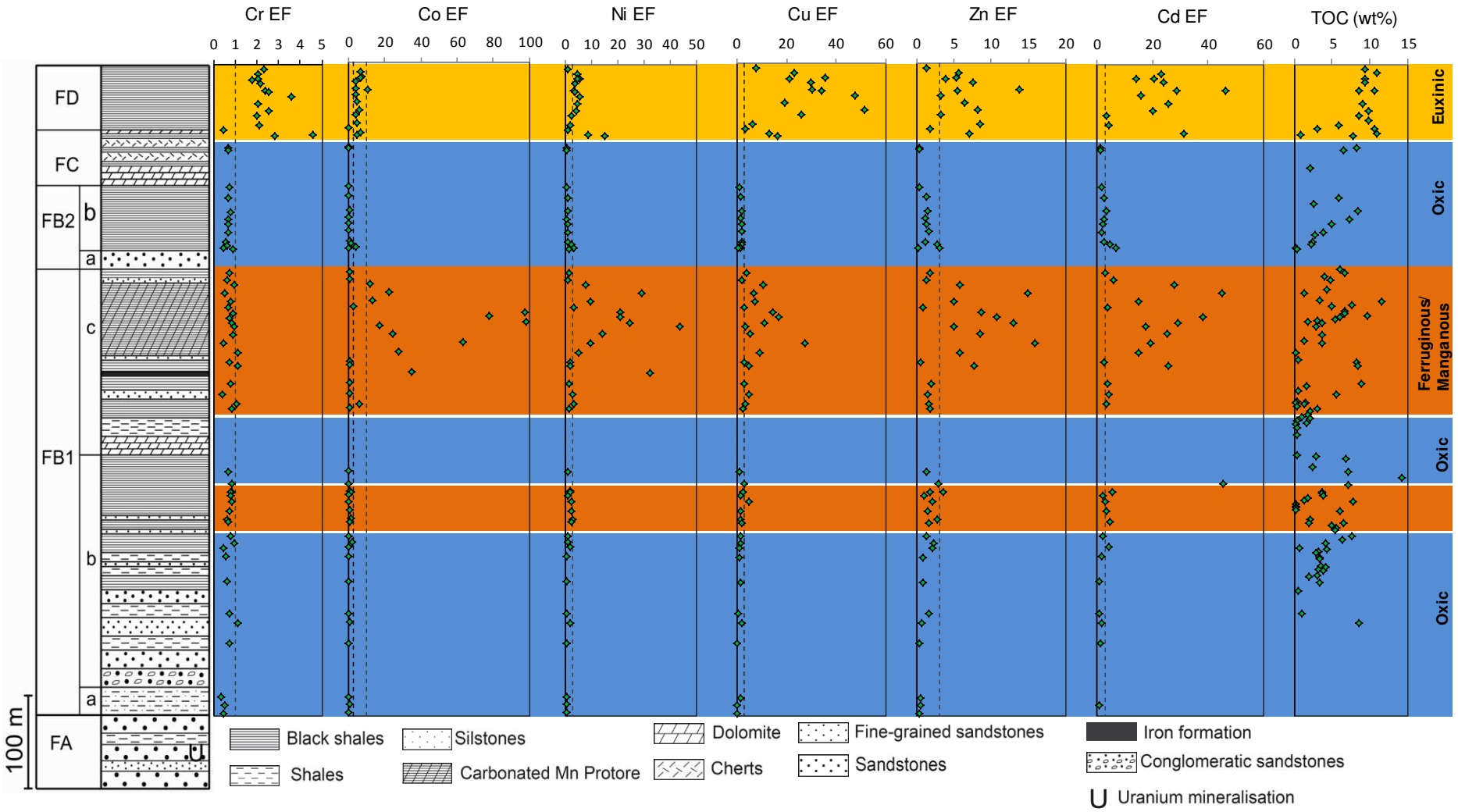


Figure V.19. Variation de l'enrichissement en Cr, Co, Ni, Cu, Zn, et Cd le long de la série.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

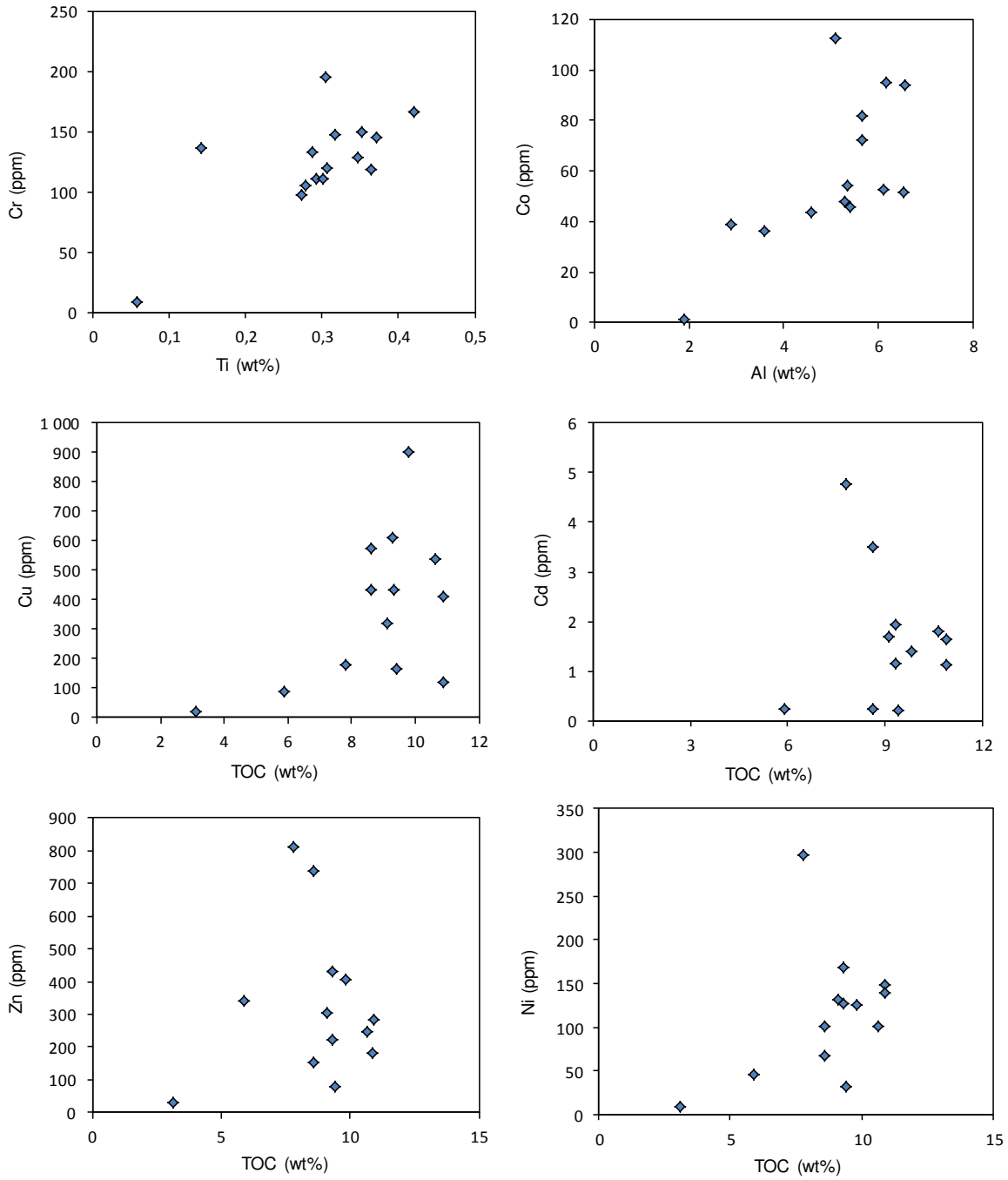


Figure V.20. Variation du Cr et du Co respectivement en fonction du Ti et de l'Al, et variation du Cu, Zn, Cd et Ni en fonction du TOC, dans les black shales FD.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

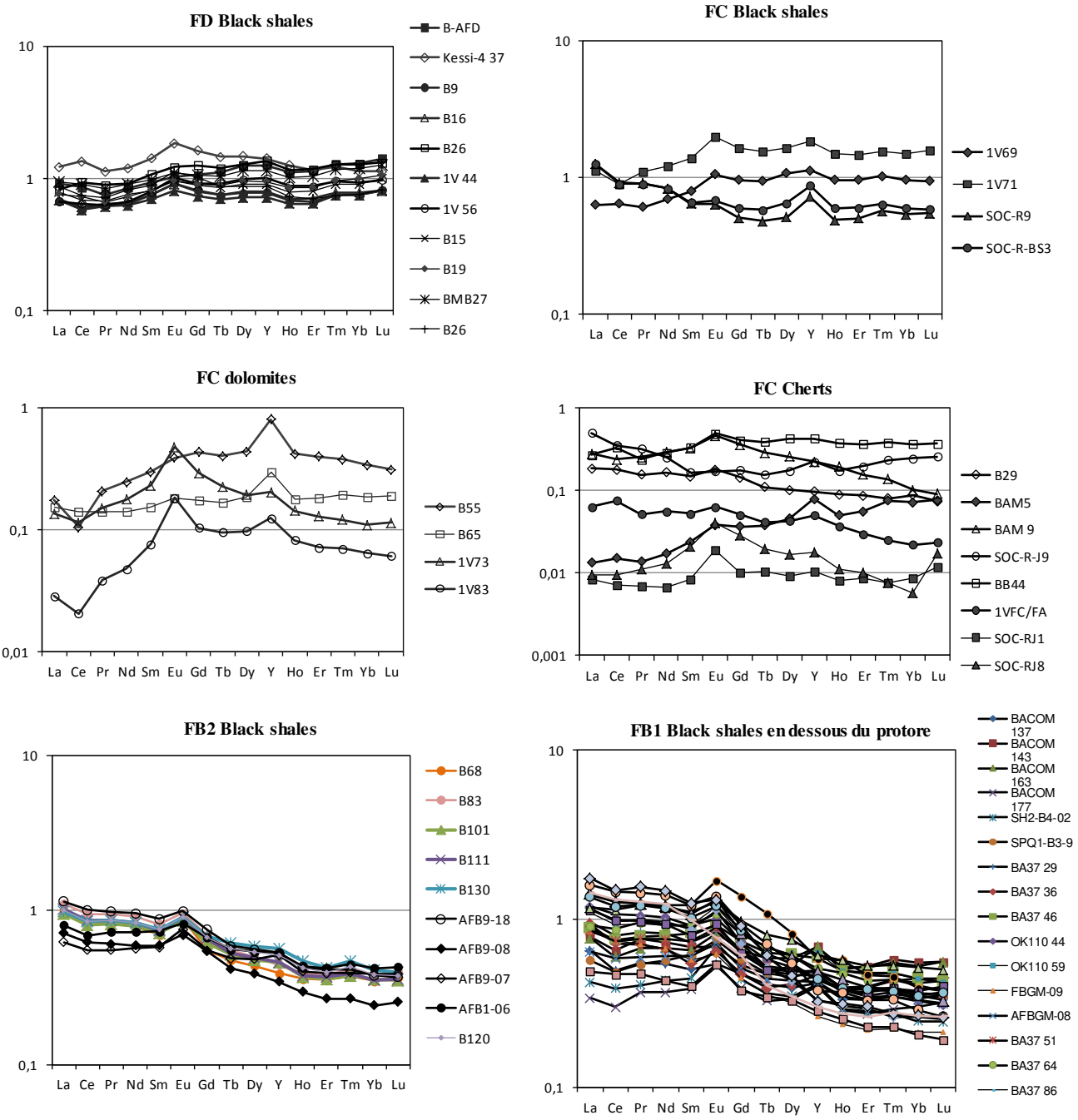


Figure V.21. Spectres des terres rares normalisées aux PAAS des black shales (ne contenant pas de carbonates de Mn), cherts et dolomies.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

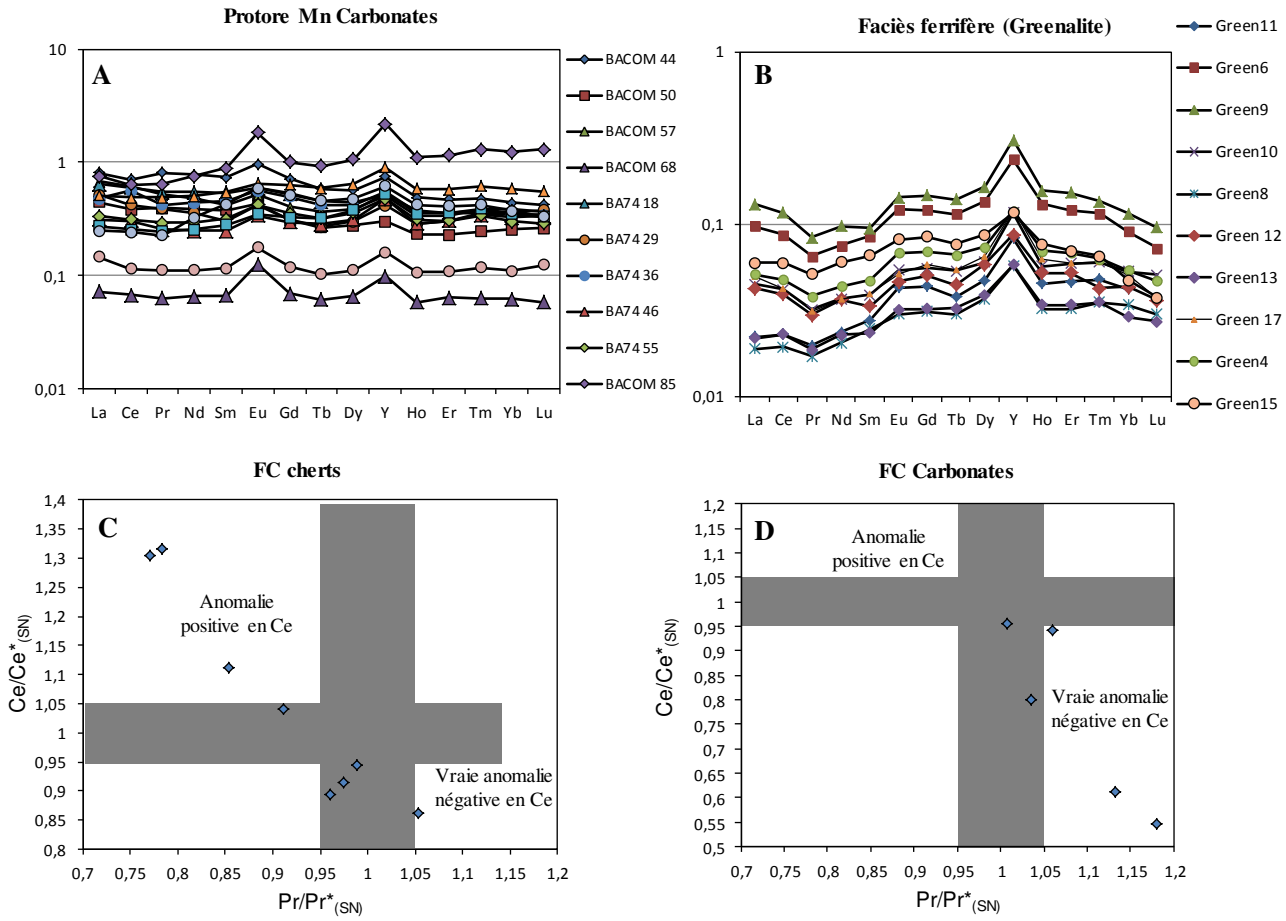


Figure V.22. Spectres des terres rares normalisées aux PAAS des black shales contenant les carbonates de Mn et du niveau ferrifère (A et B), et projection des anomalies en Ce versus anomalies en Pr, des cherts et dolomies de la formation FC. $Ce/Ce^*_{(SN)} = Ce_{SN}/(0.5Pr_{SN} + 0.5La_{SN})$ et $Pr/Pr^*_{(SN)} = Pr_{SN}/(0.5Ce_{SN} + 0.5Nd_{SN})$; avec SN désignant l'échantillon normalisé aux PAAS.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II.2. Interprétations générales

II.2.1. Corrélation avec les événements Lomagundi et Shunga.

Les valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ observées ici, sont en accord avec celles obtenues par Préat et al. (2011), suggérant que durant le dépôt du FB et du FC, le Lomagundi Jutali Event (LJE) était en plein développement. La diminution des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ dans le FD, suggère la fin de l'excursion isotopique positive du carbone à la transition FC-FD. La fin de cette excursion est également enregistrée par les valeurs de $\delta^{13}C_{org}$, montrant un shift brutal à la transition FC-FD. Une excursion similaire a été également enregistrée dans la formation Zaonega du bassin Onega. Cette tendance a été attribuée, d'une part, à une oxydation massive de la matière organique (Kump et al., 2011) soit sur les continents soit dans les océans et d'autre part à l'activité des bactéries méthanotrophes à l'échelle du bassin (Qu et al., 2012 ; Weber et Gauthier-Lafaye, 2013). Par ailleurs, Scott et al., (2014), en se basant sur le couplage isotopique du C et du S, suggèrent que cette excursion reflète une réponse biogéochimique à la diminution du réservoir de sulfates marin. Selon ces auteurs, un faible flux de sulfates aurait amené la production du méthane proche de l'interface eau-sédiment, et entraîné une diminution de sa consommation couplée à la réduction des sulfates. Ceci conduirait à un plus grand flux de méthane dans la colonne d'eau sus-jacente, dans laquelle les bactéries méthanotrophes établissent elles même la redoxcline.

Un couplage isotopique négatif du C et du S est observé dans l'unité FB1 (Fig.V.15), suggérant que l'activité méthanotrophique était active depuis le FB1. Cette observation est renforcée par la baisse des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ qui commence de l'unité anoxique FB1c jusqu'au FC, stipulant que la contribution des bactéries métanotrophes lors de la fixation du carbone est effective au moins, depuis le dépôt de l'intervalle anoxique FB1c. Par conséquent, en se basant sur l'hypothèse de Scott et al. (2014), la méthanotrophie seule, ne peut pas expliquer le shift des valeurs de $\delta^{13}C_{org}$ observées à la transition FC-FD. Toutefois, des études en laboratoire ont démontré que les méthanogènes peuvent rivaliser avec les bactéries réductrices de sulfates lorsque la concentration en sulfates était en dessous de 200µM (Cf. (Beal et al 2011), suggérant ainsi que la production du méthane peut être renforcée à de faible concentrations en sulfates. Cependant ces résultats attestent d'une activité méthanotrophique

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

en dessous de l'interface eau-sédiments, même dans des sédiments déposés en dessous des eaux riches en sulfates comme c'est le cas du FB2 par exemple.

En définitive, le shift isotopique du carbone organique dans le FD, s'explique probablement par la contribution des deux processus : oxydation massive de la matière organique et activité méthanotrophique. Bekker et Holland (2012), suggèrent une oxydation massive des sédiments déposés durant le Lomagundi Event est à l'origine de la fin de cet évènement. Dans le bassin de Franceville, c'est à la transition FC-FD que cet événement entame son déclin.

II.2.2. Etat redox du système atmosphère-océans lors du dépôt des black shales Francevilliens.

Les sulfates dans l'eau de mer sont dérivés de l'altération oxydante des sulfures sur le continent. En plus, l'état redox des océans, contrôle le flux d'enfouissement du S, et la concentration en sulfates dans l'eau de mer est liée à l'état redox du système atmosphère-océan (Canfield, 2005). Par conséquent, la composition isotopique des pyrites sédimentaires, peut être utilisée comme un indicateur performant, de premier ordre, pour déterminer le contenu en sulfates dans l'eau de mer (Canfield, 1998).

Lors du dépôt de la formation FB les sulfates étaient abondants dans l'eau de mer, à une concentration supérieure à 200 µM. Ceci a été enregistré également dans d'autres formations déposées durant le GOE (Melezhik et al., 2007 ; Schröder et al., 2008 ; Scott et al., 2014). Le contenu en sulfate était probablement le même dans l'eau de mer contemporaine du dépôt des formations FB et FC. Les carbonates de la formation FC contiennent des pseudomorphes et des reliques de sulfates indiquant que le contenu en sulfates dans l'eau de mer était élevé, en association avec le Lomagundi Event et la montée d'oxygène atmosphérique (Bekker et al., 2006, Melezhik et al., 2007 ; Schröder et al., 2008).

À l'image de l'unité II de la partie supérieure de la formation Zaonega, la formation FD euxinique, montre une diminution importante du contenu en sulfates dans l'eau de mer. L'identification des conditions euxiniques dans des black shales Archéens (Rheinhard et al., 2009, Scott et al., 2011) montre que celles-ci peuvent se développer sous un faible contenu en

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

sulfates dans l'eau de mer. La baisse du contenu en sulfates dans l'eau de mer, indique ainsi une diminution de l'oxygène atmosphérique (Canfield et al., 2005). Etant donné que l'état redox des océans est lié au contenu en oxygène atmosphérique (Canfield et al., 1998), la diminution du réservoir d'U et du contenu en sulfates dans le FD, suggère que l'euxinie dans les eaux lors du dépôt de cette formation est provoquée par une diminution de l'oxygène atmosphérique.

Concernant l'état redox dans le FD, une question pourrait éventuellement se poser : les variations du niveau marin ne pourraient-elles pas avoir contrôlé l'anoxie dans le FD ? Les fluctuations du niveau marin, illustrées dans le chapitre IV, montrent que la transition FC-FD est marquée par une surface transgressive comme c'était le cas à la transition FA-FB. Donc si l'anoxie dans le FD était contrôlée par les variations du niveau marin, les conditions oxygénées devraient être observées juste après la régression marquée dans le FC. Ce dernier étant représentatif de l'émersion du bassin, une transition directe chert-black shales dans le temps, ne se ferait pas sous une importante tranche d'eau. Dans le niveau FD analysé, le maximum d'inondation n'a pas été atteint. Par conséquent, la tranche d'eau durant le dépôt du FD est très probablement plus faible que celle durant le dépôt du niveau anoxique FB1c.

II.2.3. $\delta^{98/95}$Mo et extension de l'euxinie dans les océans après le LJE.

L'analyse de la composition isotopique du soufre et du Mo, montre que l'anoxie observée dans l'unité FB1c n'est pas liée aux fluctuations de l'oxygène atmosphérique, mais plutôt aux variations du niveau marin. Les dépôts ferrifères situés à la base du protore illustrent le maximum d'inondation atteint au niveau du bassin. En revanche, l'estimation de la composition isotopique du Mo ($\delta^{98/95}$Mo de 0.95‰) dans les eaux contemporaine du dépôt du FD, est proche de celle observée dans d'autres formations euxiniques déposées à la fin du GOE et du Lomagundi Event : exemple 0.85 ± 0.21‰ à 2.06 Ga (Asael et al., 2013) ; 1.19 ± 0.28‰ à 1.84 Ga (Kendall et al., 2011) ; 1.03 ± 0.14‰ à 1.7 Ga et 1.4 Ga (Kendall et al., 2009) ; 0.99 ± 0.13‰ à 0.75 Ga (Dahl et al., 2011). Ceci implique que lors de la période post-GOE et Lomagundi, les océans devenaient anoxiques avec une euxinie relativement globale.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CONCLUSION

L'étude géochimique multi-proxy suggère que durant le dépôt du FB, le Lomagundi Event (LJE) était en plein développement et les conditions de surface étaient très oxydantes, entrainant ainsi une oxygénation globale du fond des océans. Ces environnements oxygénés ont probablement été à l'origine du développement d'un métabolisme cellulaire favorisant l'émergence de larges colonies d'organismes multicellulaires complexes. Cependant, lors du dépôt du FD, les conditions ont radicalement changé et devenaient moins oxydantes dues à une diminution drastique de l'oxygène atmosphérique. La comparaison entre les résultats obtenus dans le FD et ceux d'autres formations euxiniques d'âge similaire, montre que l'euxinie observée dans cette formation est enregistrée à l'échelle globale. La formation FD s'est déposée conjointement avec le shift négatif des valeurs de $\delta^{13}C$, signalant probablement l'altération de larges quantités de carbone organique déposées durant le Lomagundi Event (Kump et al., 2011). L'oxydation de ce carbone organique aurait représenté un important réservoir d'oxygène, réduisant probablement les niveaux d'oxygène atmosphérique (Canfield et al., 2013 ; Canfield, 2014). Ceci a entrainé la mise en place des conditions euxiniques répandues dans les océans, à la fin du Lomagundi Event. Dans le bassin de Franceville, la fin du LJE est enregistrée à 2.083 Ga (la formation FD).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

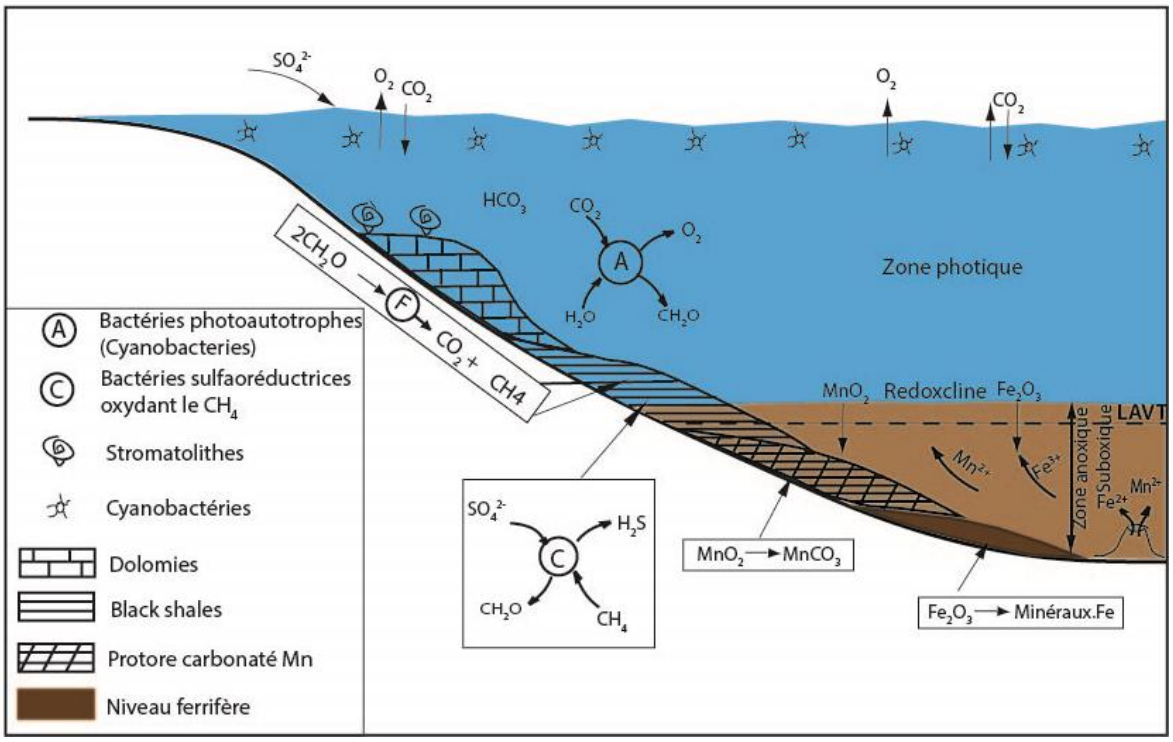


Figure V.23. Modèle de conditions redox de dépôt des formations FB et FC.

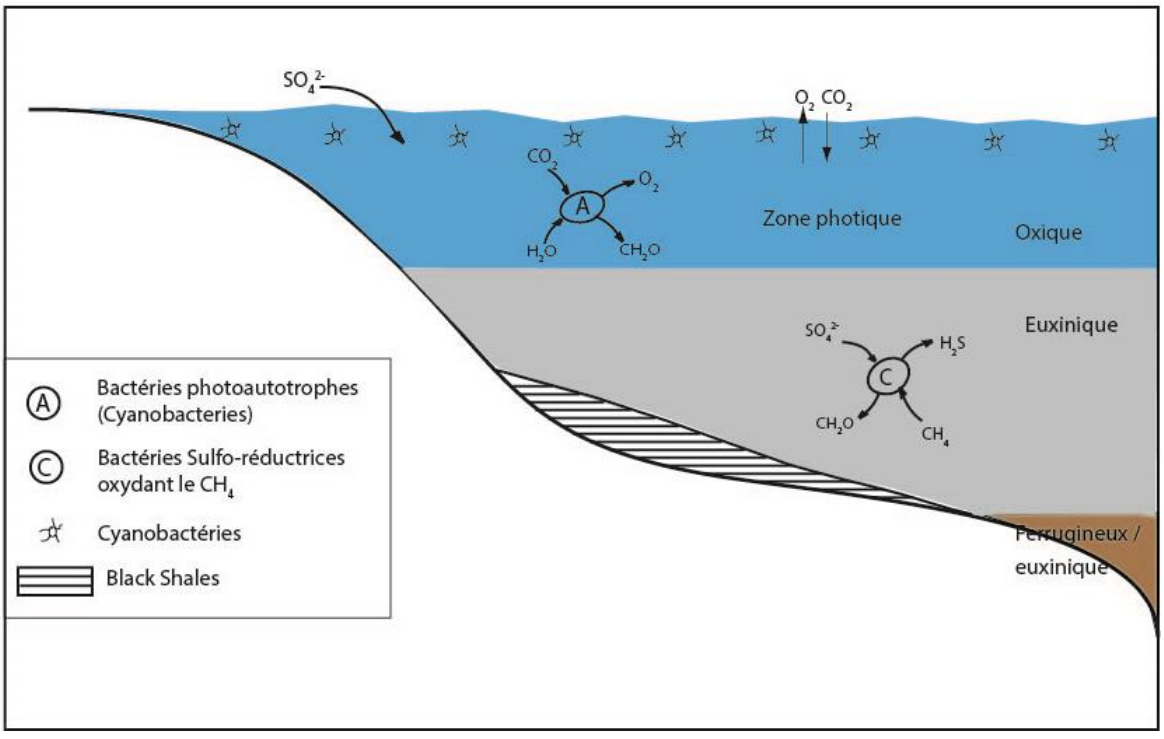


Figure V.24. Modèle de conditions redox de dépôt des black shales FD.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Résumé de l'article paru dans PNAS

Le contenu en oxygène de l'atmosphère terrestre a considérablement varié au cours des temps géologiques. Il a progressé des niveaux extrêmement faibles avant 2.3 Ga, à des niveaux beaucoup plus élevés par la suite. En absence de meilleures informations, nous observons généralement la progression de l'oxygénation terrestre comme une série d'étapes, suivie par des périodes relativement inactives. Contrairement à cette observation, et comme reporté dans ce travail, une évolution dynamique de l'oxygénation terrestre est enregistrée dans les formations argileuses de la série Francevillienne, datées de 2.2 Ga à 2.08 Ga. Les sédiments de la partie inférieure de la série s'étaient déposés en dessous d'une colonne d'eau oxygénée, tandis que ceux de la partie supérieure se sont déposés sous une colonne d'eau euxinique. L'euxinie enregistrée au sommet de la série Francevillienne était généralisée à cette époque. Ces changements de l'état redox des océans résultaient très probablement du début et de la fin de l'excursion isotopique positive du $\delta^{13}C$ la plus extrême de l'histoire de la terre. Cette excursion a généré des concentrations élevées en oxygène atmosphérique. Lorsque celle-ci se terminait, la source d'oxygène produite devenait un réservoir. L'oxydation de la matière organique et des pyrites déposées durant le « Lomagnudi Event » entrainait une diminution des niveaux d'oxygène atmosphérique. Cet état d'oxygénation réduit, peut avoir persisté pendant environ 200 millions d'années.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere

Donald E. Canfield[a,1], Lauriss Ngombi-Pemba[b], Emma U. Hammarlund[a], Stefan Bengtson[c], Marc Chaussidon[d], François Gauthier-Lafaye[e], Alain Meunier[b], Armelle Riboulleau[f], Claire Rollion-Bard[d], Olivier Rouxel[g], Dan Asael[g], Anne-Catherine Pierson-Wickmann[h], and Abderrazak El Albani[b]

[a]Nordic Center for Earth Evolution (NordCEE), and Institute of Biology, University of Southern Denmark, DK-5230 Odense M, Denmark; [b]Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, Unité Mixte de Recherche 7285, Centre National de la Recherche Scientifique-Institut National des Sciences de l'Univers-Institut National de chimie, Université de Poitiers, 86000 Poitiers, France; [c]Department of Palaeozoology, Swedish Museum of Natural History, SE-104 05 Stockholm, Sweden; [d]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Centre National de la Recherche Scientifique, Unité Propre de Recherche 2300, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France; [e]Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, Unité Mixte de Recherche 7517, Centre National de la Recherche Scientifique, 67084 Strasbourg, France; [f]Laboratoire Géosystèmes, Unité Mixte de Recherche 8217, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France; [g]Institut Français de la Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), Centre de Brest, Technopôle Brest-Iroise, 29280 Plouzané, France; and [h]Département Géosciences, Unité Mixte de Recherche 6118, Université de Rennes, 35042 Rennes, France

Contributed by Donald E. Canfield, August 29, 2013 (sent for review July 2, 2013)

The oxygen content of Earth's atmosphere has varied greatly through time, progressing from exceptionally low levels before about 2.3 billion years ago, to much higher levels afterward. In the absence of better information, we usually view the progress in Earth's oxygenation as a series of steps followed by periods of relative stasis. In contrast to this view, and as reported here, a dynamic evolution of Earth's oxygenation is recorded in ancient sediments from the Republic of Gabon from between about 2,150 and 2,080 million years ago. The oldest sediments in this sequence were deposited in well-oxygenated deep waters whereas the youngest were deposited in euxinic waters, which were globally extensive. These fluctuations in oxygenation were likely driven by the comings and goings of the Lomagundi carbon isotope excursion, the longest-lived positive $\delta^{13}C$ excursion in Earth history, generating a huge oxygen source to the atmosphere. As the Lomagundi event waned, the oxygen source became a net oxygen sink as Lomagundi organic matter became oxidized, driving oxygen to low levels; this state may have persisted for 200 million years.

GOE | Paleoproterozoic | marine chemistry | Mo isotope | trace metal

Multiple lines of geochemical evidence (1–4) point to a substantial increase in the oxygen content of the atmosphere some 2,300–2,400 million years ago (Ma) in what is known as the "Great Oxidation Event" (GOE) (4). This rise in oxygen occurred during an episode of major glaciation, known as the Huronian glaciation, but the cause of oxygen increase remains elusive. Some have argued that the GOE occurred as a direct result of cyanobacterial evolution (5) whereas others have assumed that cyanobacteria evolved well before the GOE and have looked for causes involving changes in the redox balance of the Earth surface (6–9). In any event, beginning after the GOE, and sometime between 2,300 and 2,230 Ma, there was a large positive excursion in the ^{13}C of marine inorganic carbon that was apparently global in nature (10–13). This event is known as the Lomagundi carbon isotope excursion, with $\delta^{13}C$ values reaching upwards of 12 per mil. The event lasted well over 100 million years, with a termination estimated at between about 2,110 Ma and 2,080 Ma and no later than 2,060 Ma (10, 14). This excursion represents the largest positive carbon-isotope excursion in Earth history.

In standard thinking, a large positive carbon-isotope excursion is driven by the enhanced burial of organic carbon into sediments (15, 16). An event as sustained and dramatic as the Lomagundi excursion would seemingly require an unusual driving mechanism, and it has been suggested that the GOE itself may have been the cause through enhanced oxidative weathering on land accompanying the increase in oxygen. This oxidative weathering liberated more phosphorus to the oceans and stimulated primary production and organic carbon burial (17, 18). Organic carbon burial is a source of oxygen to the atmosphere, and it also has been suggested that the Lomagundi excursion may have driven atmospheric oxygen to higher levels than attained during the GOE itself (17, 19). The deposition of massive calcium sulfate deposits during the Lomagundi Event (20–22), indicating elevated seawater sulfate concentrations, would be consistent with this increase in oxygen. Also, the concentrations of uranium in shales deposited in anoxic marine waters during the Lomagundi excursion show enrichment compared with shales deposited both before and after the excursion (23). This observation would indicate higher marine U concentrations, consistent with globally expanded oxic conditions in marine waters. However, when ratioed to total organic carbon (TOC), the biggest U enrichments are found within the Huronian glaciation, during the initiation of the GOE, whereas the enrichments during the Lomagundi excursion are much smaller and quite comparable to those found before the GOE (23) when atmospheric oxygen was much lower in concentration (1, 3). Therefore, there remain some uncertainties in interpreting the U signal.

There also have been some suggestions that oxygen fell again to lower levels as the Lomagundi event waned (17, 24, 25). Of particular interest here is an increase in the isotopic composition in $\delta^{34}S$ of carbonate associated sulfate (CAS) through the Lomagundi event, which could be taken to indicate an expansion of euxinic conditions (24) as might be expected with falling oxygen levels. However, although consistent with lower levels of ocean oxygenation, this isotope data is not direct evidence, and

Significance

The Great Oxidation of Earth's atmosphere about 2.3 billion years ago began a series of geochemical events leading to elevated oxygen levels for the next 200 million years, with a collapse to much lower levels as these events played their course. This sequence of events is represented in rocks from the Republic of Gabon. We show oxygenation of the deep oceans when oxygen levels were likely their highest. By 2.08 billion years ago, however, oxygen dropped to levels possibly as low as any time in the last 2.3 billion years. These fluctuations can be explained as a direct consequence of the initial oxygenation of the atmosphere during the Great Oxidation Event.

Author contributions: A.E.A. headed the project; D.E.C., L.N.-P., E.U.H., S.B., O.R., and A.E.A. designed research; L.N.-P., E.U.H., M.C., F.G.-L., A.M., A.R., C.R.-B., O.R., D.A., A.-C.P.-W., and A.E.A. performed research; D.E.C., L.N.-P., E.U.H., and A.E.A. analyzed data; and D.E.C., L.N.-P., E.U.H., and A.E.A. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

[1]To whom correspondence should be addressed. E-mail: dec@biology.sdu.dk.

This article contains supporting information online at www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1315570110/-/DCSupplemental.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

the CAS results are apparently restricted to sediments deposited during the Lomagundi event (as evidenced by elevated $\delta^{13}C$ values) and not afterward. Overall, although there are compelling reasons to believe that the Lomagundi excursion, and its aftermath, represented a dynamic period in the history of Earth oxygenation, there is little direct evidence for the state of atmospheric and ocean oxygenation both during and beyond the event. This time window is also represented by the Francevillian Group of Gabon. Here, we explore the nature of marine water-column chemistry during the deposition of these rocks, providing a unique window into the evolution of ocean and atmospheric chemistry during what appears as an exceptionally dynamic period of oxygen evolution in Earth history.

The Francevillian Basin

The Francevillian Basin is composed of 35,000 km^2 of unmetamorphosed sedimentary rocks deposited during the Paleoproterozoic Eon in an epicontinental setting in what is now the Republic of Gabon, located in western equatorial Africa. The sediment package is between 1,000 and 2,500 m thick, and it is subdivided into five lithostratigraphic units, FA to FE, which rest unconformably on Archean basement rocks (26) (Fig. 1). The FA unit consists of mainly fluviatile and deltaic sandstones, and, at the top, it contains uranium enrichments and the well-known Oklo nuclear reactors (27). After a period of rifting and basin deepening, the deep-water marine-dominated sediments of the FB unit began to deposit. These sediments were deposited below the storm wave base. Due to its complex lithology, the FB unit is further divided into the FB1 (a, b, and c) and FB2 (a and b) subunits. The FB1a and FB1b subunits consist of mixed shales, sandstones, and conglomerates, fining upwards to predominantly shales at the top. This is a regressive sequence. Sea level began to rise again near the bottom of the FB1c subunit, reaching maximum depth below the storm wave base with deposition of a thin iron formation in the middle of the subunit. The bottom of the FB1c subunit, in turn, is overlain by black shales and a thick Mn-rich sediment package. After the deposition of the iron formation, sea level dropped through the deposition of the FB2 subunit, which consists of sandstone beds deposited in channels near the fair-weather wave base. These sandstones are sharply overlain by finely laminated black shales interbedded with thin siltstone layers deposited by waning storm surge (FB2b). It is from here that large colonial organisms have previously been reported (28). Stromatolites are found in topographic highs at the base of the FC formation (29), after which the overlying black shales of the FD formation were deposited in a transgressive phase. Diagenetic illites from the top of the FB1b subunit yield a Sm-Nd age of 2,099 ± 115 Ma (30) whereas a more precise U-Pb age of 2,083 ± 6 Ma is reported from a welded tuff near the top of the FD unit (31). In addition, a Rb-Sr age of 2,143 ± 143 Ma is reported for coarse-grained syenites of the N'Goutou alkaline massive, which is interlaid with rocks at the base of the FB1 subunit (32). Overall, the bulk of these Gabon rocks were deposited during the Lomagundi isotope excursion.

We collected both core material and fresh outcrop samples from the base of the FB1 subunit to the middle of the FD unit (see *SI Text* for details). We subjected these to a range of geochemical analyses with the goal of understanding the evolution of water chemistry both during and in the aftermath of the Lomagundi isotope excursion. Our analyses included concentration determinations of a number of major elements (Fe, Mn, S, Al), organic carbon, and a variety of trace metals (U, Mo, V), as well as isotope analyses for reduced sulfur, organic carbon, molybdenum, and a full suite of Fe speciation determinations. All of these bear on understanding the redox history of the waters in

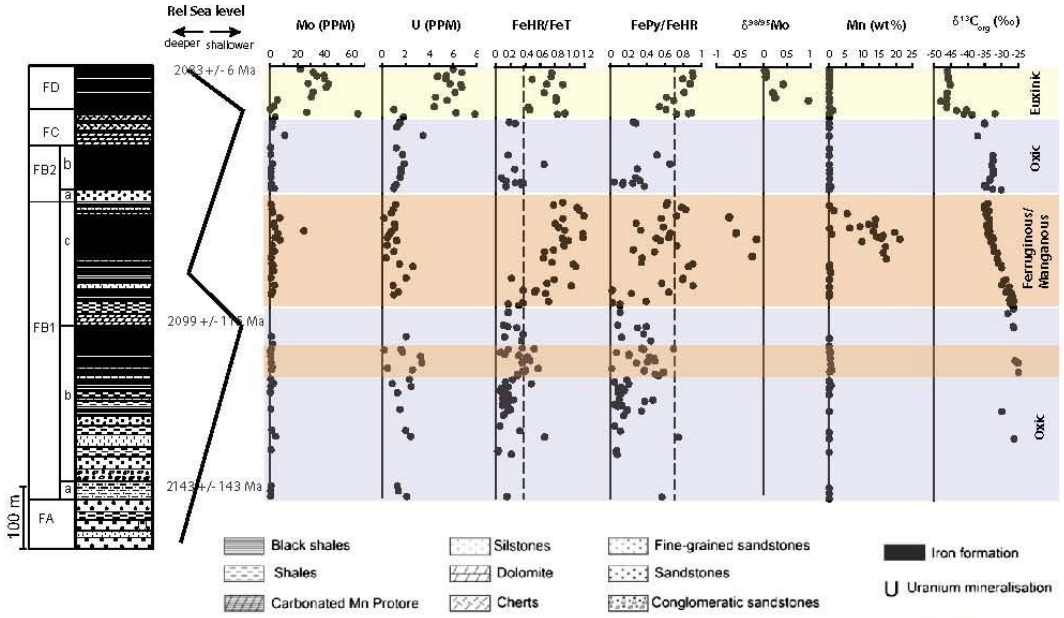


Fig. 1. Distribution of the elements and isotopes in Francevillian sediments used to reconstruct depositional environment (see also Fig. S1 for additional data), as also indicated on the figure. There may be a thin ferruginous interval near the top of the FB1b subunit as indicated. A reconstruction of relative sea-level trends is also shown as well as available chronological constraints.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

the Francevillian Basin, as well as global seawater. The methods are outlined in *SI Text*.

Results and Discussion

Placing the Fracevillian Sequence in the Context of the Lomagundi Excursion. Carbonates are too scarce in Francevillian rocks to allow direct comparison with the Lomagundi excursion, but these rocks can be placed within the excursion through a comparison of organic carbon isotope values (33). Thus, our organic carbon isotope analyses (Fig. 1; see Table S2 for full list of data), similar to previous determinations from the Francevillian of Gabon (34), show the beginning of a decrease in $\delta^{13}C$ at the base of the FB1c unit, with a further decrease through the FC unit with quite depleted values (down to −46 per mil) in the FD unit. These data can be compared with the coupled inorganic and organic carbon isotope record from the contemporaneous Fennoscandia of Arctic Russia (33), showing that the Lomagundi event began before the deposition of the Francevillian sequence. The event was in full force during the deposition of subunits FB1a and FB1b and appears to wane in the middle of the Francevillian subunit FB1c (Fig. 1), in concert with the initial fall in organic carbon $\delta^{13}C$ values (Fig. 1). However, elevated $\delta^{13}C$ values from shallow-water dolomites from the FC unit would be consistent with the Lomagundi event persisting until the bottom 1/3 of the FC unit (21). As in Fennoscandia, we observe large depletions in the $\delta^{13}C$ of organic carbon in the FD unit dated at 2,086 ± 6 Ma (see *The Francevillian Basin*). In Fennoscandia, the ^{13}C-depleted organic carbon is associated within so-called shungite deposits (see *SI Text* and Table S1). These are a noncrystalline form of carbon believed to represent fossilized oil with carbon contents of up to 99% (35). The age of these deposits is constrained between 1,980 ± 27 Ma and 2,090 ± 70 Ma, with a preliminary Re-Os age of 2,050 Ma (uncertainty not given) on the shungites themselves (33, 35). Shungite deposition therefore postdates the Lomagundi excursion, and available age constraints allow the placement of the Francevillian FD unit as contemporaneous with shungite deposition (33). The FD unit is thus also most likely post-Lomagundi.

The highly depleted ^{13}C values from both Fennoscandia and Gabon have been previously interpreted to reflect the weathering of Lomagundi organic carbon into the global inorganic carbon pool (33). In this view, the Lomagundi excursion was accompanied by an unusually large burial flux of ^{13}C-depleted organic carbon. This organic carbon became available for oxidative weathering to inorganic carbon when these Lomagundi-aged sediments were delivered into the weathering zone, providing an unusually large flux of ^{13}C-depleted carbon to the oceans (33). In an alternative hypothesis, it has been argued that the $\delta^{13}C$ of organic matter within the FB (and perhaps also FC) has been locally influenced by the incorporation of ^{13}C-depleted methanotroph-derived organic matter (36). We cannot completely rule out this possibility, but the large organic matter excursion as observed through the upper FC unit and into the FD is likely a global feature expressed in Gabon, Fennoscandia, and perhaps elsewhere (35).

Fe Speciation and Trace Metals. Fe speciation results are also presented in Fig. 1. We have focused our sampling to fine-grained sedimentary rocks and the chemical sediments of the banded iron formation (BIF) and Mn-rich layers free of any obvious hydrothermal or late diagenetic overprint. We have also analyzed some chert and carbonate rocks, but we have not focused on these as low Fe and low clastic contents might compromise the reliability of Fe speciation and metal enrichment interpretations.

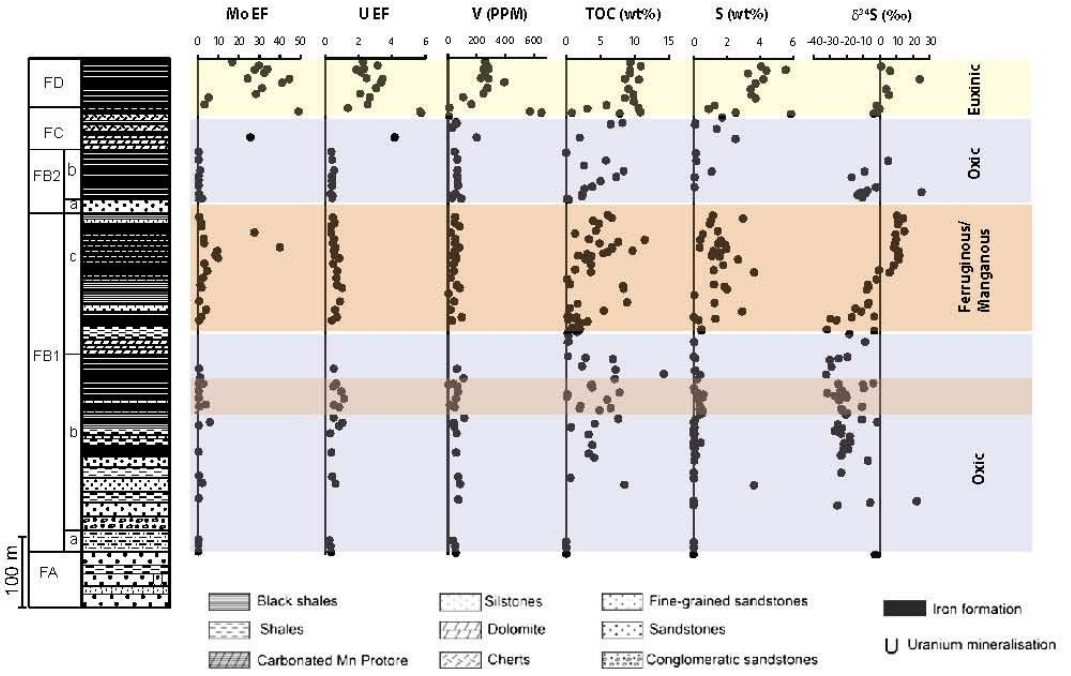


Fig. 2. Further trace metal and isotope data through the Francevillian sediments. Plotted also are metal enrichment factors (EF) for Mo and U. EF = $(X_{sediment}/Al_{sediment})/(X_{Crust}/Al_{Crust})$. X, metal content (wt%).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

In evaluating our data, deposition under anoxic bottom water conditions is indicated if highly reactive Fe (FeHR) exceeds 38% of the total Fe (FeT) (37). If reactive Fe exceeds this amount, and if greater than 70–80% is pyrite (the amount of pyrite Fe is denoted FePy), deposition in a sulfide-rich euxinic environment is indicated, and, if less of the reactive Fe is pyritized, ferruginous water-column conditions are indicated (37–39). Oxic conditions are likely if reactive Fe is less than 38% of the total although this signal can also be generated under anoxic bottom-water conditions if, for example, sedimentation is particularly rapid. Therefore, comparisons with other geochemical indicators are useful in making final assessments about water-column redox chemistry as described below in this section.

Fe speciation results, together with a lack of trace-metal enrichment, indicate oxic deposition conditions through most of the relatively deep waters at the base of the FB1a subunit, with some indications for a transition to ferruginous conditions near the top of this subunit (Fig. 1). Oxic conditions were reestablished and continued to the base of the FB1c subunit. Anoxic ferruginous conditions developed through the following regression, switching to manganous conditions near the top of the FB1c subunit, with sediment Mn contents approaching 30 wt%. There is also the possibility of the intermittent establishment of euxinic conditions near the middle and top of the FB1c subunit as indicated by FeHR/FeT > 0.38 and FePy/FeT > 0.7 (without, however, accompanying enrichments in U and V, so euxinia, if established, was likely not severe) (Figs. 1 and 2). As regression continued, oxic conditions are revealed again in shallow sediments depositing in the boundary between the FB2 and FC units. Consistent with this evidence for oxygenated conditions, soft-bodied macroscopic fossils are found in the FB2b subunit (28), and stromatolites are found in dolomites and chert of the FC unit. We lack Fe speciation for the middle part of the FC, but we note enrichments in Mo, V, and U at a single depth in the middle of this unit (Figs. 1 and 2), and this trace metal enrichment could indicate fluctuating oxic/anoxic conditions in this interval. During subsequent transgression, Fe speciation and trace metal enrichments (Fig. 1) show the development of euxinic conditions at the top of the FC unit and into the deeper waters of the FD unit.

The FB1a and FB1b subunits were deposited in relatively deep water, and this oxygenation required sufficient atmospheric oxygen to ventilate the deep basin, providing, therefore, direct geochemical evidence for relatively high oxygen levels during the Lomagundi excursion. Other evidence for a well-oxygenated surface environment comes from highly $\delta^{34}S$-depleted sulfide values of −20‰ to −30‰ (Fig. 2). These isotope values yield fractionations during sulfate reduction of between 30‰ to 40‰, assuming a $\delta^{34}S$ of 10‰ for sulfate (24). Such high fractionations are consistent with an abundant sulfate pool of well over 200 μM in concentration (40), complimenting other evidence for elevated sulfate, including thick beds of evaporitic sulfate deposited during the Lomagundi excursion (17, 20, 22), as well as sulfate cements, layers, and other sulfate precipitates in various places in the FA and FC units in Gabon (21).

Mo Isotopes. The subsequent transition, however, to anoxic deep-water conditions in the FB1c subunit need not relate to fluctuations in atmospheric oxygen, but could equally have arisen from changes in basin geometry or basin circulation. For this reason, our evaluation of the Mo isotope signal is critical in establishing the global extent of deep water oxygenation through the final phases of the Lomagundi event and its aftermath. The Mo isotope system is particularly useful because Mo is well-mixed in the oceans and because its isotopic composition represents a balance between oxic and euxinic removal pathways. Oxic removal is onto Mn oxides, with a fractionation ($\delta^{98/95}Mo_{seawater\text{-}Mn\ oxide}$) of 3‰, and euxinic removal produces little or no fractionation (41) provided there is sufficient sulfide and time to convert molybdate to particle-reactive thiomolybdate forms (42, 43). It is well-established, however, that fractionations to depleted $\delta^{98/95}Mo$ values (compared with seawater) can occur when sulfide and or/time is limiting as in the upper reaches of the euxinic Black Sea (44). Thus, whereas ancient sediments deposited under demonstrably euxinic conditions are taken to capture the $\delta^{98/95}Mo$ of contemporaneous seawater, a spread of values may point to

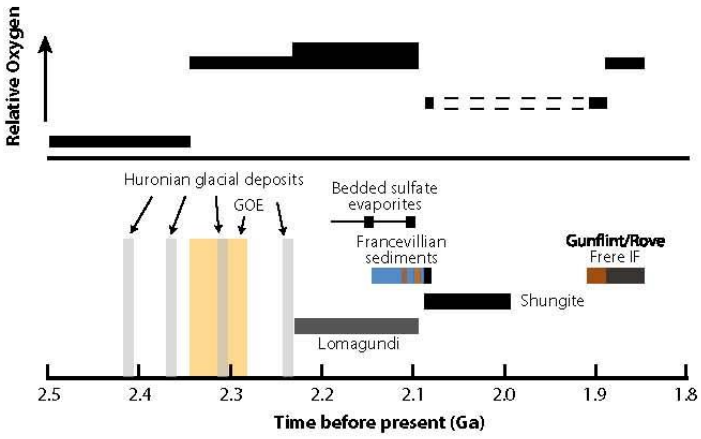


Fig. 3. (*Upper*) Reconstruction of relative trends in levels of oxygen based on information given in the text. Dotted line represents a time with little constraint as discussed in the text. (*Lower*) Outlines the timing of the depositional units used to reconstruct oxygen trends. Also shown are the depositional environment for the Francevillian sediments as shown in Fig. 1 as well as indications of intervals of massive bedded gypsum deposition as presented in refs. 20 and 55. The timing of the Huronian glaciations are after ref. 17, and the GOE after ref. 56. Uncertainties in the dating of the different deposits are represented in the length of the horizontal bars representing the various fields (see *Results and Discussion, Ocean and Atmospheric Oxygenation in the Wake of Lomagundi Excursion* for details). The chronology of the Francevillian sediments is discussed in the text. Note that the shungite deposits of Fennoscandia have been previously linked with deposition of the FD unit from Gabon (33).

EARTH, ATMOSPHERIC, AND PLANETARY SCIENCES
ENVIRONMENTAL SCIENCES

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

nonquantitative removal from seawater. Therefore, the heaviest $\delta^{98/95}$Mo values are usually assumed to best reflect the seawater composition (45–47). In the modern oceans, the balance between oxic and anoxic removal pathways yields a seawater $\delta^{98/95}$Mo value of 2.3‰, the highest known in Earth history. Lower $\delta^{98/95}$Mo values will be expected with more euxinic removal down to values of between 0.4‰ to 0.7‰, representing the range between the crustal average (0.4‰) and modern river water input to the ocean (0.7‰,) (46, 48).

In Gabon, enrichments in Mo concentration are found in both of the well established anoxic intervals (Fig. 1). In the lower manganous interval, the $\delta^{98/95}$Mo values are curiously low, reaching down to −0.8‰ and falling well below both modern rivers and the crustal average. These fractionations, however, are completely consistent with removal through adsorption onto manganese oxides (41, 49), with ultimate capture into sediments underlying the manganous water column.

In the euxinic interval of the FD unit, values of $\delta^{98/95}$Mo range from 0.02‰ to 0.95‰, with an average of 0.3‰. Although this interval is clearly euxinic based on both the Fe extraction results and trace metal enrichments (Figs. 1 and 2), we cannot constrain the concentrations of sulfide in the basin. Therefore, we view the spread in isotope values, as is typical in ancient euxinic basins, to reflect variable removal of Mo into euxinic sediments and take the most enriched $\delta^{95/98}$Mo value of 0.95‰ as most representative of contemporaneous seawater. The alternative views are (*i*) that the cluster of lighter values are most representative of seawater and that the single heavy value represents some kind of local distillation effect, and (*ii*) that sulfide was sufficiently limiting throughout deposition of this whole section that the true seawater value was not captured and was heavier than the heaviest we report. These same issues plague all of the ancient Mo isotope record, and we feel a reasonable approach is to use our most enriched value as a reflection of contemporaneous seawater. If this value underestimates true seawater, it may still be reasonably compared with the rest of the ancient isotope record, which suffers from the same issue.

Taking this approach, even our most $\delta^{98/95}$Mo-enriched value of 0.95‰ is the most $\delta^{98/95}$Mo-depleted for any euxinic environment following the GOE (45–47) (Fig. S1). Indeed, the similarity of the $\delta^{98/95}$Mo values in the FD unit to the crustal average, and to modern riverine input, implies minimal removal of molybdenum from the oceans through oxic pathways. Therefore, our isotope data suggest that, during FD deposition, sulfidic marine conditions were as extensive as at any time during the Proterozoic Eon. The organic-rich "shungites" from the Fennoscandian of Russia (50) (*SI Text* and Table S1) likely also provide evidence for euxinic conditions at this time. As mentioned above, trends in the δ^{34}S of CAS sulfate through the Lomagundi excursion (24) are also consistent with increased euxinia through the later parts of the excursion, even though this dataset does not apparently extend to the time of FD deposition.

Ocean and Atmospheric Oxygenation in the Wake of the Lomagundi Excursion. From our results, the widespread marine euxinia during FD deposition represents a fundamentally different world than the extensive oxic conditions that persisted in deep waters of the Francevillian Basin while the Lomagundi event was in full force. The FD unit deposited in concert with a large negative shift in the δ^{13}C of both organic and inorganic carbon, likely signaling the weathering of the large amounts of organic carbon deposited during the Lomagundi event (33). The oxidation of this organic carbon would have represented a formidable oxygen sink, likely reducing the levels of atmospheric oxygen (24, 25), allowing, in turn, the widespread expansion of euxinic conditions as indicated by the geochemical record.

If we look toward younger rocks, we note that, by 1,890 Ma, banded iron formation (BIF) deposition became widespread, with conspicuous examples including the Frere Formation from Western Australia and various examples from the Superior Province in Canada, including the Gunflint Iron Formation (51). These BIFs are characterized by iron oxide precipitation in very shallow waters, requiring Fe^{2+} transport for long distances across the continental shelf. The oxidation rate of Fe^{2+} depends on oxygen availability, and Fe^{2+} could only have persisted in solution for cross-shelf transport under very low levels of atmospheric oxygen, estimated at about 0.1% of present levels (PAL; present atmospheric levels) (19, 52). Low atmospheric oxygen levels at this time would also be consistent with the Cr isotope record which shows no fractionation in the Gunflint BIF implying limited or no oxidative weathering of Cr from the continents (53).

Therefore, we have evidence for two episodes, within 200 million years of each other and well after the GOE, where atmospheric oxygen was reduced to levels well below those reached during the GOE and the Lomagundi excursion. At around 1,900 Ma, a pulse of Fe^{2+} from increased mantle activity could have contributed to the Fe^{2+} depositing in the Gunflint and other time-equivalent BIFs, and an associated increase in the flux of reduced gases could have generated an enhanced sink for atmospheric oxygen (51). However, as explored above, the geochemical record also indicates a reduction in oxygen levels during the deposition of FD formation in Gabon, some 200 million years before this time. The intervening geochemical record is poor, but we entertain the possibility that these two episodes of low-oxygen conditions are linked. In this scenario, the oxidation during weathering of elevated levels of organic carbon deposited during the Lomagundi excursion provided a drain on atmospheric oxygen lasting for some 200 million years after the end of the excursion (Fig. 3). Such a time scale would be consistent with the recycling time of crustal rocks to weathering (54). As the Lomagundi organic carbon became oxidized away, oxygen rose again to values typical of the middle Proterozoic Eon. This rise in oxygen is indicated by the reappearance at 1,840 Ma of fractionated Cr, together with $\delta^{98/95}$Mo values of up to 1.4‰ (47), which are considerably enriched compared with values from unit FD in Gabon. In another scenario, atmospheric oxygen levels exhibited dynamic behavior after the Lomagundi event, with at least two excursions to low values, the first as captured in the FD unit and the second as reflected in the Gunflint and associated iron formations.

We cannot at present distinguish between these two possibilities for the history of atmospheric oxygen. Regardless of which is correct, the accumulated evidence suggests that the aftermath of the GOE saw massive swings in the levels of atmospheric oxygen. It is also possible, as explored here, that these swings were indirectly a result of the GOE itself. In this scenario, which is consistent with the available evidence, the liberation of nutrients during oxidative weathering associated with the GOE increased the productivity of the oceans, likely elevating oxygen beyond GOE levels, producing the Lomagundi isotope event. As the source of nutrients from continental weathering waned, so did the Lomagundi event. Its organic matter, when brought into the weathering environment, caused a long-lasting drain on oxygen levels that subsided only after Lomagundi carbon became oxidized away.

ACKNOWLEDGMENTS. We thank the Gabon Ministry of Education and Research, Centre National de la Recherche Scientifique, the Gabon Ministry of Mines, Oil, Energy and Hydraulic Resources, the General Direction of Mines and Geology, the Sylvia Bongo Ondimba Foundation, Agence Nationale des Parcs Nationaux of Gabon, the COMILOG and SOCOBA Companies, and the French Embassy at Libreville for collaboration and technical support. For assistance, we thank B. Goffe, R. Macchiarelli, P. Mouguiama, J. C. Balloche, F. Pambo, A. Texier, L. White, and F. Weber. We thank the Danish National Research Foundation (Grant DNRF53), the European Research Council, Centre National de la Recherche Scientifique, Institut National des Sciences de l'Univers, Institut National de Chimie, Fond Européen pour le Développement Régional, the University of Poitiers, and the Région Poitou-Charente for financial support.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

1. Holland HD (1994) Early Proterozoic atmospheric change. *Early Life on Earth*, ed Bengston S (Columbia Univ Press, New York), pp 237–244.
2. Rye R, Holland HD (1998) Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen: A critical review. *Am J Sci* 298(8):621–672.
3. Farquhar J, Bao HM, Thiemens M (2000) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* 289(5480):756–759.
4. Holland HD (1999) When did the Earth's atmosphere become oxic? A reply. *Geochem News* 100:20–22.
5. Kirschvink JL, Kopp RE (2008) Palaeoproterozoic ice houses and the evolution of oxygen-mediating enzymes: The case for a late origin of photosystem II. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 363(1504):2755–2765.
6. Catling DC, Zahnle KJ, McKay CP (2001) Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early Earth. *Science* 293(5531):839–843.
7. Kasting JF, Eggler DH, Raeburn SP (1993) Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere. *J Geol* 101(2):245–257.
8. Kump LR, Kasting JF, Barley ME (2001) Rise of atmospheric oxygen and the "upside-down" archean mantle. *Geochem Geophys Geosyst* 2:2000GC000114.
9. Holland HD (2009) Why the atmosphere became oxygenated: A proposal. *Geochim Cosmochim Acta* 73(18):5241–5255.
10. Melezhik VA, et al. (2013) The paleoproterozoic perturbation of the global carbon cycle: The Lomagundi-Jatuli isotopic event. *Reading the Archive of Earth's Oxgenation*, eds Melezhik VA, Kump LR, Strauss H, Hanski EJ, Prave AR (Springer, Heidelberg), Vol 3, pp 1111–1150.
11. Karhu JA, Holland HD (1996) Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. *Geology* 24:867–870.
12. Maheshwari A, et al. (2010) Global nature of the Paleoproterozoic Lomagundi carbon isotope excursion: A review of occurrences in Brazil, India, and Uruguay. *Precambrian Res* 182(4):274–299.
13. Schidlowski M, Eichmann R, Junge CE (1976) Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia. *Geochim Cosmochim Acta* 40(4):449–455.
14. Martin AP, et al. (2013) Dating the termination of the Palaeoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event in the North Transfennoscandian Greenstone Belt. *Precambrian Res* 224:160–168.
15. Kump LR, Garrels RM (1986) Modeling atmospheric O_2 in the global sedimentary redox cycle. *Am J Sci* 286:337–360.
16. Berner RA (2004) *The Phanerozoic Carbon Cycle: CO_2 and O_2* (Oxford Univ Press, Oxford).
17. Bekker A, Holland HD (2012) Oxygen overshoot and recovery during the early Paleoproterozoic. *Earth Planet Sci Lett* 317–318:295–304.
18. Holland HD (2002) Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochim Cosmochim Acta* 66(21):3811–3826.
19. Canfield DE (2005) The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annu Rev Earth Planet Sci* 33:1–36.
20. Schroeder S, Bekker A, Beukes NJ, Strauss H, van Niekerk HS (2008) Rise in seawater sulphate concentration associated with the Paleoproterozoic positive carbon isotope excursion: Evidence from sulphate evaporites in the similar to 2.2–2.1 Gyr shallow-marine Lucknow Formation, South Africa. *Terra Nova* 20(2):108–117.
21. Préat A, et al. (2011) Paleoproterozoic high $\delta^{13}C$ dolomites from the Lastoursville and Franceville basins (SE Gabon): Stratigraphic and synsedimentary subsidence implications. *Precambrian Res* 189(1–2):212–228.
22. Strauss H, et al. (2013) Abundant marine calcium sulphates: Radical changes of seawater sulphate reservoir and sulphur cycle. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*, eds Melezhik VA, et al. (Springer, Heidelberg), Vol 3, pp 1169–1194.
23. Partin CA, et al. (2013) Large-scale fluctuations in Precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales. *Earth Planet Sci Lett* 369–370: 284–293.
24. Planavsky NJ, Bekker A, Hofmann A, Owens JD, Lyons TW (2012) Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event. *Proc Natl Acad Sci USA* 109(45):18300–18305.
25. Canfield DE, Proterozoic atmospheric oxygen. *Treatise on Geochemistry*, ed Farquhar J (Springer, Amsterdam), Vol 13.
26. Weber F (1968) *Une série précambrienne du Gabon: le Francevillien. Sédimentologie, Géochimie, realtions avec les gîtes minéraux associés* (Alsace-Lorraine, Strasbourg, France).
27. Gauthier-lafaye F, Weber F, Ohmoto H (1989) Natural fission reactors of Oklo. *Econ Geol* 84(8):2286–2295.
28. El Albani A, et al. (2010) Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago. *Nature* 466(7302):100–104.
29. Bertrand-Sarfati J, Potin B (1994) Microfossiliferous cherty stromatolites in the 2000 Ma Fanceville Group, Gabon. *Precambrian Res* 65(1-4):341–356.
30. Bros R, Stille P, Gauthier-Lafaye F, Weber F, Clauer N (1992) Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay material- and example from the Francevillian sedimentary series, Gabon. *Earth Planet Sci Lett* 113(1-2):207–218.
31. Horie K, Hidaka H, Gauthier-LaFaye F (2005) U-Pb geochronology and geochemistry of zircon from the Franceville series at Bidoudouma, Gabon. *Geochim Cosmochim Acta* 69(10):A11.
32. Bonhomme MG, Gauthier-Lafaye F, Weber F (1982) An example of lower proterozoic sediments: The francevillian in Gabon. *Precambrian Res* 18:87–102.
33. Kump LR, et al. (2011) Isotopic evidence for massive oxidation of organic matter following the great oxidation event. *Science* 334(6063):1694–1696.
34. Gauthier-Lafaye F, Weber F (2003) Natural nuclear fission reactors: Time constraints for occurrence, and their relation to uranium and manganese deposits and to the evolution of the atmosphere. *Precambrian Res* 120(1-2):81–100.
35. Strauss H, et al. (2013) Enhanced accumulation of organic matter: The Shunga event. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*, eds Melezhik VA, et al. (Springer, Heidelberg), Vol 3, pp 1195–1273.
36. Weber F, Gauthier-Lafaye F (2013) No proof from carbon isotopes in the Francevillian (Gabon) and Onega (Fennoscandian shield) basins of a global oxidation event at 1980-2090 Ma following the Great Oxidation Event (GOE). *C R Geosci* 345(1):28–35.
37. Raiswell R, Canfield DE (1998) Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Am J Sci* 298:219–245.
38. Poulton SW, Krom MD, Raiswell R (2004) A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. *Geochim Cosmochim Acta* 68(18): 3703–3715.
39. Raiswell R, Canfield DE (2012) The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem Perspect* 1(1):1–220.
40. Habicht KS, Gade M, Thamdrup B, Berg P, Canfield DE (2002) Calibration of sulfate levels in the archean ocean. *Science* 298(5602):2372–2374.
41. Arnold GL, Anbar AD, Barling J, Lyons TW (2004) Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. *Science* 304(5667):87–90.
42. Erickson BE, Helz GR (2000) Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochim Cosmochim Acta* 64(7):1149–1158.
43. Dahl TW, et al. (2010) The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and the sediments od sulfidic Lake Gadagno, Switzerland. *Geochim Cosmochim Acta* 74:144–163.
44. Nagler TF, Neubert N, Böttcher ME, Dellwig O, Schnetger B (2011) Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: Evidence from the modern Black and Baltic Seas. *Chem Geol* 289(1-2):1–11.
45. Dahl TW, et al. (2010) Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish. *Proc Natl Acad Sci USA* 107(42): 17911–17915.
46. Dahl TW, et al. (2011) Molybdenum evidence for expansive sulfidic water masses in ~750 Ma oceans. *Earth Planet Sci Lett* 311(3–4):264–274.
47. Kendall B, Gordon GW, Poulton SW, Anbar AD (2011) Molybdenum isotope constraints on the extent of late Paleoproterozoic ocean euxinia. *Earth Planet Sci Lett* 307(3-4):450–460.
48. Archer C, Vance D (2008) The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nat Geosci* 1(9):597–600.
49. Siebert C, Nagler TF, von Blanckenburg F, Kramers JD (2003) Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth Planet Sci Lett* 211(1-2): 159–171.
50. Melezhik VA, Fallick AE, Filippov MM, Larsen O (1999) Karelian shungite-an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-slae and generation of petroleum: Geology, lithology and geochemistry. *Earth Sci Rev* 47:1–40.
51. Rasmussen B, et al. (2012) Deposition of 1.88-billion-year-old iron formations as a consequence of rapid crustal growth. *Nature* 484(7395):498–501.
52. Holland HD (2003) The geological history of seawater. *Treatise on Geochemistry*, eds Holland HD, Turekian KK (Elsevier, Oxford), Vol 6, pp 583–625.
53. Frei R, Gaucher C, Poulton SW, Canfield DE (2009) Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature* 461(7261):250–253.
54. Garrels RM, Mackenzie FT (1971) *Evolution of Sedimentary Rocks* (Norton, New York).
55. Reuschel M, et al. (2012) Isotopic evidence for a sizeable seawater sulfate reservoir at 2.1 Ga. *Precambrian Res* 192-95:78–88.
56. Guo Q, et al. (2009) Reconstructing Earth's surface oxidation across the Archean-Proterozoic transition. *Geology* 37:399–402.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Supporting Information

Canfield et al. 10.1073/pnas.1315570110

SI Text

Sample Collection, Trace Metal Analysis, and Iron Speciation

Samples were collected from both outcrop and drill core material, with similar results in overlapping strata. Iron speciation analyses followed ref. 1 whereas sulfur (relative to Cañon Diablo troilite) and carbon (relative to PDB) isotope analyses were performed by isotope ratio mass spectrometry (Thermo Delta plus) following combustion in an elemental analyzer. Trace metals were determined after first powdering rock samples (300 mg) and then fusion along with 900 mg of ultra-pure $LiBO_2$ at 980 °C in an automatic tunnel oven. Samples were passed through the oven on a rail over a period of about 60 min at a constant speed, ensuring that all of the samples encountered the same thermal gradient. After cooling to room temperature, the fusion glass was dissolved in an HNO_3 (1 mol/L)-H_2O_2 (0.5%)-glycerol (10%, vol/vol) mixture to a dilution factor of 333 relative to the amount of sample fused. Trace metals were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Thermo ×7) using a one point "linear through zero" calibration whereas major elements were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP OES) (Thermo Icap 6500). Organic carbon concentrations were determined after acid treatment to remove carbonate using a Leco SC144 DR whereas sulfur contents were determined by either weighing Ag_2S precipitates after Cr distillation of the samples to liberate reduced sulfur (2), or directly with the Leco SC144 DR. Molybdenum isotopes were determined by multi-collector plasma-optical emission spectrometry (MC-ICP-MS), with a full description in *Mo-Isotope Analyses*. Relative sea level trends were determined by lithofacies study on the whole Francevillian group based on direct observations of outcrops and cores.

Mo-Isotope Analyses

Due to the high content of organic matter, all samples were ashed in quartz beakers at 600 °C for at least 24 h. All later chemical procedures were undertaken in clean laboratories, using distilled acid (HNO_3; HCl) or trace metal grade HF. About 200 mg of ashed sample was dissolved in concentrated HNO_3 (7 mL) + HF (1.5 mL) and evaporated on a hot plate at 60 °C. Dry residues were further dissolved with concentrated HNO_3 + HCl, taken to dryness, and finally redissolved with 20 mL of 7N HCl. Depending on the Mo concentration, a portion of each sample solution was doped with Mo double spike to keep a constant spike/sample ratio, and the samples were then subject to chromatographic separation as described in refs. 3 and 4. Briefly, Mo purification was done in a two-stage column procedure: in the first stage, an anion resin separated Mo (Biorad AG-MP1) and most of the Fe from the matrix, and in a second stage, a cation resin separated Mo from the remaining Fe (Biorad AG-50 × 8). Mo isotope composition measurements were done using a Thermo Neptune MC-ICP-MS instrument at the Pole Spectrometrie Ocean, Brest at IFREMER (France).

We used ^{97}Mo-^{100}Mo double-spike solution prepared gravimetrically from Oak Ridge Laboratory metal powders. Optimization of the double-spike isotope composition relative to the SPEX standard gave ^{95}Mo/^{98}Mo, ^{97}Mo/^{98}Mo, and ^{100}Mo/^{98}Mo isotopic ratios of 0.278, 16.663, and 15.704, respectively. Data reduction was done according to ref. 5 where iterations were repeating while the difference in the δ^{98}Mo value between two consecutive iterations was smaller than 0.001‰. The typical number of iterations was ≤4. Molybdenum concentrations varied from 100 to 500 parts per billion (ppb), depending on the Mo content of the sample powders. Within each session, standards and samples were measured at a constant concentration. The external precision of the measurement was $2\sigma = \pm 0.04$‰ whereas the typical SE of a single measurement was $2\sigma = 0.05$‰. Molybdenum concentrations were derived from the spike/sample ratio determined as part of the double-spike data reduction scheme. The MC-ICP-MS machine was operated at low resolution with an ESI Apex Q introduction system measuring all Mo isotope masses together with ^{91}Zr and ^{99}Ru to monitor isobaric interferences.

During each session of Mo-isotope measurements, we performed frequent measurements of our in-house laboratory Mo standard (Mo SPEX lot 11–177Mo), measurements of the NIST-3137 standard, and the Johnson Matthey Specpure Mo plasma standards (Lot no. 802309E; RochMo2) used in previous studies (3). We also preformed frequent measurements of geo-reference materials including SDO-1, Nod A-1, and Nod P-1.

Molybdenum isotopic compositions are all reported here using the δ notation (in terms of ^{98}Mo/^{95}Mo ratios) calculated relative to our in-laboratory Mo SPEX standard (lot 11–177Mo). A calibration of the SPEX standard relative to NIST-3137 (lot 891307) and Rochester (lot 802309E) standards (supplied by the laboratory of A. D. Anbar, Arizona State University) gave:

$$\delta^{98/95}\mathrm{Mo_{SPEX}} = \delta^{98/95}\mathrm{Mo_{NIST3137}} - 0.35 \pm 0.06‰$$
$$\delta^{98/95}\mathrm{Mo_{SPEX}} = \delta^{98/95}\mathrm{Mo_{Mo\text{-}Roch}} - 0.05 \pm 0.03‰.$$

We choose to report our results relative to the SPEX standard because, within error, it is identical to the Rochester standard, which is the most common standard in recent Mo-isotope literature.

Shungite Depositional Environment

The most comprehensive description of shungite chemistry comes from the study of ref. 6. The distribution of C/S ratios from these sediments falls within the range of nonmarine fresh-water sediments, leading the authors to conclude that "the sediments deposited in swampy, brackish water lagoon under noneuxinic condition." However, the shungites are not well-suited to environmental interpretations based on C/S ratios because the shungites are extremely rich in organic carbon, approaching 100% in some cases, and very poor in Fe (Table S1). Thus, there is insufficient Fe to capture the sulfide produced by sulfate reduction, making the C/S ratio of little use in environmental interpretations (Table S1). The shungites, however, are rich in Mo and V, to the same level as the euxinic Francevillian sediments and thus are completely consistent with deposition in a euxinic environment. The shungites also have high ratios of pyrite Fe (FePy)/total Fe (FeT). In many cases, it appears that all or nearly all of the Fe is completely pyritized. In other cases, some of the Fe is clearly not pyritized, but anoxic sediments deposited in euxinic environments can have FePy/FeT ratios between about 0.3 and 1.0 [the low end is with highly reactive Fe (FeHR)/FeT of 0.4 and FePy/FeHR of 0.7 whereas, in the upper end, both of these ratios are 1]. A direct comparison with modern depositional environment would be possible if highly reactive Fe contents were available, but they unfortunately are not.

1. Poulton SW, Canfield DE (2005) Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally-derived particulates. *Chem Geol* 214:209–221.

2. Canfield DE, Raiswell R, Westrich JT, Reaves CM, Berner RA (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem Geol* 54:149–155.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

3. Barling J, Arnold GL, Anbar AD (2001) Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth Planet Sci Lett* 193(3-4):447–457.
4. Wille M, et al. (2007) Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales. *Geochim Cosmochim Acta* 71(10): 2417–2435.
5. Siebert C, Nagler TF, Kramers JD (2001) Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochem Geophys Geosyst* 2:2000GC000124.
6. Melezhik VA, Fallick AE, Filippov MM, Larsen O (1999) Karelian shungite-an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-slae and generation of petroleum: Geology, lithology and geochemistry. *Earth Sci Rev* 47:1–40.

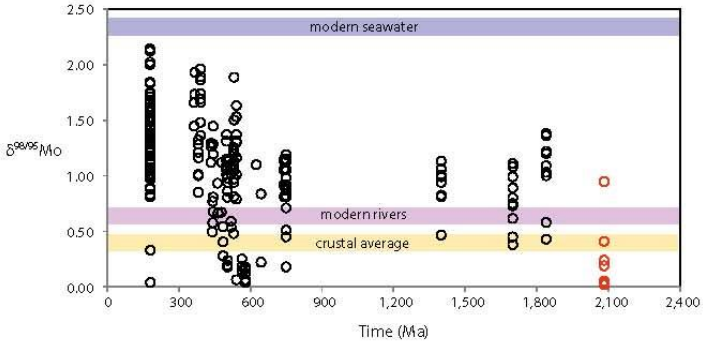


Fig. S1. The isotopic composition of Mo ($\delta^{98/95}$Mo) since the GOE. Data from Gabon are shown in red. Other data are from the compilation presented in ref. 1; original references can be found there.

1. Raiswell R, Canfield DE (2012) The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem Perspect* 1(1):1–220.

Table S1. Data for *ca.* 2.1 Ga Fennoscandian shungites (from ref. 6)

Sample	TOC	S, wt%	Fe, wt%	FePy/FeT	Mo, ppm	Mo/TOC	V, ppm
1	2.0	B.D.	0.10		41	20.5	59
2	37.7	0.1	0.17	0.52	7	0.18	117
3	35.5	B.D.	0.11		10	0.28	127
4	31.4	0.4	1.07	0.32	12	0.38	154
5	N.D.	0.5	0.61	0.72	49		416
6	N.D.	2.2	1.41	1.37	38		483
7	1.0	B.D.	0.10		7	7.0	46
8	1.4	B.D.	0.08		8	5.71	78
9	64.1	5.0	7.66	0.57	237	3.70	1,304
10	56.7	3.8	6.72	0.49	258	4.55	1,667
11	98.4	0.2	N.D		168	1.71	940
12	90.0	0.6	0.13	4.16	B.D.		54
13	0.9	B.D.	9.67		B.D.		227
14	25.2	B.D.	0.87		40	1.59	589
15	45.5	B.D.	0.18		86	1.89	593

B.D., below detection; Ga, billion years ago; N.D., not determined; ppm, parts per million; TOC, total organic carbon.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Table S2. Data from Francevillian samples of the current study

Formations	Mo,ppm	U, ppm	Fe, wt%	Al, wt%	Mn, wt%	V, ppm	FeHR/FeT	FePy/FeHR	S, wt%	$\delta^{34}S$	TOC, wt%	$\delta^{13}C_{org}$	$\delta^{98/95}Mo$
	22.18	6.01	0.00	6.97	0.01	259.60					9.40	−46.00	0.02
	31.91	6.73	5.30	5.65	0.03	270.00	0.76	0.90	4.03	0.64	10.90	−45.98	0.05
	39.70	5.43	6.25	6.17	0.05	283.30			5.52				
	34.40	4.68	5.71	6.56	0.08	247.90	0.75	0.90	4.35	6.07	9.32	−45.68	0.04
	40.20	5.38	4.29	6.54	0.09	256.00	0.49	0.79	3.26		9.30	−45.70	
FD	28.04	5.74	5.77	6.10	0.22	230.60	0.69	0.87	4.17	23.99	8.60	−45.20	0.41
	43.20	6.63	6.41	5.10	0.02	281.60	0.90	0.87	6.02		10.64	−45.22	
	41.30	6.73	4.54	5.29	0.06	393.20			3.71				
	31.69	6.15	4.48	5.34	0.01	275.90	0.65	0.80	3.42	3.69	9.10	−46.10	0.19
	30.41	4.52	4.94	5.66	0.05	247.40	0.81	0.61	3.46	5.43	9.80	−46.20	0.24
	5.28	5.48	5.92	5.39	0.15	105.60	0.81	0.69	3.71		8.60	−48.00	0.95
											9.90	−46.20	
	2.65	4.40	4.01	4.58	0.13	162.60	0.44	0.53	1.25	−1.84	5.90	−46.30	
			0.00	0.00							10.57	−40.40	
	< L.D	0.99	1.93	1.91	1.14	10.00	0.46	0.61	0.90	−0.21	3.10	−43.30	
	27.00	6.23	2.39	2.90	0.01	571.90	0.93	0.89	2.53	−1.82	10.87	−31.98	
							0.93	0.85		−3.77	0.82	−41.17	
	64.80	7.83	5.35	3.59	0.04	652.20	0.83	0.72	5.84		7.80	−38.80	
	3.59	1.82	1.60	0.29	0.01	7.10			1.71				
FC	1.47	1.52	0.28	7.06	0.00	56.12	0.18	0.25	0.10		8.22	−35.12	
	1.42	1.53	0.28	7.47	0.00	60.20	0.27	0.27	0.09		6.51	−35.09	
	1.31	1.25	1.48	0.79	0.03	30.10			1.38				
											2.00	−37.10	
	10.65	3.47	2.37	2.29	0.01	200.30			2.51				
	0.33	1.22	0.88	8.46	0.02	46.55			0.13		—	—	
	0.47	1.73	1.34	10.74	0.02	65.63	0.17	0.51	0.16	4.95	5.80	−32.60	
											2.59	−32.46	
	1.67	1.88	1.85	9.09	0.04	65.32	0.65	0.65	1.08	−9.30	8.40	−32.95	
	0.51	1.62	2.28	10.50	0.15	63.87	0.26	0.29	0.07	−17.10	7.30	−32.50	
	0.51	1.58	2.81	10.14	0.14	66.66					5.00	−32.40	
	0.50	1.54	3.33	9.77	0.13	69.45	0.08	0.27	0.05	−2.42	3.80	−33.46	
											2.65	−33.55	
FB2b							0.14	0.32		−7.70			
							0.33	0.04		25.00			
							0.27	0.14		−11.87			
							0.37	0.24		−8.88			
	0.76	1.21	2.41	9.87	0.05	52.97	0.35	0.13		−13.59	2.33	−35.10	
	0.76	1.08	4.54	6.38	0.57	32.39	0.14	0.37		−10.60	2.30	−34.60	
	0.72	1.02	6.20	6.37	0.08	29.13					0.12	−32.70	
	2.92	1.00	0.29	8.28	0.00	92.65					0.39	−30.15	
							0.90	0.62	1.16	10.14	6.10	−34.11	
	0.58	1.16	2.80	6.63	0.06	49.35	0.78	0.61	2.96	13.98	6.70	−35.00	0.30
							1.10	0.78	1.03	11.07	3.93	−35.11	
	1.15	0.95	0.94	4.37	1.46	46.10	1.13	0.82	0.96	10.88	4.80	−33.80	
	1.82	0.80	2.09	5.81	5.41	80.00						−34.60	
							1.19	0.72	1.45	14.65	4.35	−34.16	
	7.05	0.19	0.50	1.35	13.89	20.45	0.91	0.55	0.55	9.30	1.30	−33.60	−0.74
			2.12	3.48	11.75		0.80	0.28	0.40	9.58	3.32	−33.77	
	2.75	1.07	2.49	5.29	13.65	50.81			1.63		11.50	−34.49	
			1.87	3.70	13.19		0.93	0.33	0.37	8.43	6.68	−33.58	
			1.76	3.64	9.23						7.60	−33.70	
			2.18	7.57	6.13		0.84	0.58	1.47	9.06	4.87	−34.07	
	3.57	1.11	2.01	6.46	0.09	47.24			1.89				
	24.77	0.78	1.88	3.26	19.63	77.59			1.97		6.70	−34.02	
			1.88	4.55	0.83		1.17	0.65	1.19	11.23	9.70	−34.00	
	5.57	0.62	1.52	3.14	16.14	48.54			1.61		6.00	−33.86	−0.59
			1.23	2.43	14.16						5.40	−33.30	
			1.38	2.23	14.60		1.17	0.64	1.11	10.71	3.05	−32.69	
			1.38	2.12	15.67		1.17	0.64	1.11	11.57	1.74	−32.39	
	3.48	0.46	1.56	2.18	21.15	30.65	0.90	0.50	1.57		3.70	−33.12	

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Table S2. Cont.

Formations	Mo,ppm	U, ppm	Fe, wt%	Al, wt%	Mn, wt%	V, ppm	FeHR/FeT	FePy/FeHR	S, wt%	$\delta^{34}S$	TOC, wt%	$\delta^{13}Corg$	$\delta^{98/95}Mo$
	7.09	1.25	2.47	3.85	9.78	58.51	0.98	0.55	2.66	11.26	2.80	−33.20	−0.16
	1.33	0.42	1.79	2.31	16.84	38.50	0.92	0.73	1.76	8.32	3.60	−32.40	
							0.78	0.25	1.20	−0.64	1.30	−32.31	
FB1c	3.03	1.00	3.12	3.60	16.19	39.57	0.66	0.48	3.62	5.80	3.60	−31.30	
	0.63	0.35	6.75	1.38	17.16	16.76	0.64	0.34		−2.09	0.12	−31.36	−0.25
							0.76	0.34	1.22	−7.27	0.55	−30.89	
	1.00	1.49	1.82	5.41	0.17	60.74	1.04	0.90	1.86	−6.88	8.30	−30.20	
	2.31	2.61	2.05	6.80	0.06	82.52	1.08	0.85	1.99	−7.91	8.40	−30.10	
	2.57		35.91	0.09	0.49	2.05			0.05				
	0.59	2.03	1.78	6.01	0.09	42.08	0.21	0.79	1.25	−6.93	8.90	−28.80	
							0.78	0.79		−7.37	1.65	−29.48	
							0.69	0.56		−14.74	0.49	−29.99	
	3.07	0.95	3.07	4.20	0.10	17.42	1.02	0.90	2.90	−11.28	5.50	−27.80	
							0.37	0.02		−3.47	0.32		
							0.54	0.01	0.01	−16.97	0.20	−28.71	
											1.50	−27.42	
	1.67	1.39	3.80	5.23	0.05	95.80	0.52	0.64	1.30	−29.89	1.30	−27.06	
							0.67	0.23	0.30	−26.17	0.30		
	0.64	1.01	1.79	6.60	0.01	27.57					3.10	−26.78	
											2.10	−27.17	
											1.70	−27.65	
											0.90	−26.51	
							0.71	0.39	0.48	−31.97	2.00	−27.47	
							0.37	0.02	0.48	−3.47	0.40	−26.91	
							0.17	0.10			1.60	−26.90	
							0.31	0.10		−18.41	0.20	−26.52	
											0.30	−26.49	
			3.11	7.41			0.17	0.10	0.03	−8.94	0.33	−28.19	
							0.11	0.08	0.02	−19.65	0.26	−26.61	
			3.11	10.06			0.16	0.39	0.10	−24.96	2.82	−26.37	
							0.28	0.29		−30.25	6.82	−24.54	
							0.37	0.36		−29.20	2.33	−24.37	
	0.73	2.03	5.43	10.34	0.07	62.89	0.12	0.12	0.08		7.20	−24.50	1.31
							0.35	0.44	0.39	−32.41	14.29	−21.91	
	1.71	116.60	1.07	9.52	0.00	108.90			0.19		7.10	−22.90	
							0.36	0.34		−4.05			
							0.52	0.69		−25.07			
							0.17	0.36		−10.11			
	0.49	1.60	3.09	6.35	0.27	39.22					3.72		
	0.38	0.20	1.08	0.83	0.18	5.08					3.60	−23.92	
	< L.D	1.74	2.43	9.41	0.31	65.03	0.07	0.06	0.03	−9.71	3.80	−24.16	
							0.12	0.20	0.05	−22.84			
							0.31	0.20	0.12	−24.15			
	0.42	3.26	2.17	8.85	0.35	69.40	0.43	0.42	0.27	−31.74	7.80	−24.11	
							0.43	0.48	0.58	−20.73	0.17	−24.46	
							0.42	0.47	0.45	−26.95	0.19	−26.08	
							0.46	0.48	0.56	−20.06	0.11	−25.55	
							0.36	0.40	0.40	−24.96		−25.10	
	0.54	3.36	3.12	7.84	0.41	56.20	0.36	0.28	0.28	−24.60	6.00	−23.90	−1.10
	1.55	0.45	8.60	2.26	0.85	14.00	0.57	0.01	0.39	−10.81	2.10	−23.70	−0.30
FB1b	0.75	2.58	2.47	8.15	0.20	46.02	0.40	0.37	0.45	−23.47	6.50	−23.42	−0.09
							0.36	0.36	0.35	−22.74	1.94	−25.06	
							0.37	0.58	0.54	−22.59	4.88	−24.32	
							0.30	0.49	0.51	−19.77			
							0.30	0.53	0.38	−20.71			
	0.33	2.31	1.32	12.01	0.02	113.30	0.22	0.17	0.11	−10.87	7.60	−24.44	
							0.13	0.04	0.01	−1.62			
	2.37	0.85	22.99	2.17	0.60	40.78	0.48	0.20	21.00	−25.44	4.20	−24.50	
	0.42	2.46	6.41	7.81	0.02	43.62	0.17	0.11	0.06	−23.11	0.70	−23.68	
							0.08	0.08	0.01	−25.99			
							0.09	0.15	0.03	−27.28			

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Table S2. Cont.

Formations	Mo,ppm	U, ppm	Fe, wt%	Al, wt%	Mn, wt%	V, ppm	FeHR/FeT	FePy/FeHR	S, wt%	$\delta^{34}S$	TOC, wt%	$\delta^{13}Corg$	$\delta^{98/95}Mo$
							0.06	0.15	0.02	−24.71			
							0.07	0.08	0.06	−23.39			
	< L.D	1.32	1.81	11.02	0.00	59.51	0.14	0.10	0.03		3.30	−24.65	
							0.17	0.10	0.04	−18.09			
							0.09	0.09	0.02	−17.86			
							0.24	0.46	0.43	−21.44			
							0.17	0.37	0.15	−21.73			
									0.02	−20.58	3.80	−23.95	
							0.09	0.04	0.02	−21.55			
							0.09	0.12	0.05	−19.04			
							0.16	0.08		−22.11			
	0.44	1.52	2.50	10.74	0.02	56.01	0.20	0.18	0.07	−22.94	3.30	−30.01	
							0.16	0.34	0.13	−23.61			
											4.10		
							0.10	0.14	0.04	−7.29			
							0.06	0.04	0.01	−23.32			
	1.09	2.00	2.82	12.72	0.02	71.57	0.33	0.10	0.01		0.60		
	3.91	2.43	4.43	10.36	0.01	83.90	0.66	0.74	3.62		8.50	−26.40	1.03
	0.54		2.19	12.03	0.00	71.32	0.03	0.06	0.01	22.11			
							0.03	0.06	0.00	−5.91			
							0.21	0.07	0.00	−25.65			
	0.58	1.29	2.87	13.17	0.01	33.39			0.01		—		
FB1a	0.32	1.38	3.34	11.29	0.01	50.59			0.01		—		
	0.32	2.08	4.31	15.62	0.02	53.85	0.15	0.56	0.00	−3.08	—		

—, below detection.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CHAPITRE VI. ALTÉRATION CONTINENTALE VS DIAGENÈSE AU PALÉOPROTÉROZOÏQUE

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Ce chapitre est consacré à l'étude des minéraux argileux dans les sédiments silicoclastiques des formations FB, FC, et FD de la série Francevillienne. Des minéraux smectitiques, longtemps considérés comme absents dans les roches précambriennes (Weaver, 1989), ont été mis en évidence dans la formation FB (Bros et al., 1992, Ossa Ossa, 2010 ; Ossa Ossa et al., 2013). La préservation de ces minéraux de basse température dans des roches aussi anciennes, a été attribuée à la formation des complexes argilo-organiques, dans des conditions diagénétiques modérées (Ossa Ossa et al., 2013). Ces auteurs, ont également suggéré que le précurseur smectite de ces minéraux était issu des processus d'altération chimiques des continents lors de la montée de l'oxygène atmosphérique entre 2.3 et 2.4 Ga (Bekker et al., 2004).

L'objectif dans ce chapitre est de reconsidérer et d'essayer de déterminer l'origine de ces minéraux smectitiques, ainsi que les facteurs contrôlant leur préservation dans des sédiments aussi anciens. Pour ce faire, nous avons examiné une section continue de black shales, de silts et des grès allant du FB au FD. Les principaux résultats sont présentés sous forme d'article. Des résultats complémentaires et détaillés de cette étude sont également présentés dans les annexes 8, 9, et 10. Dans l'article, seuls les résultats de DRX obtenus à partir de la fraction argileuse < 1µm ont été présentés car cette fraction contient moins de phases détritiques. Les analyses chimiques ont été effectuées sur la fraction inférieure à 0.2µm. La faible quantité d'échantillons de cette fraction obtenue après extraction, ne nous a pas permis d'effectuer une analyse DRX.

Avant de passer au vif du sujet, des notions générales sur les minéraux argileux vont être énoncées.

I. Généralités sur les minéraux argileux

Les minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates. Ces derniers sont des silicates en feuillets. Vus de leur face de plus grande taille, on peut les caractériser par la superposition de plans atomiques parallèles à leur plans 00ℓ. Les phyllosilicates sont composés de l'association de deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Les deux types de couches (Fig. VII.1) sont déterminés par la

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

géométrie des polyèdres et la coordinence des cations. La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillets se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres (Fig. VII.2). Les dimensions des couches tétraédriques et octaédriques ne sont pas tout-à-fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leur liaison. Les feuillets sont électriquement neutres, ou ont une charge négative résultant des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédrique et/ou octaédrique.

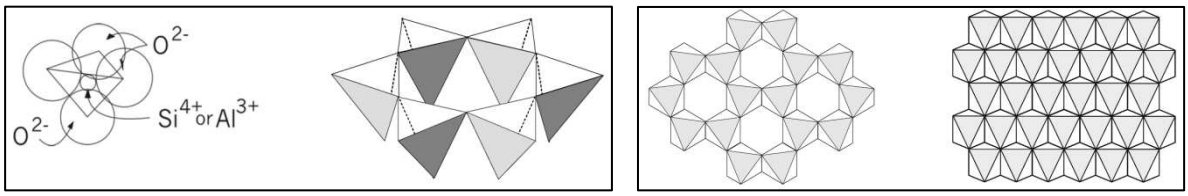


Figure VII.1. Structures des feuillets tétraédriques (gauche) et octaédriques (droite) (d'après Hubert, 2008).

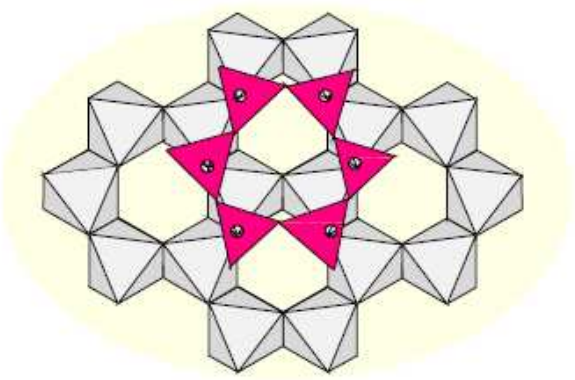


Figure VII.2. Mode de liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique dans les phyllosilicates (Velde et Meunier, 2008).

Il existe cinq groupes de phyllosilicates et quatre groupes de minéraux argileux (Table VII.1). Les minéraux argileux prédominants dans les roches sédimentaires silicoclastiques sont ceux du groupe kaolin, ceux du groupe smectite, ceux du groupe illite et ceux du groupe chlorite. Deux types de minéraux argileux peuvent être distingués : les minéraux argileux

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

simples (dont le cristal est constitué de l'empilement de feuillets identiques) et le minéraux argileux interstratifiés (empilement composé d'au moins deux types de feuillets).

Les différentes familles de minéraux argileux simples diffèrent entre elles essentiellement dans l'épaisseur du feuillet (dimension 00ℓ, axe c de la maille) de 7 à 15.5 Å, alors que les paramètres de maille a et b sont voisins. Les variations parmi les minéraux argileux reflètent : a) la composition des feuillets (1/1, 2/1 ou 2/1/1), b) l'occupation de deux ou trois positions cationiques disponibles dans la couche octaédrique (minéraux dioctaédriques ou trioctaédriques), c) la charge du feuillet ou la nature de l'interfoliaire, d) la substitution isomorphique (exemple montmorillonite versus beidellite), e) l'orientation des feuillets identiques (polytypes).

Les minéraux interstratifiés sont des produits intermédiaires des réactions impliquant des phases argileuses simples (Cf. Reynolds…). Ils proviennent des environnements naturels variant des conditions de surface, aux conditions hydrothermales ou de métamorphisme de faible grade. L'interstratification se fait avec deux ou trois phases (Środón, 1999). La plupart des interstratifiés contiennent la smectite ou la vermiculite comme composant gonflant. La transformation à l'état solide et la dissolution recristallisation, sont les deux principaux mécanismes responsables de la formation des différents minéraux argileux interstratifiés (Hower et al., 1976; Hoffman et Hower, 1976 ; Roberson and Lahann, 1981; Altaner et al., 1988 ; Eberl and Środoń, 1988; Whitney and Northrop, 1988 ;; Eberl et al., 1990 ; Elliot et al., 1991; Buatier et al., 1992; Reynold et al., 1992 ; Hilier, 1994 ; Cuadros and Altaner, 1998, Nadeau et al., 1998 ; Ylagan et al., 2000; Tillick et al., 2001; Lanson et al., 2001). Les différents minéraux interstratifiés que l'on rencontre dans les environnements naturels sont (Środoń, 1999) : kaolinite/smectite, illite/smectite, chlorite/smectite, serpentine/chlorite, illite/chlorite. Les interstratifications illite/smectite, serpentine/chlorite et smectite/chlorite, ont servi de paléo-géothermomètre (Cf. Références citées ci-dessus) dans les bassins sédimentaires. L'illitisation de la smectite est le processus le plus commun et important, qui se produit durant la diagenèse d'enfouissement des shales. Ce processus a été intensément étudié, et son utilisation comme géothermomètre est la plus répandue (Meunier et Velde, 2004 ; Meunier, 2005).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Type de feuillets	Groupe	Sous-groupe	Espèces
1/1	Kaolinite/Serpentine	kaolinite	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Halloysite
		Serpentine	Amésite, Berthiérine, Greenalite, Chrysotile, Lizardite etc...
2/1	Pyrophyllite/Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite
		Talc	Talc
	Micas	Micas dioctaédriques	Muscovite, Paragonite, Phengite, Céladonite, Illite
		Micas trioctaédriques	Phlogopite, Biotite, Lepidolite
	Smectites	Smectites dioctaédriques	Beidellite, Monmorillonite, Nontronite
		Smectites trioctaédriques	Saponite, Hectorite, Stevensite
2/1/1	Chlorites	Chlorites dioctaédriques	Dombasite
		Chlorites trioctaédriques	Clinochlore, Chamosite, Brunsvigite, Penninite, Ripidolite, etc…
		Chlorites di-trioctaédriques	Cokéite, Sudoïte

Tableau 2. Classification simplifiée des principales espèces de phyllosilicates (modifié d'après Meunier, 2002).

Toutes les informations relatives à la structure cristallographique et aux diffractogrammes de rayons X caractéristiques des minéraux argileux sont détaillés dans plusieurs ouvrages parmi lesquels il convient de citer l'ouvrage de Brindley & Brown (1980) ou bien les deux ouvrages consacrées aux phyllosilicates publiés dans la revue Reviews in mineralogy (Bailey, 1984, Bailey,1988).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

II. Résumé en français de l'article soumis à Precambrian Research

La diffraction des rayons X indique que les minéraux argileux dominants dans la série sont l'illite et la chlorite, excepté dans deux niveaux de la formation FB. Dans ces derniers, on observe la présence des minéraux interstratifiés illite/smectite riches en smectite (de type R0) et illite/smectite riches en illite (de type R1). Les minéraux interstratifiés sont totalement absents dans les black shales des formations FD, FC et ceux riches en carbonates de manganèse. Ils sont également absents dans les grès. Les tests de saturation avec des cations révèlent que la composante smectite est essentiellement de la beidellite. Toutefois, quelques feuillets de montmorillonite sont présents. Le pourcentage de smectite est presque nul dans la série, excepté dans les black shales du sommet de l'unité FB1b et de la base de l'unité FB1c, puis dans les black shales FB2b. Il n'y a pas de corrélation entre le pourcentage de smectite et la teneur en carbone organique total. Il n'y a également aucune corrélation entre le contenu en soufre et la quantité en Fe hautement réactif. Les minéraux interstratifiés riches en smectite sont trouvés dans les niveaux ayant un faible rapport K_2O/Al_2O_3, et dépourvus de feldspaths potassiques.

Les feuillets de smectite ne sont pas hérités de l'apport détritique résultant de l'altération chimique lors de la montée d'oxygène atmosphérique au Paléoprotérozoïque. Ils peuvent être plutôt considérés comme représentant un stade intermédiaire de la réaction d'illitisation durant la diagenèse. La préservation des minéraux smectitiques n'est pas liée à l'abondance de matière organique, ni aux conditions redox de dépôt comme indiquées par la spéciation de fer. Elle est plutôt due à une réaction d'illitisation incomplète, résultant du déficit de potassium dans le milieu. La quantité en potassium disponible pour la réaction étant le paramètre le plus important.

La composition des minéraux argileux dans la série est strictement dépendante des réactions diagénétiques. La coexistence de feuillets de montmorillonite et de beidellite milite en faveur d'une réaction d'illitisation incomplète. La conservation de ces minéraux gonflants de basse température durant une période aussi longue que 2.1 Ga, signifie que les smectites dioctaédriques riches en Al, peuvent être considérées au moins comme des phases minérales métastables, dont l'existence ne dépend pas du temps. Par conséquent, ils ne peuvent pas toujours être utilisés comme indicateurs paléoenvironnementaux.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

III. From detrital heritage to diagenetic transformations, the message of clay minerals contained within shales of the Palaeoproterozoic Francevillian basin (Gabon)

Lauriss Ngombi-Pemba[a*], Abderrazak El Albani[a], Alain Meunier[a], Olivier Grauby[b] & François Gauthier-Lafaye[c]

[a]UMR CNRS 7285, IC2MP, Bâtiment B35 – 5, avenue Albert Turpain, 86022 Poitiers cedex, France
[b]UMR 7325, Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM), Aix-Marseille Université, Campus de Luminy, F-13288 Marseille, France.
[c]Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, UMR 7517 CNRS, 67084 Strasbourg

Abstract

The unmetamorphosed and undeformed marine siliciclatics rocks of the FB, FC and FD formations of the Francevillian series (Gabon) were deposited in an epicontinental basin. The clay minerals found in black shale, siltstone and sandstone are dominantly illite and chlorite except in two levels of the FB formation, which contain smectite-rich randomly ordered mixed layers. Their survival in a 2.1 Ga old sedimentary series is not related to the abundance of organic matter (Total Organic Carbon or TOC), nor redox conditions at the time of deposition as indicated by the Fe speciation (FeHR/FeT and FePy/FeHR ratios). It is resulting from an incomplete illitization reaction that reflects potassium deficiency. The oscillations of the K_2O/Al_2O_3 ratio of shale, siltstone and sandstone vary along the FB, FC and FD conserves the signature of the original chemical composition of the rocks. However, K-feldspars which are present in the FC and FD formations are missing in the FB formation. Consequently, the smectite layers do not appear to be inherited from a detrital input in the basin but must be considered as representative of an intermediate stage of the illitization reaction reached during diagenesis.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

INTRODUCTION

Clay minerals are considered to provide indications of paleoenvironmental conditions, paleoclimatic changes, and depositional setting (Bristow et al., 2009; Weaver, 1989; Chamley, 1989). They are classically related to continental weathering processes. Nevertheless, some early observations did not fit well with this statement. Indeed, Weaver (1989) claimed that smectitic minerals are absent from clay assemblages of the Precambrian rocks although they may be abundant in late Paleozoic ones. He suggested that smectitic weathering products were converted to more stable illite during burial diagenesis. This interpretation has been recently reconsidered by Kennedy et al. (2006) who proposed that the absence of smectite in Proterozoic shales and its appearance near the Proterozoic–Cambrian boundary could be related to fundamental changes in continental weathering processes due to the early evolution of land plants.

Here we reconsider the origin of the smectitic clay minerals from the black shales of the Francevillian basin in Gabon. Indeed, Ossa Ossa et al. (2013) attributed their survival to the formation of clay-organic matter complexes in moderate diagenetic conditions. These authors suggested that the presence of smectite-rich clays could be related to a smectite-rich precursor originating from chemical weathering processes following the rise of atmospheric oxygen at 2.4-2.3 Ga, (Tosca et al., 2010; Kennedy et al., 2006). We re-examined the survival of smectite layers in the light of some geochemical changes in these 2.1 Ga deposits. This leads to determine their mode of origin and the implications for understanding both diagenesis and the long-term evolution of Earth surface environments.

GEOLOGICAL SETTING

Stratigraphy and sea level change

The Paleoproterozoic Francevillian Basin is a large foreland basin containing 35,000 km^2 of unmetamorphosed and undeformed sedimentary rocks. Strata were deposited in an epicontinental setting and outcrop in the southeastern Republic of Gabon. It consists of four

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

sub-basins: Booué (Plateau des Abeilles), Lastourville, Okondja and Franceville (Gauthier-Lafaye and Weber, 2003). Within the Franceville sub-basin, the series of 1000 to 2500 meters thick is subdivided into 5 lithostratigraphic units, FA to FE (Figure 1), which rest unconformably on the Archean basement rocks (Weber, 1969). The FA unit is essentially formed of fluviatile and deltaic sandstone deposits at the top of which are located the well-known Oklo nuclear reactors (Gauthier-Lafaye et al., 1989; Gauthier-Lafaye and Weber, 1989; 2003). The transition from siliciclastic-dominated fluvialdeltaic to marine sedimentation is systematically observed at the top of the FA Formation (Préat et al., 2011; Gauthier-Lafaye and Weber 2003).

The marine-dominated FB unit rocks deposited after a period of rifting and basin deepening. They are dominated by various shales from grey to black, which are interbedded with sandstones typical of shoreface to offshore environments. Four sedimentary facies are representative of the FB formation: 1- more or less organic-rich clayey-siltstones; 2- organic-rich silty-sandstones; 3- organic-rich clayey; 4- organic-poor sandstones. The offshore facies alternate with shoreface ones. The transgression-regression episodes are marked by the deposition of thin dolomite and sandstones layers. Cherts (few meters thick) and dolomite form at the basin edges and shelves (Préat et al., 2011; Gauthier-Lafaye and Weber, 2003). The FB formation has been divided into two units (Figure 2): FB1 (mainly black shales) and FB2 (a and b sub-units). The FB1 upper part (FB1c) consist of a thick black shale layer cemented by Mn-rich carbonates (Weber, 1997). They overly a thin iron-rich formation (siderite, pyrite and greenalite). The upper part of FB2 unit is formed of finely laminated black shales (FB2b sub-unit) interbedded with thin siltstone layers which were deposited by waning storm surge (El Albani et al., 2010; Ossa Ossa et al., 2013). The FB2b black shales host the large colonial organisms reported by El Albani et al. (2010). The biota has been shown to live in a shallow water oxygenated environment. They sharply overlay the Poubara sandstone (FB2a sub-unit) which was deposited in channels near the fair-weather wave base.

The FC formation is a massive dolomite formed of thick-banded stromatolitic-cherts interbedded with thin black shale layers. All were deposited in shallow and restricted areas. Francevillian dolomites are typical of shallow-marine and supratidal-sabkha environments. The predominant facies are laminated dolomudstones, dolobindstones and medium- to coarse-grained dolomites that have been linked to an evaporitic diagenesis (Préat et al., 2011). Stromatolitic cherts with a few oncolites and oolites are commonly associated with the

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

dolomites (Bertrand-Sarfati and Potin 1994; Amard and Bertrand-Sarfati, 1997; Thiéblemont et al, 2009) and correspond to a very shallow water depth.

The FD formation starts with silicified black shales. It is characterized by the occurrence of rhyolitic tuffs and epiclastic sandstones interlayered with shales at the top. (Gauthier-Lafaye and Weber, 2003). The depositional environments of these black shales, record shallow reducing conditions with volcanic input (Thiéblemont et al, 2009).

After a period of rifting and basin deepening, the deep-water marine-dominated sediments of the FB unit began to settle down. These sediments were deposited below storm wave base. Sea level began to rise again near the bottom of the FB1c subunit, reaching maximum depth below storm wave base with deposition of a thin iron formation in the middle of the subunit. This, in turn, is overlain by black shales and a thick Mn-rich sediment package. After the deposition of the iron formation, sea level dropped through the deposition of the FB2 subunit, which consists of sandstone beds deposited in channels near the fair-weather wave base. These are sharply overlain by finely laminated black shales interbedded with thin siltstone layers deposited by waning storm surge (FB2b). Stromatolites are found in topographic highs at the base of the FC formation, after which the overlying black shales of the FD formation deposited in a transgressive phase.

Depositional conditions

Using the Fe speciation (FeHR/FeT and FePy/FeHR ratios), Canfield et al. (2013) showed the variations of water column redox chemistry in the Francevillian Basin during the FB to FD deposition time (see Figure 4). The FeHR/FeT ratio values lower or higher than 0.38 indicate that the deposition occurred under oxic or anoxic bottom water conditions respectively. The proportion of pyrite in the sediments represents additional information regarding depositional conditions; a FePy/FeHR ratio higher than 0.7 and FeHR/FeT > 0.38, are typical of euxinic (sulfide-rich) conditions, while a FeHR/FePy < 0.7, indicates ferruginous water column conditions (Poulton et al., 2004; Raiswell and Canfield, 2012). The Fe speciation results indicate that the conditions were oxic at the base of FB1 unit and become progressively anoxic ferruginous near the top of FB1b subunit. The anoxic ferruginous conditions prevailed throughout the deposition of the Mn-carbonate-rich black shales. The

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

FB2 and FC units suggest a return to oxic environments whereas the FD black shales were deposited in euxinic conditions.

METHODS

Sampling and sample preparation

About one hundred samples from drill cores and outcrops have been studied in order to investigate a continuous stratigraphic series representative of the different sedimentary facies of the FB, FC and FD formations. The location of drill holes BA37, Bambaï (B), OK110, 1V and Socoba outcrop (SOC) is reported in Figure 1. Part of these samples was homogenized by grinding in an agate mortar for bulk chemical analyses. Clay minerals were extracted from all samples after gentle grinding of small rock pieces and dispersion using ultrasonic treatment in deionized water. The infra 2µm fraction was separated by centrifugation (Jouan GR4.22, rotor speed: 1000 rpm, for 2 min 41 sec). The <1µm and <0.2µm size fractions were extracted from 20 representative samples selected after recording the XRD patterns of the <2µm fraction in order to reduce the contribution of the coarse detrital phyllosilicates. These fine fractions were extracted from the <2µm stabilized clay suspensions by continuous ultracentrifugation (Beckman J2-21, rotor speed: 5000 rpm, flow rate: 150mL/min). Because the amounts of <0.2µm fraction were sometimes too low to be reasonably studied (<20 mg), only the <1µm fraction was submitted to different treatments in order to differentiate low- from high-charge layers and to determine the location of the negative charge (tetrahedral or octahedral sheets). The <1µm fraction of smectite-rich samples has been Ca- and K-saturated using repeated dispersion in 1N $CaCl_2$ or, 1N KCl solutions followed by several washings with deionized water until they were chloride free (Ca- and K-samples). K-saturated samples were heated to 110°C overnight prior to EG solvation. Ca-samples have been dispersed in a 1N KCl solution and repeatedly washed. Then, they have been re-dispersed in a $CaCl_2$ solution (Ca-K-Ca samples) in order to determine the quantity of irreversibly K-saturated layers, The high-charge layers do not exchange K^+ cations and remain collapsed to 10 Å after EG solvation. Then, part of the Ca-samples was saturated with a 1N LiCl solution and heated to 300 °C for 24h in order to make possible the migration of the Li^+ cations to the octahedral vacancies (Hofmann and Klemen, 1950; Greene-Kelly, 1953). After solvation with ethylene glycol, the d_{001} spacing of Li-saturated dioctahedral

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

smectites with predominant octahedral or tetrahedral charges (montmorillonite) collapses to 9.7 Å, whereas it expands to about 17 Å for those having a predominant tetrahedral charge (beidellite).

XRD analysis

The <2 µm, <1 µm and < 0.2 µm clay fractions were spread out on glass slides, air dried (AD) in atmospheric conditions or saturated with ethylene glycol (EG) under low-vacuum conditions for 48h, to ensure maximum saturation. The slides were also heated at 550°C for 3h after XRD patterns in the AD and EG states have been recorded. XRD patterns were obtained using a Brucker D8 ADVANCE diffractometer (Cu*K*α radiation), operating at 40 kV and 40 mA. Diffractograms were numerically recorded using the Diffrac. system. The usual scanning parameters for the <2µm fraction, were 0.025 °2θ as step size and 1s as counting time per step over the angular range 2-30 °2θ (for oriented mounts) and 2-65 °2θ (for randomly oriented powders). The <1µm size fraction oriented mounts were scanned using a 0.025 °2θ step size and a counting time of 2.5s per step over a 2-55 °2θ angular range. The <0.2 µm fraction was extracted in too low amounts to allow a systematic XRD study of the sample series.

The identification of the clay mineral species was conducted according to the standards indicated in Brindley and Brown (1980). The illite-smectite randomly ordered mixed layers minerals (I/S MLMs) are distinguished from the regularly-interstratified ones or pure smectite and illite by the non-rationality of the harmonics. The staking order and the proportions of expandable/non expandable layers have been determined by fitting (trial-and-error procedure) the experimental AD and EG XRD patterns (over 2-50 °2θ CuKα) using the Sybilla software developed by Chevron (Aplin et al., 2006). The fit is considered acceptable for a given sample when the same solution is obtained for the AD and EG states. The fit of interstratified species is calculated using the following adjustable parameters: proportion of the different layer types and stacking mode (Reichweite parameter R) (Sakharov et al., 1999; Claret et al., 2002, 2004; Drits et al., 2004; Inoue et al., 2005; McCarty et al., 2008, 2009; Lanson et al., 2009; Ferrage et al., 2011; Hubert et al., 2012). The instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, length and thickness of the oriented slides were introduced without further adjustment (Drits

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

and Tchoubar, 1990). Sigmastar was set to 12 and the mass absorption coefficient (μ*) to 45, as recommended by Moore and Reynolds (1997).

The profile fitting procedure requires to define the different types of smectite layers as a function of their hydration or swelling behaviors in the AD and EG states (Drits et al. 2002) which determine their layer-to-layer distances (referred to hereafter as layer thicknesses). According to Claret et al. (2004) and Ferrage et al. (2011), these thicknesses for the air-dried state are 10 Å, 12.5 Å and 15.0 Å for illite, smectite with one water layer (S_{1w}) and two water layers (S_{2W}). After saturation with ethylene glycol, the thicknesses shift to 13.5 Å and 17.0 Å for smectite layers incorporating one EG layer (S_{1EG}) or two EG layers (S_{2EG}). The hydration/swelling behavior of smectite is likely related to the amount and location of the layer-charge deficit, although this behavior may differ for a given layer between the AD and EG states (Drits 2003). Their layer thickness was refined during the fit. All layers having a d_{001} value at ~14.4 Å in both AD and EG states were attributed to chlorite. Intrinsic limitation in the software used to model XRD patterns, requires interlayer hydroxyl sheet of chlorite layers to be considered as having a brucite composition [$Mg_6(OH)_{12}$ per half formula unit] (Hubert et al., 2012). The z atomic coordinates and thermal displacement parameters (B) were set as proposed by Moore and Reynolds (1989, 1997). The interlayer water configuration in the AD state considered for simulation was given by Ferrage et al. (2005). The position and amount of interlayer molecules (H_2O and EG) were also considered as variable parameters during the fitting process. Finally, lognormal distributions of the coherent scattering domain sizes (CSDS) were assumed and characterized by their mean value N (Drits et al., 1997); N is also an adjustable parameter. The fit quality was estimated over the 4-50º2θ CuKα angular range using the Rwp factor (Howard and Preston, 1989). These regions as well as angular domains containing non-clay mineral reflections (i.e., quartz and feldspar) were thus excluded for the calculation of the fit.

Optical and electron microscopies

The textural and spatial relationships of authigenic and detrital minerals including clays were examined from several polished thin sections using optical and electron microscopies. A scanning electron microscope (JEOL SEM 5600LV) equipped with an EDS detector, was used for back-scattered electron (BSE) imaging and energy-dispersive X-ray

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

(EDX) analysis. The particle micromorphology was studied on gold-coated rock chips using the secondary electron (SE) mode.

Chemical microanalyses of clay minerals were performed on carbon coated thin sections and compressed chips of the <0.2 µm size fraction using the JEOL SEM. Analytical conditions were 15kV, 1nA, and 100 s counting time. Microchemical analyses of individual clay particles were also obtained by means of TEM, using an EDAX X-rays detector for energy dispersive analyzer attached to a JEOL 2011 TEM operating at 200 KeV.

Bulk chemical analyses

Major elements whole rock analyses were determined by ICP OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) Thermo Icap 6500 (Experimental errors are < 0.3%) at the SARM-CRPG. The samples were previously fused with $LiBO_2$ and dissolved with HNO_3. Organic carbon contents were determined after acid treatment to remove carbonates using a VG isoprine triple collector mass spectrometer, while sulfur contents were determined by either weighing Ag_2S precipitates after Cr distillation of the samples to liberate the reduced sulfur (S_2), or directly with the Leco SC144 DR (Canfield et al., 2013).

RESULTS

Lithofacies, petrography mineralogy and chemistry.

The dominant mineral phases of the shales and interbedded sandstones and siltstones in the Franceville basin are micas, feldspars, quartz, carbonates, sulfides, and clay minerals (Figure.2). They are found in different rock facies whose petrographic properties are presented in Figure 3.

The base of the FB deposit is formed of micaceous green shales (FB1a subunit) which are carbonates, sulfides and organic matter free and contain few feldspars. The green shales are overlain by coarser detrital sediments: breccia at the base and sandstones alternating with shales. Dolomite, sulfides and clay matrix are common throughout these sandstones which are sometimes organic–rich. They are overlain by thick organic-rich shales interbedded with fine-

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

grained sandstones, siltstones and thin layers of dolomite. Micas, feldspars (plagioclase), sulfides, carbonates and clay minerals are abundant in these sediments. The vertical evolution from FB1a to FB1b is marked by an increase of TOC content and the deposit of finely laminated sediments. The base of the FB1c subunit is formed successively by thin beds of greenalite (iron rich level), pyrite and organic-rich massive black dolomite. They are overlain by black shales interbedded with silty to fine-grained sandstones which contain Mn-rich dolomite. Clay minerals and pyrite are dominating in these black shales.

The FB2a subunit is formed of massive isogranular quartz sandstones with rare feldspars (plagioclases), micas and clay matrix. They are massively silicified except near the FB2a/FB2b transition where they are fine-grained and rich in carbonates, feldspars, clay matrix, and organic matter. Quartz, plagioclase, micas, pyrite and carbonates (mainly dolomite) are present in the FB2b black shales. Unlike to what has been described (Ossa Ossa et al., 2013), petrographic analyses do not show any occurrence of K-feldspars in the FB sediments, except in the conglomeratic sandstones which have been locally observed at the FA/FB boundary (Pambo, 2004).

The major mineralogical changes are observed upwards in the FC black shales. Indeed, here, the detrital inheritance is mostly composed of muscovite, and quartz. Plagioclase and K-feldspar are present in minor amounts. All the detrital grains are dispersed into a clay matrix containing amorphous silica. Pyrite is increasingly abundant at the top of the FC subunit and in the organic-rich FD black shales which are carbonate free. Unlike to the FB black shales, the FC and FD rocks contain detrital K-feldspar grains.

Optical and backscattered electron microscopy observations of organic-rich claystones and siltstones reveal that the detrital grains of feldspar, quartz and mica form a framework in which the free spaces are filled by a clay matrix and carbonate cement. Elongated chlorite and muscovite particles are oriented subparallel to bedding (figure 3). This texture is referred to as « detrital-shaped chlorite » and considered to have replaced detrital biotite deposits. The plagioclases are corroded first at their contact with the carbonate cement and organic matter and then along internal microcracks. They are more severely altered in the coarser beds (sandstones) than in the fine-grained ones (shales, silts). The muscovite crystals are altered and partly replaced by an illitic clay matrix. The deformation due to compaction is weak in the Francevillian shales, as evidenced by undeformed micas, minimal framework-grain contacts and well preserved early diagenetic dolomite cement. The clay matrix is formed of

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

randomly oriented particles filling the spaces between coarse grains. It is composed of chlorite, illite, and illite/smectite mixed-layer minerals (I/S MLMs). Kaolinite is rarely present in the FB1 level. It has been detected using SEM microanalyses exclusively in the sandstones where it is found in weathered zones.

The K_2O/Al_2O_3 ratio varies almost regularly from minimum to maximum values, i.e. 0.1 to 0.3, according to three sequences along the stratigraphical series. The two minima (0.1) are located in the middle part of the FB1, and FB2 units (Figure 4) showing that the ratio variation is independent of the rock lithological properties.

Mineralogical composition of the clay fraction

Examination of XRD patterns of the < 2µm fractions extracted from all the samples analyzed here helped to select twenty of them for a detailed study. They represent each rock facies (shale, siltstone, sandstone) in which the clay mineral assemblages are similar. The corresponding XRD patterns of the <1µm fraction obtained in the AD and EG states are reported in figure 5. They exhibit the typical diffraction peaks of clay minerals and additional reflections that are attributed to quartz (4.26, 3.34 and 1.82 Å), feldspars (3.25 and 3.19 Å).

Non-expandable clay minerals

Chlorite is observed in all samples except that from the interbedded black shales of the FC formation. The peak at 14.2 Å in the AD and EG state is attributed to chlorite. The 001/002 intensity ratio observed in XRD patterns means that the chlorite is Fe-rich. This is confirmed by EDS microanalyses: the Fe/Fe+Mg ratio ranges from 0.40 to 0.52. Additionally, the d_{060} peak at 1.56 Å indicates that the chlorite is typically trioctahedral (Figure. 6). SEM observations show that the corresponding particles are detrital-shaped chlorite. Fine chlorite crystals form a matrix, which is constantly associated with illite and/or carbonates (ankerite) in FB rocks. The amount of chlorite increases from bottom to top of the section.

The rational reflections series at 10.01, 5.01, 3.33 and 2.00 Å in the AD and EG states correspond to illite. The asymmetry of the d_{001} peak at 10 Å observed after glycol solvation indicates the presence of expandable layers (Figure. 5). The XRD profile modeling (Figure 8, Table1), reveals that the smectite layers represent less than 5% of the stacking.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Illite is present in all of the Francevillian section, and the petrographical and XRD analyses show that it originates from feldspars, muscovite and smectites transformation. In the FC samples this asymmetry is not visible. The figure 5 shows that the 10 Å peak profile in the FC black shales corresponds to that of micas. However, the XRD patterns from randomly oriented powders (Figure. 6) show that the $2M_1$ and 1M illite polytypes coexist in these black shales (characteristic reflections of illite polytypes are indicated in the table2). The first one is typical of micas (detrital input) while the second one is the signature of the authigenic illite (diagenesis). The micas generally represented by muscovite in the Francevillian sediments exhibit an elongated shape and a preferred orientation subparallel to bedding. On the whole, it is not representative in the <1µm fraction size, except in the FC black shales.

Expandable phases

The illite-smectite mixed-layer minerals (I/S MLMs) are observed only in the FB level. They are totally absent in the FD and FC and Mn carbonate-rich black shales, unlike to what has been suggested (Ossa Ossa et al., 2013). Indeed, the samples considered by these authors to come from the Mn level, are located in fact in the black shales underlying this level. This is why their MnO content is low and ranges between 0.07 and 0.01 %. The d_{060} varies between 1.49 to 1.50 Å in all the samples including those having a high expandability. This indicates that both the illite and smectite layers are dioctahedral (Figure 6). This is supported by the chemical micro-analyses which plot in the beidellite-montmorillonite- illite domain in the M^{+}-4Si-R^{2+} and MR^{3+}-$2R^{3+}$-$3R^{2+}$ coordinates (Figure 9).

The presence of ordered I/S MLMs is detected by the modification of the asymmetrical profile of the “illite-mica” peak at 10 Å from AD to EG saturation states (Figure 5). Indeed, the diffraction peak at 10.88-10.80 Å in the AD state shifts to a double peak at 11.60-11.50 and 9.60-9.30 Å after glycolation. These values are typical of ordered mixed-layer illite/smectite minerals (I/S R1 MLMs), with more than 70 % illite layers (Table1, Figure. 8). The illitic-I/S R1 MLMs occur from the bottom of FB1 unit to the lower part of FB1c subunit, and then again in the FB2 black shales (Figure 2).

The shift of the (001) peak from 15 to 17 Å in the AD to EG state, respectively, indicates the presence of expandable clay minerals. The non-rational set of 00*l* harmonics (17, 8.5 Å) is typical of a randomly ordered illite-smectite mixed-layer structure. The peak

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

between 14.85 and 15.02 Å in AD state which shifts at about 16.95 Å in EG (Figure 5) corresponds to randomly ordered mixed-layer illite/smectite (I/S R0 MLMs), with high smectite content (> 80%). Additionally, this peak does not present a (002) reflection near 8.5 Å. The composition and structural parameters of these mixed-layer minerals are given in Table1. These I/S R0 MLMs occur in FB2b black shales, in lower part of FB1c and upper part of FB1b subunits (Figure 2). They are missing in FD and FC black shales, and in FB sandstones. Using the TEM, their micromorphology has been observed (Figure 3). They are lath shaped (generally illitic I/S) or irregularly-shaped (smectitic I/S). The XRD pattern modeling also suggests the presence of mixed-layer Illite/Smectite/Chlorite (I/S/Ch) which coexists with the I/S R1 and R0 MLMs (Table1, Figure 8).

Expandable layers composition

Combining the Ca-K-Ca saturation and the Greene-Kelly tests allows to estimate the negative charge and its location in the smectite layers forming the randomly ordered I/S particles. On the basis of Ca-K-Ca saturation, Beaufort et al. (2001) showed that high-charge layers collapse to 10 Å after K-EG saturation, but re-expand to 17 Å after Ca-EG saturation. Here, the 17 Å peak observed in the Ca-saturated samples (EG state) disappears after K-saturation. The shift is due to the collapse of all the expandable layers to about 10 Å. However, except for one sample, this is not a totally irreversible process since a partial re-expansion is observed in the K-Ca samples (Figure 7). Re-expansion means that part of the smectite layers are low-charge ones. Comparing the 17 Å peak intensity after ethylene glycol solvation of the Ca-saturated samples with those obtained after Greene-Kelly treatment indicates that some smectite layers do not expand (Figure 7). Those remaining expandable after the Greene-Kelly treatment are of the beidellite-type (negative charge in the tetrahedral sheets). By contrast, those that do not expand are of the montmorillonite-type (negative charge in the octahedral sheet).

Part of the smectite layers of I/S in all samples are high charge ones. After, Figure 7 shows the XRD patterns of Li-saturated samples, in which we observe a reflection at 17Å after heating and EG solvation, suggesting that beidellite layers correspond to smectite components in the I/S R0 MLMs. The formation of high-charge layers is obviously linked to an increase in the tetrahedral charge (Beaufort et al., 2001).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

The amount of the smectite layers (Ca-saturated samples) is near zero in most of the samples of the stratigraphic column except, in FB1b, FB1c (below the Fe and Mn level) and FB2b sub-units (Figure 4). Here, the smectite layer amounts can reach 80% in the most expandable I/S R0 MLMs particles (Figure 8, Table 1). In all the cases, the K_2O/Al_2O_3 ratio is low (Figure 10).

DISCUSSION

The origin of smectite-rich I/S R0 MLMs

The Sm-Nd isotope dating performed on illitic clays of the FB black shales yielded isochron ages of 2099 ± 115 Ma and 2036 ± 79 Ma (Bros et al., 1992), which have been related to multi-stage illitization processes during the early diagenesis (Bros et al., 1992; Stille et al., 1993). The presence of expandable I/S MLMs being unusual in Paleoproterozoic sediments, two questions have to be considered: 1 – what is the origin of the smectite layers? 2 – While do they survive for so long?

Smectite is classically considered to be inherited from continental weathering (Tosca et al., 2010). Here, in the Francevillian series, Ossa Ossa et al. (2013) assumed that it has been related to the rise of oxygen. However, even if the case, the weathering products are largely transformed after deposition by the burial diagenesis in sedimentary basins. Indeed, expandable minerals formed in weathering and pedogenic conditions become instable in diagenetic ones. When just deposited, they are composite smectitic minerals in which the layer charge originates both in tetrahedral and octahedral sheets (Velde and Meunier 2008 and references therein). Typical montmorillonites which are found only in bentonite beds are not dominant. Consequently, sediments which have experienced a burial stage are most often complex mixtures of unaltered micas or I/S MLMs with neogenetic expandable minerals. Indeed, the < 2µm clay fraction which is their most reactive part has been shown to become 100% expandable before illitization process begins (Jennings and Thompson, 1986). The formation of an authigenic smectite has been confirmed by XRD pattern fitting procedure on samples from the Gulf Coast series (Lanson et al., 2009). The study of I/S MLMs chemical compositions shows that the expandable layers do not have any tetrahedral charge; they are

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

typically montmorillonitic (Meunier and Velde, 1989). Thus, the authigenic montmorillonite is the starting material from which illite is progressively formed during diagenesis. Lanson et al. (2009) in natural samples from the Gulf Coast and Ferrage et al. (2011) in experimental montmorillonite illitization showed that it is a multistep process in which this particular smectite is transformed first into I/S R0 MLMs having a fixed composition (65% illite layers), then into I/S R1 MLMs (85-90% illite layers) and finally illite. The global reaction is temperature dependent in natural systems if potassium is constantly available (Velde and Vasseur, 1992).

Significance of the smectite layer persistence in 2.1 Ga old sediments.

The unexpected survival of expandable layers forming illite-smectite mixed layer minerals in 2.1 Ga old sediments has been noted by Ossa et al. (2013) who assumed that it could be related to elevated organic matter (OM) contents in the sediments. This assumption is risked. Indeed, if the Francevillian shales are most often very OM-rich (measured as Total Organic Carbon or TOC) compared to ordinary ones (Canfield et al., 2013), there is no direct correlation between % smectite and TOC (Figure 4). In the same way, there is no correlation with sulfur content or highly reactive iron amounts (FeHR). Considering these facts, it is clear that the survival of smectite layers must be related to other factors which are active in the illitization process. According to Boles and Franks (1979), the illitization reaction in diagenetic conditions must be based on the conservation of aluminum (inert component): smectite + $K^+ \rightarrow$ illite + chlorite + quartz. This is supported by the concomitant decrease in K-feldspar and increase in chlorite amounts with increasing burial in the Gulf Coast series (Hower et al., 1976). Huang et al. (1993) showed that illitization reaction is a kinetic controlled process which does not depend only on temperature but also on the potassium activity: $-\frac{dS}{dt} = k\left[K^+\right]^a S^b$,

where S is the molar fraction (smectite %) of smectite in the illite-smectite mixed layer minerals; t is time; $\left[K^+\right]$ is the concentration of the dissolved potassium; k is the rate constant; a and b are coefficients defining the order of the reaction.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

It appears that the quantity of potassium available for the reaction is a limiting parameter. Most often, potassium is provided by K-feldspars which are commonly deposited in terrigenous sediments. In the present case, the smectite-rich I/S particles are found in K-poor (low K_2O/Al_2O_3 ratio) and K-feldspar depleted levels (Figures 4 and 10). This condition is necessary but not sufficient because totally illitized samples are also found in these K-poor levels. In fact, this means that the Boles and Franks reaction was normally working, i.e. forming chlorite, destroying smectite and producing illite or I/S MLMs according to the amount of K_2O available in the system. The evidence of such an incomplete illitization is to be researched in the composition of the smectite layers which are interstratified with illite ones.

The authigenic smectite which forms first in temperature conditions lower than 80 °C during the burial stage, is a low-charge montmorillonite (see above). The illitization process begins by mineral reactions in which the Al for Si substitutions in the tetrahedral sheets increases progressively. Then, the total layer charge of the 2:1 unit reaches that of illite layers, i.e., from 0.3 to 0.75 per Si_4O_{10}.

If the reaction stops during this process, part of the montmorillonite layers is not consumed. This explains the survival of montmorillonite layers evidenced by the partial expansion of I/S MLMs after the Greene-Kelly treatment (Figure 6). The question is, why there was not enough potassium in these specific levels to make the illitization complete? The absence of K-feldspar in shales, siltstones or sandstones of the FB series does not mean that it has not been deposited in the corresponding sediments but just that it has been totally consumed by the diagenetic mineral reactions. In other words, it is also absent in rocks where the illitization reaction is complete. The inherited potassium reservoir has been totally transferred into the illitic one during diagenesis.

The sedimentation conditions at 2.1 Ga in the Franceville basin.

Because potassium is mostly provided by continental alteration through K-feldspar debris, the repeated variations of the K_2O/Al_2O_3 ratio along the stratigraphic column witnesses periodical changes of the sedimentary conditions. Rather than a hypothetical alternation of intense and weak weathering periods affecting the continent which is difficult to assess, it is more probable that they could simply record the variations of bathymetry. Indeed,

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

the distance between the sediment source and a given point in the basin varies with the transgression and regression events. The deeper the water column, the higher the distance. Because K-feldspar grains fall down before clay mineral particles, the K_2O/Al_2O_3 high values correspond to regression episodes which shorten the distance between the sediment source and the deposition sites. These oscillations are included in the two transgression-regression events which are recorded in the rock facies of the FB to FD sedimentary sequence (Canfield et al., 2013). Because they do not correspond systematically to anoxic or euxinic events detected the variation of the highly reactive iron and pyrite abundance (FeHR/FeT and FeHR/FEPy), they can be considered as secondary order cycles. It is important to notice that the smectite-rich I/S bearing formations are not perfectly related to the sea level variation curve. This appears to promote the hypothesis of their diagenetic origin independently of any clay mineral inheritance from the sediments.

CONCLUSION

The composition of the clay minerals in the shales, siltstones and sandstones of the FB to FD sedimentary series of the Franceville basin is strictly dependent on diagenetic transformations. The coexistence of montmorillonite and beidellite layer-types indicates that the illitization reaction was not totally completed because of a deficit of the K_2O amounts available in the system.

The survival of these expandable layers for period of time as long as 2.1 Ga signifies that the existence of dioctahedral Al-bearing smectite does not depend on time but rather on local physico-chemical conditions. Consequently, it cannot be used as a paleo-environment indicator. In the present case, the oxic, anoxic or euxinic conditions at the sedimentary sea water interface are recorded by the highly reactive iron amounts (Canfield et al., 2013). However, the diagenetic transformations have not totally erased the detrital inheritance which determines de bulk chemical composition of the rocks. Then, the question is to recover the original sediment properties from which they derived. The sequential variations of the K_2O/Al_2O_3 ratio (Figure 4) along the stratigraphical pile could be used as a signature of cyclical changes of the sedimentation conditions.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

The geological history recorded in the FB to FD sedimentary series is roughly a 100 million years period. Of course, tectonics has certainly modified the structure of the Franceville basin inducing relative sea level variations at a given point. Until now, unfortunately, the timing of the fault functioning still unknown. The Francevillian series encompasses the early phase of atmospheric oxidation changes (Canfield et al., 2013). We cannot rule out a possible alternation of intense and weak weathering periods affecting the continent during the Lomagundi Event and then leading to the formation of expandable layers. Nevertheless, this work shows that the origin of the Francevillian smectite-rich I/S R0 MLMs is diagenetic and not detrital. Their long conservation is linked mainly to the weak availability of potassium in these rocks.

Acknowledgements: The authors wish to acknowledge CNRS-INSU, FEDER, the University of Poitiers, the Région Poitou-Charente for financial support. Gabon Ministry of Education and Research; CENAREST; Gabon Ministry of Mines, Oil, Energy and Hydraulic Resources; General Direction of Mines and Geology; Sylvia Bongo Ondimba Foundation; Agence Nationale des Parcs Nationaux of Gabon; COMILOG & SOCOBA Companies; French Embassy at Libreville for collaboration and technical support. For assistance, we acknowledge to F. Pambo, F. Weber, F. Hubert, E. Ferrage, J.C-Tiennet, I. Moubiya-Mouélé & C. Fontaine.

References

Amard, B., Bertrand-Sarfati, J., 1997. Microfossils in 2000 Ma old cherty stromatolites of the Franceville Group, Gabon. Precambrian Research 81, 197–221.

Aplin, A.C., Matenaar, I.F., McCarty, D.K., van der Pluijm, B.A., 2006. Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. Clays and Clay Minerals 54, 500–514.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Beaufort, D., Berger, G., Lacharpagne, J.C., Meunier, A., 2001. An experimental alteration of montmorillonite to a di + trioctahedral smectite assemblage at 100 and 200 °C. Clay Minerals 36, 211–225.

Bertrand-Sarfati, J., Potin, B., 1994. Microfossiliferous cherty stromatolites in the 2000 Ma Franceville Group, Gabon. Precambrian Research 65, 341–356.

Boles, J.R., Franks, S.G., 1979. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas : implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. Journal of Sedimentary. Petrology 49, 55-70.

Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society Monograph N°5. Mineralogical Society, London, 485 pp.

Bristow, T.F., Kennedy, M.J. Derkowski, A., Droser, M.L., Jiang, G., Creaser, R.A., 2009. Mineralogical constraints on the paleoenvironments of the Ediacaran Doushantuo Formation. PNAS 106, 13190-13195.

Bros, R., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., Clauer, N., 1992. Sm/Nd isotopic dating of proterozoic clay material: an example from the Francevillian sedimentary series, Gabon. Earth and Planetary Science Letters 113, 207–218.

Canfield, D.E., Ngombi-Pemba, L., Hammarlund, E.U, Bengtson, S., Chaussidon, M., Gauthier-Lafaye, F., Meunier, A., Riboulleau, A., Rollion-Bard, C., Rouxel, O., Asael, D., Pierson-Wickmann, A.-C., El Albani, A., 2013. Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere. PNAS 110, 16736–16741.

Chamley, H., 1989. Clay sedimentology (Springer, Berlin).

Claret, F., Bauer, A., Schafer, T., Griffault, L., Lanson, B., 2002. Experimental Investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: a case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France). Clays and Clay Minerals 50, 633–646.

Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B., 2004. Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. Clays and Clay Minerals 52, 515–532.

Drits, V., Tchoubar, C., 1990. X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivised silicates and carbons. 371 p. Springer-Verlag, Berlin.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Drits, V.A., Srodon, J., Eberl, D.D., 1997. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherrer equation. Clays and Clay Minerals 45, 461–475.

Drits, V.A., Lindgreen, H., Sakharov, B.A., Jakobsen, H.J., Salyn, A.L., Dainyak, L.G., 2002. Tobelitization of smectite during oil generation in oil-source shales. Application to North Sea illite-tobelite-smectite-vermiculite. Clays and Clay Minerals 50, 82–98.

Drits, V.A., 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. Clay Minerals 38, 403–432.

Drits, V.A., Lindgreen, H., Sakharov, B.A., Jacobsen, H.J., Zviagina, B.B., 2004. The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark). Clay Minerals 39, 367–390.

Eberl, D.D., 1984. Clay mineral formation and transformation in rocks and soils. Philosophical Transactions of the Royal Society London A. 311, 241-257.

El Albani, A., Bengton, S., Canfield, D.E., Bekker, A., Miacchiarelli, R., Mazurier, A., Hammarlund, E.U., Boulvais, P., Dupuy, J.J., Fontaine, C., Füsi, F.T., Gauthier-Lafaye, F., Janvier, P., Javaux, E., Ossa-Ossa, F., Pierson-Wickmann, A.C., Riboulleau, A., Sardini, P., Vachard, D., Whitehouse, M., Meunier, A., 2010. Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 billion years ago. Nature 466, 100–104.

Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plançon, A., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling of 00l reflections. Chemistry of Materials 17, 3499–3512.

Ferrage, E., Vidal, O., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Cuadros, J., 2011. A reinvestigation of smectite illitization in experimental hydrothermal conditions: Results from X-ray diffraction and transmission electron microscopy. American Mineralogist 96, 207–223.

Gauthier-Lafaye F., Weber, F., Ohmoto, H., 1989. Natural fission reactors of Oklo. Economic Geology 84, 2286-2295.

Gauthier-Lafaye F., Weber, F., 2003. Natural nuclear fission reactors: time constraints for occurrence, and their relation to uranium and manganese deposits and to the evolution of the atmosphere. Precambrian Research 120, 81–100.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., 1989. The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposits of Gabon. Economic Geology 84, 2267–2285.

Greene-Kelly, R., 1953. The identification of montmorillonoids in days. Journal of Soil Science 4, 233-237.

Hofmann, U., Klemen, E., 1950. Loss of exchangeability of lithium ions in bentonite on heating. Zeitschrift fu¨r anorganische und Allgemeine Chemie 262, 95-99.

Howard, S.A., Preston, K.D., 1989. Profile fitting of powder diffraction patterns. In D.L. Bish and J.E. Post, Eds., Modern Powder Diffraction, 20 p. 217–275. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.

Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M., Perry, E.A., 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. I. Mineralogicl and chemical evidence: Geological Society of America, Bulletin 87, 725-737.

Huang, W-L., Longo, J.M., Pevear, D.R., 1993. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. Clays Clay Minerals 41, 162-177.

Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Ferrage, E., 2012. Unraveling complex <2 μm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. American Mineralogist 97, 384–398.

Inoue, A., Lanson, B., Marques-Fernandes, M., Sakharov, B.A., Murakami, T., Meunier, A., Beaufort, D., 2005. Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. One-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. Clays and Clay Minerals 53, 423–439.

Jennings, S., Thompson, G. R., 1986. Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River delta, southern California: Journal of Sedimentary Petrology 56, 89–98.

Kennedy, M.J., Droser, M.L., Mayer, L.M., Pevear, D., Mrofka, D., 2006. Late Precambrian oxygenation: inception of clay minerals factory. Science 311, 1446-1449.

Lanson, B., Sakharov, B.A., Claret, F., Drits, V.A., 2009. Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: A reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method. American Journal of Science 309, 476–516.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

McCarty, D.K., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2008. Early clay diagenesis in gulf coast sediments: New insights from XRD profile modeling. Clays and Clay Minerals 56, 359–379.

McCarty, D.K., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2009. New insights into smectite illitization: A zoned K-bentonite revisited. American Mineralogist 94, 1653–1671.

Meunier, A., Velde, B., 1989. Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. American Mineralogist 74, 1106-1112.

Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr., 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 322 p. New York University Press.

Ossa Ossa F., EL Albani A., Hofmann A., Bekker A., Gauthier-Lafaye F., Pambo F., Meunier A., Fontaine C., Boulvais P., Pierson-Wickmann A-C., Cavalazzi B., Macchiarelli R., 2013. Exceptional preservation of expandable clay minerals in the ca. 2.1 Ga black shales of the Francevillian basin, Gabon and its implication for atmospheric oxygen accumulation. Chemical Geology, 362, 181-192.

Pambo, F., 2004. Conditions de formation des carbonates de manganèse protérozoïques et analyse minéralogique et géochimique des minerais à bioxydes de manganèse associés dans le gisement de Moanda (Sud-Est Gabon). Thèse Université de Bourgogne, p. 274.

Perry, Jr. E. A. Hower, J., 1970. Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. Clays and Clay Minerals 18, 165–177.

Poulton, S.W., Krom, M.D., Raiswell, R., 2004. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. Geochimica Cosmochimica Acta 68, 3703-3715.

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

Raiswell, R., Canfield, D.E., 2012. The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present. Geochemical Perspectives 1(1), 1-220.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Drits, V.A., 1999. Determination of illite-smectite structures using multispecimen XRD profile fitting. Clays and Clays Minerals 47, 555–566.

Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Bros, R., 1993. The neodymium isotope system as a tool for petroleum exploration. Geochimica Cosmochimica Acta 57, 4521–4525.

Thiéblemont, P., Castaing, C., Billa, M., Bouton, P., Préat, A., 2009. Notice explicative de la carte géologique et des ressources minérales de la République gabonaise à 1/1000 000: Libreville, Gabon. Editions DGMG - Ministère des Mines, du Pétrole et des Hydrocarbures, Libreville 381.

Tosca, N.J., Johnston, D. T., Mushegian, A., Rothman, D.H., Summons, R.E., Knoll A. H., 2010. Clay mineralogy, organic carbon burial, and redox evolution in Proterozoic oceans. Geochimica Cosmochimica Acta 74, 1579-1592.

Velde, B., Meunier, A., 2008. The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks. 406 pp. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.

Velde, B., Vasseur, G., 1992. Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. American Mineralogist. 77, 967-976.

Weaver, C.E., 1989. Clays, Muds, and Shales. Elsevier, New York.

Weber, F., 1969. Une série précambrienne du Gabon: le Francevillien. Sédimentologie, géochimie, relations avec les gîtes minéraux associés. PhD., 28. Université Louis Pasteur and Memoire Service Cartes Géologique Alsace-Lorraine, Strasbourg, France 328.

Weber, F., 1997. Evolution of lateritic manganese deposits. In: Paquet, H., Clauer, N. (Eds.), Soils and sediments, Mineralogy and Geochemistry. Heidelberg, Springer, pp. 97–124.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Figure captions

Figure 1. Geological map of the Franceville basin (Ossa Ossa, 2013) showing the location of drill cores and quarry, and the lithostatigraphic column of the studied section (modified from Gauthier-Lafaye and Weber, 2003).

Figure 2. Bulk mineralogical composition of the argillaceous formations in the FB to FD Francevillian stratigraphical section. Qtz: quartz, I/S R0: highly smectitic mixed-layer Illite-smectite (> 50%). I/S R1: highly illitic I/S (>50%). K-F: K-feldspars, Pl: plagioclases, Sulf: sulfides, Carb: carbonates.

Figure 3. Photomicrographs of representative facies of the Francevillian sedimentary rocks. A: organic-rich FB2b siltstone (sample B 141) showing a slightly altered plagioclase. B: FB2a fine grained sandstone (sample B155), exhibiting muscovite and detrital shaped chlorites parallel to the bedding plan. C: FB1b sandstone (sample BA37-136) with a plagioclase corroded by carbonates. The cement filling the intergranular porosity is composed of organic matter and carbonates. D: FB2 clayey sandstone (sample B71) showing the illitization of a muscovite. E: Evidence of K-feldspars in FD black shale (sample B16). F: TEM Micromorphology of illite/smectite mixed layer minerals.

Figure 4. Variation in the FB to FD sedimentary series of K_2O/Al_2O_3 ratio, sea level, smectite proportions (in mixed-layer), sulfur, TOC contents, and iron speciation. The FeHR/FeT and FePy/FeHR ratios are reported from Canfield et al., 2013. Highlighted levels indicate anoxic environments.

Figure 5. XRD patterns of the Ca-saturated samples (< 1µm) air-dried (black) and glycolated (blue). A: OK110 drill core (samples from FB1b subunit). B: BA37 drill core (samples of I/S R0-R1 transition in FB1b subunit). C: Bambaye (B) drill core (samples from FD and FB2 unit). D: 1V drill core (samples from FD and FC unit). E: SOCOBA quarry (sample from FB2b subunit).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Figure 6. XRD patterns of randomly oriented powders of the clay fraction size in FC and FD samples showing the *hkl* diffraction peaks typical of illite polytypes (left) and d_{060} (right). The 1Mt and 1Md polytypes are characteristic of diagenetic illite. The d_{060} reflections at 1.50Å and 1.56Å, are typical of dioctahedral illite or I/S MLMs, and trioctahedral chlorite respectively.

Figure 7. XRD patterns of treated samples. A and B: Ca-K-Ca saturated samples air dried (black) and glycolated (blue). C: Li saturated and heated to 300°C for 12 hours (Hofmann-Klemen treatment or HK) samples. D: comparison between the peak intensities of Ca and HK samples. The reduced intensity of the 17Å peak in the HK sample suggests the presence of beidellitic layers (remaining expandable) and montmorillonite ones (collapsed to 10-9.6 Å).

Figure 8. Experimental (dashed line) and modeled XRD patterns of selected Ca-saturated samples. The contributions of the different phases are shown in bold.

Figure 9. Representation in MR^{3+}-$2R^{3+}$-$3R^{2+}$ and M^{+}-4Si-R^{2+} diagrams (Velde, 1985; Meunier and velde, 1989) of the 0.2µm fraction size chemical composition (A and B), and chemical microanalyses of single particles of I/S MLMs (C and D).

Figure 10. Plot of K_2O/Al_2O_3 ratio versus smectite content in the I/S MLMs.

Table 1. Composition and structural parameters of the different clay mineral phases from simulations of experimental XRD patterns for the EG state. R: Reichweite parameter. Abs: absent.

Table 2. Characteristic *hkl* reflections of illite polytypes (Brindley and Brown, 1980).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

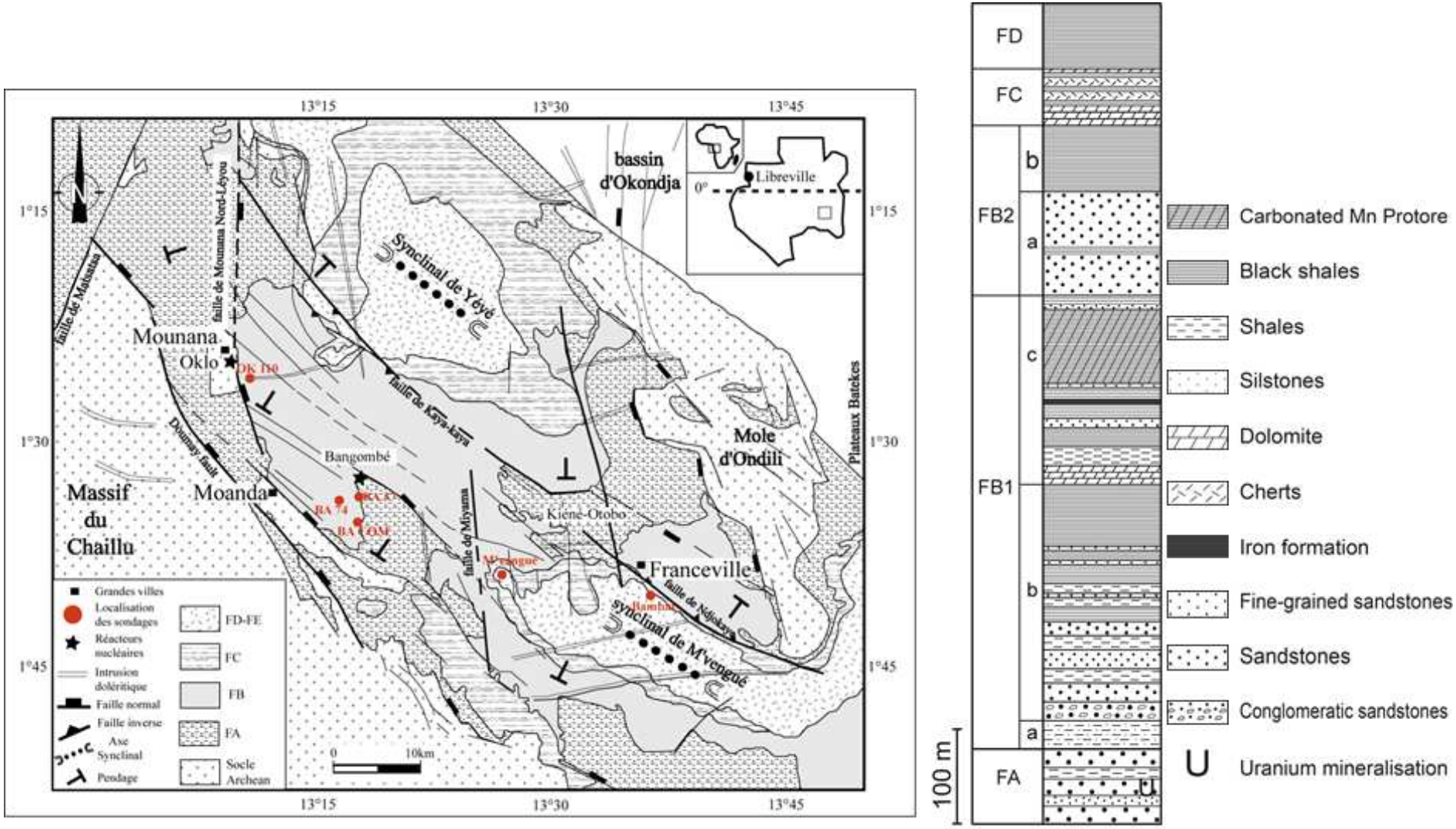


Figure 1.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

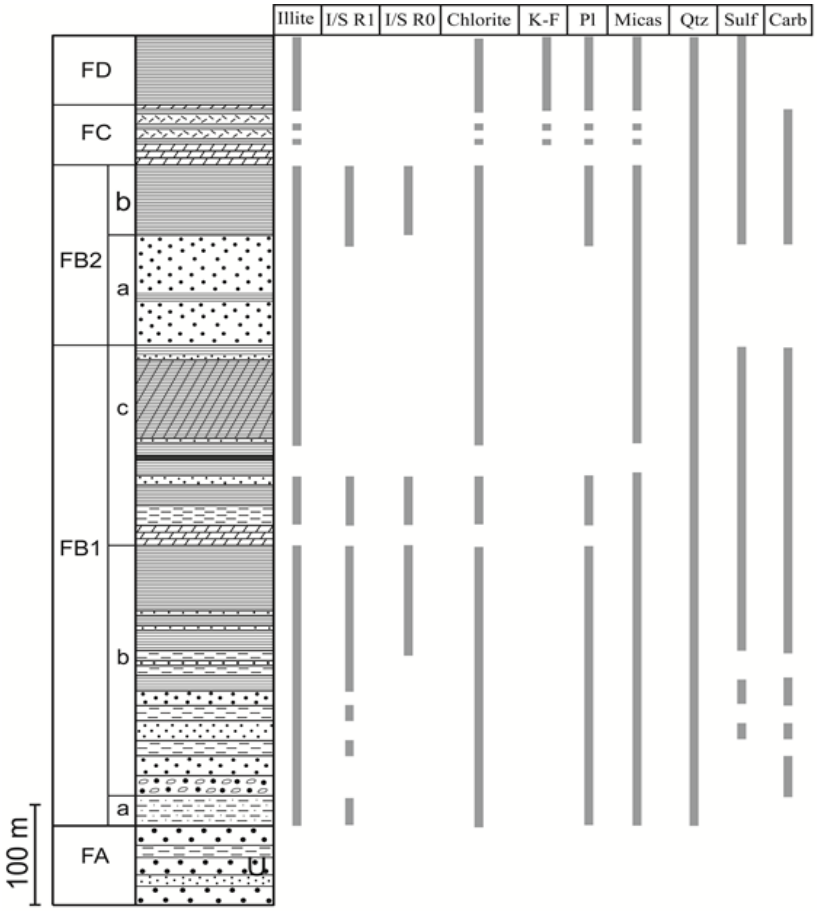


Figure 2.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

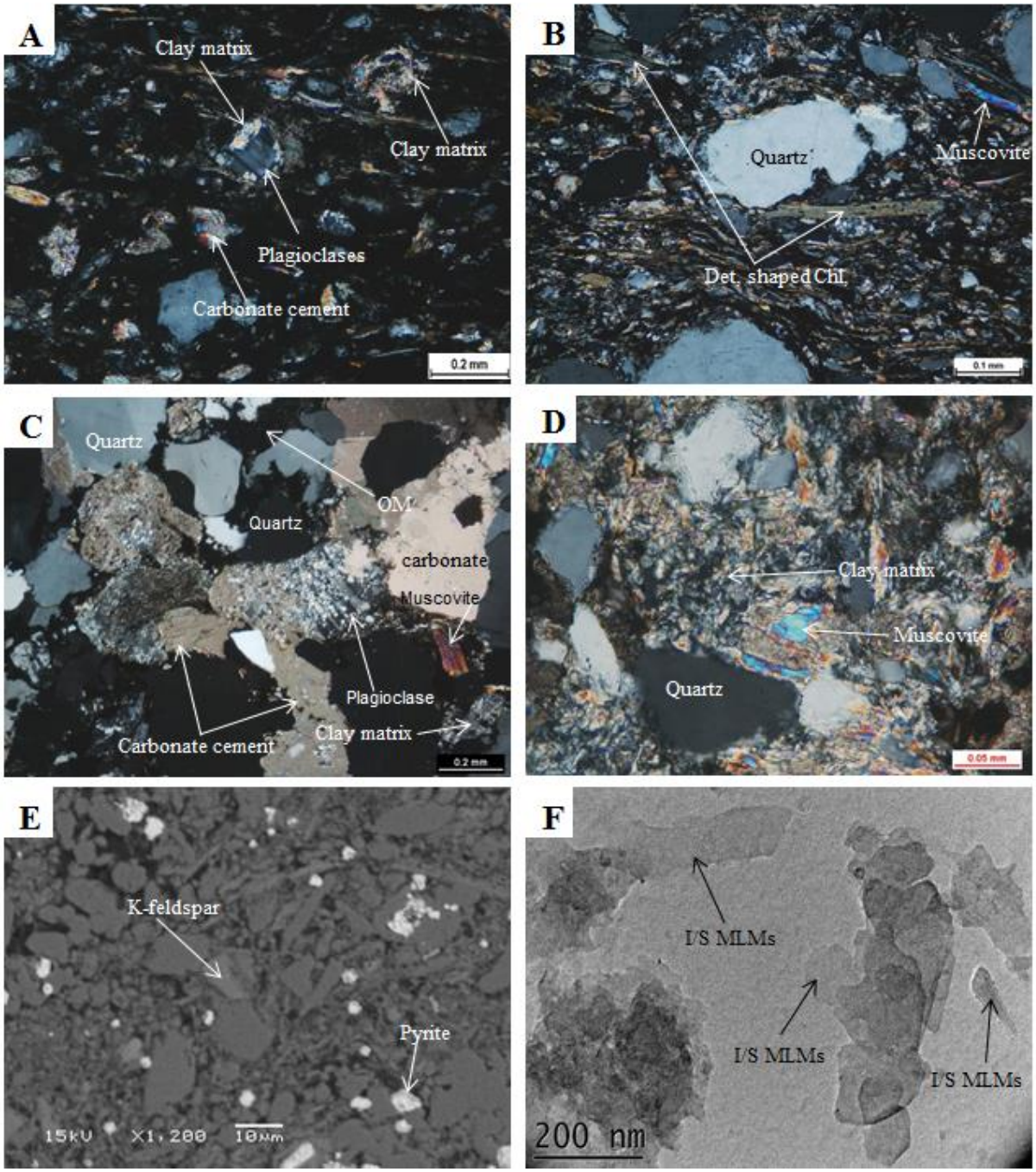


Figure 3.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

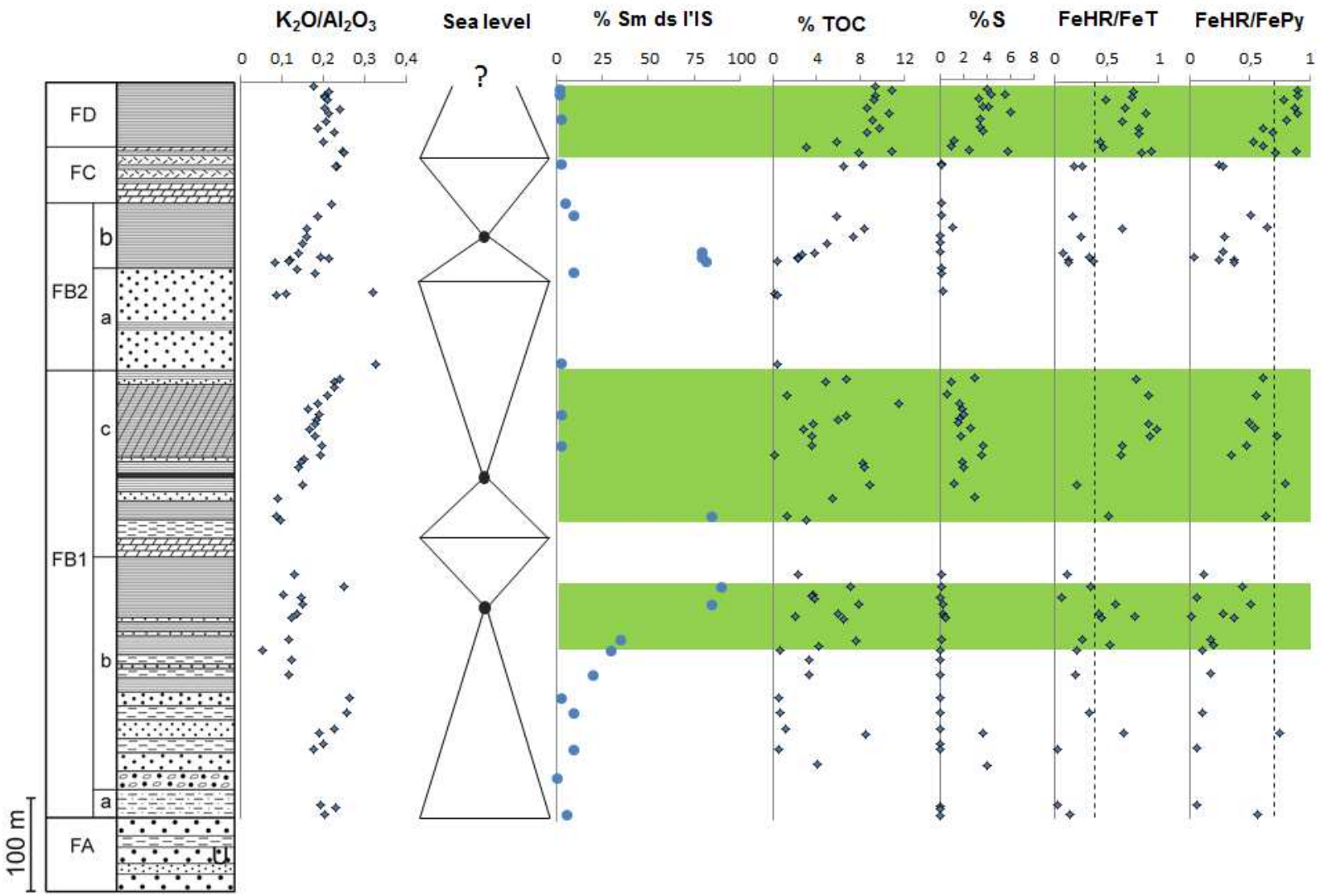


Figure.4.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

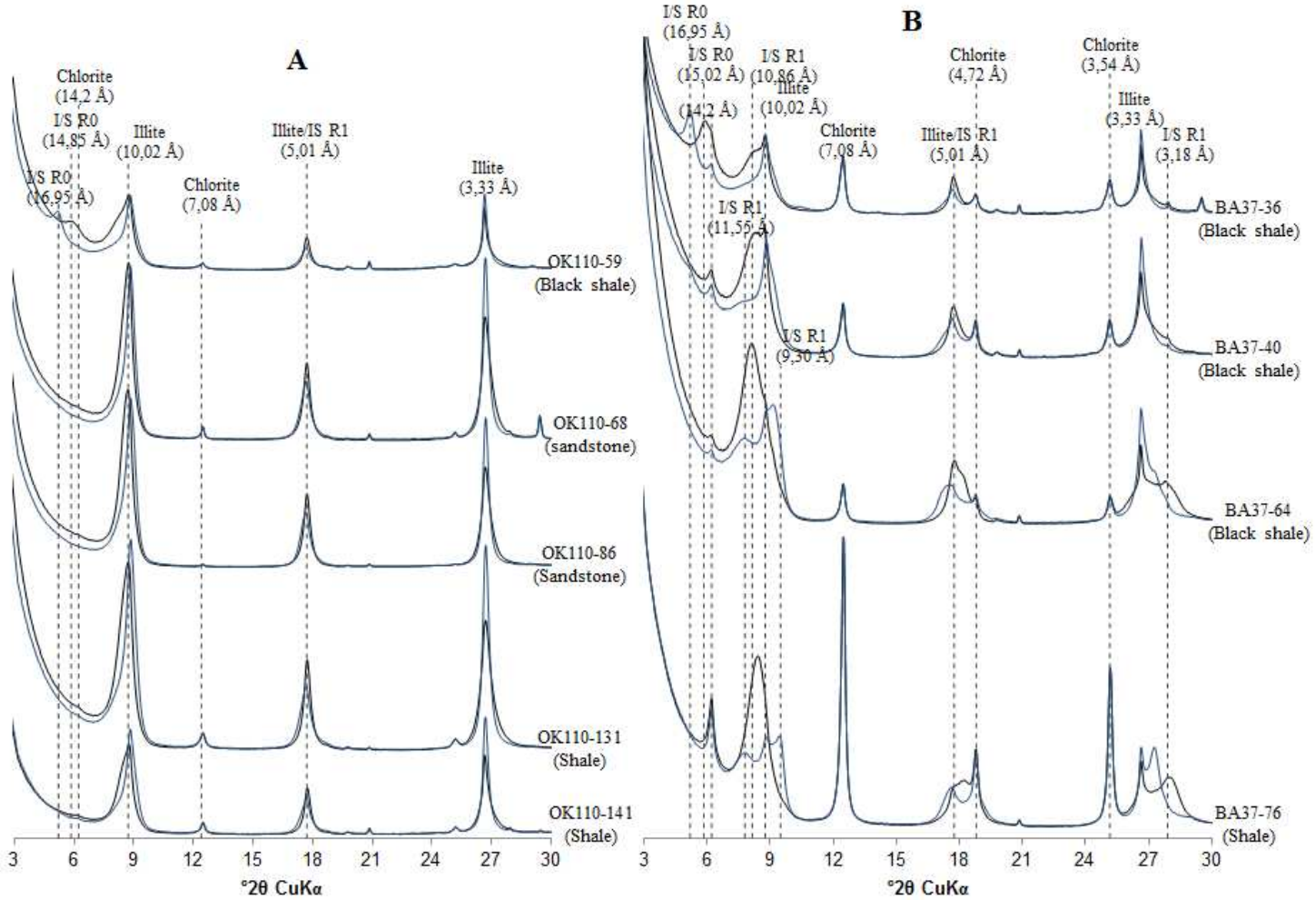


Figure 5.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

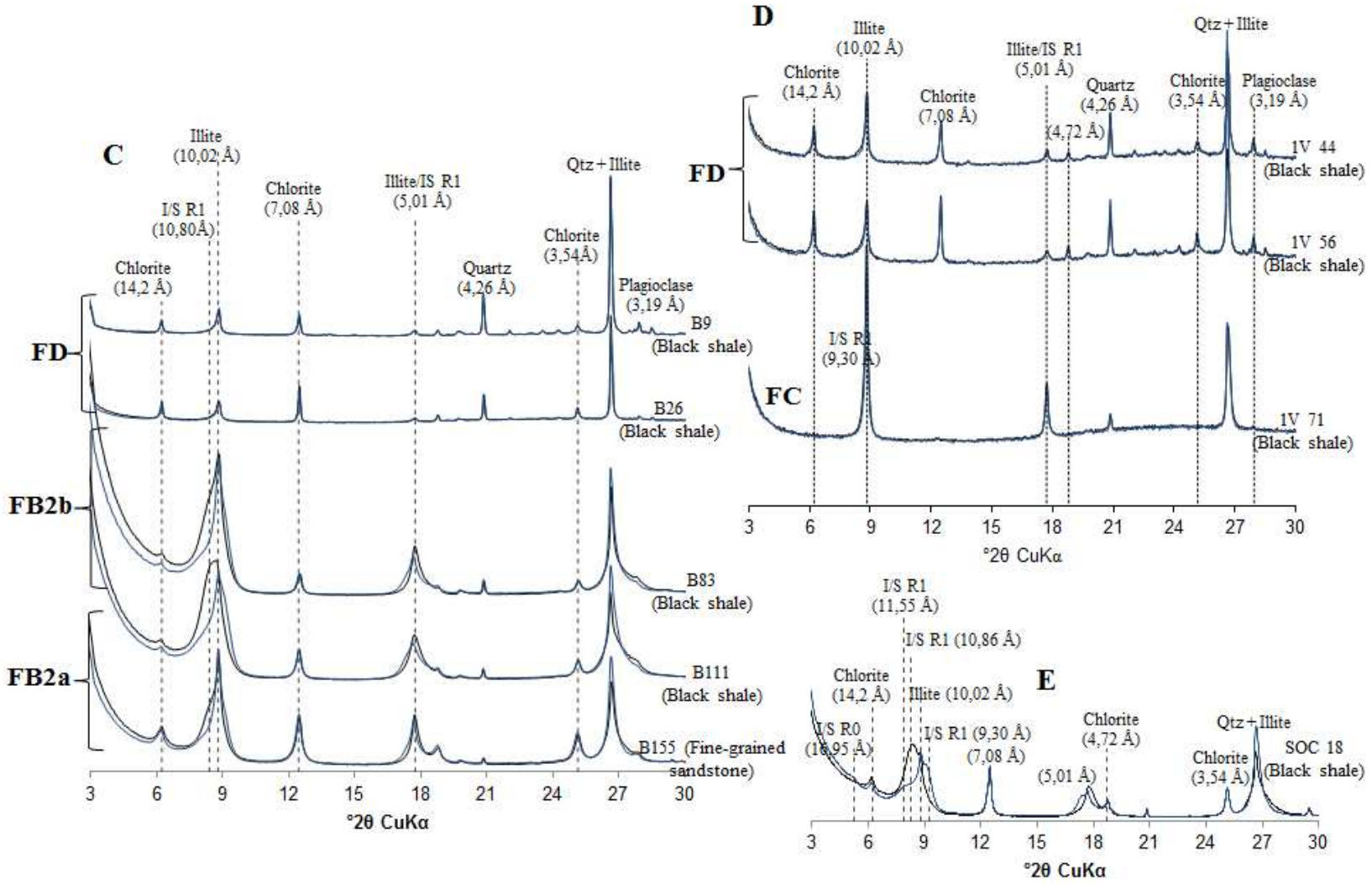


Figure 5 (Continued).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

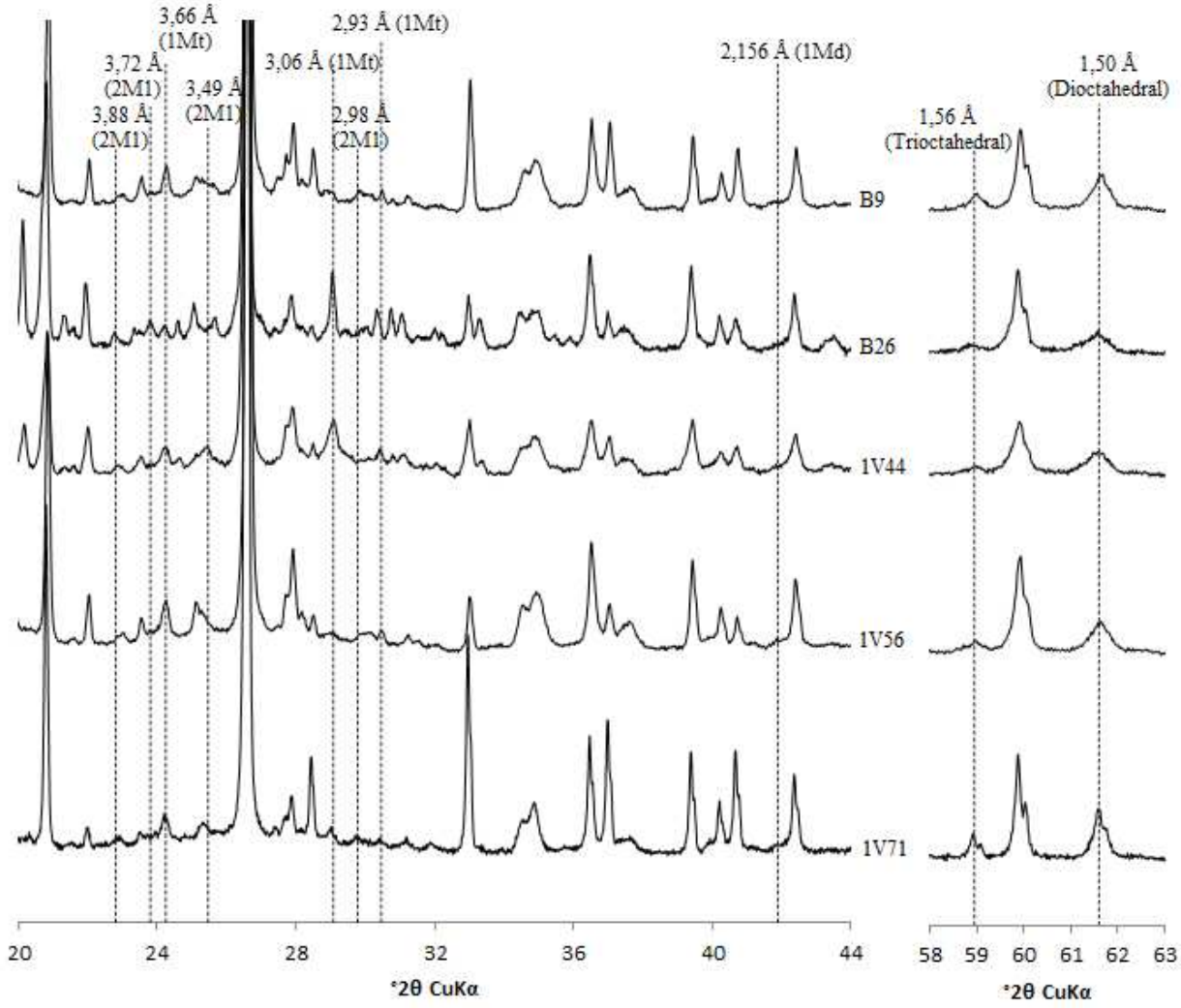


Figure 6.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

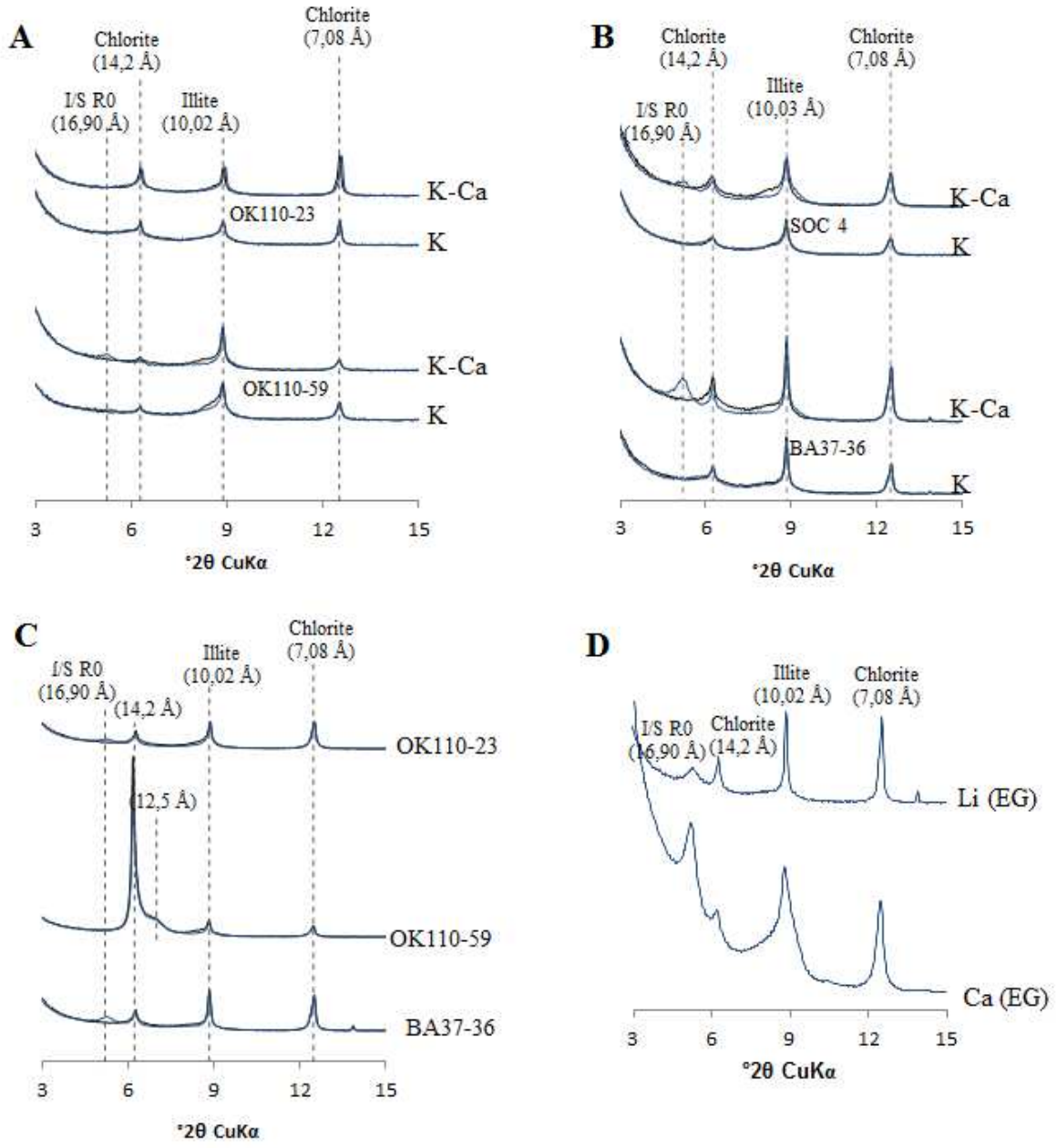


Figure 7.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

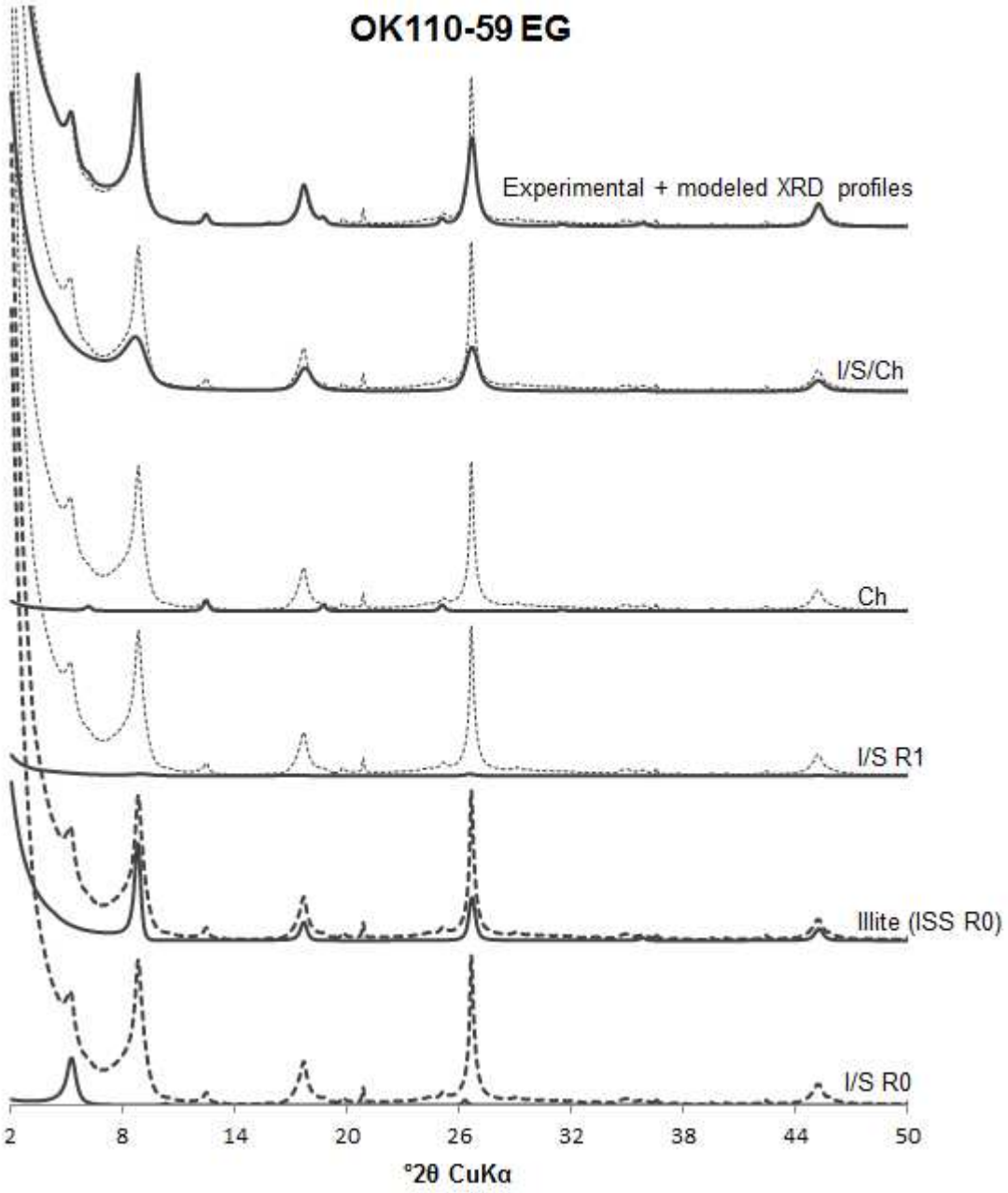


Figure 8.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

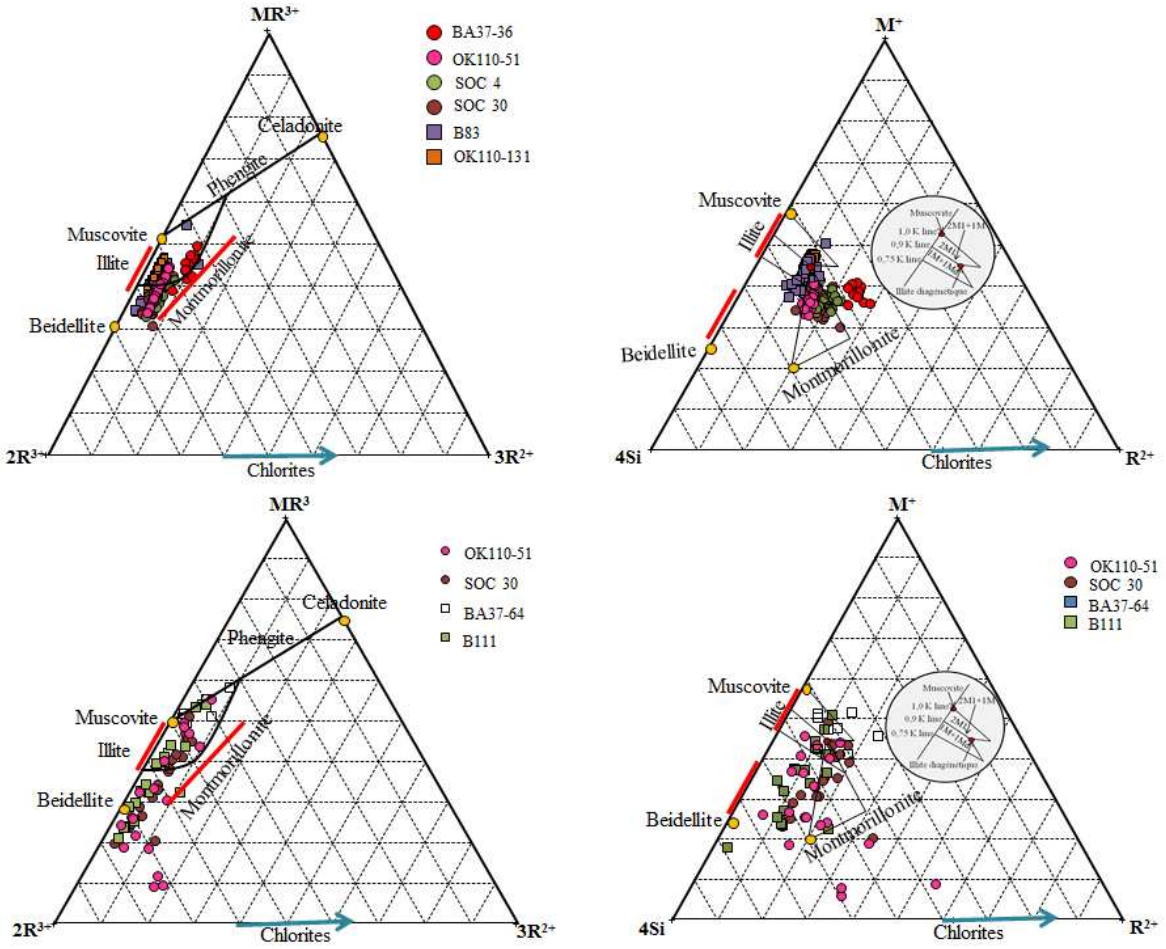


Figure 9.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

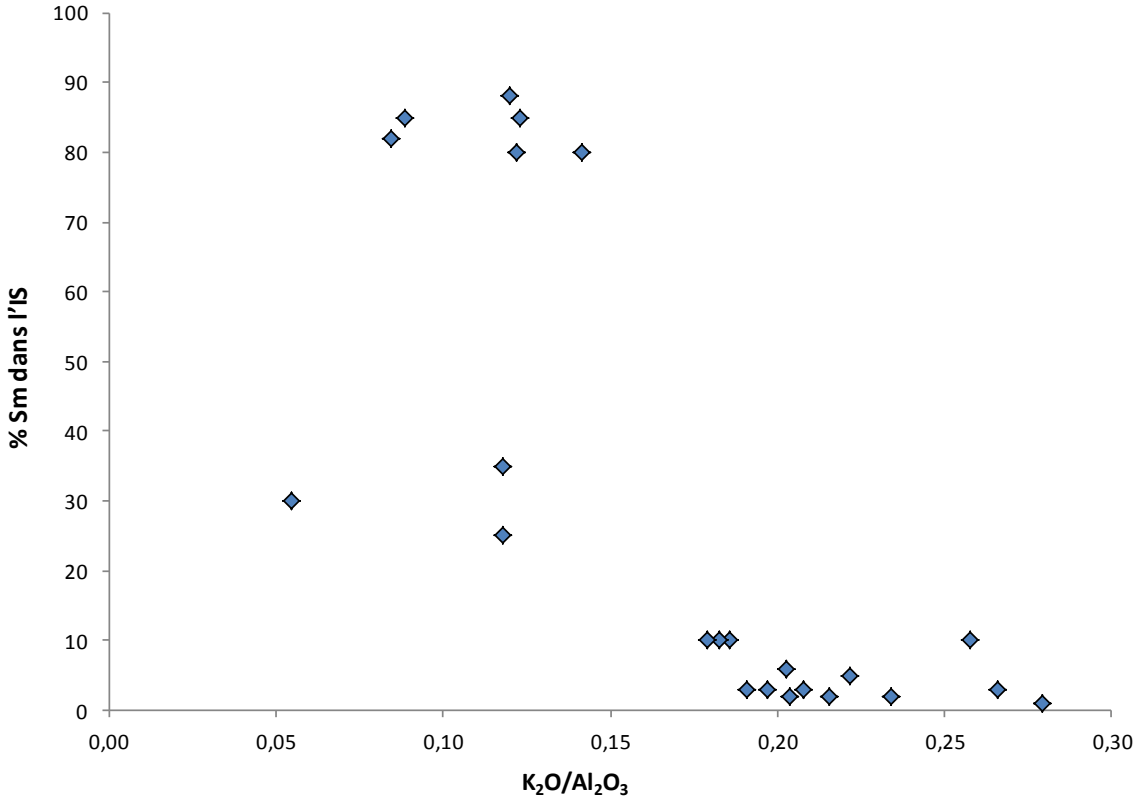


Figure 10.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Table 1.

Samples	ISS (illite)			ISS			ISCh			ISS			Chlorite
	Rel. Ab (%)	Layer prop (%) ($I/S_{2EG}/S_{1EG}$)	R	Rel. Ab (%)	Layer prop (%) ($I/S_{2EG}/S_{1EG}$)	R	Rel. Ab (%)	Layer prop (%) ($I/S_{2EG}/Ch$)	R	Rel. Ab (%)	Layer prop (%) ($I/S_{2EG}/S_{1EG}$)	R	Rel. Ab (%)
OK110-59	48	98/2/0	0	6	14/86/0		30	85/7/8		14	80/20/0	1	2
OK110-86	97	96/4/0	0	Abs			Abs			Abs			3
BA37-64	5,3	96/4/0	0	21,3	74/0/26		Abs			65,1	78/17/5	0	8,3

Table 2.

1Md			1M			2M1		
d (Å)	I	hkl	d (Å)	I	hkl	d (Å)	I	hkl
2.45	11	131	4.35	15	$11\bar{1}$	3.88	30	$11\bar{3}$
2.405	4	$13\bar{2}$	4.12	10	021	3.72	30	023
2.156	20	$13\bar{3}$	3.66	50	$11\bar{2}$	3.49	30	$11\bar{4}$
			3.06	50	112	3.2	30	114
			2.93	20	$11\bar{3}$	2.98	35	025
			2.69	10	023	2.86	30	115

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

CONCLUSIONS

La série sédimentaire du bassin de Franceville, a deux particularités majeures. La première est liée à l'état de conservation exceptionnelle des faciès sédimentaires. La seconde est que cette série couvre une période cruciale de l'histoire de notre planète en termes d'oxygénation de l'atmosphère et son impact sur la bio-géosphère. Une approche intégrée combinant des analyses sédimentologique, pétrographique, minéralogique et géochimique a été effectuée. Cette étude a permis de retracer pour la première fois les conditions redox de dépôt des formations argileuses de la série, afin de remonter aux fluctuations de l'oxygène atmosphérique au Paléoprotérozoïque. La minéralogie des argiles a également été étudiée afin d'examiner les éventuels liens entre les changements des conditions redox de dépôt et la signature minéralogique des argiles.

L'analyse multi-approches des éléments sensibles au redox ainsi que leurs isotopes stables, a permis de mettre en évidence deux épisodes majeurs dans la série Francevillienne. Le premier épisode est caractérisé par l'installation des conditions oxydantes enregistrées dans les formations FB et FC. Le second est caractérisé par la baisse brutale de l'oxygène atmosphérique enregistrée dans lors du dépôt du FD. Le dépôt de l'ensemble FB-FC s'effectue durant le Lomagundi Event (libération de l'oxygène à l'atmosphère lors de l'enfouissement de la matière organique). Lors de cette période, les eaux profondes étaient globalement oxygénées. Cette oxygénation a été probablement à l'origine du développement d'un métabolisme cellulaire, favorisant l'émergence de larges colonies d'organismes multicellulaires complexes observées au sommet du FB. Cependant, la partie médiane du FB montre des conditions anoxiques. Ces dernières sont très probablement dues aux variations du niveau marin. La phase d'inondation maximale est illustrée par la mise en place des dépôts ferrifères situés à la base du Protore. Cette phase majeure de montée du niveau marin aurait créé une anoxie dans les eaux de fond. Cependant, lors du dépôt du FD, les conditions redox ont radicalement changé. Les environnements devenaient euxiniques, à cause d'une diminution de l'oxygène atmosphérique. Dans le bassin de Franceville, le Lomagundi Event (LJE) semble se terminer à la transition FC-FD. À l'échelle de la planète, cet événement isotopique commence son déclin entre 2.1 et 2.06 Ga. La fin du LJE dans la formation FD (2.08 Ga) est compatible avec l'hypothèse de l'altération des sédiments déposés lors du LJE. Cette altération aurait constitué une « pompe à oxygène » (Canfield et al., 2013 ; Canfield, 2014), entrainant ainsi une diminution de l'oxygène atmosphérique. Le LJE aurait pris fin

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

probablement 20 millions d'années plutôt par rapport à ce qui a été annoncé (Martin et al., 2013). Néanmoins, un diachronisme pourrait être lié à l'histoire géologique propre de chaque bassin ce qui pourrait expliquer ce décalage temporel.

L'analyse des minéraux argileux montre que le signal minéralogique est strictement dépendant des réactions diagénétiques. Une origine détritique du précurseur smectite liée à l'altération oxydante sur le continent est à priori peu probable. La question reste ouverte au sujet d'une possible alternance entre des périodes de faible et d'intense altération affectant le continent durant le « GOE ». Ces changements pourraient éventuellement conduire à la formation des minéraux smectitiques. Néanmoins, ce travail montre que les feuillets de smectite observés dans le bassin de Franceville, se sont formés durant la diagenèse précoce. Leur conservation dans des sédiments aussi anciens, est principalement liée à la faible disponibilité en potassium dans le milieu.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

PERSPECTIVES

Géochimie

Datation.

Des datations supplémentaires de ces formations seraient nécessaires afin de contraindre davantage les âges. La méthode Re-Os pourrait être testée sur les black shales. Une autre méthode de datation telle que l'ID-TIMS (isotope-dilution thermal ionisation mass spectrometry) peut également être utilisée. Cette technique semble être plus précise que celle du SHRIMP (sensitive high resolution ion microprobe) (Martin et al., 2013).

Source du fer.

Les travaux antérieurs (Weber et Gauthier-lafaye, 2003 ; Pambo, 2006) suggèrent que le Fe accumulé en dessous du niveau manganésifère est issu de l'activité hydrothermale. Cependant, les spectres de terre rares n'affichent pas une claire anomalie positive en Eu. L'anomalie positive en Eu étant caractéristique d'une source hydrothermale. Par conséquent une analyse complémentaire des isotopes du Fe sur les dépôts ferrifères pourrait aider à mieux contraindre la source du Fe lors de leur mise en place.

Conditions redox de dépôt.

Des analyses isotopiques du Cr sur les dépôts ferrifères pourrait être envisagées. Le fractionnement isotopique du Cr nous renseigne sur son état d'oxydation sur le continent (Frei et al., 2009) au moment du dépôt.

Le système isotopique de l'U s'est avéré être un indicateur fiable de l'état redox des océans (Asael et al., 2013 ; Kendall et al., 2013). Il pourrait être testé sur les black shales Francevillien, afin d'obtenir davantage de données sur les conditions redox de dépôt dans le bassin.

L'origine des cherts.

La silicification dans la série Francevillienne n'a jamais fait l'objet d'une étude détaillée. Les mesures isotopiques du Si et de l'O dans ces roches permettraient de reconstruire les conditions paléo-environnementales lors du dépôt de ces roches. De plus, l'origine et le mode de formation des cherts dans le bassin, ainsi que la température océanique

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

de l'océan lors du dépôt de ces roches, pourraient être retracés à partir de ces analyses. Des microstructures organiques ont été également observées. Une étude très fine pourrait être envisagée.

Diagenèse

Minéralogie des argiles

Dans les niveaux contenant des minéraux smectitiques, une caractérisation plus poussée des assemblages argileux par modélisation serait nécessaire. Ceci permettrait de mettre en évidence d'éventuelles évolutions temporelles de la composition des différents feuillets dans chaque phase minéralogique.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Abbott D, Isley A. 2001. Oceanic upwelling and mantle-plume activity: Paleomagnetic tests of ideas on the source of the Fe in early Precambrian iron formations. *Geological Society of America Special Papers* 352: 323-39

Achterberg EP, van den Berg CMG, Colombo C. 2003. High resolution monitoring of dissolved Cu and Co in coastal surface waters of the Western North Sea. *Continental Shelf Research* 23: 611-23

Algeo TJ. 2004. Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater? *Geology* 32: 1057-60

Algeo TJ, Maynard JB. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206: 289-318

Algeo TJ, Tribovillard N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology* 268: 211-25

Amard B, Bertrand-Sarfati J. 1997. Microfossils in 2000 Ma old cherty stromatolites of the Franceville Group, Gabon. *Precambrian Research* 81: 197-221

Anbar AD. 2004. Iron stable isotopes: beyond biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters* 217: 223-36

Anbar AD, Duan Y, Lyons TW, Arnold GL, Kendall B, et al. 2007. A Whiff of Oxygen Before the Great Oxidation Event? *Science* 317: 1903-6

Anbar AD, Holland HD. 1992. The photochemistry of manganese and the origin of banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2595-603

Anbar AD, Knoll AH. 2002. Proterozoic Ocean Chemistry and Evolution: A Bioinorganic Bridge? *Science* 297: 1137-42

Anbar AD, Roe JE, Barling J, Nealson KH. 2000. Nonbiological Fractionation of Iron Isotopes. *Science* 288: 126-8

Anbar AD, Rouxel O. 2007. Metal Stable Isotopes in Paleoceanography. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35: 717-46

Anderson RF, Fleisher MQ, LeHuray AP. 1989. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 2215-24

Aplin AC, Matenaar IF, McCarty DK, van der Pluijm BA. 2006. INFLUENCE OF MECHANICAL COMPACTION AND CLAY MINERAL DIAGENESIS ON THE MICROFABRIC AND PORE-SCALE PROPERTIES OF DEEP-WATER GULF OF MEXICO MUDSTONES. *Clays and Clay Minerals* 54: 500-14

Archer C, Vance D. 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction. *Geology* 34: 153-6

Archer C, Vance D. 2008. The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature Geosci* 1: 597-600

Arning ET, Birgel D, Brunner B, Peckmann J. 2009. Bacterial formation of phosphatic laminites off Peru. *Geobiology* 7: 295-307

Arnold GL, Anbar AD, Barling J, Lyons TW. 2004. Molybdenum Isotope Evidence for Widespread Anoxia in Mid-Proterozoic Oceans. *Science* 304: 87-90

Arnold GL, Lyons TW, Gordon GW, Anbar AD. 2012. Extreme change in sulfide concentrations in the Black Sea during the Little Ice Age reconstructed using molybdenum isotopes. *Geology*

Asael D, Tissot FLH, Reinhard CT, Rouxel O, Dauphas N, et al. 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. *Chemical Geology* 362: 193-210

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Awramik SM, Barghoorn ES. 1977. The Gunflint microbiota. *Precambrian Research* 5: 121-42

Azzibrouck-Azziley G. 1986. *Sédimentologie et géochimie du Francevillien B (Protérozoïque inférieur) : Métallogénie des gisements de manganèse de Moanda, Gabon* PhD thesis. Université Louis Pasteur, Strasbourg, France. 210. pp.

Balci N, Bullen TD, Witte-Lien K, Shanks WC, Motelica M, Mandernack KW. 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 622-39

Barghoorn ES, Tyler SA. 1965. Microorganisms from the Gunflint Chert: These structurally preserved Precambrian fossils from Ontario are the most ancient organisms known. *Science* 147: 563-75

Barley ME, Bekker A, Krapež B. 2005. Late Archean to Early Paleoproterozoic global tectonics, environmental change and the rise of atmospheric oxygen. *Earth and Planetary Science Letters* 238: 156-71

Barling J, Anbar AD. 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters* 217: 315-29

Barling J, Arnold GL, Anbar AD. 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193: 447-57

Barnes CE, Cochran JK. 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth and Planetary Science Letters* 97: 94-101

Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79: 37-55

Baud L. 1954. Carte géologique de reconnaissance à 1/500 000. Feuille de Franceville-Est avec notice explicative. . *Chron. Min. Coll. Fr., 221, 260–261 et Bulletin Direction Mines et Géologie, Afrique Equatoriale Française. p. 43, et rapport F. 04. 385.*

Baumgartner LP, Valley JW. 2001. Stable Isotope Transport and Contact Metamorphic Fluid Flow. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43: 415-67

Beal EJ, Claire MW, House CH. 2011. High rates of anaerobic methanotrophy at low sulfate concentrations with implications for past and present methane levels. *Geobiology* 9: 131-9

Beard BL, Johnson CM, Cox L, Sun H, Nealson KH, Aguilar C. 1999. Iron Isotope Biosignatures. *Science* 285: 1889-92

Beard BL, Johnson CM, Skulan JL, Nealson KH, Cox L, Sun H. 2003a. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* 195: 87-117

Beard BL, Johnson CM, Von Damm KL, Poulson RL. 2003b. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31: 629-32

Bekker A, Holland HD. 2012. Oxygen overshoot and recovery during the early Paleoproterozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 317–318: 295-304

Bekker A, Holland HD, Wang PL, Rumble D, Stein HJ, et al. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* 427: 117-20

Bekker A, Holmden C, Beukes NJ, Kenig F, Eglinton B, Patterson WP. 2008. Fractionation between inorganic and organic carbon during the Lomagundi (2.22–2.1 Ga) carbon isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters* 271: 278-91

Bekker A, Karhu JA, Eriksson KA, Kaufman AJ. 2003. Chemostratigraphy of Paleoproterozoic carbonate successions of the Wyoming Craton: tectonic forcing of biogeochemical change? *Precambrian Research* 120: 279-325

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Bekker A, Karhu JA, Kaufman AJ. 2006. Carbon isotope record for the onset of the Lomagundi carbon isotope excursion in the Great Lakes area, North America. *Precambrian Research* 148: 145-80

Bekker A, Kaufman AJ. 2007. Oxidative forcing of global climate change: A biogeochemical record across the oldest Paleoproterozoic ice age in North America. *Earth and Planetary Science Letters* 258: 486-99

Bekker A, Kaufman AJ, Karhu JA, Beukes NJ, Swart QD, et al. 2001. Chemostratigraphy of the Paleoproterozoic Duitschland Formation, South Africa: Implications for Coupled Climate Change and Carbon Cycling. *American Journal of Science* 301: 261-85

Bekker A, Kaufman AJ, Karhu JA, Eriksson KA. 2005. Evidence for Paleoproterozoic cap carbonates in North America. *Precambrian Research* 137: 167-206

Bekker A, Slack JF, Planavsky N, Krapež B, Hofmann A, et al. 2010. Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes. *Economic Geology* 105: 467-508

Bengtson S, Rasmussen B. 2009. New and ancient trace markers. *Science* 323: 346-7

Bengtson S, Rasmussen B, Krapež B. 2007. The Paleoproterozoic megascopic Stirling biota. *Paleobiology* 33: 351-81

Bertrand-Sarfati J, Potin B. 1994. Microfossiliferous cherty stromatolites in the 2000 Ma Franceville Group, Gabon. *Precambrian Research* 65: 341-56

Beukes NJ. 1973. Precambrian Iron-Formations of Southern Africa. *Economic Geology* 68: 960-1004

Beukes NJ, Dorland H, Gutzmer J, Nedachi M, Ohmoto H. 2002. Tropical laterites, life on land, and the history of atmospheric oxygen in the Paleoproterozoic. *Geology* 30: 491-4

Beukes NJ, Gutzmer J. 2008. Origin and paleoenvironmental significance of major iron formations at the Archean-Paleoproterozoic boundary. *Reviews in Economic Geology* 15: 5−47.

Beukes NJ, Klein C. 1990. Geochemistry and sedimentology of a facies transition — from microbanded to granular iron-formation — in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 47: 99-139

Blank CE, Sánchez-Baracaldo P. 2010. Timing of morphological and ecological innovations in the cyanobacteria – a key to understanding the rise in atmospheric oxygen. *Geobiology* 8: 1-23

Bonhomme MG, Gauthier-Lafaye F, Weber F. 1982. An example of lower proterozoic sediments: The Francevillian in Gabon. *Precambrian Research* 18: 87-102

Bonnot-Courtois C, Flicoteaux R. 1989. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products. *Chemical Geology* 75: 311-28

Bontognali TRR, Fischer WW, Föllmi KB. 2013. Siliciclastic associated banded iron formation from the 3.2 Ga Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research* 226: 116-24

Boulvais P, de Parseval P, D'Hulst A, Paris P. 2006. Carbonate alteration associated with talc-chlorite mineralization in the eastern Pyrenees, with emphasis on the St. Barthelemy Massif. *Mineralogy and Petrology* 88: 499-526

Bouton P, Thiéblemont D, Gouin J, Cocherie A, Guerrot C, et al. 2009. Notice explicative de la Carte géologique de la République du Gabon à 1/200 000, feuille Franceville-Boumango. ed. dP DGMC – Ministère des Mines, des Hydrocarbures. Libreville

Boyle EA. 1981. Cadmium, zinc, copper, and barium in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 53: 11-35

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Boyle EA. 1988. Cadmium: Chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography* 3: 471-89
Breit GN, Wanty RB. 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology* 91: 83-97
Brennecka GA, Wasylenki LE, Bargar JR, Weyer S, Anbar AD. 2011. Uranium Isotope Fractionation during Adsorption to Mn-Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology* 45: 1370-5
Brindley GW, Brown G. 1980. *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*: Mineralogical Society, London. 495 pp.
Brocks JJ, Buick R, Logan GA, Summons RE. 2003a. Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 4289-319
Brocks JJ, Buick R, Summons RE, Logan GA. 2003b. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 4321-35
Brocks JJ, Love GD, Summons RE, Knoll AH, Logan GA, Bowden SA. 2005. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. *Nature* 437: 866-70
Brookins DG. 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, ed. BR Lipin, GAŽ McKay, pp. 221–5: Min. Soc. Am. Rev. Mineral
Bros R, Stille P, Gauthier-Lafaye F, Weber F, Clauer N. 1992. Sm-Nd isotopic dating of Proterozoic clay material: An example from the Francevillian sedimentary series, Gabon. *Earth and Planetary Science Letters* 113: 207-18
Buick R. 1992. The antiquity of oxygenic photosynthesis: evidence from stromatolites in sulphate-deficient Archaean lakes. *Science* 255: 74-7
Buick R. 2008. When did oxygenic photosynthesis evolve? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 363: 2731-43
Byrne RH, Kim K-H. 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2645-56
Calvert SE, Pedersen TF. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology* 113: 67-88
Calvert SE, Piper DZ. 1984. Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES site a, Northern Equatorial Pacific: Multiple diagenetic metal sources in the deep sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 1913-28
Canfield D, Thamdrup B. 1994. The production of 34S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Science* 266: 1973-5
Canfield DE. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* 396: 450-3
Canfield DE. 2001. Biogeochemistry of Sulfur Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43: 607-36
Canfield DE. 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science* 304: 839-61
Canfield DE. 2005. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 33: 1-36
Canfield DE. 2014. 6.8 - Proterozoic Atmospheric Oxygen. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, ed. HD Holland, KK Turekian, pp. 197-216. Oxford: Elsevier
Canfield DE, Farquhar J. 2009. Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106: 8123-7

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Canfield DE, Habicht KS, Thamdrup B. 2000. The Archean Sulfur Cycle and the Early History of Atmospheric Oxygen. *Science* 288: 658-61

Canfield DE, Ngombi-Pemba L, Hammarlund EU, Bengtson S, Chaussidon M, et al. 2013. Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110: 16736-41

Canfield DE, Poulton SW, Knoll AH, Narbonne GM, Ross G, et al. 2008. Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep-Water Chemistry. *Science* 321: 949-52

Canfield DE, Poulton SW, Narbonne GM. 2007. Late-Neoproterozoic Deep-Ocean Oxygenation and the Rise of Animal Life. *Science* 315: 92-5

Canfield DE, Raiswell R. 1999. The evolution of the sulfur cycle. *American Journal of Science* 299: 697-723

Canfield DE, Raiswell R, Bottrell SH. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science* 292: 659-83

Canfield DE, Raiswell R, Westrich JT, Reaves CM, Berner RA. 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology* 54: 149-55

Canfield DE, Teske A. 1996. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. *Nature* 382: 127-32

Canfield DE, Thamdrup B. 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away. *Geobiology* 7: 385-92

Catling DC, Zahnle KJ, McKay CP. 2001. Biogenic Methane, Hydrogen Escape, and the Irreversible Oxidation of Early Earth. *Science* 293: 839-43

Chaillou G, Anschutz P, Lavaux G, Schäfer J, Blanc G. 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry* 80: 41-59

Chandler FW. 1980. Proterozoic red bed sequences of Canada. *Can. Geol. Surv. Bull* 311: 53 p

Cortial F, Gauthier-Lafaye F, Lacrampe-Couloume G, Oberlin A, Weber F. 1990. Characterization of organic matter associated with uranium deposits in the Francevillian formation of Gabon (lower proterozoic). *Organic Geochemistry* 15: 73-85

Croal LR, Johnson CM, Beard BL, Newman DK. 2004. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 1227-42

Crosby HA, Roden EE, Johnson CM, Beard BL. 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by Shewanella putrefaciens and Geobacter sulfurreducens. *Geobiology* 5: 169-89

Crowe SA, Dossing LN, Beukes NJ, Bau M, Kruger SJ, et al. 2013. Atmospheric oxygenation three billion years ago. *Nature* 501: 535-8

Crowell JC. 1999. Pre-Mesozoic Ice Ages: Their Bearing on Understanding the Climate System. *Geological Society of America Memoirs* 192: 1-112

Dahl TW, Anbar AD, Gordon GW, Rosing MT, Frei R, Canfield DE. 2010. The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 144-63

Dahl TW, Canfield DE, Rosing MT, Frei RE, Gordon GW, et al. 2011. Molybdenum evidence for expansive sulfidic water masses in ~750 Ma oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 311: 264-74

Dauphas N, Rouxel O. 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews* 25: 515-50

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

De Baar HJW, Brewer PG, Bacon MP. 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1961-9
De Baar HJW, German CR, Elderfield H, van Gaans P. 1988. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 1203-19
De Carlo EH, Green WJ. 2002. Rare earth elements in the water column of Lake Vanda, McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 1323-33
Derry LA, Jacobsen SB. 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2965-77
Des Marais DJ. 1997. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Proterozoic Eon. *Organic Geochemistry* 27: 185-93
Des Marais DJ. 2001. Isotopic Evolution of the Biogeochemical Carbon Cycle During the Precambrian. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43: 555-78
Des Marais DJ, Strauss H, Summons RE, Hayes JM. 1992. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment. *Nature* 359: 605-9
Ding T, Valkiers S, Kipphardt H, De Bièvre P, Taylor PDP, et al. 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 2433-7
Duan Y, Anbar AD, Arnold GL, Lyons TW, Gordon GW, Kendall B. 2010a. Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 6655-68
Duan Y, Severmann S, Anbar AD, Lyons TW, Gordon GW, Sageman BB. 2010b. Isotopic evidence for Fe cycling and repartitioning in ancient oxygen-deficient settings: Examples from black shales of the mid-to-late Devonian Appalachian basin. *Earth and Planetary Science Letters* 290: 244-53
Dunk RM, Mills RA, Jenkins WJ. 2002. A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene. *Chemical Geology* 190: 45-67
Dutkiewicz A, George SC, Mossman DJ, Ridley J, Volk H. 2007. Oil and its biomarkers associated with the Palaeoproterozoic Oklo natural fission reactors, Gabon. *Chemical Geology* 244: 130-54
Dutkiewicz S, Follows MJ, Heimbach P, Marshall J. 2006. Controls on ocean productivity and air-sea carbon flux: An adjoint model sensitivity study. *Geophysical Research Letters* 33: L02603
El Albani A, Bengtson S, Canfield DE, Bekker A, Macchiarelli R, et al. 2010. Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1[thinsp]Gyr ago. *Nature* 466: 100-4
Elderfield H, Pagett R. 1986. Rare earth elements in ichthyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment. *Science of The Total Environment* 49: 175-97
Emerson SR, Huested SS. 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry* 34: 177-96
England GL, Rasmussen B, Krapez B, Groves DI. 2002. Archaean oil migration in the Witwatersrand Basin of South Africa. *Journal of the Geological Society* 159: 189-201
Evans DA, Beukes NJ, Kirschvink JL. 1997. Low-latitude glaciation in the Palaeoproterozoic era. *Nature* 386: 262-6
Farquhar J, Bao H, Thiemens M. 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* 289: 756-8

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Farquhar J, Johnston DT. 2008. The Oxygen Cycle of the Terrestrial Planets: Insights into the Processing and History of Oxygen in Surface Environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 68: 463-92

Farquhar J, Peters M, Johnston DT, Strauss H, Masterson A, et al. 2007. Isotopic evidence for Mesoarchaean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature* 449: 706-9

Farquhar J, Savarino J, Airieau S, Thiemens MH. 2001. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO2 photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Planets* 106: 32829-39

Farquhar J, Wing BA. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 213: 1-13

Farquhar J, Wu N, Canfield DE, Oduro H. 2010. Connections between Sulfur Cycle Evolution, Sulfur Isotopes, Sediments, and Base Metal Sulfide Deposits. *Economic Geology* 105: 509-33

Farquhar J, Zerkle AL, Bekker A. 2011. Geological constraints on the origin of oxygenic photosynthesis. *Photosynthese Research* 107: 11–36

Fernex F, Février G, Bénaïm J, Arnoux A. 1992. Copper, lead and zinc trapping in Mediterranean deep-sea sediments: probable coprecipitation with Mn and Fe. *Chemical Geology* 98: 293-306

Fralick P, Davis DW, Kissin SA. 2002. The age of the Gunflint Formation, Ontario, Canada: single zircon U–Pb age determinations from reworked volcanic ash. *Canadian Journal of Earth Sciences* 39: 1085-91

François LM, Gérard J-C. 1986. Reducing power of ferrous iron in the Archean Ocean, 1. Contribution of photosynthetic oxygen. *Paleoceanography* 1: 355-68

Frei R, Gaucher C, Poulton SW, Canfield DE. 2009. Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature* 461: 250-3

Gancarz AJ. 1978. U-Pb age (2.05×10^9 years) of the Oklo uranium deposit. Natural Fission Reactors. In *I.A.E/A.*, pp. 513-20. Vienna

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

Gauthier-Lafaye F. 2006. Time constraint for the occurrence of uranium deposits and natural nuclear fission reactors in the Paleoproterozoic Franceville Basin (Gabon). *Geological Society of America Memoirs* 198: 157-67

Gauthier-Lafaye F, Bros R, Stille P. 1996. Pb • pe systematics on diagenetic clays: an example from proterozoic black shales of the Franceville basin (Gabon). *Chemical Geology* 133: 243-50

Gauthier-Lafaye F, Weber F. 1989. The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposits of Gabon. *Economic Geology* 84: 2267-85

Gauthier-Lafaye F, Weber F. 2003. Natural nuclear fission reactors: time constraints for occurrence, and their relation to uranium and manganese deposits and to the evolution of the atmosphere. In *Precambrian Research*, pp. 81-100

German C, Von Damm K. 2003. Hydrothermal processes. In *Treatise on Geochemistry: The Oceans and Marine Geochemistry*, ed. H Elderfield, pp. 181-222. Oxford: Elsevier/Pergamon

German CR, Elderfield H. 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography* 5: 823-33

German CR, Holliday BP, Elderfield H. 1991. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 3553-8

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Gill BC, Lyons TW, Frank TD. 2008. Behavior of carbonate-associated sulfate during meteoric diagenesis and implications for the sulfur isotope paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 4699-711

Glenn CR, Arthur MA. 1988. Petrology and major element geochemistry of Peru margin phosphorites and associated diagenetic minerals: Authigenesis in modern organic-rich sediments. *Marine Geology* 80: 231-67

Gobeil C, Macdonald RW, Sundby B. 1997. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 4647-54

Godderis Y, Veizer J. 2000. Tectonic control of chemical and isotopic composition of ancient oceans; the impact of continental growth. *American Journal of Science* 300: 434-61

Goldberg T, Archer C, Vance D, Poulton SW. 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 6502-16

Goldblatt C, Lenton TM, Watson AJ. 2006. Bistability of atmospheric oxygen and the Great Oxidation. *Nature* 443: 683-6

Goldhaber MB, Kaplan IR. 1975. Controls and Consequences of Sulfate Reduction Rates in Recent Marine Sediments. *Soil Science* 119: 42-55

Gordon GW, Lyons TW, Arnold GL, Roe J, Sageman BB, Anbar AD. 2009. When do black shales tell molybdenum isotope tales? *Geology* 37: 535-8

Grandjean P, Cappetta H, Michard A, Albare`de F. 1987. The assessment of REE patterns and 143Nd/144Nd ratios in fish remains. *Earth and Planetary Science Letters* 84: 181-96

Gross GA. 1980. A classification of iron formations based on depositional environments. *The Canadian Mineralogist* 18: 215-22

Grotzinger JP, Kasting JF. 1993. New constraints on Precambrian ocean composition. *Journal of Geology* 101: 235–43

Guilbaud R, Butler IB, Ellam RM. 2011. Abiotic Pyrite Formation Produces a Large Fe Isotope Fractionation. *Science* 332: 1548-51

Guo Q, Strauss H, Kaufman AJ, Schröder S, Gutzmer J, et al. 2009. Reconstructing Earth's surface oxidation across the Archean-Proterozoic transition. *Geology* 37: 399-402

Habicht KS, Canfield DE. 2001. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. *Geology* 29: 555-8

Habicht KS, Canfield DE, Rethmeier Jo. 1998. Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2585-95

Habicht KS, Gade M, Thamdrup B, Berg P, Canfield DE. 2002. Calibration of Sulfate Levels in the Archean Ocean. *Science* 298: 2372-4

Haley BA, Klinkhammer GP, McManus J. 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 1265-79

Hatch JR, Leventhal JS. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology* 99: 65-82

Hayes JM, Strauss H, Kaufman AJ. 1999. The abundance of 13C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology* 161: 103-25

Hayes JM, Waldbauer JR. 2006. The carbon cycle and associated redox processes through time. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 361: 931-50

Hazen RM, Papineau D, Bleeker W, Downs RT, Ferry JM, et al. 2008. Mineral evolution. *American Mineralogist* 93: 1693-720

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Hazen RM, Sverjensky DA, Azzolini D, Bish DL, Elmore SC, et al. 2013. Clay mineral evolution. *American Mineralogist* 98: 2007-29
Hedges JI, Keil RG. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49: 81-115
Hedges SB, Chen H, Kumar S, Wang D, Thompson A, Watanabe H. 2001. A genomic timescale for the origin of eukaryotes. *BMC Evolutionary Biology* 1: 4
Hoashi M, Bevacqua DC, Otake T, Watanabe Y, Hickman AH, et al. 2009. Primary haematite formation in an oxygenated sea 3.46 billion years ago. *Nature Geoscience* 2: 301-6
Hofmann HJ. 1976. Precambrian microflora, Belcher Islands, Canada; significance and systematics. *Journal of Paleontology* 50: 1040-73
Holland HD. 1984. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*: Princeton University Press, Princeton, NJ.
Holland HD. 1994. Early Proterozoic atmospheric change. In: Bengtson, S. (Ed.), Early Life on Earth: Nobel Symposium, 84. *Columbia University Press, New York*: 237–44.
Holland HD. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 3811-26
Holland HD, ed. 2004. *The geologic history of seawater*, Vols. 6. Oxford: Elsevier-Pergamon. 583-625 pp.
Holland HD. 2005. 100th Anniversary Special Paper: Sedimentary Mineral Deposits and the Evolution of Earth's Near-Surface Environments. *Economic Geology* 100: 1489-509
Holland HD. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 361: 903-15
Holland HD. 2009. Why the atmosphere became oxygenated: A proposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 5241-55
Holliger P. 1988. Ages U/Pb définis in situ sur oxydes d'uranium à l'analyseur ionique: méthodologie et conséquences geéochimiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* 307 367–73
Huerta-Diaz MA, Morse JW. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry* 29: 119-44
Huerta-Diaz MA, Morse JW. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2681-702
Icopini GA, Anbar AD, Ruebush SS, Tien M, Brantley SL. 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: The importance of adsorption. *Geology* 32: 205-8
Isley AE, Abbott DH. 1999. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104: 15461-77
Jaffrés JBD, Shields GA, 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
James HL. 1954. Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology* 49: 235-93
Javaux EJ. 2007. The Early Eukaryotic Fossil Record. In *Eukaryotic Membranes and Cytoskeleton*, pp. 1-19: Springer New York
Javaux EJ, Benzerara K. 2009. Microfossils. *Comptes Rendus Palevol* 8: 605-15
Javaux EJ, Knoll AH, Walter MR. 2004. TEM evidence for eukaryotic diversity in mid-Proterozoic oceans. *Geobiology* 2: 121-32
Javaux EJ, Lepot K, van Zuilen M, Melezhik VA, Medvedev P. 2013. Traces of Life. In *Reading the archive of Earth's oxygenation*, ed. VA Melezhik, Fallick, A.E., Kump, L., Lepland, A., Prave, A.R., Strauss, H. : Springer
Johnson CM, Beard BL. 2005. Biogeochemical Cycling of Iron Isotopes. *Science* 309: 1025-7
Johnson CM, Beard BL, Roden EE. 2008. The Iron Isotope Fingerprints of Redox and Biogeochemical Cycling in Modern and Ancient Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 36: 457-93

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Johnson CM, Skulan JL, Beard BL, Sun H, Nealson KH, Braterman PS. 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters* 195: 141-53

Johnston DT, Wolfe-Simon F, Pearson A, Knoll AH. 2009. Anoxygenic photosynthesis modulated Proterozoic oxygen and sustained Earth's middle age. *Proceedings of the National Academy of Sciences*

Jones B, Manning DAC. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology* 111: 111-29

Jorgensen BB. 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 363-74

Jørgensen BB. 1990. A Thiosulfate Shunt in the Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Science* 249: 152-4

Kah LC, Shearman AG, Narbonne GM, Knoll AH, Kaufman AJ. 1999. ^{13}C stratigraphy of the Proterozoic Bylot Supergroup, Baffin Island, Canada: Implications for regional lithostratigraphic correlations. *Canadian Journal of Earth Sciences* 36: 313–32.

Karhu JA, Holland HD. 1996. Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. *Geology* 24: 867-70

Kasting J, Pavlov A, Siefert J. 2001. A Coupled Ecosystem-Climate Model for Predicting the Methane Concentration in the Archean Atmosphere. *Origins of life and evolution of the biosphere* 31: 271-85

Kasting JF. 2005. Methane and climate during the Precambrian era. *Precambrian Research* 137: 119-29

Kasting JF. 2011. Atmospheric composition on the Hadean/early Archean Earth, the importance of CO. In *GSA Annual Meeting* pp. 48. Minneapolis: Geological Society of America Abstracts with Programs

Kasting JF, Eggler DH, Raeburn SP. 1993. Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere. *Journal of Geology* 101: 245–57.

Kasting JF, Howard MT, Wallmann K, Veizer J, Shields G, Jaffrés J. 2006. Paleoclimates, ocean depth, and the oxygen isotopic composition of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 252: 82-93

Kasting JF, Liu SC, Donahue TM. 1979. Oxygen levels in the prebiological atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 84: 3097-107

Kaufman AJ, Johnston DT, Farquhar J, Masterson AL, Lyons TW, et al. 2007. Late Archean Biospheric Oxygenation and Atmospheric Evolution. *Science* 317: 1900-3

Kendall B, Brennecka G, Weyer S, Anbar AD. 2010. *Onset of oxidative uranium mobilization on the late Archean earth?* Presented at Astrobiology Science Conference

Kendall B, Brennecka GA, Weyer S, Anbar AD. 2013. Uranium isotope fractionation suggests oxidative uranium mobilization at 2.50 Ga. *Chemical Geology* 362: 105-14

Kendall B, Creaser RA, Gordon GW, Anbar AD. 2009. Re–Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollogorang Formations, McArthur Basin, northern Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 2534-58

Kendall B, Gordon GW, Poulton SW, Anbar AD. 2011. Molybdenum isotope constraints on the extent of late Paleoproterozoic ocean euxinia. *Earth and Planetary Science Letters* 307: 450-60

Kirschvink JL, Gaidos EJ, Bertani LE, Beukes NJ, Gutzmer J, et al. 2000. Paleoproterozoic snowball Earth: Extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97: 1400-5

Kirschvink JL, Kopp RE. 2008. Palaeoproterozoic ice houses and the evolution of oxygen-mediating enzymes: the case for a late origin of photosystem II. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 363: 2755–65

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Kirschvink JL, Raub TD, Fischer W. 2012. *Archean "whiffs of oxygen" go Poof!* Presented at Goldschmidt Conference

Klinkhammer GP, Palmer MR. 1991. Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 1799-806

Knoll A, Golubic S. 1992. Proterozoic and Living Cyanobacteria. In *Early Organic Evolution*, ed. M Schidlowski, S Golubic, M Kimberley, D McKirdy, Sr., P Trudinger, pp. 450-62: Springer Berlin Heidelberg

Knoll AH. 2003. Biomineralization and Evolutionary History. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 54: 329-56

Knoll AH. 2012. The fossil record of Microbial Life. In *Fundamentals of Geobiology*, ed. DEC Andrew H. Knoll, Kurt O. Konhauser, pp. 297-311. Oxford: Willey-Blackwell

Knoll AH, Javaux EJ, Hewitt D, Cohen P. 2006. Eukaryotic organisms in Proterozoic oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 361: 1023-38

Knoll AH, Strother PK, Rossi S. 1988. Distribution and diagenesis of microfossils from the lower proterozoic duck creek dolomite, Western Australia. *Precambrian Research* 38: 257-79

Konhauser KO, Lalonde SV, Planavsky NJ, Pecoits E, Lyons TW, et al. 2011. Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event. *Nature* 478: 369-73

Konhauser KO, Pecoits E, Lalonde SV, Papineau D, Nisbet EG, et al. 2009. Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event. *Nature* 458: 750-3

Kopp RE, Kirschvink JL, Hilburn IA, Nash CZ. 2005. The Paleoproterozoic snowball Earth: A climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102: 11131-6

Ku T-L, Knauss KG, Mathieu GG. 1977. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep Sea Research* 24: 1005-17

Kump LR, Kasting JF, Barley ME. 2001. Rise of atmospheric oxygen and the "upside-down" Archean mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2: 1025

Langmuir D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 547-69

Lowe DR. 1994. Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga. *Geology* 22: 387 - 90

Lyons TW. 1997. Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 3367-82

Lyons TW, Anbar AD, Severmann S, Scott C, Gill BC. 2009. Tracking Euxinia in the Ancient Ocean: A Multiproxy Perspective and Proterozoic Case Study. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 37: 507-34

Lyons TW, Gill BC. 2010. Ancient Sulfur Cycling and Oxygenation of the Early Biosphere. *Elements* 6: 93-9

Lyons TW, Reinhard CT. 2009. Early Earth: Oxygen for heavy-metal fans. *Nature* 461: 179-81

Lyons TW, Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 5698-722

Lyons TW, Werne JP, Hollander DJ, Murray RW. 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology* 195: 131-57

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Maheshwari A, Sial AN, Gaucher C, Bossi J, Bekker A, et al. 2010. Global nature of the Paleoproterozoic Lomagundi carbon isotope excursion: A review of occurrences in Brazil, India, and Uruguay. *Precambrian Research* 182: 274-99

Maliva RG, Knoll AH, Simonson BM. 2005. Secular change in the Precambrian silica cycle: Insights from chert petrology. *Geological Society of America Bulletin* 117: 835-45

Martin AP, Condon DJ, Prave AR, Melezhik VA, Lepland A, Fallick AE. 2013. Dating the termination of the Palaeoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event in the North Transfennoscandian Greenstone Belt. *Precambrian Research* 224: 160-8

Master S, Bekker A, Hofmann A. 2010. A review of the stratigraphy and geological setting of the Palaeoproterozoic Magondi Supergroup, Zimbabwe – Type locality for the Lomagundi carbon isotope excursion. *Precambrian Research* 182: 254-73

Mathieu R. 1999. Reconstitution des paléocirculations fluides et des migrations élémentaires dans l'environnement des réacteurs nucléaires naturels d'oklo (Gabon) et des argilites de Tournemire (France). *Thèse de l'Université de Nancy*

Mathieu R, Cuney M, Cathelineau M. 2000. Geochemistry of palaeofluids circulation in the Franceville basin and around Oklo natural nuclear reaction zones (Gabon). *Journal of Geochemical Exploration* 69–70: 245-9

Mathieu R, Zetterström L, Cuney M, Gauthier-Lafaye F, Hidaka H. 2001. Alteration of monazite and zircon and lead migration as geochemical tracers of fluid paleocirculations around the Oklo–Okélobondo and Bangombé natural nuclear reaction zones (Franceville basin, Gabon). *Chemical Geology* 171: 147-71

Matthews A, Morgans-Bell HS, Emmanuel S, Jenkyns HC, Erel Y, Halicz L. 2004. Controls on iron-isotope fractionation in organic-rich sediments (Kimmeridge Clay, Upper Jurassic, Southern England). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 3107-23

Matz MV, Frank TM, Marshall NJ, Widder EA, Johnsen S. 2008. Giant Deep-Sea Protist Produces Bilaterian-like Traces. *Current Biology* 18: 1849-54

McLennan SM. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. . In *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, ed. BR Lipin, McKay, G.A. Ž, pp. 169–200: Min. Soc. Am. Rev. Mineral.

McLennan SM, Simonetti A, Goldstein SL. 2000. Nd and Pb isotopic evidence for provenance and post-depositional alteration of the Paleoproterozoic Huronian Supergroup, Canada. *Precambrian Research* 102: 263-78

McManus J, Berelson WM, Severmann S, Poulson RL, Hammond DE, et al. 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 4643-62

McManus J, Nägler TF, Siebert C, Wheat CG, Hammond DE. 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3: 1078

Melezhik VA. 2006. Multiple causes of Earth's earliest global glaciation. *Terra Nova* 18: 130-7

Melezhik VA, Fallick AE, Rychanchik DV, Kuznetsov AB. 2005. Palaeoproterozoic evaporites in Fennoscandia: implications for seawater sulphate, the rise of atmospheric oxygen and local amplification of the δ13C excursion. *Terra Nova* 17: 141-8

Melezhik VA, Huhma H, Condon DJ, Fallick AE, Whitehouse MJ. 2007. Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event. *Geology* 35: 655-8

Melezhik VA, Prave AR, Hanski EJ, Fallick AE, Lepland A, et al. 2013. *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*: Springer

Middelburg JJ, Comans RNJ. 1991. Sorption of cadmium on hydroxyapatite. *Chemical Geology* 90: 45-53

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Moffett JW. 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* 345: 421-3
Montoya-Pino C, Weyer S, Anbar AD, Pross J, Oschmann W, et al. 2010. Global enhancement of ocean anoxia during Oceanic Anoxic Event 2: A quantitative approach using U isotopes. *Geology* 38: 315-8
Moore DM, Reynolds RCJ. 1989. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.*: Oxford University Press. 322 pp.
Morford JL, Emerson S. 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1735-50
Morford JL, Emerson SR, Breckel EJ, Kim SH. 2005. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 5021-32
Morford JL, Russell AD, Emerson S. 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. *Marine Geology* 174: 355-69
Morozov AF, Khakhaev BN, Petrov OV, Gorbachev VI, Tarkhanov GV, et al. 2010. Rock salt mass in the Paleoproterozoic sequence of the Onega Trough in Karelia (from the Onega Parametric Well Data). *Dokl. Akad. Nauk* 435: 1483–6
Morse JW, Luther Iii GW. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 3373-8
Mossman DJ, Gauthier-Lafaye F, Jackson SE. 2005. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon. *Precambrian Research* 137: 253-72
Nägler TF, Neubert N, Böttcher ME, Dellwig O, Schnetger B. 2011. Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: Evidence from the modern Black and Baltic Seas. *Chemical Geology* 289: 1-11
Nägler TF, Siebert C, Lüschen H, Böttcher ME. 2005. Sedimentary Mo isotope record across the Holocene fresh–brackish water transition of the Black Sea. *Chemical Geology* 219: 283-95
Naimo D, Adamo P, Imperato M, Stanzione D. 2005. Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy. *Quaternary International* 140–141: 53-63
Nameroff TJ, Calvert SE, Murray JW. 2004. Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. *Paleoceanography* 19: PA1010
Nelson GJ, Pufahl PK, Hiatt EE. 2010. Paleoceanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation, Baraga Group, Michigan, USA. *Sedimentary Geology* 226: 9-21
Neubert N, Heri AR, Voegelin AR, Nägler TF, Schlunegger F, Villa IM. 2011. The molybdenum isotopic composition in river water: Constraints from small catchments. *Earth and Planetary Science Letters* 304: 180-90
Neubert N, Nägler TF, Böttcher ME. 2008. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: Evidence from the modern Black Sea. *Geology* 36: 775-8
Newton RJ, Bottrell SH, Dean SP, Hatfield D, Raiswell R. 1995. An evaluation of the use of the chromous chloride reduction method for isotopic analyses of pyrite in rocks and sediment. *Chemical Geology* 125: 317-20
Nisbet EG, Grassineau NV, Howe CJ, Abell PI, Regelous M, Nisbet RER. 2007. The age of Rubisco: the evolution of oxygenic photosynthesis. *Geobiology* 5: 311-35
Oehler DZ. 1978. Microflora of the middle Proterozoic Balbirini Dolomite (McArthur Group) of Australia. *Alcheringa: An Australasian Journal of Palaeontology* 2: 269-309

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Ohmoto H, Watanabe Y, Ikemi H, Poulson SR, Taylor BE. 2006. Sulphur isotope evidence for an oxic Archaean atmosphere. *Nature* 442: 908-11

Ojakangas RW, Severson MJ, Jongewaard PK. 2011. Geology and sedimentology of the Paleoproterozoic Animikie Group: The Pokegama Formation, the Biwabik Iron Formation, and Virginia Formation of the eastern Mesabi Iron Range and Thomson Formation near Duluth, northeastern Minnesota. *Field Guides* 24: 101-20

Ossa-Ossa FG. 2010. *Etude multi-approches du bassin sédimentaire paléoprotérozoïque (21–2.4 Ga) de Franceville au Gabon : les environnements sédimentaires et l'impact des paléocirculations de fluides.* Thèse université de Poitiers. 191 p

Ossa Ossa F, El Albani A, Hofmann A, Bekker A, Gauthier-Lafaye F, et al. 2013. Exceptional preservation of expandable clay minerals in the ca. 2.1Ga black shales of the Francevillian basin, Gabon and its implication for atmospheric oxygen accumulation. *Chemical Geology* 362: 181-92

Palmer MR, Elderfield H. 1986. Rare earth elements and neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 409-17

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

Pambo F, Guiraud M, Quesne D, Gauthier-Lafaye F, Azzibrouck G, Lang J. 2006. The Proterozoic Franceville Basin (SE Gabon): an example of interaction between marine sedimentation and extensional faulting. . *Africa Geoscience Review* 13: 77–106

Papineau D. 2010. Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic: insights from phosphorites. *Astrobiology* 10: 165-81

Papineau D, Purohit R, Goldberg T, Pi D, Shields GA, et al. 2009. High primary productivity and nitrogen cycling after the Paleoproterozoic phosphogenic event in the Aravalli Supergroup, India. *Precambrian Research* 171: 37-56

Parize O, Feybesse J-L, Guillocheau F, Mulder T. 2013. Were the 2.1-Gyr fossil colonial organisms discovered in the Francevillian basin (Palaeoproterozoic, Gabon) buried by turbidites? *Comptes Rendus Geoscience* 345: 101-10

Partin CA, Bekker A, Planavsky NJ, Scott CT, Gill BC, et al. 2013a. Large-scale fluctuations in Precambrian atmospheric and oceanic oxygen levels from the record of U in shales. *Earth and Planetary Science Letters* 369–370: 284-93

Partin CA, Lalonde SV, Planavsky NJ, Bekker A, Rouxel OJ, et al. 2013b. Uranium in iron formations and the rise of atmospheric oxygen. *Chemical Geology* 362: 82-90

Pavlov AA, Hurtgen MT, Kasting JF, Arthur MA. 2003. Methane-rich Proterozoic atmosphere? *Geology* 31: 87-90

Pavlov AA, Kasting JF. 2002. Mass-independent fractionation of sulphur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology* 2: 27-41

Pavlov AA, Kasting JF, Brown LL, Rages KA, Freedman R. 2000. Greenhouse warming by CH4 in the atmosphere of early Earth. *Journal of Geophysical Research: Planets* 105: 11981-90

Pawlowski J, Gooday Andrew J. 2009. Precambrian Biota: Protistan Origin of Trace Fossils? *Current Biology* 19: R28-R30

Pearce CR, Burton KW, von Strandmann PAEP, James RH, Gíslason SR. 2010. Molybdenum isotope behaviour accompanying weathering and riverine transport in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 295: 104-14

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Pearce CR, Cohen AS, Coe AL, Burton KW. 2008. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic. *Geology* 36: 231-4

Peng Y, Bao H, Yuan X. 2009. New morphological observations for Paleoproterozoic acritarchs from the Chuanlinggou Formation, North China. *Precambrian Research* 168: 223-32

Philippot P, Van Zuilen M, Lepot K, Thomazo C, Farquhar J, Van Kranendonk MJ. 2007. Early Archaean Microorganisms Preferred Elemental Sulfur, Not Sulfate. *Science* 317: 1534-7

Pierson-Wickmann A-C, Gruau G, Jardé E, Gaury N, Brient L, et al. 2011. Development of a combined isotopic and mass-balance approach to determine dissolved organic carbon sources in eutrophic reservoirs. *Chemosphere* 83: 356-66

Piper DZ, Perkins RB. 2004. A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chemical Geology* 206: 177-97

Planavsky N, Rouxel OJ, Bekker A, Hofmann A, Little CTS, Lyons TW. 2012a. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 80: 158-69

Planavsky NJ, Bekker A, Hofmann A, Owens JD, Lyons TW. 2012b. Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109: 18300-5

Planavsky NJ, McGoldrick P, Scott CT, Li C, Reinhard CT, et al. 2011. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean. *Nature* 477: 448-51

Planavsky NJ, Rouxel OJ, Bekker A, Lalonde SV, Konhauser KO, et al. 2010. The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature* 467: 1088-90

Pope MC, Grotzinger JP. 2003. Paleoproterozoic Stark Formation, Athapsuscow Basin, Northwest Canada: record of cratonic-scale salinity crisis. *Journal of Sedimentary Research* 73: 280–95

Poulson Brucker RL, McManus J, Severmann S, Berelson WM. 2009. Molybdenum behavior during early diagenesis: Insights from Mo isotopes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 10: Q06010

Poulson RL, McManus J, Siebert C, Berelson WM. 2006. Molybdenum isotopes in modern marine sediments: Unique signatures of authigenic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: A501

Poulton SW, Canfield DE. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology* 214: 209-21

Poulton SW, Canfield DE. 2011. Ferruginous Conditions: A Dominant Feature of the Ocean through Earth's History. *Elements* 7: 107-12

Poulton SW, Fralick PW, Canfield DE. 2004. The transition to a sulphidic ocean [sim] 1.84 billion years ago. *Nature* 431: 173-7

Poulton SW, Fralick PW, Canfield DE. 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago. *Nature Geosci* 3: 486-90

Préat A, Bouton P, Thiéblemont D, Prian J-P, Ndounze SS, Delpomdor F. 2011. Paleoproterozoic high δ13C dolomites from the Lastoursville and Franceville basins (SE Gabon): Stratigraphic and synsedimentary subsidence implications. *Precambrian Research* 189: 212-28

Prian JP, Siméon Y, Johan V, Ledru P, Piantone P, et al. 1990. *Synthèse géologique et géochimique, potentialités minières du degré carré Booué (Gabon central), avec carte géologique à 1:200 000.*

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Pufahl PK. 2010. Bioelemental sediments. In *Facies Models*, ed. NP In: James, Dalrymple, R.W. , pp. 477-503.: fourth ed. Geological Association of Canada

Pufahl PK, Hiatt EE. 2012. Oxygenation of the Earth's atmosphere–ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses. *Marine and Petroleum Geology* 32: 1-20

Raiswell R, Canfield DE. 1996. Rates of reaction between silicate iron and dissolved sulfide in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 2777-87

Raiswell R, Canfield DE. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science* 298: 219-45

Raiswell R, Canfield DE. 2012. The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present. *Geochemical perspectives* 1: 1-220

Rashby SE, Sessions AL, Summons RE, Newman DK. 2007. Biosynthesis of 2-methylbacteriohopanepolyols by an anoxygenic phototroph. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104: 15099-104

Rasmussen B, Bekker A, Fletcher IR. 2013. Correlation of Paleoproterozoic glaciations based on U–Pb zircon ages for tuff beds in the Transvaal and Huronian Supergroups. *Earth and Planetary Science Letters* 382: 173-80

Rasmussen B, Buick R. 1999. Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia. *Geology* 27: 115-8

Rasmussen B, Fletcher IR, Bengtson S, McNaughton NJ. 2004. SHRIMP U–Pb dating of diagenetic xenotime in the Stirling Range Formation, Western Australia: 1.8 billion year minimum age for the Stirling biota. *Precambrian Research* 133: 329-37

Rasmussen B, Fletcher IR, Brocks JJ, Kilburn MR. 2008. Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria. *Nature* 455: 1101-4

Reinhard CT, Lyons TW, Rouxel OJ, Asael D, Dauphas N, Kump LR. 2013a. Iron speciation and isotope perspectives on Paleoproterozoic water column chemistry. In *Reading the archive of Earth's oxygenation: Initial report of the Fennoscandian Arctic Russia—Drilling Early Earth Project (FAR-DEEP).* ed. VA Melezhik, Fallick, A.E., Kump, L., Lepland, A., Prave, A.R., Strauss, H. : Springer

Reinhard CT, Planavsky NJ, Robbins LJ, Partin CA, Gill BC, et al. 2013. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*

Reinhard CT, Raiswell R, Scott C, Anbar AD, Lyons TW. 2009. A Late Archean Sulfidic Sea Stimulated by Early Oxidative Weathering of the Continents. *Science* 326: 713-6

Riding R. 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. *Sedimentology* 47: 179-214

Rimmer SM. 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology* 206: 373-91

Romero AB, Thiemens MH. 2003. Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108: 4524

Roscoe SM. 1969. Huronian rocks and uraniferous conglomerates in the Canadian Shield. . *Geol. Surv. Canada Paper* 68-40: 205 p.

Roscoe SM. 1973. The Huronian Supergroup, a Paleoaphebian succession showing evidence of atmospheric evolution. In *Huronian Stratigraphy and Sedimentation*, ed. GM Young, pp. 31–47: The Geological Association of Canada, Special Paper

Roscoe SM, Minter WEL. 1993. Pyritic paleoplacer gold and uranium deposits. In *Mineral Deposit Modeling, Geological Association of Canada Special Paper 40. Geological Association of Canada*, pp. 103–24. Toronto

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Rosenthal Y, Lam P, Boyle EA, Thomson J. 1995. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility. *Earth and Planetary Science Letters* 132: 99-111

Rouxel O, Sholkovitz E, Charette M, Edwards KJ. 2008. Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 3413-30

Rouxel OJ, Bekker A, Edwards KJ. 2005. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science* 307: 1088-91

Roy S. 1992. Environments and processes of manganese deposition. *Economic Geology* 87: 1218-36

Ruffenach JC. 1979. *Les réacteurs naturels d'Oklo: paramètres neutroniques, date et durée de fonctionnement, migration de l'uranium et des produits de fission*. Thesis, Université Paris VII, 350 p

350 pp.

Russell AD, Morford JL. 2001. The behavior of redox-sensitive metals across a laminated–massive–laminated transition in Saanich Inlet, British Columbia. *Marine Geology* 174: 341-54

Rye R, Holland HD. 1998. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen; a critical review. *American Journal of Science* 298: 621-72

Saito MA. 2009. Biogeochemistry: Less nickel for more oxygen. *Nature* 458: 714-5

Saito MA, Moffett JW, Chisholm SW, Waterbury JB. 2002. Cobalt limitation and uptake in Prochlorococcus. *Limnology Oceanographie* 47: 1629–36

Samuelsson J, Butterfield NJ. 2001. Neoproterozoic fossils from the Franklin Mountains, northwestern Canada: stratigraphic and palaeobiological implications. *Precambrian Research* 107: 235-51

Savary V, Pagel M. 1997. The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 4479-94

Schidlowski M, Eichmann R, Junge CE. 1976. Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 449-55

Schirrmeister BE, de Vos JM, Antonelli A, Bagheri HC. 2013. Evolution of multicellularity coincided with increased diversification of cyanobacteria and the Great Oxidation Event. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110: 1791-6

Scholz F, McManus J, Sommer S. 2013. The manganese and iron shuttle in a modern euxinic basin and implications for molybdenum cycling at euxinic ocean margins. *Chemical Geology* 355: 56-68

Schopf JW, Klein C. 1992. *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study* Cambridge: Cambridge University Press. 1348 pp.

Schröder S, Bekker A, Beukes NJ, Strauss H, Van Niekerk HS. 2008. Rise in seawater sulphate concentration associated with the Paleoproterozoic positive carbon isotope excursion: evidence from sulphate evaporites in the ~2.2–2.1 Gyr shallow-marine Lucknow Formation, South Africa. *Terra Nova* 20: 108-17

Scott C, Lyons TW, Bekker A, Shen Y, Poulton SW, et al. 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature* 452: 456-9

Scott C, Wing BA, Bekker A, Planavsky NJ, Medvedev P, et al. 2014. Pyrite multiple-sulfur isotope evidence for rapid expansion and contraction of the early Paleoproterozoic seawater sulfate reservoir. *Earth and Planetary Science Letters* 389: 95-104

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Severmann S, Lyons TW, Anbar A, McManus J, Gordon G. 2008. Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans. *Geology* 36: 487-90

Severmann S, Lyons TW, Duan Y, Anbar A, Gordon G, McManus J. 2006. The isotopic expression of Fe shuttling in modern and ancient euxinic sediments: Implications for the rise of oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: A572

Shen Y, Buick R. 2004. The antiquity of microbial sulfate reduction. *Earth-Science Reviews* 64: 243-72

Shen Y, Buick R, Canfield DE. 2001. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archaean era. *Nature* 410: 77-81

Shen Y, Canfield DE, Knoll AH. 2002. Middle Proterozoic ocean chemistry: Evidence from the McArthur Basin, northern Australia. *American Journal of Science* 302: 81-109

Shen Y, Knoll AH, Walter MR. 2003. Evidence for low sulphate and anoxia in a mid-Proterozoic marine basin. *Nature* 423: 632-5

Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* 175: 29-48

Shields G, Stille P, Brasier MD, Atudorei NV. 1997. Stratified oceans and oxygenation of the late Proterozoic environment: a post glacial geochemical record from the Neoproterozoic of W Mongolia. *Terra Nova* 9: 218–22

Shiraki K. 1997. Geochemical Behavior of Chromium. *RESOURCE GEOLOGY* 47: 319-30

Sholkovitz E, Shen GT. 1995. The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 2749-56

Siebert C, Kramers JD, Meisel T, Morel P, Nägler TF. 2005. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 1787-801

Siebert C, McManus J, Bice A, Poulson R, Berelson WM. 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 241: 723-33

Siebert C, Nägler TF, Kramers JD. 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2: 1032

Siebert C, Nägler TF, von Blanckenburg F, Kramers JD. 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211: 159-71

Skulan JL, Beard BL, Johnson CM. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2995-3015

Slack JF, Grenne T, Bekker A, Rouxel OJ, Lindberg PA. 2007. Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA. *Earth and Planetary Science Letters* 255: 243-56

Stille P, Gauthier-Lafaye F, Bros R. 1993. The neodymium isotope system as a tool for petroleum exploration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 4521-5

Summons RE, Jahnke LL, Hope JM, Logan GA. 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* 400: 554-7

Summons RE, Walter MR. 1990. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from Proterozoic sediments. *American Journal of Science* 290: 212 - 44

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Sun Y-Z, Püttmann W. 2000. The role of organic matter during copper enrichment in Kupferschiefer from the Sangerhausen basin, Germany. *Organic Geochemistry* 31: 1143-61

Sverjensky DA, Lee N. 2010. The Great Oxidation Event and Mineral Diversification. *Elements* 6: 31-6

Taylor SR, McLennan SM. 1985 The continental crust: its composition and evolution. *Blackwell Scientific Publication, Carlton*: 312 p

Taylor SR, McLennan SM. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33: 241-65

Thiéblemont P, Castaing C, Billa M, Bouton P, Préat A. 2009. *Notice explicative de la carte géologique et des ressources minérales de la République gabonaise à 1/1000 000*. Libreville, Gabon: DGMG-Ministère des Mines, du Pétrole et des Hydrocarbures. 381 pp.

Tissot F, Dauphas N, Reinhard CT, Lyons T, Asael D, Rouxel O. 2013. Mo and U Geochemistry and Isotopes. In *Reading the archive of Earth's oxygenation: Initial report of the Fennoscandian Arctic Russia—Drilling Early Earth Project (FAR-DEEP)*, ed. VA Melezhik, Fallick, A.E., Kump, L., Lepland, A., Prave, A.R., Strauss, H. : Springer

Tribovillard N, Algeo TJ, Baudin F, Riboulleau A. 2012. Analysis of marine environmental conditions based onmolybdenum–uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology* 324–325: 46-58

Tribovillard N, Algeo TJ, Lyons T, Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232: 12-32

Tribovillard N, Bout-Roumazeilles V, Algeo T, Lyons TW, Sionneau T, et al. 2008. Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. *Marine Geology* 254: 62-72

Tricca A, Stille P, Steinmann M, Kiefel B, Samuel J, Eikenberg J. 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology* 160: 139-58

Tsikos H, Beukes NJ, Moore JM, Harris C. 2003. Deposition, Diagenesis, and Secondary Enrichment of Metals in the Paleoproterozoic Hotazel Iron Formation, Kalahari Manganese Field, South Africa. *Economic Geology* 98: 1449-62

Tsikos H, Moore JM. 1997. Petrography and geochemistry of the Paleoproterozoic Hotazel Iron-Formation, Kalahari manganese field, South Africa; implications for Precambrian manganese metallogenesis. *Economic Geology* 92: 87-97

Vallini DA, Cannon WF, Schulz KJ. 2006. Age constraints for Paleoproterozoic glaciation in the Lake Superior Region: detrital zircon and hydrothermal xenotime ages for the Chocolay Group, Marquette Range Supergroup. *Canadian Journal of Earth Sciences* 43 (5): 571-91

Van Houten FB. 1973. Origin of Red Beds A Review-1961-1972. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 1: 39-61

Von Brunn V, Gold DJC. 1993. Diamictite in the Archaean Pongola sequence of southern Africa. *Journal of African Earth Sciences (and the Middle East)* 16: 367-74

Waldbauer JR, Sherman LS, Sumner DY, Summons RE. 2009. Late Archean molecular fossils from the Transvaal Supergroup record the antiquity of microbial diversity and aerobiosis. *Precambrian Research* 169: 28-47

Walker TR. 1967. Formation of Red Beds in Modern and Ancient Deserts. *Geological Society of America Bulletin* 78: 353-68

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Walker TR. 1974. Formation of Red Beds in Moist Tropical Climates: A Hypothesis. *Geological Society of America Bulletin* 85: 633-8

Walker TR, Honea RM. 1969. Iron Content of Modern Deposits in the Sonoran Desert: A Contribution to the Origin of Red Beds. *Geological Society of America Bulletin* 80: 535-44

Walter MR, Goode ADT, Hall WDM. 1976. Microfossils from a newly discovered Precambrian stromatolitic iron formation in Western Australia. *Nature* 261: 221-3

Wang K, Chatterton BDE, Attrep Jr. M, Orth CJ. 1993. Late Ordovician mass extinction in the Selwyn Basin, northwestern Canada: geochemical, sedimentological, and paleontological evidence. *Canadian Journal of Earth Sciences* 30: 1870-80

Wang S, Xu L, Zhao Z, Wang S, Jia Y, et al. 2012. Arsenic retention and remobilization in muddy sediments with high iron and sulfur contents from a heavily contaminated estuary in China. *Chemical Geology* 314–317: 57-65

Wanty RB, Goldhaber MB. 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 1471-83

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

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

Wehrli B, Stumm W. 1989. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 69-77

Whitfield M. 2001. Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean. In *Advances in Marine Biology*, pp. 1-128: Academic Press

Wiebols JH. 1955. A suggested glacial origin for the Witwatersrand conglomerates. *Transactions of the Geological Society of South Africa* 58: 367–82.

Wignall PB, Newton R, Brookfield ME. 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian–Triassic crisis in Kashmir. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 216: 183-8

Wille M, Kramers JD, Nägler TF, Beukes NJ, Schröder S, et al. 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 2417-35

Wilson JP, Fischer WW, Johnston DT, Knoll AH, Grotzinger JP, et al. 2010. Geobiology of the late Paleoproterozoic Duck Creek Formation, Western Australia. *Precambrian Research* 179: 135-49

Yamaguchi KE, Johnson CM, Beard BL, Ohmoto H. 2005. Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: Constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Chemical Geology* 218: 135-69

Yang W, Holland HD. 2003. The Hekpoort paleosol profile in Strata 1 at Gaborone, Botswana: Soil formation during the Great Oxidation Event. *American Journal of Science* 303: 187-220

Young GM. 1970. An extensive early proterozoic glaciation in North America? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 7: 85-101

Young GM. 1973. Tillites and aluminous quartzites as possible time markers for Middle Precambrian (Aphebian) rocks of North America. In *Huronian Stratigraphy and*

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Sedimentation, ed. GM Young, pp. 97–127.: The Geological Association of Canada, Special Paper

Young GM. 2013a. Earth's Earliest Extensive Glaciations: Tectonic Setting and Stratigraphic Context of Paleoproterozoic Glaciogenic Deposits. In *The Extreme Proterozoic: Geology, Geochemistry, and Climate*, pp. 161-81: American Geophysical Union

Young GM. 2013b. Secular changes at the Earth's surface; evidence from palaeosols, some sedimentary rocks, and palaeoclimatic perturbations of the Proterozoic Eon. *Gondwana Research* 24: 453-67

Young GM, Nesbitt HW. 1999. Paleoclimatology and provenance of the glaciogenic Gowganda Formation (Paleoproterozoic), Ontario, Canada: A chemostratigraphic approach. *Geological Society of America Bulletin* 111: 264-74

Young GM, Von Brunn V, Gold DC, Minter WEL. 1998. Earth's Oldest Reported Glaciation: Physical and Chemical Evidence from the Archean Mozaan Group (~2.9 Ga) of South Africa. *The Journal of Geology* 106: 523-38

Zahnle K, Claire M, Catling D. 2006. The loss of mass-independent fractionation in sulfur due to a Palaeoproterozoic collapse of atmospheric methane. *Geobiology* 4: 271-83

Zheng Y, Anderson RF, van Geen A, Fleisher MQ. 2002. Preservation of particulate non-lithogenic uranium in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 3085-92

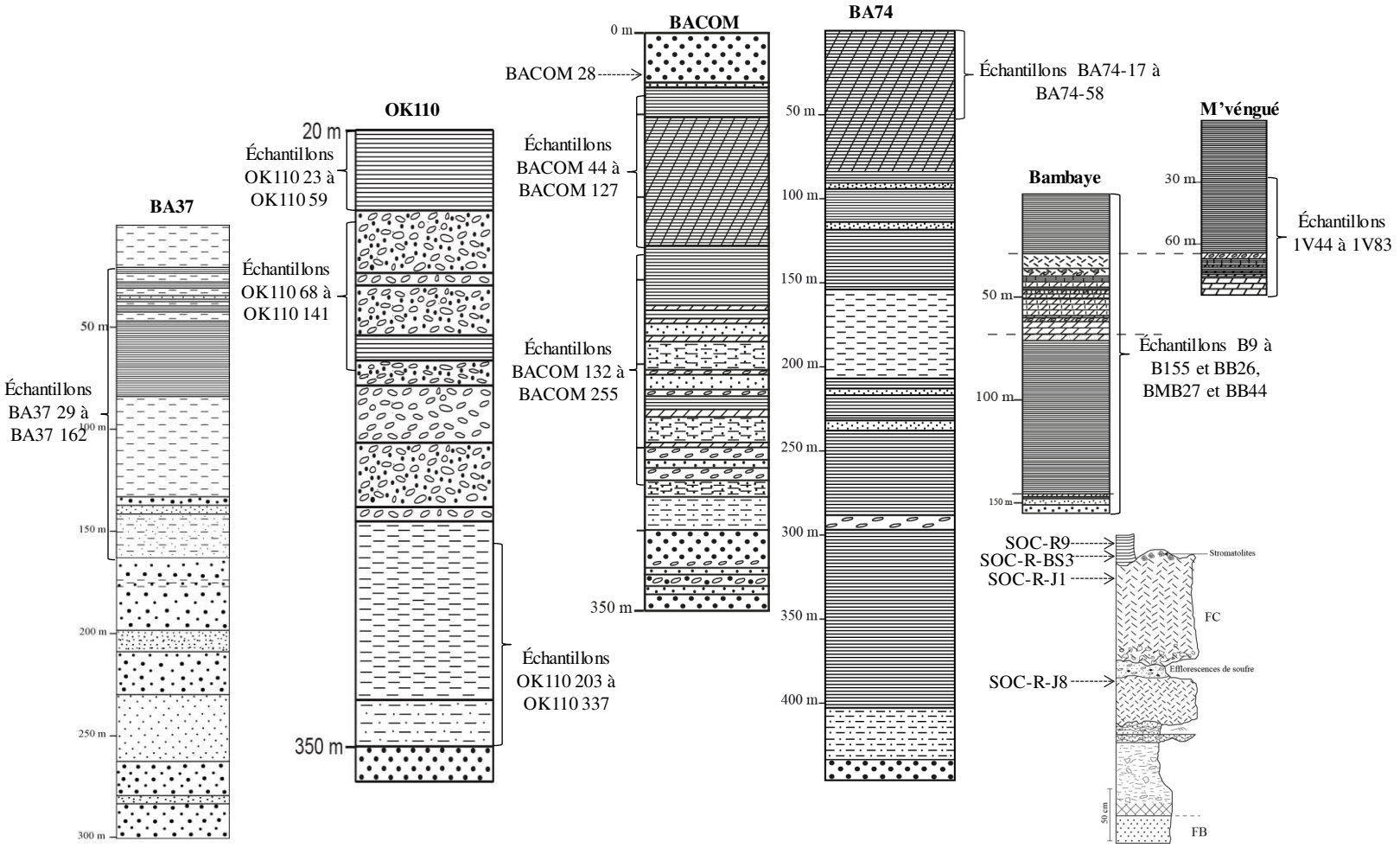
L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

ANNEXES

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 1. Position stratigraphique des échantillons le long des sondages et coupes.



NB. Le nombre correspond à la côte en m dans le sondage.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 2. Protocole analytique spéciation de fer.

1. Séparation des phases

→ Environ 200 mg de chaque échantillons ont été pesés dans des tubes Falcon (de 50 ml) comme point de départ des différentes attaques acides.

Etape 1 : Fe-Carbonates

- Préparer une solution (m = 41.15g dans une bouteille LDPE/HDPE de 500 ml) d'acétate de sodium 1M à pH = 4.5 (acidifiée avec de l'acide acétique glacial 17N).

- Pour chaque échantillon, ajouter 10 ml de cette solution dans les tubes Falcon, qui sont ensuit agités (à l'aide d'un Vortex) durant 2 à 3 min, permettant le dégazage de la solution (issue de la dissolution initiale des carbonates).

- La réaction est poursuivie dans l'étuve (salle grise) à 50°C durant 48h tubes fermés.

- Centrifuger la solution dans les tubes (50 ml) durant 10 min à 4000Trs/min. Ensuite prendre 2 mL du surnageant et les stocker avec 12 mL d'HNO_3 2% (0.28N) dans des tubes de 15 ml.

- Laver le résidu avec 10 ml d'eau milli-Q, centrifuger à nouveau pendant 10 min à 4000Trs/min, jeter le surnageant (effectuer un deuxième lavage).

Etape 2 : Fe-Oxyhydroxides

- Préparer une solution de 50 g/L (25g/500 ml) de Dithionite de sodium à pH = 4.8 (acidifiée avec une solution d'acide acétique glacial 0.35M et une solution de citrate de sodium 0.2M). Pour contrôler le pH, ajouter au fur et à mesure de l'eau milli-Q et les deux dernières solutions.

- Pour chaque échantillon (résidu précédent), ajouter 10 ml de cette solution dans les tubes Falcon, qui sont ensuit agités (à l'aide d'un Vortex) durant 1 à 2 min.

- La réaction est poursuivie durant 2h tubes fermés à température ambiante.

- Centrifuger la solution dans les tubes (50 ml) durant 10 min à 4000Trs/min. Ensuite prendre 2 ml du surnageant et les stocker avec 12 ml d'HNO_3 2% (0.28N) dans des tubes de 15 ml.

- Laver le résidu avec 10 ml d'eau milli-Q, centrifuger à nouveau pendant 10 min à 4000Trs/min, jeter le surnageant (effectuer un deuxième lavage).

Etape 3 : Fe-Magnetite

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

- Préparer une solution (m = 28.422 g dans une bouteille LDPE/HDPE de 500 ml) d'Oxalate d'ammonium 0.2M, acidifiée avec une solution (m = 21.427g/500 ml) d'acide oxalique 0.17M, jusqu'à pH = 3.2.

- Pour chaque échantillon (résidu précédent), ajouter 10 ml de cette solution dans les tubes Falcon, qui sont ensuit agités (à l'aide d'un Vortex) durant 1 à 2 min.

- La réaction est poursuivie durant 6h tubes fermés à température ambiante.

- Centrifuger la solution dans les tubes (50 ml) durant 10 min à 4000Trs/min. Ensuite prendre 2 ml du surnageant et les stocker avec 12 ml d'HNO_3 2% (0.28N) dans des tubes de 15 ml.

- Laver le résidu avec 10 ml d'eau milli-Q, centrifuger à nouveau pendant 10 min à 4000Trs/min, jeter le surnageant (effectuer un deuxième lavage).

Etape 4 : Fe-Silicates

- Pour chaque échantillon (résidu précédent), ajouter 4 ml d'une solution d'HF 28N, dans les tubes Falcon, qui sont ensuit agités (à l'aide d'un Vortex) durant 1 à 2 min.

- Transférer les échantillons dans des flacons en téflon, les laisser sur plaque chauffante à 70°C jusqu'à évaporation.

- Ajouter 10 ml d'HCl 6N dans chaque flacons en téflon, agiter à la main, afin de remettre l'échantillon en solution, puis laisser poursuivre la réaction pendant 2h à température ambiante.

- Centrifuger la solution dans les tubes (50 ml) durant 10 min à 4000Trs/min. Ensuite prendre 2 ml du surnageant et les stocker avec 12 ml d'HNO_3 2% (0.28N) dans des tubes de 15 ml.

- Laver le résidu avec 10 ml d'HCl, centrifuger à nouveau pendant 10 min à 4000Trs/min, jeter le surnageant.

Etape 5 : Fe-Pyrite

- Pour chaque échantillon (résidu précédent), ajouter 10 ml d'une solution d'HNO_3 14N, dans les tubes Falcon, qui sont ensuit agités (à l'aide d'un Vortex) durant 1 à 2 min. Laisser agir pendant 4h à température ambiante.

- Centrifuger la solution dans les tubes (50 ml) durant 10 min à 4000Trs/min. Ensuite prendre 2 ml du surnageant et les stocker avec 12 mL d'HNO_3 2% (0.28N) dans des tubes de 15 ml.

- Laver le résidu avec 10 ml d'eau milli-Q, centrifuger à nouveau pendant 10 min à 4000Trs/min, jeter le surnageant (effectuer un deuxième lavage).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

<u>Etape 6</u> : Fe-Pyrite (contrôle). **Cette étape m'a permis de voir si j'avais récupéré tout le Fe Pyrite.**

- Pour chaque échantillon (résidu précédent), ajouter 4 mL d'une solution d'HNO_3 14N, puis 3ml d'une solution d'HCl 6N dans les tubes Falcon, qui sont ensuit agités (à l'aide d'un Vortex) durant 1 à 2 min.

- Transférer les échantillons dans des flacons en téflon, les laisser sur plaque chauffante à 80°C jusqu'à évaporation.

- Ajouter 10 ml d'HNO_3 2% (0.28N) dans chaque flacons en téflon, agiter (à l'aide d'un Vortex) durant 1 à 2 min, afin de remettre l'échantillon en solution, puis laisser poursuivre la réaction pendant 1h à température ambiante.

- Centrifuger la solution dans les tubes (50 ml) durant 10 min à 4000Trs/min. Ensuite prendre 2 ml du surnageant et les stocker avec 12 ml d'HNO_3 2% (0.28N) dans des tubes de 15 ml.

- Laver le résidu avec 10 ml d'eau milli-Q, centrifuger à nouveau pendant 10 min à 4000Trs/min, jeter le surnageant (effectuer un deuxième lavage).

N.B : Lors de l'étape 6, très peu voir pas de fraction de fer n'a été récupérée.

2. Détermination des concentrations en fer par spectrophotométrie.

<u>Méthode du Fe dissout par la ferrozine</u>

Méthode modifiée d'après Stookey (1970, Anal. Chem. 42, p.779) et Lewin & Chen (1973, Limnol. Ocean, 18, p. 590).

<u>Réactifs et solutions</u>

- Solution standard de fer à 20 ppm. (Préparation de la solution ?).

- Ferrozine : 0.25 g de Ferrozine ont été ajoutés dans 50 ml d'eau milli-Q.

- HydroxylAmine HCl (OH-Amine-HCl) : dans une bouteille de 250 ml, 25 g de solide ont été dissouts dans 25 ml d'eau milli-Q, puis 125 ml d'HCl 2N et de l'eau milli-Q ont été ajoutés afin d'avoir un volume de solution final de 250 ml.

- Solution Tampon : elle a été préparée en dissolvant 40 g d'acétate d'ammonium avec 35 ml d'ammoniaque et 65 ml d'eau milli-Q, dans une bouteille de 250 ml.

<u>Instrumentation</u>

L'analyse spectrophotométrique a été effectuée sur un spectrophotomètre à faisceau unique S1000.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Procédure générale

A partir de la solution standard à 20 ppm, des solutions standard de fer de concentrations 3 ppm, 2 ppm, 1 ppm, 0.75 ppm, 0.50 ppm, 0.25 ppm, 0.10 ppm, 0 ppm, et de volume final 4 ml, ont été préparées afin d'obtenir la courbe de calibration. Ces solutions ont été obtenues comme suit :

- Dans des tubes à essaie, mettre 600 µl, 400 µl, 200 µl, 150 µl, 100 µl, 50 µl, et 10 µl et 0µl de la solution standard de Fer. Pour la réduction du Fe, ajouter 100 µl d'OH-Amine-HCl et de l'eau milli-Q dans chaque tube, de façon à obtenir un volume de solution de 3.7 ml. Ensuite placer les tubes dans un bloc chauffant digital à 70°C pendant environ 1h.

- Ajouter 100 µl de solution tampon et 200 µl de solution de Ferrozine dans chaque tubes, secouer légèrement afin d'homogénéiser le mélange.

Les mesures d'absorbances de chaque échantillon standard et de blanc (eau milli-Q) ont été mesurées au bout de 15 min, à l'aide de cellules en plastique (de 5 cm^3 de volume) à une longueur d'onde de 562 nm. La couleur de la solution doit être violette.

Un volume de 80 µl de chaque échantillon a été prélevé.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 3. Procédure de séparation du Fe et du Mo par chromatographie sur colonne.

Etapes	Réactifs	Volume (ml)
Etapes 1: échange anionique avec la résine AG-MP1 Biorad (3 ml de résine)		
Lavage	H_2O	8
Lavage	HNO_3 0.5 N	6
Lavage	H_2O	6
Lavage	HCl 2N	6
Lavage	H_2O	6
Conditionnement	HCl 7N	6
Chargement de l'échantillon	HCl 7N	1
Rinçage de la matrice	HCl 7N	2 x 2.5 ml
Etraction du Cu	HCl 7N	3 x 6 ml
Extraction du Fe	HCl 2N	2 x 2 ml
Extraction du Mo	HNO_3 0.5 N	3 x 5 ml
Lavage	H_2O	8
Lavage	HNO_3 0.5 N	6
Lavage	H_2O	6
Etape 2: échange cationique avec la résine AG 50W-X8 Biorad (3 ml de résine)		
Lavage	H_2O	6
Lavage	HCl 6N	6
Lavage	H_2O	6
Conditionnement	HCl 0.24N	4
Echantillon	HCl 0.24N	1
Extraction du Mo	HCl 0.24N	3 x 3ml
Extraction du Fe	HCl 6N	2 x 3ml
Lavage	H_2O	6
Lavage	HCl 6N	6
Lavage	H_2O	6

NB. La résine doit toujours être émergée dans de l'eau milliQ.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 4. Séparation et traitement des fractions argileuses.

1. Séparation des factions argileuses

Le choix de la méthode de séparation la mieux adaptée en fonction des caractéristiques pétrographiques des échantillons constitue un préalable indispensable à l'identification des phases argileuses. C'est pourquoi il a été choisi un mode de désagrégation « doux » des échantillons de roche totale. Pour ce faire, une méthode d'extraction par désagrégation totale de la roche par ultrasons des échantillons a été mise en place. Cette méthode de désagrégation a été préférée aux méthodes classiques d'extraction sur poudres de roche totale obtenues par broyage automatique, afin d'éviter de masquer certaines fractions minérales fines par la création artificielle de fractions fines, voir ultrafines. Ce choix est justifié par l'obtention d'une meilleure résolution des bandes de diffractions de rayons X dans le domaine des petits angles (2,5 à 15 ° 2θ) suite aux préparations issues de la désagrégation « douce » de la roche. Ces bandes étant à peine visibles sur les diffractogrammes de préparations orientées réalisées à partir des poudres obtenues par broyage automatique classique. Les tests réalisés montrent que l'application d'un broyage automatique sur les échantillons entraîne la création de fractions fines artificielles (fragmentation des grains détritiques tels que le quartz et les feldspaths, les micas et les chlorites…) masquant ainsi le signal de certaines fractions argileuses originellement fines.

1.1. Extraction de la fraction < 2µm

La procédure consiste à faire l'extraction complète de la fraction < 2µm sur l'échantillon non modifié (aucune attaque chimique –par voie acide ou au peroxyde d'hydrogène- n'a été exercée sur les échantillons étudiés) suivant le protocole ci-dessous :

- 20 à 25 grammes de roche désagrégée sont recueillis et soumis à un traitement par ultrasons et tamisés à 50µm. La fraction supérieure à 50µm est ainsi séchée et conservée.

- La fraction inférieure à 50µm est recueillie dans un pot Beckman rempli à moitié d'eau osmosée. La suspension obtenue est à nouveau soumise aux ultrasons puis à l'agitation sur un système à renversement pendant trois heures minimum afin de bien disperser les particules argileuses.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

- Afin d'appliquer au mieux les principes définis par la loi de Stockes, cette suspension est laissée à 20°C pendant huit heures minimum. Puis la fraction argileuse est extraite par centrifugation et ensuite récupérée après avoir été séchée à l'étuve à 60°C. La centrifugeuse utilisée est le modèle JOUAN GR 422 (climatisée à 20°C) programmée pour obtenir un cycle montée/descente de 2 mn 41 s avec un plateau à 1000 tours/minute pendant environs 120s. Cette opération est appliquée sur l'échantillon jusqu'à l'extraction totale de la fraction granulométrique infra 2µm, c'est-à-dire jusqu'à ce que la fraction 50-2µm ne libère plus de minéraux.

1.2. Extraction des fractions < 1µm et < 0.2µm.

Le protocole commence par le fractionnement de l'infra 2µm afin d'obtenir une fraction granulométrique < 1µm. Elle est extraite selon le même principe que précédemment en programmant la centrifugeuse à 1000 tours/minute pour un plateau à 11 mn 09 s. La fraction < 0,2µm est ensuite extraite à l'aide d'une ultracentrifugeuse BECKMAN J2-21, à partir de la solution contenant des particules < 1µm, Cette centrifugeuse, possède un mode continu. Elle est munie d'un réservoir dans lequel est placé l'échantillon au début du procédé. Durant l'extraction, l'échantillon est transporté par un débit d'eau de 150 ml/min dans le rotor de la centrifugeuse qui tourne à 5000 tours/minute. En sortie du rotor s'écoule une solution dans laquelle les particules sont inférieures à 0,2µm. L'enceinte de la centrifugeuse, est climatisée à 20°C. Cette fraction est séchée à l'étuve à 60°C puis récupérée. Un contrôle systématique de la taille des particules au granulomètre Mastersizer IP de Malvern a permis de vérifier la présence des différentes fractions. Seul un aliquote représentatif de l'échantillon est analysé. Les échantillons sont dispersés puis introduits dans le granulomètre muni d'une lentille de 45 mm de focale pour une analyse de taille de particules comprise entre 0,01 à 80µm. Le granulomètre contrôle la concentration des suspensions et un spectre granulométrique est acquis à l'aide du logiciel Malvern.

2. Saturation des phases argileuses.

Afin de faciliter les procédures d'interprétation des diffractogrammes de rayon X des argiles, les échantillons sont saturés au calcium. La saturation à l'aide du cation Ca2+ permet d'obtenir, l'homoïonisation des feuillets des minéraux argileux gonflants. Ainsi le complexe

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

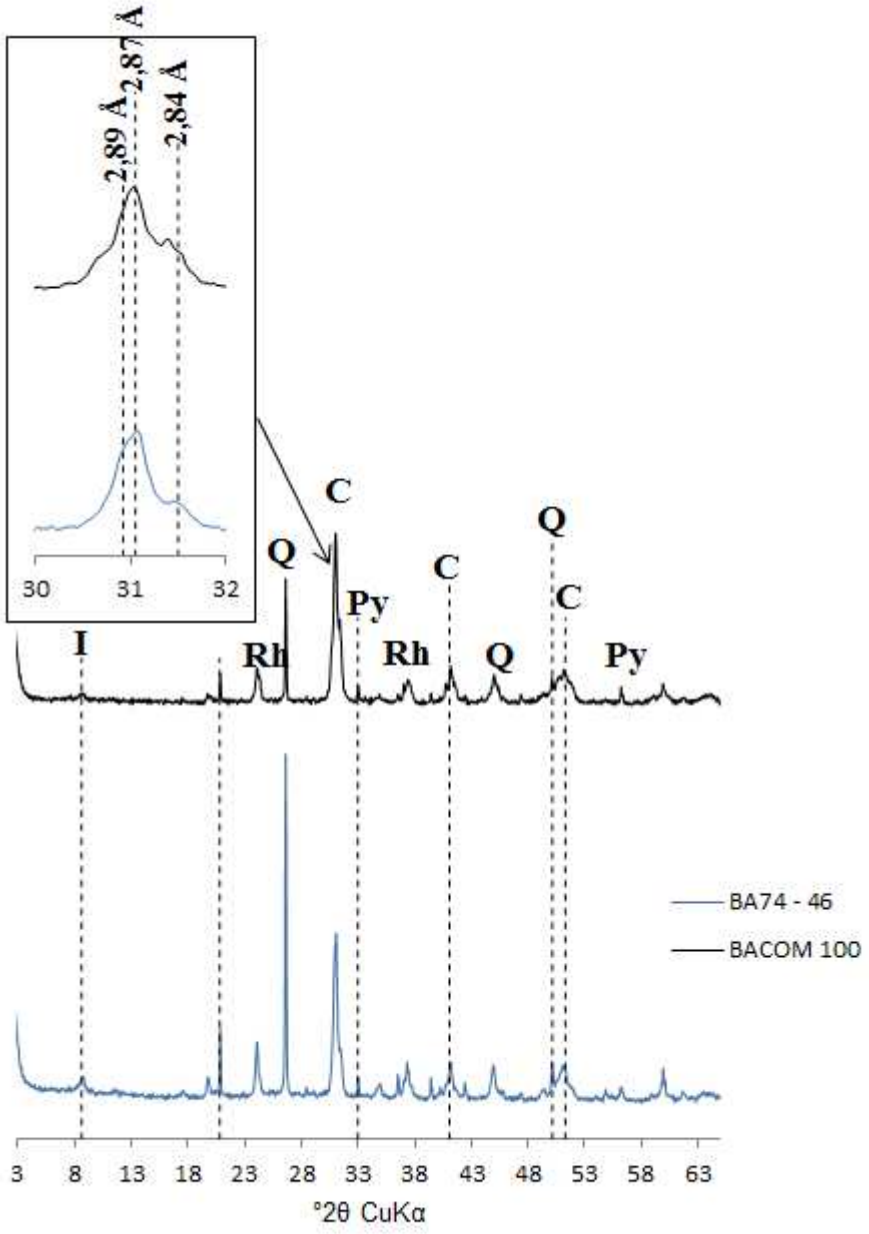
d'hydratation lié au cation divalent interfoliaire est strictement contrôlé (deux sphères d'hydratation pour le Ca2+). Cela favorise l'ordonnancement de ce type de feuillets et un dimensionnement de l'espace basal (001) au voisinage de 15Å (Brindley et Brown, 1980). La saturation est effectuée à l'aide d'une solution de $CaCl_2$, 1N. Les échantillons sontmis en contact avec cette solution selon un rapport massique fluide/échantillon de 50:1 (5mL pour 100mg) et soumis à l'agitation durant 24h à 48h. Ensuite ils sont centrifugés durant 20 minutes à 14 000 tours/minute (centrifugeuse Heraeus Biofuge Stratos) afin d'éliminer le surnageant. Ces étapes sont répétées 3 à 4 fois. Cette opération de saturation est suivie d'un lavage à l'eau osmosée, répétant autant de fois que nécessaire le protocole décrit ci-dessus (mais avec de l'eau osmosée) jusqu'à élimination totale des ions chlorures (test au AgNO3) (Malfoy, 2003).

Les échantillons saturés au Ca^{2+} ont été par la suite saturés au potassium (K^+), puis resaturés au Ca2+, dans le but de différencier les basses charges des hautes charges des feuillets de smectite. La procédure de saturation est la même que pour celle du Ca^{2+}, sauf que une solution de KCl 1N est utilisée pour la saturation au K^+. Les échantillons saturés au K^+ étaient chauffés à 110°C, avnt saturation à l'EG. Les feuillets hautes charges n'échangent pas le K^+ fixé dans l'interfoliaire et restent fermés à 10 Å, après saturation à l'EG.

Les échantillons étaient également saturés Li^+ à l'aide d'une solution LiCl 1N. La poudre d'échantillon obtenue était chauffée à 300°C afin de rendre possible la migration du Li^+ dans l'octaèdre (Hofmann and Klemen, 1950; Greene-Kelly, 1953). Après saturation à l'EG, la $d_{(001)}$ d'une smectite dioctaédrique saturée Li, migre à environ 9.7 Å lorsque la charge octaédrique est dominante (montmorillonite). Cependant, lorsque la charge tétraédrique est dominante (beidellite), la $d_{(001)}$ va migrer à environ 17 Å, après saturation EG.

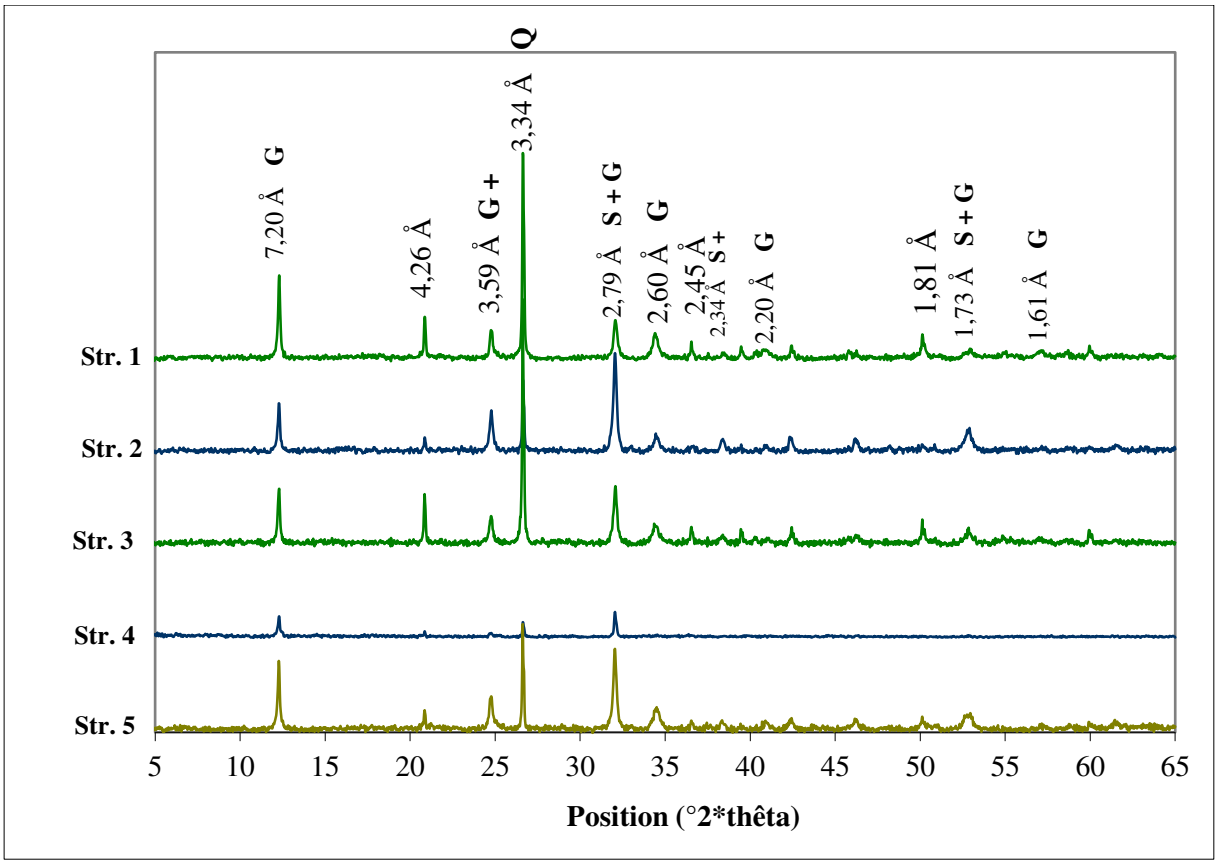
L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 5. Diffractogrammes des rayons X sur roche totale des black shales riches en carbonates de Mn et du BIF.



Diffractogrammes sur roches totale de deux échantillons riches en carbonate manganésifère. I : illite, C : carbonate mixte de Mn, Ca, Mg, Rh : rhodocrosite, Py : pyrite, Q : quartz. Le pic à 2.89 correspond à une dolomite ferrière, celui à 2.87 correspond à une dolomite manganésifère.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.



Diffraction des rayons X sur roche totale des échantillons provenant du niveau ferrifère. Str : strate (bandes millimétriques).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 6. Résumé de la minéralogie sur roche totale obtenue par DRX.

Formations	Côtes échantillons (m)	Faciès	Minéralogie sur roche totale
FB1b	29	Black Shale	Albite - Dolomite.Mn,Fe - Micas - Quartz
	36,3	Black Shale	Albite - Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz
	40	Black Shale	Albite - Dolomite - Gypse - Micas - Quartz
	46,10	Black Shale	Albite - Dolomite.Fe - Micas - Pyrite - Quartz
	49,25	Pélite dolomitique	Albite - Ankérite - Pyrite - Quartz
	51,10	Black Shale	Albite - Dolomite.Fe - Micas - Pyrite - Quartz
	55,10	Black Shale	Albite - Dolomite.Fe - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz
	60,10	Black shale	Albite - Dolomite.Fe - Micas - Pyrite - Quartz
	64,10	Black shale	Albite - Dolomite.Fe - Micas - Quartz
	71,60	Siltite dolomitique	Ankérite - Pyrite - Quartz
	76,00	Pélite	Micas - Quartz
	86,1	Pélite	Albite - Dolomite - Micas - Quartz
	95,50	Pélite	Albite - Micas - Quartz
	105,10	Pélite	Albite - Micas - Quartz
	111,10	Pélite	Albite - Micas - Dolomite.Fe - Quartz
	118,50	Pélite	Albite - Dolomite.Fe - Micas - Quartz
	133,50	Siltite	Albite - Micas - Quartz
FB1a	140,25	Pélite	Albite - Micas - Quartz
	162,8	Pélite	Albite - Micas - Quartz

Sondage BA 37.

Formations	Côtes échantillons (m)	Faciès	Minéralogie sur roche totale
FB1b	23,50	Black Shale	Albite - Dolomite.Fe - Micas -Pyrite - Quartz
	30,10	Black Shale	Albite - Dolomite.Fe - Gypse - Micas -Pyrite - Quartz
	44,80	Siltite	Ankérite - Micas - Quartz
	51,80	Black Shale	Albite - Dolomite - Gypse - Micas -Pyrite - Quartz
	59,80	Black Shale	Albite - Dolomite - Gypse - Micas -Pyrite - Quartz
	131,10	Pélite	Albite - Dolomite - Micas - Pyrite - Quartz - Sidérite
	141,80 m	Grès fin	Albite - Dolomite - Micas - Pyrite - Quartz
	162,40	Grès conglomératique	Albite - Dolomite - Micas - Quartz
	209,00	Grès grossier	Albite - Dolomite - Micas - Quartz
FB1a	228,25	Pélite	Albite - Micas - Quartz
	337,00	Grès fin	Albite - Micas - Quartz
	351	Pélite	Albite - Micas - Quartz

Sondage OK110.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Formations	Côtes échantillons (m)	Faciès	Minéralogie sur roche totale
FB1c	18,40	Black Shale	Anhydrite - Gypse - Kaolinite - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	24,40	Black Shale	Anhydrite - Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	32,40	Black Shale	Anhydrite - Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	36,40	Black Shale	Anhydrite - Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	41,40	Black Shale	Anhydrite - Dolomite - Gypse - Kaolinite - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	46,40	Black Shale	Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	50,40	Black Shale	Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	55,40	Black Shale	Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	57,40	Black Shale	Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	59,40	Siltite	Dolomite - Gypse - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite

Sondage BA 74.

Formations	Côtes échantillons (m)	Faciès	Minéralogie sur roche totale
FB2a	28,50	Grès moyen	Micas - Quartz
FB1c	44,00	Black Shale	Dolomite.Fe - Gypse - Micas - Quartz
	100	Black Shale	Dolomite - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	123,60	Black Shale	Dolomite - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
FB1b	143,30	Black Shale	Albite - Dolomite - Micas - Pyrite - Quartz - Rhodochrosite
	218,70	Siltite	Albite - Anatase - Micas - Pyrite - Quartz
FB1a	255,50	Grès fin	Ankérite - Pyrite - Quartz - Sidérite

Sondage BACOM.

Formations	Côtes échantillons (m)	Faciès	Minéralogie
FD	44,1	Black shale	Albite - Micas - Microcline - Pyrite - Quartz - sidérite
	56,0 - 56,1	Black shale	Albite - Micas - Microcline - Pyrite - Quartz - sidérite
FC	64,3	Dolomie/black shale	Albite - Calcite - Dolomite.Fe - Pyrite - Quartz
	69,7 - 69,9	Black shale	Albite - Micas - Pyrite - Quartz
	70,7	Siltite	Albite - Calcite - Sidérite - F.apatite - Pyrite - Quartz - Micas
	71,8	Black shale	Albite-Calcite-Micas-Microcline-Pyrite-Quartz
	73,7	Dolomie	Calcite - Dolomite - Pyrite - Quartz
	77,35 - 77,95	Dolomie siliceuse	Calcite - Dolomite -Micas - Quartz
	79,8 - 79,9	Dolomie siliceuse	Dolomite-F.apatite-Micas-Pyrite-Quartz
	80,15 - 80,25	Dolomie siliceuse	Albite - Calcite - Dolomite - Pyrite - Quartz
	83,2 - 83,25	Dolomie siliceuse	Albite-Dolomite-F.apatite-Micas-Pyrite-Quartz
	84,90 - 85	Dolomie siliceuse	Albite - Calcite - Dolomite - Quartz

Sondage M'vengué (1V).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Formations	Côtes échantillons (m)	Faciès	Minéralogie
FD	9,30-9,40	Black Shale	Albite - Pyrite - Quartz - Microcline
	15,60-15,70	Black Shale	Albite - Pyrite - Quartz - Microcline - traces de sidérite
	16,90-17,0	Black Shale	Albite - Pyrite - Quartz - Microcline - traces de sidérite
	19,90-20	Black Shale	Albite - Pyrite - Quartz - Microcline
	26,10-26,20	Black Shale	Albite - Pyrite - Quartz - Microcline
	27,80-27,90	Black Shale	Albite - Pyrite - Quartz - Microcline
FC	32,2	Chert	Dolomite - Pyrite - Quartz
	36,20-36,30	Chert	Dolomite - Pyrite - Quartz
	41,5	Pélite	Dolomite - Pyrite - Quartz
	43,5	Dolomie siliceuse	Pyrite - Calcite
	50,3 - 50,4	Dolomie siliceuse	Albite - Dolomite - Pyrite - Quartz
	53,1	Chert dolomitique	Dolomite - Pyrite - Quartz
	55,2 - 55,3	Dolomie siliceuse	Dolomite - Pyrite - Quartz
	57,7	Dolomie siliceuse	Dolomite - Fluorapatite - Pyrite - Quartz
	59,2	Dolomie siliceuse	Dolomite - Fluorapatite - Pyrite - Quartz
	62,1	Chert dolomitique	Albite-calcite-Dolomite-Fluorapatite-Quartz
	65,6 - 65,7	Dolomie	Albite - Dolomite - Quartz
FB2	68,0 - 68,1	Siltite	Albite - Micas - Quartz - Dolomite
	70,8 - 70,9	Siltite	Micas - Albite - Calcite
	71 - 71,1	Siltite	Albite - Calcite - Micas - Quartz
	71,45 - 71,55	Siltite	Micas - Albite - Calcite
	73,0 - 73,1	Black Shale	Quartz - Micas - Albite - Pyrite
	83,10 - 83,20	Black shale	Quartz - Micas - Albite - Pyrite
	93,2 - 93,3	Black shale	Quartz - Micas - Albite - Dolomite - calcite
	101,7	Black Shale	Quartz - Micas - Albite - Ankérite - Pyrite
	111,1	Black Shale	Quartz - Micas - Albite - Ankérite - Pyrite
	120,4	Black shale	Albite - calcite - Dolomite - Micas - Quartz - Pyrite
	130,9 - 131,0	Black Shale	Quartz - Micas - Albite - Dolomite
	141,1	Black shale	Quartz - Micas - Albite - Calcite
	145,6	Siltite	Quartz - Micas - Albite - Calcite
	146,8	Grès moyen	Albite - Calcite - Dolomite - Micas - Quartz - Rhodochrosite
	147,2	Grès fin	Albite - Dolomite - Micas - Quartz
	150,6	Siltite	Albite - Dolomite.Fe - Micas - Quartz
	153,2 - 153,3	Grès moyen	Albite - Dolomite.Fe - Micas - Quartz
	155	Grès grossier	Albite - Dolomite - Micas - Quartz

Sondage Bambaye (B)

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 7. Tableaux des analyses géochimiques

Valeurs isotopiques du carbone des carbonates ($\delta^{13}C_{carb}$) et de la matière organique ($\delta^{13}C_{org}$), et teneurs en carbone organique totale (TOC wt%).

Formations	Lithology	Samples	TOC wt%	δ^{13}Corg (‰)	δ^{13}C (‰, VPDB)	δ^{18}O (‰, VPDB)	δ18O* (‰, VSMOW)	% approximatif des carbonates	Type de carbonate
	Black shales	B-AFD	9,40	-46					
	Black shales	B9	10,90	-45,98					
	Black shales	B16	9,32	-45,68					
	Black shales	B19	9,30	-45,7					
	Black shales	B26	8,60	-45,20					
FD	Black shales	BB26	10,64	-45,22					
	Black shales	1V 44	9,10	-46,1					
	Black shales	1V 56	9,80	-46,2					Traces de sidérite
	Black shales	Kessi-4 37	8,60	-48					Traces de sidérite
	Black shales	RFM 104B*	9,90	-46,2					
	Black shales	Kessi-4 66	5,90	-46,3					Traces de sidérite
	Black shales	RFM 189*	10,57	-40,4					
	Black shale/Dolostone	1V 64	3,10	-43,3	-9,04	-13,56	16,93	40-50%	Dolomite
	Black shale	1V 69	10,87	-31,98					
	Black shale	1V 70	0,82	-41,17					
	Black shale	1V 71	7,80	-38,8					
	Dolomite	MV-73.70m			3,54	-7,42	23,26	>90%	dolomite + Calcite
	Black shale	SOC-R-9	8,23	-35,12					
	Black shale	SOC-R-BS3	6,51	-35,09					
	Dolomite	BAM-43.50m			3,99	-10,53	20,05	>90%	dolomite + Calcite
	Chert	BB44	0,91	-44,4					
	Dolomite	MV-77.35m			4,80	-8,51	22,14	>90%	dolomite + Calcite
	Dolomite	MV-80.15m			4,93	-9,27	21,35	>90%	dolomite + Calcite
FC	Dolomite	MV-83.20m			2,28	-10,35	20,24	>90%	dolomite + Calcite
	Dolomite	MV-84.90-.85m			6,79	-8,19	22,47	>90%	dolomite + Calcite
	Dolomite	BAM-50.30m	2,00	-37,1	1,50	-9,58	21,03	>90%	dolomite + Calcite
	Dolomite	BAM-55.20m			1,30	-7,02	23,67	>90%	dolomite + Calcite
	Dolomite	BAM-57.70m			4,52	-10,29	20,30	>90%	dolomite + Calcite
	Dolomite	BAM-59.20m			2,99	-10,63	19,95	70-80%	dolomite + Calcite
	Dolomite	BAM-65.60m			2,31	-8,04	22,62	>90%	dolomite + Calcite
	shale	B68			-0,24		19,17	27,65	calcite-Mn+dolomite
	Black shale	B83	5,80	-32,60					
	Black shale	B93	7,59	-32,46	-5,52		19,59	17,88	calcite-Mn+dolomite
	Black shale	B101	8,40	-32,95	-4,20		20,21	1,99	calcite-Mn+dolomite
	Black shale	B111	7,30	-32,50				<1	calcite-Mn+dolomite
	Black shale	B120	5,00	-32,40				<1	calcite-Mn+dolomite
	Black shale	B130	3,80	-33,46	-1,35		16,40	2,77	calcite-Mn+dolomite
	Black shale	B141	2,65	-33,55	-0,30		17,97	3,26	calcite-Mn+dolomite
	Black shale	AFB9-18 (20)	2,33	-35,10				very low	dolomite
	Black shale	AFB9-17	1,72	-34,67	6,08	-7,53	23,14	10-15%	dolomite
FB2	Black shale	AFB9-16	2,47	-35,14	9,59	-8,71	21,93	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-15	2,12	-34,79	6,51	-8,14	22,52	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-14	2,20	-34,15	5,51	-9,34	21,28	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-13	3,41	-35,30	7,00	-9,83	20,78	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-12	2,00	-33,71	5,92	-8,55	22,10	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-11	1,98	-34,66	5,61	-8,52	22,13	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-10	3,41	-35,16	5,56	-9,94	20,66	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-09	1,79		6,82	-8,38	22,27	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-08	2,3	-34,96	7,31	-9,26	21,36	10-15%	dolomite
	Black shale	AFB9-07 (15)	2,28	-34,60	-5,45	-9,73	20,88	10-15%	dolomite

* : échantillons pris dans Weber et Gauthier-Lafaye (2013).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Formations	Lithology	Samples	TOC wt%	δ^{13}Corg (‰)	δ^{13}C (‰, VPDB)	δ^{18}O (‰, VPDB)	δ18O* (‰, VSMOW)	% approximatif des carbonates	Type de carbonate
	Black shale	BA COM 40	6,10	-34,11					Dolomite Mn-Fe
	Black shale	BA COM 44	6,70	-35,00					Dolomite Mn-Fe
	Black shale	BA COM 48	3,93	-35,11					Dolomite Mn-Fe
	Black shale	BA COM 50	4,80	-33,80					Mn-Carbonates
	Black shale	BACOM-57		-34,60					Mn-Carbonates
	Black shale	BA COM 63	4,35	-34,16					Mn-Carbonates
	Black shale	BA COM 68	1,30	-33,60					Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 17	3,32	-33,77					Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 18	11,50	-34,49	-3,18		23,48	27,09	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 19	6,68	-33,58					Mn-Carbonates
	Black shale	BA74 24	7,60	-33,70	0,25		22,93	30,21	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 27	4,87	-34,07					Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 32	3,50	-33,66	-0,78		22,52	35,25	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 36	6,70	-34,02	-3,37		22,97	47,02	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 41	9,70	-34,00	-0,11		22,17	28,48	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 46	6,00	-33,86	0,90		22,72	50,96	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 50	5,40	-33,30	-1,65		22,85	58,34	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 51	3,05	-32,69					Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 54	1,74	-32,39					Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 55	3,70	-33,12	-2,08		22,99	66,99	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 57	6,20	-30,89	-0,99		22,43	53,90	Mn-Carbonates
	Black shale	BA 74 58	10,50	-32,76	-0,42		22,14	45,23	Mn-Carbonates
	Black shale	SD14-330*	0,62	-29,90	-13,40	-8,30			Siderite, Mn-carbonate
	Black shale	SD14-322*	3,84	-34,00	-4,10	-11,60			Mn-Carbonates
	Black shale	SD13-259*	6,20	-34,70	0,60	-8,10			Mn-Carbonates
	Black shale	SD13-235*	0,52	-34,30	-10,10	-8,30			Mn-Carbonates
	Black shale	SD12-135*	6,03	-34,30	-2,60	-7,50			Mn-Carbonates
	Black shale	SD12-124	3,87	-35,80	-1,10	-7,10			Mn-Carbonates
FB1	Black shale	BA COM 85	2,80	-33,20					Mn-Carbonates
	Black shale	BA COM 100	3,60	-32,40					Mn-Carbonates
	Black shale	BA COM 117	1,30	-32,31					Mn-Carbonates
	Black shale	BA COM 123	3,60	-31,30					Mn-Carbonates
	Black shale	BA COM 127	0,12	-31,36					Mn-Carbonates
	Black shale	BA COM 134	0,55	-30,89					dolomite
	Black shale	BA COM 137	8,30	-30,20					dolomite-Ankérite
	Black shale	BA COM 143	8,40	-30,10					dolomite-Ankérite
	Black shale	BA COM 163	8,90	-28,80					dolomite-Fe
	Black shale	BA COM 165	1,65	-29,48					dolomite-Fe
	Black shale	BA COM 173	0,49	-29,99					dolomite-Fe
	Siltstone	BA COM 177	5,50	-27,80					dolomite-Fe
	Pelite	SCOM6-B4-16	0,40	-26,91					
	Siltstone	SCOM6-B7-18	0,20	-28,71					Dolomite
	Black shale	SCOM2-B3-14	1,50	-27,42	8,19	-7,22			Dolomite
	Pelite	SCOM2-B2-15	1,40	-28,39	8,64	-7,60			Dolomite
	Pelite	SCOM3-B7-018	1,70	-27,65					Dolomite
	Pelite	SCOM4-B4-02	1,30	-27,06	5,47	-9,41	21,21		Dolomite
	Pelite	SCOM4-B3-08	0,30	-26,90	5,61	-9,71	20,90		Dolomite
	Pelite	SCOM4-B6-013	0,90	-26,51	3,61	-11,22	19,35		Dolomite
	Pelite	SCOM4-B5-05	0,20	-26,52	5,90	-9,48	21,14		Dolomite
	Black shale	SCOM5-B3-09	3,10	-26,78					Dolomite
	Black shale	SCOM5-B3-10	2,10	-27,17					Dolomite
	Pelite	SCOM7-B3-012	2,00	-27,47	5,57	-9,17	21,46		Dolomite
	Pelite	SCOM8-B5-012	1,30	-26,86	5,98	-9,11	21,52		Dolomite
	Pelite	SCOM8-B5-013	0,30	-26,49	6,13	-9,61	21,01		Dolomite
	fine sandstone	BA.30B 107	0,33	-28,19					Dolomite
	Dolostone	R350162			5,10	-7,70	22,90		
	Dolostone	Kessi4-98			4,99	-8,13	22,53		
	Black shale	BA.30B 154	0,26	-26,61					Dolomite
	sandstones	BA.30B 156	2,82	-26,37					Dolomite
	Black shale	FB1 OK110 23	6,82	-24,54					Dolomite
	Black shale	FB1 OK110 37	2,33	-24,37					Dolomite
	Siltstone	OK 110 44	7,20	-24,50					Dolomite
	Black shale	OK 110 51	14,29	-21,91					Dolomite
	Black shale	OK 110 59	7,10	-22,90					Dolomite
	Black shale	FBGM-10 (top)	1,10	-23,65	7,63	-10,11	20,48		Dolomite
	Black shale	FBGM-06	7,60	-22,39	7,21	-10,90	19,67		Dolomite
	Black shale	FBGM-04	6,70	-23,31	8,03	-10,35	20,24		Dolomite
	Black shale	FBGM-05	1,90	-24,30	7,76	-9,91	20,69		Dolomite
	Black shale	FBGM-07	2,90	-23,79	7,87	-9,74	20,87		Dolomite
	Black shale	AFBGM-02	4,90	-23,28	8,22	-9,09	21,54		Dolomite
	Black shale	BA 37 29	3,80	-24,16	6,03		21,83	4,70	
	Black shale	BA 37 36	7,80	-24,11	7,69		21,65	19,22	
	Black shale	BA 37 38	0,17	-24,46					
	Black shale	BA 37 40	0,19	-26,08					
	Black shale	BA 37 42	0,11	-25,55					
	Black shale	BA 37 43.95		-25,10					
	Black shale	BA 37 46	6,00	-23,90					
	Black shale	BA 37 49	2,10	-23,70					
	Black shale	BA 37 51	6,50	-23,42	4,57		20,33	15,05	
	Black shale	BA 37 53	1,94	-25,06				<1	
	Black shale	BA 37 55	4,88	-24,32				<1	
	Black shale	BA 37 64	7,60	-24,44				<1	
	Silt	BA 37 71	4,20	-24,50					
	shale	BA 37 76	0,70	-23,68					
	Black shale	BA 37 86	3,30	-24,65					
	Black shale	BA37 95,50 m	3,80	-23,95					
	Black shale	BA 37 105	3,30	-30,01					
	Black shale	BA37 111,10 m	4,10	-29,27	-1,95		20,52	6,00	Dolomite - Ankérite
	Black shale	118,5BA 37	3,30	-32,02	-3,53		19,88	10,00	Dolomite-Ankérite
	Silt	BA COM 218	8,50	-26,40					
	Shale	BA 37 145	-	-	-				No carbonate
	Shale	OK 110 228	-	-	-				No carbonate
	Shale	BA 37 162	-	-	-				No carbonate

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Spéciation du fer, teneur en éléments sensibles au redox et composition isotopique du S, Fe et Mo, dans les black shales de la série Francevillienne.

Formations	Lithology	Samples	Mo ppm	U ppm	Fe wt%	Al wt%	FeT/Al	Mn wt%	Ti wt%	V ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Ni ppm	Zn ppm	Cd ppm	Fe_{HR}/Fe_T	Fe_{Py}/Fe_{HR}	S wt%	$\delta^{34}S$	$\delta^{56}Fe$	2s	$\delta^{98/95}Mo$	2s	Mo/TOC	MoEF	UEF	V EF	CrEF	CoEF	CuEF	NiEF	ZnEF	CdEF
	Valeurs moy. de la croûte supérieure*		1,5	2,8	3,5	8,04	0,44	0,06	0,05	107	17	83	25	44	71	0,10																			
	Black shales	B-AFD	22,18	6,01	-	6,97	-	0,01	0,421	259,60	-	166,8	165,6	31,74	78,82	0,22					-	0,13	0,02	0,03	2,36	16,76	2,46	2,80	2,32	-	7,65	0,83	1,28	2,50
	Black shales	B9	31,91	6,73	5,30	5,65	0,94	0,03	0,307	270,00	81,63	119,8	409,7	147,9	283	1,63	0,76	0,90	4,03	0,64	-0,37	0,13	0,05	0,03	2,93	29,71	3,40	3,59	2,05	6,83	23,30	4,78	5,67	23,24
	Black shales	B15	39,70	5,43	6,25	6,17	1,01	0,05	0,346	283,30	95,08	129	680,4	189,5	287,5	1,58			5,52	3,61						33,89	2,52	3,45	2,03	7,29	35,49	5,62	5,28	20,59
	Black shales	B16	34,40	4,68	5,71	6,56	0,87	0,08	0,365	247,90	94,16	119,2	433,3	168,8	220,5	1,14	0,75	0,90	4,35	6,07	-0,14	0,13	0,04	0,03	3,69	27,58	2,04	2,84	1,76	6,78	21,23	4,70	3,80	13,98
	Black shales	B19	40,20	5,38	4,29	6,54	0,66	0,09	0,372	256,00	51,76	146,3	608,7	127	431,6	1,94	0,49	0,79	3,26	13,92						32,37	2,35	2,94	2,17	3,75	29,95	3,55	7,48	23,84
	Black shales	B26	28,04	5,74	5,77	6,10	0,95	0,22	0,352	230,60	52,82	150,2	574,4	101,1	738,8	3,51	0,67	0,88	4,17	23,99	-0,03	0,13	0,41	0,03	3,26	24,21	2,69	2,84	2,39	4,10	30,30	3,03	13,72	46,27
FD	Black shales	BB26	43,20	6,63	6,41	5,10	1,26	0,02	0,286	281,60	112,60	133,5	539,5	101,1	247,5	1,81	0,88	0,90	6,02	0,92						44,58	3,71	4,15	2,54	10,44	34,02	3,62	5,49	28,58
	Black shales	B27	41,30	6,73	4,54	5,29	0,86	0,06	0,304	393,20	48,08	196	779	156,9	151,7	1,04			3,71	12,06						41,06	3,63	5,58	3,59	4,29	47,32	5,42	3,24	15,82
	Black shales	1V 44	31,69	6,15	4,48	5,34	0,84	0,01	0,292	275,90	54,20	111,5	320,9	131,4	305,8	1,70	0,65	0,80	3,42	3,69	-0,19	0,13	0,19	0,03	3,48	31,23	3,29	3,88	2,02	4,80	19,32	4,50	6,48	25,57
	Black shales	1V 56	30,41	4,52	4,94	5,66	0,87	0,05	0,317	247,40	72,25	147,5	903,5	125	406,7	1,41	0,81	0,61	3,46	5,43	-0,24	0,13	0,24	0,03	3,10	28,29	2,28	3,29	2,53	6,04	51,36	4,04	8,14	20,00
	Black shales	Kessi-4 37	5,28	5,48	5,92	5,39	1,10	0,15	0,3	105,60	45,93	110,9	434,7	67,74	151,7	0,22	0,81	0,69	3,71	8,91	0,14	0,13	0,95	0,03	0,61	5,15	2,90	1,47	1,99	4,03	25,92	2,30	3,19	3,34
	Black shales	Kessi-4 66	2,65	4,40	4,01	4,58	0,88	0,13	0,273	162,60	43,76	98,14	89,83	46,26	342	0,24	0,44	0,53	1,25	-1,84					0,45	3,05	2,75	2,67	2,08	4,52	6,31	1,85	8,46	4,15
	Black shale/Dolomie	1V 64	<LD.	0,99	1,93	1,91	1,01	1,14	0,058	10,00	1,12	8,601	20,94	8,825	29,21	< L.D.	0,46	0,61	0,90	-0,21					-		1,48	0,39	0,44	0,28	3,53	0,84	1,73	-
	Black shales	1V 69	27,00	6,23	2,39	2,90	0,82	0,01	0,14	571,90	38,95	136,40	117,40	139,10	182,40	1,12	0,93	0,89	2,53	-1,82					2,48	49,05	6,14	14,83	4,56	6,36	13,03	8,77	7,13	31,11
	Black shales	1V 70							0,00								0,93	0,85		-3,77														
	Black shales	1V 71	64,80	7,83	5,35	3,59	1,49	0,04	0,28	652,20	36,10	105,40	180,80	297,70	809,40	4,78	0,83	0,72	5,84	10,90					8,31	95,05	6,23	13,66	2,85	4,76	16,20	15,16	25,54	107,08
FC	Black shales	SOC-R-9	1,47	1,52	0,28	7,06	0,04	0,00	0,26	56,12	1,39	48,88	< L.D.	11,62	18,10	0,13	0,18	0,25	0,10	-26,15					0,18		0,61	0,60	0,67	0,09	-	0,30	0,29	1,48
	Black shales	SOC-R-BS3	1,42	1,53	0,28	7,47	0,04	0,00	0,25	60,20	1,08	52,12	< L.D.	12,61	19,11	0,14	0,27	0,27	0,09	-18,37					0,22		0,58	0,61	0,68	0,07	-	0,31	0,29	1,52
	Shale	B68	0,33	1,22	0,88	8,46	0,10	0,02	0,27	46,55	2,01	64,60	24,94	29,53	26,33	0,20			0,13							0,20	0,41	0,41	0,74	0,11	0,95	0,64	0,35	1,93
	Black shale	B83	0,47	1,73	1,34	10,74	0,12	0,02	0,30	65,63	8,31	76,03	50,28	58,92	117,60	0,34	0,17	0,51	0,16	4,95	0,45	0,13	-		0,08	0,23	0,46	0,46	0,69	0,37	1,51	1,00	1,24	2,58
	Black shale	B101	1,67	1,88	1,85	9,09	0,20	0,04	0,27	65,32	10,36	71,16	56,96	53,46	118,00	0,39	0,65	0,65	1,08	-9,30	0,17	0,13	-		0,20	0,97	0,59	0,54	0,76	0,54	2,02	1,08	1,47	3,46
	Black shale	B111	0,51	1,62	2,28	10,50	0,22	0,15	0,30	63,87	3,36	74,00	43,63	39,45	101,40	0,37	0,26	0,29	0,07	-17,10					0,07	0,26	0,44	0,46	0,68	0,15	1,34	0,69	1,09	2,81
	Black shale	B120	0,51	1,58	2,81	10,14	0,28	0,14	0,28	66,66	2,92	71,93	55,93	44,16	117,60	0,28					0,36	0,13			0,10	0,26	0,45	0,49	0,69	0,14	1,77	0,80	1,31	2,25
	Black shale	B130	0,50	1,54	3,33	9,77	0,34	0,13	0,27	69,45	2,48	69,85	67,19	48,86	133,80	0,20	0,08	0,27	0,05	-2,42					0,13	0,27	0,45	0,53	0,69	0,12	2,21	0,91	1,55	1,65
FB2b	Black shale	AFB-12															0,14	0,32		-7,70														
	Black shale	AFB-18															0,33	0,04		25,00														
	Black shale	AFB-19															0,27	0,14		-11,87														
	Black shale	AFB-7															0,37	0,24		-8,88														
	Black shale	AFB9-18 (20)	0,76	1,21	2,41	9,87	0,24	0,05	0,24	52,97	8,89	54,76	56,63	60,68	93,85	0,34	0,3500	0,1300		-13,59					0,32	0,40	0,35	0,40	0,54	0,43	1,84	1,12	1,08	2,74
	Black shale	AFB9-07 (15)	0,76	1,08	4,54	6,38	0,71	0,57	0,19	32,39	20,14	40,61	34,59	83,16	150,50	0,39	0,14	0,37		-10,60					0,33	0,63	0,48	0,38	0,62	1,49	1,74	2,38	2,67	4,93
	Shale	AFB9-02	0,72	1,02	6,20	6,37	0,97	0,08	0,15	29,13	49,92	30,15	28,16	115,10	168,90	0,54									5,99	0,59	0,46	0,34	0,46	3,71	1,42	3,30	3,00	6,83
	Black shale	AFB1-06	2,92	1,00	0,29	8,28	0,04	0,00	0,26	92,65	0,90	74,46	17,29	64,46	11,47	< L.D.									7,49	1,86	0,34	0,84	0,87	0,05	0,67	1,42	0,16	-

EF : facteur d'enrichissement. Il représente l'enrichissement en métaux traces et est calculé comme suit (Tribovillard et al., 2006, 2008 ; Algeao et Tribovillard, 2009) : $X_{EF} = [(X/Al)_{éch}/(X/Al)_{PAAS})]$.

* Taylor et McLennan (1985)

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

	Black shale	BA COM 40															0,90	0,62	1,16	10,14														
	Black shale	BA COM 44	0,58	1,16	2,80	6,63	0,42	0,06	0,21	49,35	8,58	49,62	80,72	49,58	102,90	0,27	0,78	0,61	2,96	13,98	0,05	0,13			0,09	0,46	0,50	0,56	0,73	0,61	3,92	1,37	1,76	3,24
	Black shale	BA COM 48															1,10	0,78	1,03	11,07														
	Black shale	BA COM 50	1,15	0,95	0,94	4,37	0,22	1,46	0,14	46,10	5,30	28,12	24,80	24,78	52,30	0,33	1,13	0,82	0,96	10,88					0,24	1,39	0,62	0,79	0,62	0,57	1,83	1,04	1,36	5,98
	Black shale	BACOM-57	1,82	0,80	2,09	5,81	0,36	5,41	0,20	80,00	146,00	55,17	191,40	254,00	298,90	2,00										1,65	0,39	1,03	0,92	11,88	10,59	7,99	5,83	27,72
	Black shale	BA COM 63															1,19	0,72	1,45	14,65														
	Black shale	BA COM 68	7,05	0,19	0,50	1,35	0,37	13,89	0,04	20,45	64,25	7,28	27,62	216,10	177,70	0,75	0,91	0,55	0,55	9,30	-0,29	0,13	-0,74	0,03	5,42	27,47	0,39	1,14	0,52	22,51	6,58	29,25	14,91	44,78
	Black shale	BA 74 17			2,12	3,48	0,61	11,75									0,80	0,28	0,40	9,58														
	Black shale	BA 74 18	2,75	1,07	2,49	5,29	0,47	13,65	0,17	50,81	146,20	42,73	116,10	275,10	235,80	0,99			1,63						0,24	2,73	0,58	0,72	0,78	13,07	7,06	9,50	5,05	15,01
	Black shale	BA 74 19			1,87	3,70	0,50	13,19									0,93	0,33	0,37	8,43														
	Black shale	BA74 24			1,76	3,64	0,48	9,23																										
	Black shale	BA 74 27			2,18	7,57	0,29	6,13									0,84	0,58	1,47	9,06														
	Black shale	BA 74 29	3,57	1,11	2,01	6,46	0,31	0,09	0,19	47,24	34,57	44,50	54,46	115,60	50,31	0,32			1,89							2,91	0,49	0,55	0,67	2,53	2,71	3,27	0,88	3,96
Mn accumulation	Black shale	BA 74 36	24,77	0,78	1,88	3,26	0,58	19,63	0,13	77,59	672,90	29,31	148,50	372,80	250,20	2,51			1,97						3,70	39,98	0,68	1,79	0,87	97,60	14,65	20,89	8,69	61,77
	Black shale	BA 74 41			1,88	4,55	0,41	0,83									1,17	0,65	1,19	11,23														
	Black shale	BA 74 46	5,57	0,62	1,52	3,14	0,48	16,14	0,11	48,54	514,90	24,27	163,20	360,30	298,30	1,49			1,61		0,07	0,13	-0,59	0,03	0,93	9,34	0,57	1,16	0,75	77,56	16,72	20,97	10,76	38,08
	Black shale	BA 74 50			1,23	2,43	0,50	14,16																										
	Black shale	BA 74 51			1,38	2,23	0,62	14,60									1,17	0,64	1,11	10,71														
	Black shale	BA 74 54			1,38	2,12	0,65	15,67									1,17	0,64	1,11	11,57														
	Black shale	BA 74 55	3,48	0,46	1,56	2,18	0,72	21,15	0,08	30,65	451,90	19,06	73,75	293,30	247,90	0,78	0,90	0,50	1,57		0,06	0,13			0,94	8,41	0,60	1,06	0,85	98,26	10,90	24,64	12,91	28,98
	Black shale	BA COM 85	7,09	1,25	2,47	3,85	0,64	9,78	0,06	58,51	139,30	36,66	41,19	921,70	171,20	0,84	0,98	0,55	2,66	11,26	0,09	0,13	-0,16	0,04	2,53	9,68	0,93	1,14	0,92	17,10	3,44	43,71	5,03	17,42
	Black shale	BA COM 100	1,33	0,42	1,79	2,31	0,77	16,84	0,09	38,50	120,20	21,21	38,46	180,60	172,80	0,73	0,92	0,73	1,76	8,32					0,37	3,01	0,52	1,25	0,89	24,57	5,35	14,27	8,46	25,27
	Black shale	BA COM 117															0,78	0,25	1,20	-0,64														
FB1c	Black shale	BA COM 123	3,03	1,00	3,12	3,60	0,87	16,19	0,12	39,57	483,60	15,79	309,30	189,20	502,60	0,87	0,66	0,48	3,62	5,80					0,84	4,43	0,79	0,83	0,42	63,48	27,61	9,60	15,80	19,46
	Black shale	BA COM 127	0,63	0,35	6,75	1,38	4,90	17,16	0,04	16,76	81,20	15,79	39,48	38,70	70,61	0,26	0,64	0,34	3,59	-2,09	-0,17	0,13	-0,25	0,07	5,28	2,42	0,73	0,91	1,11	27,84	9,21	5,13	5,80	14,92
	Black shale	BA COM 134															0,76	0,34	1,22	-7,27														
	Black shale	BA COM 137	1,00	1,49	1,82	5,41	0,34	0,17	0,17	60,74	7,66	39,87	49,32	60,08	21,19	0,17	1,04	0,90	1,86	-6,88					0,12	0,97	0,79	0,84	0,71	0,67	2,93	2,03	0,44	2,47
	Black shale	BA COM 143	2,31	2,61	2,05	6,80	0,30	0,06	0,23	82,52	7,65	76,91	97,57	74,39	457,60	2,18	1,08	0,85	1,99	-7,91					0,28	1,79	1,10	0,91	1,10	0,53	4,62	2,00	7,63	25,81
	Greenalite	GREEN 4	2,57	<LD.	35,91	0,09	421,44	0,49	-	2,05	6,35	<LD.	< L.D.	14,98	43,56	< L.D.			0,05							158,75	-	1,81	-	35,27	-	32,13	57,89	-
	Black shale	BA COM 163	0,59	2,03	1,78	6,01	0,30	0,09	0,10	42,08	6,46	49,25	55,58	42,62	99,06	0,29	0,21	0,79	1,25	-6,93	0,20	0,13		0,08	0,07	0,51	0,97	0,53	0,79	0,51	2,98	1,30	1,87	3,86
	Black shale	BA COM 165															0,78	0,79		-7,37														
	Black shale	BA COM 173															0,69	0,56		-14,74														
	Siltstone	BA COM 177	3,07	0,95	3,07	4,20	0,73	0,10	0,10	17,42	7,34	18,12	65,56	61,31	53,80	0,22	1,02	0,90	2,90	-11,28					0,56	3,84	0,65	0,31	0,42	0,83	5,02	2,67	1,45	4,25
	Pelite	SCOM6-B4-16															0,37	0,02		-3,47														
	Siltstone	SCOM6-B7-18															0,54	0,01	0,01	-16,97														
	Black shale	SCOM4-B4-02	1,67	1,39	3,80	5,23	0,73	0,05	0,14	95,80	63,80	55,76	52,83	95,59	72,35	0,24	0,52	0,64	1,30	-29,89					1,29	1,68	0,76	1,38	1,03	5,76	3,25	3,34	1,57	3,61
	Black shale	SCOM3-B7-018															0,67	0,23	0,30	-26,17														
	Black shale	SCOM5-B3-9	0,64	1,01	1,79	6,60	0,27	0,01	0,16	27,57	5,82	55,38	51,48	46,42	100,00	< L.D.									0,21	0,51	0,44	0,31	0,81	0,42	2,51	1,29	1,72	-
	Pelite	SCOM5-B3-9															0,71	0,39	0,48	-31,97														
	Pelite	SCOM5-B3-010															0,37	0,02	0,48	-3,47														
	Pelite	SCOM7-B3-012															0,17	0,10																
	Pelite	SCOM8-B5-012															0,31	0,10		-18,41														
	Siltstone	BA.30B 107															0,17	0,10	0,03	-8,94														

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

	Black shale	BA.30B 154														0,11	0,08	0,02	-19,65														
	Black shale	FB1 OK110 23														0,28	0,29		-30,25														
	Black shale	FB1 OK110 37														0,37	0,36		-29,20														
	Siltstone	OK 110 44	0,73	2,03	5,43	10,34	0,53	0,07	0,33	62,89	8,61	71,90	28,49	53,40	116,40	< L.D.	0,12	0,12	0,08		0,11	0,13		0,10	0,37	0,56	0,46	0,67	0,39	0,89	0,94	1,27	-
	Black shale	OK 110 51														0,35	0,44	0,39	-32,41						0,00	0,00							
	Black shale	OK 110 59	1,71	116,60	1,07	9,52	0,11	0,00	0,27	108,90	3,38	84,19	80,85	105,60	243,30	5,39			0,19					0,24	0,95	35,00	0,86	0,86	0,17	2,73		2,89	45,53
	Black shale	FBGM-10 (top)														0,36	0,34		-4,05														
	Black shale	FBGM-06														0,52	0,69		-25,07														
	Black shale	FBGM-04														0,17	0,36		-10,11														
	Black shale	AFBGM-08	0,49	1,60	3,09	6,35	0,49	0,27	0,20	39,22	9,91	55,92	47,89	66,75	97,04	0,46								0,13	0,40	0,72	0,46	0,85	0,74	2,43	1,92	1,73	5,79
	Black shale	AFBGM-01	0,38	0,20	1,08	0,83	1,30	0,18	0,02	5,08	2,21	6,89	< L.D.	8,54	25,63	< L.D.								0,11	2,44	0,69	0,46	0,81	1,26		1,89	3,51	-
	Black shale	BA 37 29	< L.D	1,74	2,43	9,41	0,26	0,31	0,32	65,03	6,52	74,73	45,24	50,66	84,51	0,23	0,07	0,06	0,03	-9,71						0,53	0,52	0,77	0,33	1,55	0,98	1,02	1,99
	Black shale	BA 37 32															0,12	0,20	0,05	-22,84													
	Black shale	BA 37 34															0,38	0,20	0,12	-24,15													
	Black shale	BA 37 36	0,42	3,26	2,17	8,85	0,25	0,35	0,31	69,40	7,32	77,44	136,20	121,00	166,20	0,34	0,59	0,51	0,27	-31,74				0,05	0,25	1,05	0,59	0,85	0,39	4,95	2,50	2,13	3,12
	Black shale	BA 37 38															0,51	0,48	0,58	-20,73													
	Black shale	BA 37 40															0,53	0,47	0,45	-26,95													
	Black shale	BA 37 42															0,56	0,48	0,56	-20,06													
	Black shale	BA 37 43.95															0,42	0,40	0,40	-24,96													
	Black shale	BA 37 46	0,54	3,36	3,12	7,84	0,40	0,41	0,26	56,20	12,65	56,39	31,95	91,58	103,40	0,35	0,43	0,28	0,28	-24,60	0,27	0,13		0,09	0,36	1,22	0,54	0,70	0,76	1,31	2,13	1,49	3,62
	Black shale	BA 37 49	1,55	0,45	8,60	2,26	3,81	0,85	0,06	14,00	7,33	14,46	9,28	35,59	54,87	< L.D.	0,77	0,01	0,39	-10,81	-0,50	0,13		0,74	3,62	0,57	0,47	0,62	1,53	1,32	2,88	2,75	-
FB1b	Black shale	BA 37 51	0,75	2,58	2,47	8,15	0,30	0,20	0,25	46,02	12,30	55,89	47,91	98,53	113,20	0,46	0,46	0,37	0,45	-23,47	0,36	0,13		0,12	0,48	0,90	0,42	0,66	0,71	1,89	2,21	1,57	4,57
	Black shale	BA 37 53															0,44	0,36	0,35	-22,74													
	Black shale	BA 37 55															0,44	0,58	0,54	-22,59													
	Black shale	BA 37 60															0,37	0,49	0,51	-19,77													
	Black shale	BA 37 62															0,35	0,53	0,38	-20,71													
	Black shale	BA 37 64	0,33	2,31	1,32	12,01	0,11	0,02	0,41	113,30	6,01	96,34	62,64	65,08	143,30	0,32	0,26	0,17	0,11	-10,87				0,04	0,14	0,55	0,71	0,78	0,24	1,68	0,99	1,35	2,15
	Black shale	BA 37 68															0,15	0,04	0,01	-1,62													
	Silt	BA 37 71	2,37	0,85	22,99	2,17	10,60	0,60	0,07	40,78	9,22	21,70	9,75	12,32	44,76	< L.D.	0,53	0,20	21,00	-25,44				0,56	5,74	1,12	1,41	0,97	2,01	1,45	1,04	2,34	-
	shale	BA 37 76	0,42	2,46	6,41	7,81	0,82	0,02	0,22	43,62	6,58	37,01	24,02	84,63	147,80	0,42	0,21	0,11	0,06	-23,11				0,60	0,28	0,90	0,42	0,46	0,40	0,99	1,98	2,14	4,35
	shale	BA 37 78															0,09	0,08	0,01	-25,99													
	Pelite	BA 37 80															0,10	0,15	0,03	-27,28													
	Pelite	BA 37 82															0,07	0,15	0,02	-24,71													
	Pelite	BA 37 84															0,09	0,08	0,06	-23,39													
	Black shale	BA 37 86	< L.D	1,32	1,81	11,02	0,16	0,00	0,30	59,51	7,19	61,23	37,79	39,86	77,16	0,24			0,03						-	0,34	0,41	0,54	0,31	1,10	0,66	0,79	1,75
	Black shale	BA 37 88															0,17	0,10	0,04	-18,09													
	Black shale	BA 37 90.1															0,09	0,09	0,02	-17,86													
	Black shale	BA 37 91															0,24	0,46	0,43	-21,44													
	Black shale	BA 37 93.2															0,17	0,37	0,15	-21,73													
	Black shale	BA 37 98															0,09	0,04	0,02	-20,58													
	Black shale	BA 37 100															0,09	0,12	0,05	-19,04													
	Black shale	BA 37 101															0,16	0,08		-22,11													
	Black shale	BA 37 105	0,44	1,52	2,50	10,74	0,23	0,02	0,29	56,01	5,16	66,20	42,39	41,67	77,73	0,11	0,20	0,18	0,07	-22,94				0,13	0,22	0,40	0,39	0,60	0,23	1,27	0,71	0,82	0,79
	Black shale	BA 37 107															0,16	0,34	0,13	-23,61													
	Black shale	BA 37 114															0,10	0,14	0,04	-7,29													
	Black shale	BA 37 125															0,06	0,04	0,01	-23,32													
	shale	OK110 131	1,09	2,00	2,82	12,72	0,22	0,02	0,35	71,57	8,67	94,98	20,73	46,96	185,40	0,16	0,33	0,10	0,01					1,09	0,45	0,45	0,42	0,72	0,32	0,52	0,67	1,65	1,04
	Silt	BA COM 218	3,91	2,43	4,43	10,36	0,43	0,01	0,37	83,90	16,45	118,20	66,33	118,70	60,53	0,25	0,66	0,74	3,62		0,21	0,13		0,46	1,99	0,67	0,61	1,10	0,75	2,06	2,09	0,66	1,95
	Black shale	BA 37 133	0,54	< L.D	2,19	12,03	0,18	0,00	0,40	71,32	7,97	87,59	8,73	31,38	41,49	0,18	0,03	0,06	0,01	22,11					0,24	-	0,45	0,71	0,31	0,23	0,48	0,39	1,22
	Black shale	BA 37 134.8															0,03	0,06	0,00	-5,91													
	Black shale	BA 30 bis 246															0,21	0,07	0,00	-25,65													
	Shale	BA 37 145	0,58	1,29	2,87	13,17	0,22	0,01	0,36	33,39	9,50	44,30	67,88	36,99	62,19	< L.D.			0,01					-	0,23	0,28	0,19	0,33	0,34	1,66	0,51	0,53	-
FB1a	Shale	OK 110 228	0,32	1,38	3,34	11,29	0,30	0,01	0,37	50,59	12,13	60,09	9,87	36,62	57,04	0,12			0,01					-	0,15	0,35	0,34	0,52	0,51	0,28	0,59	0,57	0,88
	Shale	BA 37 162	0,32	2,08	4,31	15,62	0,28	0,02	0,37	53,85	7,77	74,54	5,66	32,63	51,06	< L.D.	0,15	0,56	0,00	-3,1				-	0,11	0,38	0,26	0,46	0,24	0,12	0,38	0,37	-

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Teneurs en poids d'oxydes des éléments majeurs.

Ref Echantillon	Stratigraphie	Lithology	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PF	Total
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
B-AFD	FD	Black shale	60,68	13,16	2,01	0,02	0,83	0,03	0,06	2,32	0,70	0,06	19,85	99,70
B9	FD	Black shale	58,36	10,68	7,59	0,04	2,41	0,14	0,91	2,30	0,51	0,07	16,37	99,39
B15	FD	Black shale	55,92	11,56	8,95	0,06	1,78	0,15	1,50	2,38	0,58	0,11	16,82	99,81
B16	FD	Black shale	56,44	12,40	8,16	0,10	2,11	0,20	1,61	2,53	0,61	0,10	14,89	99,15
B19	FD	Black shale	59,51	12,35	6,14	0,12	1,64	0,18	1,69	2,59	0,62	0,10	14,45	99,38
B26	FD	Black shale	55,26	11,52	8,25	0,29	2,18	0,12	1,18	2,35	0,59	0,09	16,83	98,66
BMB27	FD	Black shale	60,19	10,00	6,50	0,07	1,32	0,13	1,04	2,40	0,51	0,07	17,50	99,73
BB26	FD	Black shale	58,88	9,64	9,17	0,02	1,43	0,10	1,03	2,08	0,48	0,09	16,63	99,54
1V 44	FD	Black shale	60,67	10,09	6,41	0,02	1,52	0,11	1,17	2,10	0,49	0,07	16,67	99,32
1V 56	FD	Black shale	55,12	10,69	7,06	0,06	1,98	0,15	1,34	2,01	0,53	0,09	19,58	98,62
Kessi-4 37	FD	Black shale	56,59	10,19	8,47	0,19	1,51	0,18	1,01	2,30	0,50	0,09	17,78	98,82
Kessi-4 66	FD	Black shale	70,14	8,65	5,74	0,17	1,68	0,82	0,63	1,75	0,46	0,09	9,81	99,91
1V 64	FD	Black shale/Dolostone	33,07	3,61	2,76	1,48	5,87	26,86	0,04	0,02	0,10	0,08	25,27	99,16
1V69	FC	Black shale	71,52	5,47	3,42	0,01	0,58	0,11	0,24	1,35	0,24	< L.D.	16,49	99,47
1V71	FC	Black shale	42,86	6,78	7,66	0,06	1,90	2,14	0,38	1,70	0,46	0,14	36,54	100,62
B29	FC	Chert	93,57	0,56	2,29	0,02	0,27	< L.D.	0,02	0,07	< L.D.	< L.D.	2,63	99,52
BAM 5	FC	Chert	97,82	0,14	1,17	0,03	< L.D.	< L.D.	0,01	0,01	< L.D.	0,07	0,74	100,00
BAM 9	FC	Chert	95,36	0,22	1,79	0,28	0,36	0,06	0,02	0,02	0,05	< L.D.	1,47	99,62
SOC-R-BS3	FC	Black shale	64,63	14,11	0,40	0,00	0,73	< L.D.	0,27	3,28	0,42	0,06	14,93	98,83
SOC-R9	FC	Black shale	65,98	13,35	0,40	0,00	0,70	< L.D.	0,24	3,13	0,44	0,08	14,96	99,26
SOC-RJ1	FC	Chert	94,20	0,29	3,14	0,01	0,13	< L.D.	0,02	0,02	< L.D.	< L.D.	1,77	99,57
SOC-RJ7	FC	Black shale ?	33,85	0,04	36,86	0,01	0,08	< L.D.	0,01	0,02	0,04	0,03	26,25	97,18
SOC-RJ8	FC	Chert	96,00	0,07	1,18	0,05	0,07	0,38	0,02	0,01	< L.D.	0,03	1,22	99,01
SOC-RJ9	FC	Chert	62,46	7,40	10,92	0,14	4,57	0,19	0,02	< L.D.	0,26	0,05	13,93	99,92
SRNN-MO	FC		33,85	< L.D.	32,29	0,01	0,07	< L.D.	0,01	0,02	0,07	< L.D.	29,95	96,25
BB44	FC	Chert	92,14	1,50	2,12	0,05	0,27	0,14	0,09	0,30	0,08	< L.D.	3,13	99,84
1VFC/FA	FC	Chert	97,32	0,17	0,64	0,03	0,09	0,20	0,03	0,03	< L.D.	< L.D.	0,83	99,32
1V 73	FC	Dolomie silicifiée	2,80	0,52	5,05	1,43	15,90	29,56	0,15	0,09	0,08	0,04	41,34	96,96
1V 83	FC	Dolomie silicifiée	12,02	2,83	2,16	0,32	14,84	27,02	1,23	0,23	0,21	2,81	35,15	98,81
B51	FC	Chert	81,35	4,32	3,39	0,02	0,44	0,06	0,09	1,10	0,25	< L.D.	10,78	101,83
B55	FC	Dolostone	11,94	0,65	1,31	0,30	17,01	27,43	0,06	0,09	0,06	1,44	38,36	98,63
B65	FC	Dolostone	4,85	1,21	2,42	0,29	18,19	28,63	0,04	0,35	0,05	0,20	42,44	98,68

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

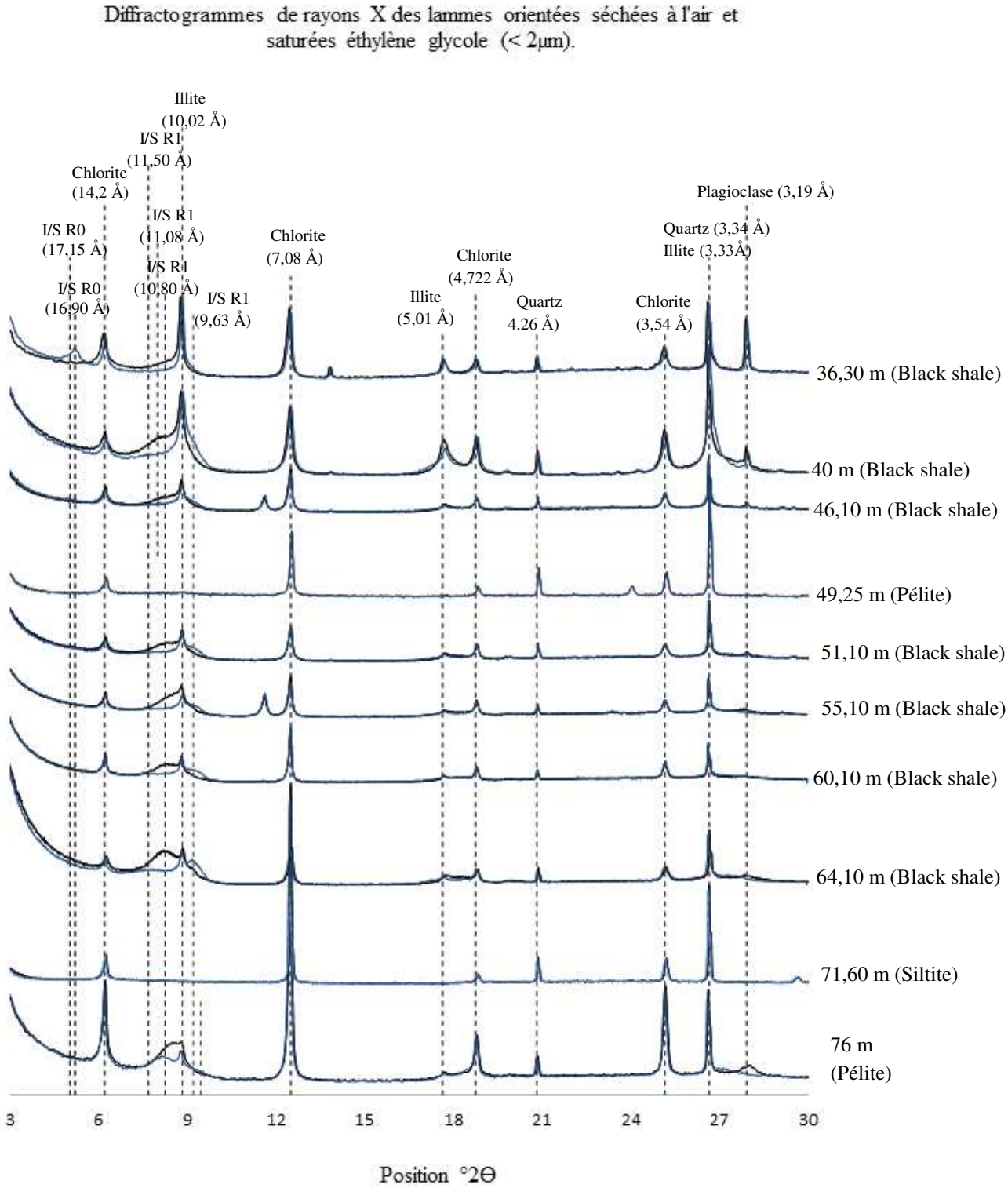
B68	FB2b	Siltstone	71,47	15,99	1,26	0,03	1,25	0,99	0,42	3,54	0,44	0,08	4,00	99,47
B83	FB2b	Black shale	62,40	20,29	1,92	0,03	1,52	0,29	0,82	3,77	0,50	0,08	7,21	98,82
B101	FB2b	Black shale	58,55	17,17	2,65	0,05	1,40	0,49	1,12	2,76	0,45	0,08	14,57	99,28
B111	FB2b	Black shale	58,48	19,84	3,27	0,19	2,48	1,08	1,24	3,18	0,50	0,07	8,61	98,95
B120	FB2b	Black shale	57,44	19,16	4,01	0,18	2,74	1,09	1,28	2,90	0,48	0,09	9,57	98,92
B130	FB2b	Black shale	56,40	18,47	4,76	0,16	2,99	1,10	1,31	2,61	0,45	0,10	10,53	98,90
Kessi-4 141	FB2b	Black shale/Siltstone	52,24	21,40	3,85	0,02	2,98	2,04	1,36	6,89	0,81	0,13	7,05	98,76
AFB9-18	FB2b	Black shale	62,88	18,65	3,44	0,07	1,96	0,37	0,39	3,63	0,41	0,17	8,04	100,00
AFB9-08	FB2b	Siltstone	77,68	13,28	0,35	0,00	0,53	< L.D.	0,21	2,84	0,29	< L.D.	4,37	99,55
AFB9-07	FB2b	Black shale	54,74	12,06	6,50	0,74	5,55	5,21	0,23	1,47	0,32	0,12	12,75	99,69
AFB1-06	FB2b	Black shale	40,40	15,65	0,42	0,00	0,43	0,02	0,66	1,86	0,44	< L.D.	40,27	100,14
AFB9-HG	FB2a	Sandstone (pyrite)	36,21	5,86	7,12	3,27	7,73	14,55	0,13	0,88	0,17	0,19	23,01	99,12
AFB9-4	FB2a	Sandstone (pyrite)	96,83	0,95	0,08	0,00	0,08	< L.D.	< L.D.	0,08	0,02	< L.D.	1,00	99,03
AFB1-03	FB2a	Sandstone	52,39	22,22	1,45	0,00	1,09	0,03	1,61	1,88	0,47	< L.D.	19,69	100,82
B150	FB2a	Sandstone	50,69	10,80	4,15	0,66	5,96	8,93	1,03	1,47	0,30	0,14	14,42	98,54
B155	FB2a	Sandstone	62,92	12,88	2,17	0,26	3,94	4,28	1,02	2,35	0,33	0,17	8,47	98,78
AFB9-02	FB2a	Sandstone	66,18	12,04	8,87	0,11	3,09	0,24	0,22	1,35	0,26	0,15	6,86	99,35
BA COM 44	FB1c	Black shale	53,29	12,52	4,01	0,08	3,18	4,02	0,08	3,00	0,34	0,29	18,29	99,10
BA COM 50	FB1c	Black shale	42,27	8,25	1,34	1,89	8,01	11,68	0,07	1,88	0,23	0,08	23,78	99,48
BACOM-57	FB1c	Black shale	44,18	10,98	2,99	6,99	3,07	4,40	0,05	2,51	0,34	0,16	24,30	99,97
BA COM 68	FB1c	Black shale	17,09	2,55	0,71	17,94	8,91	15,04	0,04	0,54	0,07	0,18	34,47	97,54
BA 74 18	FB1c	Black shale	34,83	10,00	3,56	17,63	1,01	1,15	0,05	1,88	0,28	0,41	27,27	98,05
BA 74 29	FB1c	Black shale	68,59	12,21	2,88	0,12	0,67	0,49	0,04	2,01	0,31	0,17	11,65	99,14
BA 74 36	FB1c	Black shale	21,96	6,16	2,69	25,35	2,82	5,07	0,07	1,17	0,22	0,29	31,28	97,08
BA 74 46	FB1c	Black shale	26,18	5,93	2,17	20,84	3,14	7,06	0,06	1,09	0,19	0,28	30,03	96,96
BA 74 55	FB1c	Black shale	14,57	4,11	2,24	27,31	4,07	8,60	0,06	0,75	0,13	0,31	34,54	96,69
BA COM 85	FB1c	Black shale	36,67	7,28	3,53	12,63	2,60	11,35	0,07	1,21	0,09	4,89	18,75	99,06
BA COM 100	FB1c	Black shale	14,84	4,37	2,56	21,75	7,06	11,82	0,04	0,79	0,14	0,15	32,20	95,72
BA COM 123	FB1c	Black shale	20,89	6,81	4,46	20,91	2,67	5,42	0,09	1,34	0,19	0,21	33,91	96,90
BA COM 127			13,58	2,61	9,66	22,16	6,73	7,32	0,03	0,51	0,06	0,48	34,85	97,99
BACOM-132	FB1c	Siltstone	60,04	3,71	0,69	0,96	6,52	9,62	0,40	0,57	0,06	0,05	16,91	99,54
BA COM 137	FB1c	Black shale	67,06	10,22	2,60	0,22	3,18	3,27	1,78	1,52	0,29	0,09	10,50	100,72
BA COM 143	FB1c	Black shale	57,62	12,84	2,93	0,08	9,87	1,01	0,58	1,79	0,38	0,06	11,43	98,58
BA COM 163	FB1c	Black shale	66,54	11,35	2,54	0,12	5,52	1,41	1,14	1,70	0,33	0,13	9,72	100,51
BA COM 177	FB1c	fine sandstone	57,26	7,94	4,39	0,13	6,75	5,63	1,98	0,71	0,16	0,16	13,74	98,84
SCOM4-B4-02	FB1c	pelite	62,78	9,89	5,44	0,07	3,73	4,09	2,89	0,87	0,24	0,60	9,45	100,05
SCOM5-B3-9	FB1c	pelite	71,60	12,47	2,57	0,01	1,21	0,84	3,32	1,20	0,26	0,33	6,41	100,21
Kessi-4 98		Dolostone	11,03	1,09	0,99	0,03	16,73	27,96	0,12	0,28	0,11	0,19	40,46	98,99

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

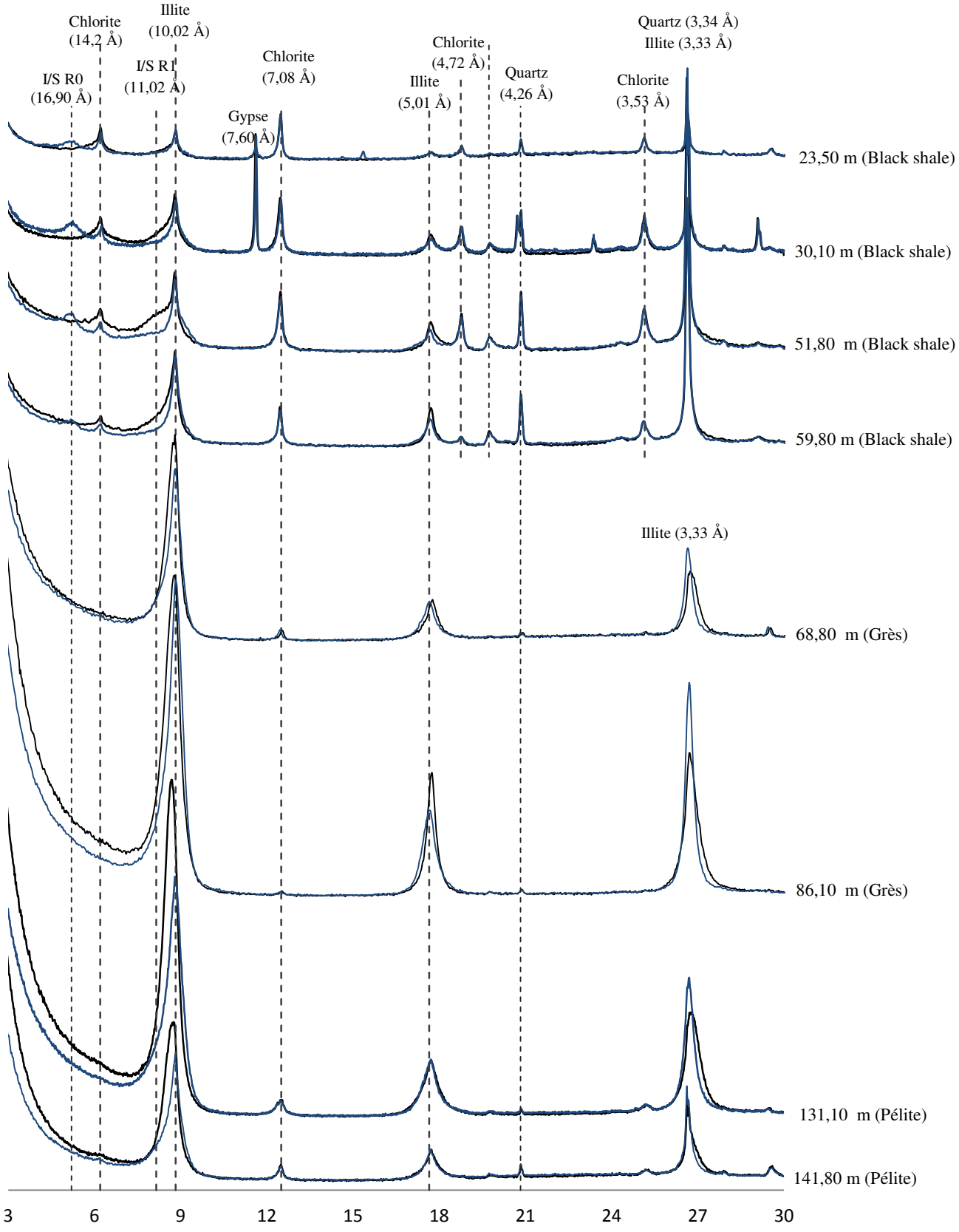
OK 110 44	FB1b	Siltstone	51,49	19,54	7,77	0,09	6,41	0,95	0,15	2,54	0,55	0,11	10,49	100,08
OK 110 59	FB1b	Black shale	49,37	17,99	1,53	0,01	2,01	0,47	0,11	4,54	0,46	0,12	22,06	98,65
AFBGM-08	FB1b	Black shale	45,81	12,00	4,42	0,35	6,81	8,31	1,09	1,23	0,34	0,14	19,86	100,36
AFBGM-01	FB1b	nodule Carbonaté	3,16	1,56	1,54	0,23	19,90	27,88	0,05	0,17	0,04	0,05	44,14	98,73
BA 37 29	FB1b	Black shale	61,36	17,77	3,48	0,40	2,85	1,47	2,05	2,60	0,53	0,15	8,18	100,85
BA 37 36	FB1b	Black shale	51,42	16,72	3,10	0,46	3,69	2,93	1,55	2,53	0,52	0,17	16,05	99,14
BA 37 46	FB1b	Black shale	48,60	14,82	4,46	0,53	5,28	5,57	0,98	2,02	0,43	0,16	16,03	98,86
BA 37 49	FB1b	Shale (dolomite)	26,94	4,27	12,31	1,10	10,10	16,48	0,07	0,04	0,11	0,07	27,27	98,75
BA 37 51	FB1b	Black shale	46,01	15,39	3,54	0,26	5,18	5,59	0,97	1,93	0,42	0,14	19,46	98,89
BA 37 64	FB1b	Black shale	52,06	22,69	1,88	0,02	1,97	0,49	1,35	2,67	0,68	0,08	15,33	99,22
BA 37 71	FB1b	Black shale	17,26	4,10	32,90	0,77	5,28	7,83	0,02	0,02	0,12	0,07	25,97	94,33
BA 37 76	FB1b	Black shale	63,54	14,75	9,17	0,02	3,91	0,24	0,57	0,80	0,37	0,14	5,27	98,78
BA 37 86	FB1b	Pelite	60,82	20,82	2,60	0,00	1,78	0,25	1,24	2,57	0,51	0,14	8,35	99,07
BA 37 105	FB1b	Black shale	56,05	20,29	3,58	0,02	2,92	1,72	1,22	2,39	0,48	0,12	10,40	99,19
OK 110 86	FB1b	Grès grossier	86,03	7,83	0,04	< L.D.	0,13	0,26	0,34	2,08	0,10	0,03	2,23	99,07
BA COM 218	FB1b	Siltstone	55,32	19,58	6,34	0,01	2,13	0,21	1,88	3,76	0,62	0,14	10,46	100,47
OK110 131	FB1b	pelite	53,60	24,03	4,04	0,02	1,75	0,91	0,36	6,20	0,59	0,18	7,46	99,12
BA 37 133	FB1b	Pelite	59,79	22,74	3,13	0,01	1,47	0,17	1,00	4,07	0,66	0,12	5,38	98,53
BA30B-193	FB1b	Sandstone (pyrite)	53,89	21,44	2,63	0,02	2,23	0,56	1,46	2,95	0,54	0,21	14,37	100,30
OK 110 203	FB1b	fine sandstone	32,20	7,42	3,44	0,18	10,85	16,05	0,29	1,69	0,15	0,04	26,79	99,10
BA COM 255	FB1b	fine sandstone	21,26	3,57	26,94	0,63	11,27	7,06	0,03	0,03	0,12	0,07	27,63	98,61
BA 37 145	FB1b	pelite	57,78	24,88	4,11	0,02	1,31	0,26	0,97	4,86	0,60	0,10	5,58	100,46
OK 110 228	FB1b	pelite	58,88	21,33	4,78	0,01	1,69	0,40	1,08	4,26	0,62	0,11	5,50	98,66
OK 110 337	FB1a	fine sandstone	55,21	24,50	5,38	0,01	1,32	0,10	0,54	5,64	0,62	0,08	5,24	98,62
BA 37 162	FB1a	Pelite	48,39	29,52	6,17	0,02	1,61	0,09	1,06	5,99	0,62	0,07	6,54	100,08

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 8. Diffractogrammes des rayons X des préparations orientées de la fraction < 2µm dans les différents sondages étudiés.

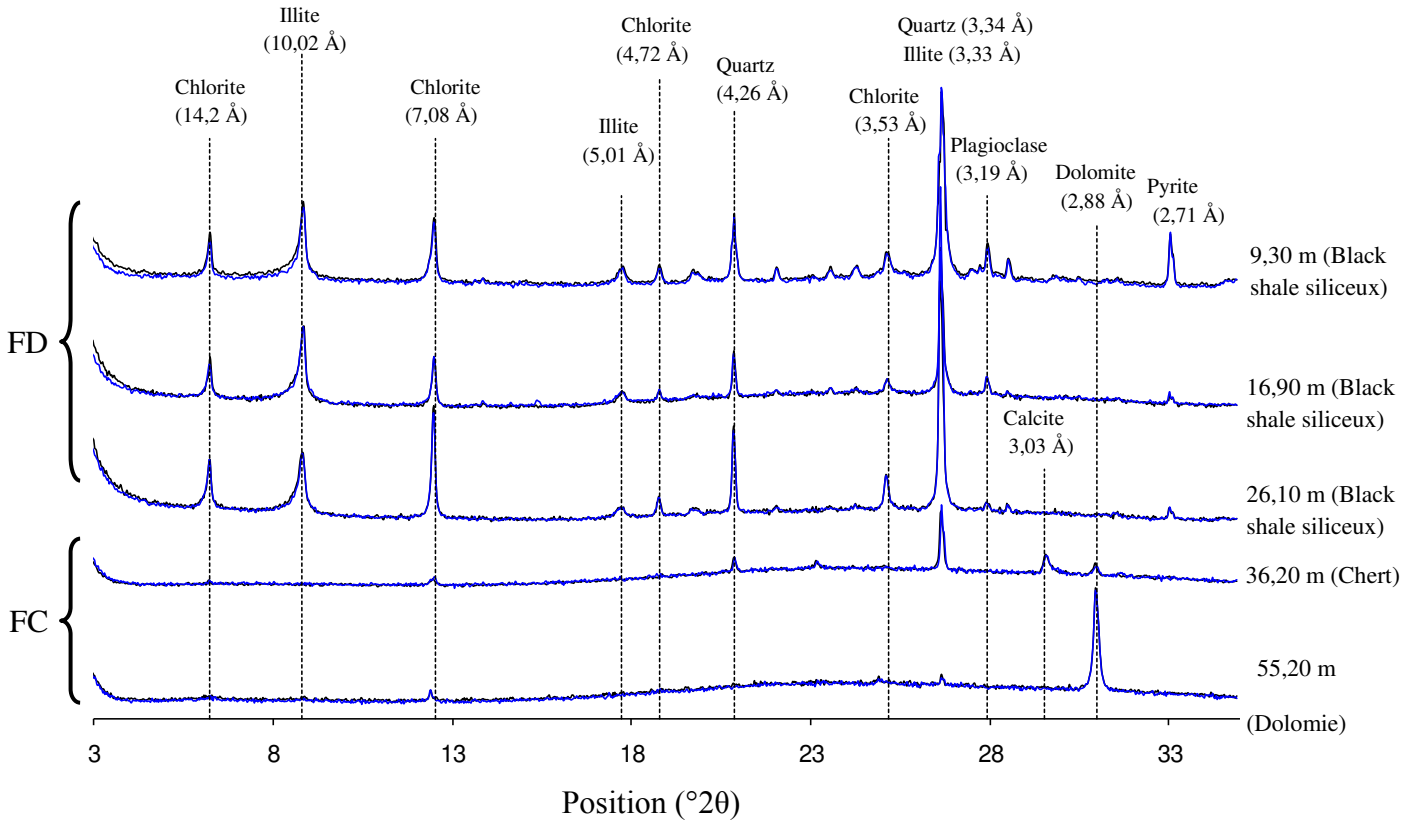


L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.



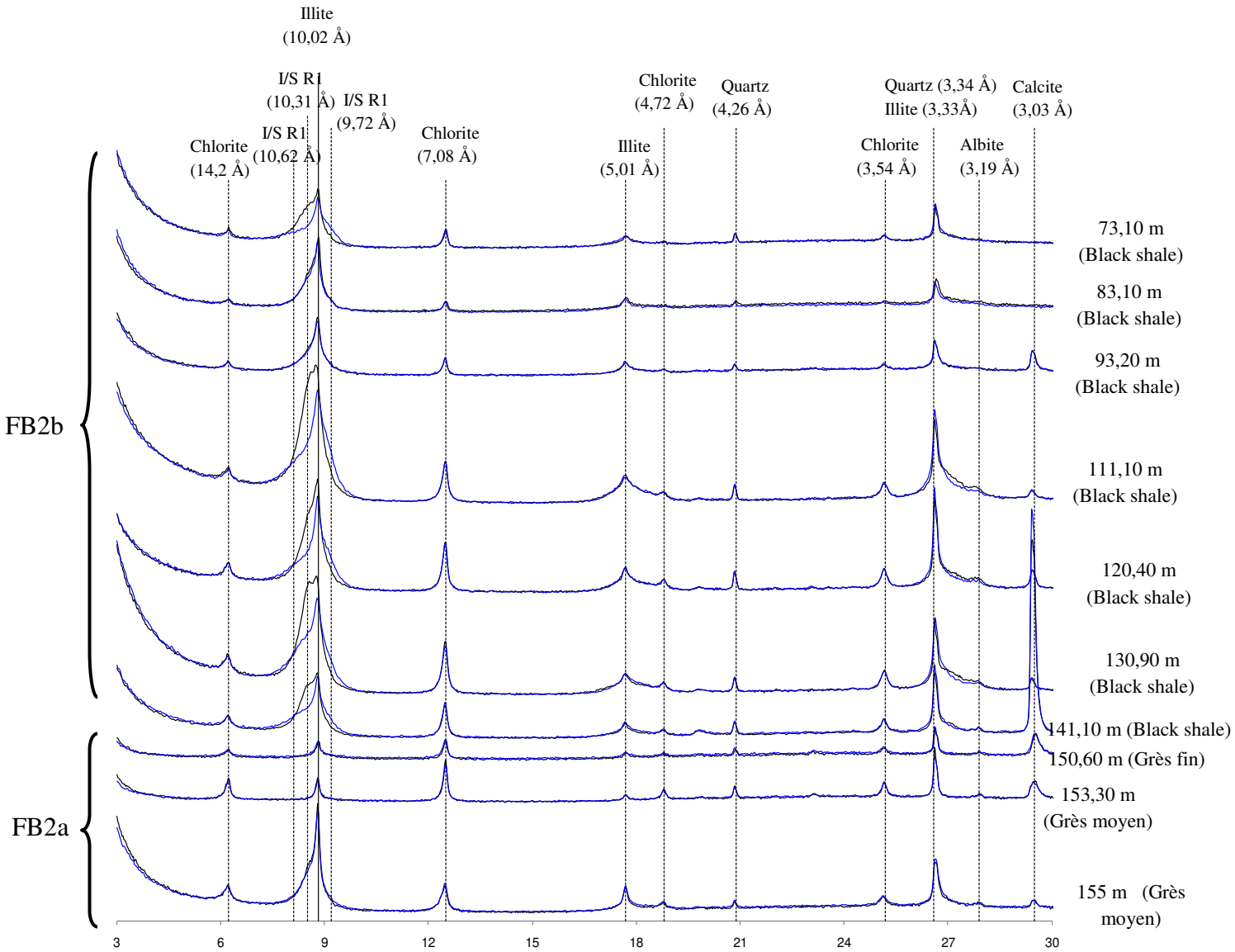
Diffractogrammes des lames orientées séchées à l'air et saturées à l'éthylène glycol (< 2µm) du sondage OK 110 (FB1b).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.



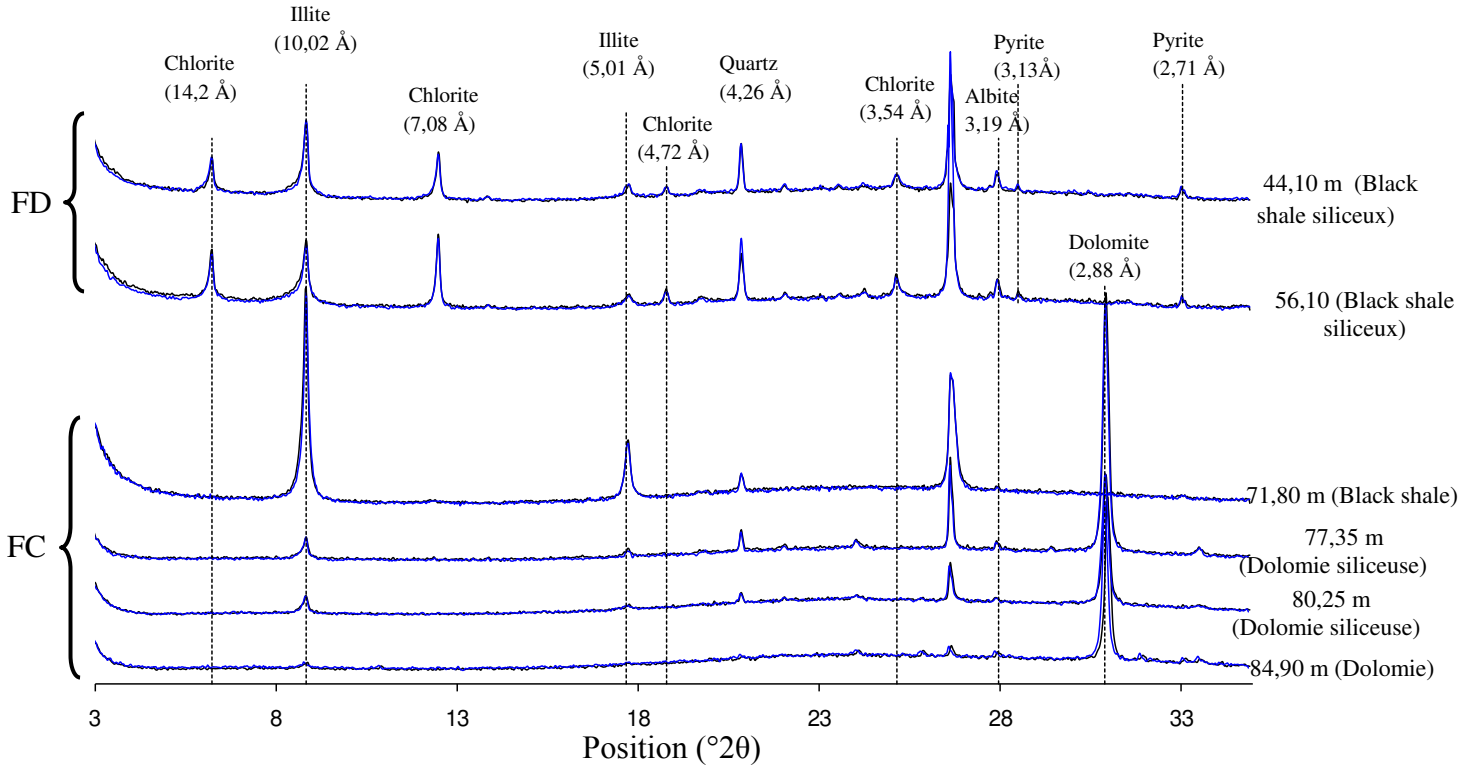
Diffractogrammes des lames orientées séchées à l'air et saturées à l'éthylène glycol (< 2µm) du sondage Bambaye.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.



Diffractogrammes des lames orientées séchées à l'air et saturées à l'éthylène glycol (< 2µm) du sondage Bambaye (suite).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.



Diffractogrammes des lames orientées séchées à l'air et saturées à l'éthylène glycol (< 2µm) du sondage M'véngué.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 9. Pourcentages des feuillets de smectite dans l'interstratifié.

Echantillon	%Sm	K_2O/Al_2O_3	TOC
B9	2	0,22	10,90
B16	2	0,20	9,32
1V44	3	0,21	9,10
SOC-R9	2	0,23	8,22
B68	5	0,22	0,30
B83	10	0,19	5,80
B130	80	0,14	3,80
AFB9-07	80	0,12	2,30
AFB1-06	82	0,08	0,39
B155	10	0,18	
BACOM 28	3	0,33	0,40
BA 74 36	3	0,19	6,70
BA COM 123	3	0,20	3,60
SCOM4-B4-02	85	0,09	1,30
OK 110 59	88	0,20	7,10
BA 37 36	85	0,15	7,80
BA 37 64	35	0,12	7,60
BA 37 76	30	0,05	0,70
BA 37 105	25	0,12	3,30
OK 110 86	3	0,27	0,48
OK110 131	10	0,26	0,60
BA 37 133	10	0,18	0,60

%Sm : pourcentage de smectite dans l'interstatifié le plus riche en smectite dans l'échantillon.

TOC : pourcentage en carbone organique total.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

Annexe 10. Analyses chimiques ponctuelles des minéraux smectitiques.

Analyses chimiques ponctuelles des minéraux interstratfiés sur les pastilles < 0.2µm.

analyse	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	SO3	MnO	Fe2O3	∑		base	Si	Al	Mg	Fe3+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
B83 (0,2µm)																									
B83_A2	1.591	2.0868	35.463	51.881	6.5104	0.659	0.2648	0.1676	0.002	1.3751	100.00	2964.15	11.00	3.20	2.58	0.192	0.064	0.01	0.00	0.04	0.19	0.51	0.25	0.79	2.054
B83_A3	1.2884	2.4907	34.746	52.243	6.2362	0.7997	0.2993	0.078	0.065	1.754	100.00	2967.03	11.00	3.22	2.53	0.23	0.081	0.01	0.00	0.05	0.15	0.49	0.26	0.75	2.08
B83_A4	1.327	1.9976	39.429	49.421	5.6468	0.5466	0.3515	0.2277	0.071	0.9817	100.00	2978.21	11.00	3.04	2.86	0.18	0.045	0.02	0.004	0.04	0.16	0.44	0.20	0.67	2.14
B83_A5	1.3448	1.9689	37.416	50.677	6.341	0.7141	0.2206	0.2113	0.042	1.0645	100.00	2968.27	11.00	3.13	2.72	0.18	0.049	0.01	0.00	0.05	0.16	0.50	0.21	0.75	2.09
B83_A6	1.5854	2.2055	31.28	56.453	5.724	0.321	0.2957	0.126	0.005	2.0043	100.00	2993.59	11.00	3.45	2.25	0.20	0.092	0.01	0.00	0.02	0.19	0.45	0.31	0.68	2.01
B83_A7	1.7323	2.168	36.229	51.025	6.3081	0.6636	0.3946	0.2041	0.01	1.2655	100.00	2962.42	11.00	3.15	2.64	0.20	0.059	0.02	0.00	0.04	0.21	0.50	0.23	0.79	2.07
B83_A8	1.2499	2.0025	36.516	51.693	6.1158	0.7041	0.2759	0.1123	0.039	1.2917	100.00	2976.09	11.00	3.18	2.65	0.18	0.060	0.01	0.00	0.05	0.15	0.48	0.25	0.72	2.09
B83_A9	0.9616	5.319	20.634	56.935	4.2077	1.5902	0.1229	0.5083	0.508	8.902	99.69	2909.61	11.00	3.58	1.53	0.50	0.421	0.01	0.03	0.11	0.12	0.34	0.46	0.67	2.07
B83_A10	1.705	2.0162	36.361	50.703	6.6754	0.512	0.4957	0.2861	0.022	1.2239	100.00	2956.03	11.00	3.14	2.65	0.19	0.057	0.02	0.00	0.03	0.20	0.53	0.23	0.80	2.06
B83_A11	1.5529	2.0426	36.752	50.828	6.4518	0.5807	0.2339	0.2469	0.019	1.292	100.00	2962.70	11.00	3.14	2.68	0.19	0.060	0.01	0.00	0.04	0.19	0.51	0.24	0.77	2.08
B83_A12	1.5264	2.0397	37.851	49.664	6.7747	0.5895	0.434	0.0771	0.022	1.0223	100.00	2956.16	11.00	3.08	2.76	0.19	0.048	0.02	0.00	0.04	0.18	0.54	0.20	0.80	2.10
B83_A13	1.6475	2.1218	37.069	50.9	6.1569	0.573	0.2348	0.1997	0.051	1.0445	100.00	2969.60	11.00	3.14	2.69	0.19	0.048	0.01	0.00	0.04	0.20	0.48	0.20	0.76	2.09
B83_A14	1.7516	2.1752	37.306	50	6.5428	0.5863	0.1697	0.1657	0.002	1.3019	100.00	2955.79	11.00	3.10	2.72	0.20	0.061	0.01	0.00	0.04	0.21	0.52	0.23	0.81	2.09
B83_A15	1.6798	2.0833	34.77	53.197	5.7842	0.4835	0.4189	0.2542	0.001	1.3273	100.00	2982.66	11.00	3.26	2.52	0.19	0.061	0.02	0.00	0.03	0.20	0.45	0.24	0.72	2.05
B83_A16	1.7239	2.1062	35.841	51.468	6.2605	0.6528	0.3178	0.2737	0.075	1.2817	100.00	2963.97	11.00	3.18	2.61	0.19	0.060	0.01	0.00	0.04	0.21	0.49	0.24	0.79	2.06
B83_A17	1.5959	2.0107	36.366	50.399	7.0846	0.6666	0.3541	0.1156	0.083	1.3254	100.00	2947.27	11.00	3.13	2.66	0.19	0.062	0.02	0.00	0.04	0.19	0.56	0.25	0.84	2.06
B83_A18	1.6433	2.2502	33.216	54.278	5.2918	0.3791	0.2775	0.1969	0.129	2.3385	100.00	2985.55	11.00	3.33	2.40	0.21	0.108	0.01	0.01	0.02	0.20	0.41	0.34	0.66	2.06
B83_A19	1.6091	2.1568	37.465	49.689	6.7568	0.5408	0.3191	0.1366	0.068	1.2584	100.00	2952.17	11.00	3.08	2.74	0.20	0.059	0.01	0.00	0.04	0.19	0.53	0.23	0.80	2.10
B83_A20	1.3302	1.6098	33.923	55.431	5.7749	0.4288	0.3022	0.0299	0.028	1.1418	100.00	3003.39	11.00	3.38	2.44	0.15	0.052	0.01	0.00	0.03	0.16	0.45	0.26	0.66	2.03
B83_A21	1.6086	2.2034	33.897	52.043	5.8491	1.0223	0.3344	0.2531	0.277	2.5126	100.00	2954.69	11.00	3.22	2.48	0.20	0.117	0.02	0.01	0.07	0.19	0.46	0.37	0.79	2.05
B83_A22	1.7976	2.1096	37.009	50.009	6.6706	0.6461	0.2175	0.2	0.082	1.2578	100.00	2951.09	11.00	3.10	2.71	0.20	0.059	0.01	0.00	0.04	0.22	0.53	0.23	0.83	2.08
B83_A23	1.0833	1.8758	38.452	50.958	5.3766	0.4293	0.5027	0.1061	0.162	1.0547	100.00	2992.85	11.00	3.12	2.77	0.17	0.049	0.02	0.01	0.03	0.13	0.42	0.22	0.60	2.14
B83_A24	1.2072	1.7411	34.873	54.156	5.8758	0.5364	0.2897	0.1337	0.094	1.0926	100.00	2994.83	11.00	3.31	2.51	0.16	0.050	0.01	0.00	0.04	0.14	0.46	0.24	0.67	2.05
B83_A27	1.6013	2.0839	35.852	50.683	6.8377	0.5978	0.4727	0.2264	0.104	1.5403	100.00	2949.08	11.00	3.15	2.62	0.19	0.072	0.02	0.01	0.04	0.19	0.54	0.27	0.81	2.06
B83_A28	1.64	2.0666	37.297	50.104	6.5754	0.5842	0.3555	0.2382	0.096	1.0426	100.00	2957.31	11.00	3.10	2.72	0.19	0.049	0.02	0.01	0.04	0.20	0.52	0.20	0.79	2.08
B83_A29	1.6442	2.1739	34.412	53.234	5.7588	0.4808	0.5369	0.2581	0.106	1.3952	100.00	2980.48	11.00	3.27	2.49	0.20	0.064	0.02	0.01	0.03	0.20	0.45	0.24	0.71	2.05
B83_A30	1.5578	2.1006	36.687	51.292	5.9975	0.5086	0.3286	0.3112	0.077	1.1399	100.00	2973.18	11.00	3.16	2.66	0.19	0.053	0.02	0.00	0.03	0.19	0.47	0.22	0.72	2.09
B83_A31	1.5181	2.0694	38.377	49.678	6.2021	0.5147	0.3378	0.1265	0.047	1.1289	100.00	2966.20	11.00	3.07	2.79	0.19	0.052	0.02	0.00	0.03	0.18	0.49	0.22	0.74	2.12
B83_A32	1.4451	2.2021	35.793	51.997	6.0943	0.5805	0.3059	0.1645	0.027	1.3899	100.00	2974.04	11.00	3.20	2.60	0.20	0.064	0.01	0.00	0.04	0.17	0.48	0.24	0.73	2.08
B83_A33	1.6102	2.1839	37.093	50.535	6.3009	0.5546	0.2699	0.073	1.223	0.1561	100.00	2958.63	11.00	3.13	2.71	0.20	0.007	0.01	0.06	0.04	0.19	0.50	0.03	0.76	2.12
B83_A34	1.5768	1.9981	36.113	51.07	7.0417	0.6273	0.2931	0.0016	1.078	0.1995	100.00	2949.64	11.00	3.17	2.64	0.18	0.009	0.01	0.06	0.04	0.19	0.56	0.05	0.83	2.08
B83_A35	1.5101	2.0315	33.228	45.446	5.5598	0.4733	10.157	0.3964	0.052	1.1457	100.00	2916.45	11.00	2.85	2.46	0.19	0.054	0.48	0.00	0.03	0.18	0.45	0.22	0.69	2.04

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet
mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

analyse	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	SO3	MnO	Fe2O3	∑		base	Si	Al	Mg	Fe3+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
SOC30 (0,2µm)																									
SOC30_A60	1.4574	3.6837	33.037	53.034	4.4524	0.1646	0.2607		0.396	1.6912	98.18	2946.20	11.00	3.30	2.42	0.34	0.08	0.01	0.02	0.01	0.18	0.35	0.19	0.55	2.17
SOC30_A59	1.2524	3.4691	37.084	48.117	5.3461	1.0134	0.1352		0.257	2.4221	99.10	2926.25	11.00	3.01	2.73	0.32	0.11	0.01	0.01	0.07	0.15	0.43	0.26	0.71	2.20
SOC30_A58	1.3114	3.8079	34.572	52.677	4.9731	0.1376	0.392		0.189	1.358	99.42	2979.36	11.00	3.24	2.50	0.35	0.06	0.02	0.01	0.01	0.16	0.39	0.15	0.56	2.18
SOC30_A57	1.4511	3.9714	31.788	52.352	5.2026	1.0213	0.3167		0.36	2.0557	98.52	2924.78	11.00	3.28	2.35	0.37	0.10	0.01	0.02	0.07	0.18	0.42	0.21	0.73	2.12
SOC30_A56	1.3601	3.0077	33.241	51.817	5.63	0.5953	0.4675		1.026	1.333	98.48	2920.88	11.00	3.25	2.46	0.28	0.06	0.02	0.05	0.04	0.17	0.45	0.18	0.70	2.12
SOC30_A55	1.3462	3.6454	31.548	52.627	5.1242	0.8932	0.4558		0.269	1.5803	97.49	2907.22	11.00	3.31	2.34	0.34	0.07	0.02	0.01	0.06	0.16	0.41	0.18	0.70	2.11
SOC30_A54	1.2942	3.1312	33.695	52.021	5.3165	0.2765	0.2497		0.175	2.0363	98.20	2929.77	11.00	3.25	2.48	0.29	0.10	0.01	0.01	0.02	0.16	0.42	0.25	0.62	2.14
SOC30_A53	1.2941	3.3554	33.322	51.621	4.7785	0.4478	0.2751		0.293	1.8292	97.22	2906.80	11.00	3.25	2.47	0.32	0.09	0.01	0.02	0.03	0.16	0.38	0.22	0.60	2.15
SOC30_A52	1.4106	3.0968	33.853	53.769	4.5373	0.3103	0.3061		0.364	1.7573	99.40	2984.80	11.00	3.30	2.45	0.28	0.08	0.01	0.02	0.02	0.17	0.36	0.22	0.56	2.14
SOC30_A51	1.3946	3.6023	33.817	52.516	4.6863	0.8081	0.3		0.272	1.7201	99.12	2962.59	11.00	3.24	2.46	0.33	0.08	0.01	0.01	0.05	0.17	0.37	0.19	0.64	2.15
SOC30_A49	1.3333	3.5761	33.66	52.547	5.433	0.4612	0.3215		0.383	1.6829	99.40	2960.52	11.00	3.25	2.45	0.33	0.08	0.01	0.02	0.03	0.16	0.43	0.19	0.65	2.15
SOC30_A48	1.301	3.2132	32.843	53.004	5.3886	0.3631	0.428		0.257	2.0236	98.82	2947.26	11.00	3.29	2.40	0.30	0.09	0.02	0.01	0.02	0.16	0.43	0.24	0.63	2.12
SOC30_A47	1.2162	3.5408	31.045	55.922	5.2303	0.1986	0.327		0.391	1.817	99.69	2989.08	11.00	3.42	2.24	0.32	0.08	0.02	0.02	0.01	0.14	0.41	0.21	0.58	2.11
SOC30_A46	1.5588	3.0007	34.473	51.212	5.11	0.6487	0.2181		0.242	1.8732	98.34	2928.30	11.00	3.20	2.54	0.28	0.09	0.01	0.01	0.04	0.19	0.41	0.24	0.68	2.13
SOC30_A45	1.2692	3.6447	34.387	52.369	5.4067	0.2143	0.3394		0.272	1.7136	99.62	2971.44	11.00	3.23	2.50	0.33	0.08	0.02	0.01	0.01	0.15	0.42	0.19	0.60	2.17
SOC30_A44	1.3274	3.1681	33.057	51.103	5.1637	0.2419	0.2955		0.381	1.5962	96.33	2875.43	11.00	3.25	2.48	0.30	0.08	0.01	0.02	0.02	0.16	0.42	0.20	0.62	2.15
SOC30_A43	1.2379	3.7118	32.886	51.389	5.2459	0.5639	0.296		0.276	2.6568	98.26	2917.06	11.00	3.22	2.43	0.35	0.13	0.01	0.01	0.04	0.15	0.42	0.27	0.65	2.16
SOC30_A42	1.3244	3.8126	33.945	50.496	5.6994	0.3811	0.2707		0.371	2.3044	98.61	2918.04	11.00	3.17	2.51	0.36	0.11	0.01	0.02	0.03	0.16	0.46	0.23	0.67	2.18
SOC30_A41	1.4373	3.3838	35.035	49.838	4.5701	0.8084	0.2014		0.269	1.6925	97.24	2900.35	11.00	3.15	2.61	0.32	0.08	0.01	0.01	0.05	0.18	0.37	0.20	0.65	2.17
SOC30_A40	1.2628	3.2207	31.27	51.325	4.5024	0.6408	0.2784		0.376	1.8392	94.72	2834.69	11.00	3.31	2.38	0.31	0.09	0.01	0.02	0.04	0.16	0.37	0.22	0.62	2.13
SOC30_A38	1.5933	3.8718	32.472	49.569	4.6307	0.9505	0.1388		0.269	1.4832	94.98	2828.25	11.00	3.21	2.48	0.37	0.07	0.01	0.01	0.07	0.20	0.38	0.16	0.71	2.15
SOC30_A37	1.4678	3.1934	30.102	53.639	4.4237	0.9661	0.3625		0.329	1.2666	95.75	2875.59	11.00	3.41	2.26	0.30	0.06	0.02	0.02	0.07	0.18	0.36	0.17	0.67	2.07
SOC30_A36	1.39	2.9057	34.445	50.715	4.6767	0.9813	0.2727		0.254	1.6885	97.33	2905.25	11.00	3.20	2.56	0.27	0.08	0.01	0.01	0.07	0.17	0.38	0.23	0.68	2.13
SOC30_A35	1.6398	3.56	34.651	50.797	4.425	0.8299	0.2372		0.347	1.4271	97.91	2924.44	11.00	3.18	2.56	0.33	0.07	0.01	0.02	0.06	0.20	0.35	0.17	0.66	2.17
SOC30_A34	1.6719	2.9805	33.056	51.902	4.4717	0.8763	0.2835		0.252	2.1024	97.60	2914.28	11.00	3.26	2.45	0.28	0.10	0.01	0.01	0.06	0.20	0.36	0.26	0.68	2.11
SOC30_A33	1.4089	2.6278	33.797	53.834	4.8699	0.9478	0.1216		0.357	1.7049	99.67	2982.83	11.00	3.30	2.44	0.24	0.08	0.01	0.02	0.06	0.17	0.38	0.25	0.67	2.09
SOC30_A32	1.3624	2.3292	33.871	54.492	4.702	0.1332	0.3834		0.188	1.6432	99.11	2985.48	11.00	3.34	2.45	0.21	0.08	0.02	0.01	0.01	0.16	0.37	0.26	0.55	2.11
SOC30_A31	1.4446	3.5824	33.213	50.14	4.2979	0.4053	0.3622		0.387	1.6012	95.43	2855.73	11.00	3.21	2.51	0.34	0.08	0.02	0.02	0.03	0.18	0.35	0.18	0.59	2.18
SOC30_A30	1.44	2.47	33.72	50.70	4.80	0.74	0.39		0.28	1.24	95.78	2865.38	11.00	3.24	2.54	0.24	0.06	0.02	0.01	0.05	0.18	0.39	0.20	0.67	2.11
SOC30_A29	1.43	2.75	35.26	52.17	4.85	0.20	0.23		0.36	1.37	98.62	2956.82	11.00	3.23	2.57	0.25	0.06	0.01	0.02	0.01	0.17	0.38	0.20	0.58	2.15
SOC30_A28	1.31	2.26	34.39	53.20	5.43	0.45	0.18		0.26	1.96	99.45	2970.54	11.00	3.28	2.50	0.21	0.09	0.01	0.01	0.03	0.16	0.43	0.31	0.64	2.10
SOC30_A27	1.30	2.96	34.30	51.59	5.37	0.27	0.20		0.34	1.50	97.83	2920.56	11.00	3.23	2.53	0.28	0.07	0.01	0.02	0.02	0.16	0.43	0.20	0.62	2.14
SOC30_A26	1.36	2.65	33.30	52.78	4.67	0.78	0.13		0.66	1.50	97.82	2928.16	11.00	3.30	2.45	0.25	0.07	0.01	0.03	0.05	0.16	0.37	0.22	0.64	2.11
SOC30_A25	1.34	3.24	35.57	50.54	5.10	0.80	0.24		0.27	1.45	98.57	2936.51	11.00	3.15	2.61	0.30	0.07	0.01	0.01	0.05	0.16	0.41	0.18	0.68	2.16
SOC30_A24	1.42	2.42	34.64	51.30	5.30	0.72	0.26		0.35	1.99	98.40	2927.49	11.00	3.21	2.55	0.23	0.09	0.01	0.02	0.05	0.17	0.42	0.29	0.69	2.11
SOC30_A21	1.36	2.10	34.95	52.64	5.50	0.39	0.30		0.25	1.75	99.22	2963.36	11.00	3.25	2.54	0.19	0.08	0.01	0.01	0.03	0.16	0.43	0.30	0.65	2.10
SOC30_A19	1.26	3.37	32.52	51.47	5.09	0.73	0.18		0.38	1.86	96.86	2885.82	11.00	3.27	2.43	0.32	0.09	0.01	0.02	0.05	0.16	0.41	0.22	0.67	2.13
SOC30_A18	1.23	2.76	32.51	52.85	4.84	0.97	0.12		0.27	1.91	97.47	2915.43	11.00	3.32	2.41	0.26	0.09	0.01	0.01	0.07	0.15	0.39	0.26	0.67	2.09
SOC30_A17	1.93	2.33	34.36	52.22	4.62	0.19	0.31		0.35	1.67	97.99	2934.68	11.00	3.26	2.53	0.22	0.08	0.01	0.02	0.01	0.23	0.37	0.26	0.63	2.11
SOC30_A15	1.19	3.21	34.34	50.64	5.02	0.61	0.18		0.26	1.87	97.32	2902.17	11.00	3.19	2.55	0.30	0.09	0.01	0.01	0.04	0.15	0.40	0.23	0.63	2.16
SOC30_A11	1.40	3.25	34.24	51.17	4.38	0.46	0.15		0.37	1.84	97.27	2912.23	11.00	3.22	2.54	0.30	0.09	0.01	0.02	0.03	0.17	0.35	0.22	0.58	2.17
SOC30_A10	1.40	4.30	34.79	50.86	4.05	0.30	0.28		0.91	1.77	98.67	2947.32	11.00	3.16	2.55	0.40	0.08	0.01	0.05	0.02	0.17	0.32	0.17	0.53	2.25
SOC30_A6	1.37	2.24	31.47	51.45	5.32	0.22	0.18		0.40	2.31	94.97	2830.24	11.00	3.33	2.40	0.22	0.11	0.01	0.02	0.02	0.17	0.44	0.34	0.64	2.09
SOC30_A5	1.51	2.73	32.59	52.65	5.11	0.94	0.29		0.66	2.34	98.83	2935.11	11.00	3.28	2.40	0.25	0.11	0.01	0.03	0.06	0.18	0.41	0.30	0.72	2.09
SOC30_A3	1.34	2.35	35.54	51.29	4.71	0.28	0.34		0.58	1.69	98.10	2935.76	11.00	3.20	2.61	0.22	0.08	0.02	0.03	0.02	0.16	0.37	0.27	0.57	2.15

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

analyse	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	SO3	MnO	Fe2O3	∑		base	Si	Al	Mg	Fe3+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
SOC 4 (0,2µm)																									
SOC4_A20	1.44	3.72	33.72	48.92	4.74	0.85	0.14		1.08	2.68	97.28	2870.28	11.00	3.12	2.53	0.35	0.13	0.01	0.06	0.06	0.18	0.39	0.27	0.68	2.20
SOC4_A19	1.35	3.18	33.84	51.04	4.54	0.20	0.33		0.27	2.53	97.29	2906.82	11.00	3.21	2.51	0.30	0.12	0.02	0.01	0.01	0.17	0.36	0.29	0.56	2.18
SOC4_A18	1.29	3.08	33.59	51.01	4.59	0.40	0.30		0.39	2.32	96.95	2895.34	11.00	3.22	2.50	0.29	0.11	0.01	0.02	0.03	0.16	0.37	0.28	0.58	2.16
SOC4_A17	1.69	3.47	33.02	47.84	5.31	0.52	0.23		0.28	2.61	94.98	2801.79	11.00	3.13	2.54	0.34	0.13	0.01	0.02	0.04	0.21	0.44	0.28	0.73	2.16
SOC4_A15	1.37	2.79	32.11	51.79	4.49	0.67	0.27		0.37	2.33	96.19	2875.29	11.00	3.30	2.41	0.26	0.11	0.01	0.02	0.05	0.17	0.36	0.30	0.62	2.12
SOC4_A14	1.73	2.74	31.81	48.13	4.98	0.87	0.38		0.26	3.20	94.09	2775.34	11.00	3.17	2.47	0.27	0.16	0.02	0.01	0.06	0.22	0.42	0.37	0.76	2.11
SOC4_A13	1.64	3.92	32.40	49.82	4.47	0.35	0.47		0.26	2.24	95.57	2846.35	11.00	3.20	2.46	0.38	0.11	0.02	0.01	0.02	0.20	0.37	0.22	0.62	2.18
SOC4_A12	1.54	3.86	33.06	50.62	4.44	0.40	0.27		0.40	2.26	96.84	2887.19	11.00	3.21	2.47	0.36	0.11	0.01	0.02	0.03	0.19	0.36	0.23	0.60	2.19
SOC4_A11	1.49	3.57	31.35	49.41	4.75	0.78	0.37		0.28	2.02	94.04	2795.43	11.00	3.24	2.42	0.35	0.10	0.02	0.02	0.05	0.19	0.40	0.22	0.70	2.14
SOC4_A10	1.59	3.70	31.22	48.24	5.03	0.60	0.28		0.37	2.50	93.54	2765.07	11.00	3.19	2.44	0.36	0.12	0.01	0.02	0.04	0.20	0.43	0.25	0.71	2.15
SOC4_A7	1.53	3.11	30.41	49.37	4.45	0.26	0.16		0.19	2.50	91.97	2745.20	11.00	3.29	2.39	0.31	0.13	0.01	0.01	0.02	0.20	0.38	0.29	0.61	2.14
SOC4_A5	1.43	3.15	32.14	48.17	4.24	0.84	0.34		0.30	2.26	92.86	2765.14	11.00	3.19	2.51	0.31	0.11	0.02	0.02	0.06	0.18	0.36	0.27	0.66	2.15
SOC4_A4	1.27	3.11	30.66	52.12	3.69	1.02	0.19		0.38	2.53	94.98	2849.68	11.00	3.35	2.32	0.30	0.12	0.01	0.02	0.07	0.16	0.30	0.29	0.60	2.12
SOC4_A3	1.62	4.29	30.12	51.86	4.75	0.87	0.30		0.26	2.97	97.03	2877.67	11.00	3.30	2.26	0.41	0.14	0.01	0.01	0.06	0.20	0.39	0.26	0.70	2.13

analyse	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	SO3	MnO	Fe2O3	∑		base	Si	Al	Mg	Fe3+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
BA37-36 (0,2µm)	Gypse qui gène l'analyse, et chlorite ds l'échantillon																								
BA37-36_A21	1.55	4.97	30.33	48.34	5.52	1.38	0.30	0.0015	1.25	4.53	98.16	2842.86	11.00	3.11	2.30	0.48	0.22	0.01	0.07	0.10	0.19	0.45	0.32	0.84	2.19
BA37-36_A18	1.64	4.96	30.24	49.15	5.19	1.89	0.24	0.0015	1.42	4.47	99.20	2873.95	11.00	3.13	2.27	0.47	0.21	0.01	0.08	0.13	0.20	0.42	0.31	0.88	2.17
BA37-36_A17	1.70	4.89	29.67	49.22	5.65	0.91	0.41	0.0015	1.30	5.35	99.11	2865.36	11.00	3.14	2.23	0.47	0.26	0.02	0.07	0.06	0.21	0.46	0.36	0.80	2.19
BA37-36_A15	1.47	5.38	30.29	49.41	6.42	0.49	0.26	0.0015	1.50	4.79	99.99	2887.09	11.00	3.13	2.26	0.51	0.23	0.01	0.08	0.03	0.18	0.52	0.31	0.77	2.23
BA37-36_A14	1.38	4.65	30.68	48.97	5.63	1.93	0.20	0.0015	1.37	5.18	99.98	2885.88	11.00	3.11	2.29	0.44	0.25	0.01	0.07	0.13	0.17	0.46	0.36	0.89	2.17
BA37-36_A13	1.67	5.05	30.16	49.83	5.16	1.55	0.16	0.0015	1.16	3.98	98.72	2875.77	11.00	3.17	2.26	0.48	0.19	0.01	0.06	0.11	0.21	0.42	0.28	0.84	2.18
BA37-36_A12	1.54	4.27	31.16	50.00	5.48	0.43	0.45	0.0015	1.30	4.28	98.93	2888.12	11.00	3.17	2.33	0.40	0.20	0.02	0.07	0.03	0.19	0.44	0.34	0.69	2.20
BA37-36_A11	1.34	4.23	30.25	49.85	5.56	1.57	0.27	0.0015	1.18	4.75	99.00	2875.44	11.00	3.17	2.27	0.40	0.23	0.01	0.06	0.11	0.17	0.45	0.36	0.83	2.15
BA37-36_A9	1.47	4.62	29.92	50.14	5.18	1.41	0.35	0.0015	1.37	4.80	99.26	2885.78	11.00	3.18	2.24	0.44	0.23	0.02	0.07	0.10	0.18	0.42	0.34	0.79	2.17
BA37-36_A8	1.88	5.95	29.91	49.00	5.60	0.68	0.34	0.0015	1.36	4.46	99.18	2871.98	11.00	3.12	2.25	0.57	0.21	0.02	0.07	0.05	0.23	0.46	0.27	0.78	2.24
BA37-36_A4	1.78	4.57	28.44	51.51	5.71	1.53	0.12	0.0015	1.30	4.95	99.92	2895.62	11.00	3.26	2.12	0.43	0.24	0.01	0.07	0.10	0.22	0.46	0.35	0.89	2.12
BA37-36_A3	1.81	5.05	27.31	51.25	5.56	0.93	0.41	0.0015	1.26	4.94	98.53	2860.37	11.00	3.28	2.06	0.48	0.24	0.02	0.07	0.06	0.23	0.45	0.33	0.81	2.15
BA37-36_A1	1.50	4.18	28.79	50.97	5.78	1.35	0.22	0.0015	1.42	4.87	99.08	2874.04	11.00	3.25	2.16	0.40	0.23	0.01	0.08	0.09	0.19	0.47	0.37	0.84	2.13

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

analyse	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	SO3	MnO	Fe2O3	∑		base	Si	Al	Mg	Fe3+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
OK110_51 (0,2µm)																									
OK110-51_A50	0.92	2.92	32.21	53.48	5.91	0.70	0.17	0.3456	0.06	2.15	98.86	2942.02	11.00	3.33	2.36	0.27	0.10	0.01	0.00	0.05	0.11	0.47	0.27	0.67	2.07
OK110-51_A49	1.01	2.94	31.42	54.39	5.33	0.86	0.33	0.3796	0.07	1.97	98.69	2949.15	11.00	3.38	2.30	0.27	0.09	0.02	0.00	0.06	0.12	0.42	0.25	0.66	2.06
OK110-51_A47	1.00	3.01	32.95	53.97	5.04	0.51	0.16	0.3929	0.05	1.67	98.76	2962.81	11.00	3.33	2.40	0.28	0.08	0.01	0.00	0.03	0.12	0.40	0.22	0.58	2.10
OK110-51_A46	0.95	3.01	32.19	54.39	4.73	0.69	0.11	0.5443	0.11	2.21	98.95	2966.26	11.00	3.36	2.34	0.28	0.10	0.01	0.01	0.05	0.11	0.37	0.27	0.58	2.09
OK110-51_A45	1.02	2.97	32.44	53.64	5.65	0.85	0.20	0.2805	0.08	2.01	99.13	2953.98	11.00	3.32	2.37	0.27	0.09	0.01	0.00	0.06	0.12	0.45	0.25	0.68	2.07
OK110-51_A44	0.99	3.01	32.49	53.73	5.20	0.65	0.16	0.2274	0.10	2.19	98.74	2952.52	11.00	3.33	2.37	0.28	0.10	0.01	0.01	0.04	0.12	0.41	0.27	0.62	2.10
OK110-51_A42	0.99	2.92	31.47	54.36	5.40	0.87	0.12	0.3126	0.08	2.38	98.92	2951.52	11.00	3.37	2.30	0.27	0.11	0.01	0.00	0.06	0.12	0.43	0.29	0.66	2.06
OK110-51_A40	1.02	2.98	31.84	54.02	5.49	0.68	0.51	0.4103	0.05	1.91	98.91	2952.78	11.00	3.35	2.33	0.28	0.09	0.02	0.00	0.05	0.12	0.43	0.24	0.65	2.07
OK110-51_A38	1.03	3.02	31.66	55.22	4.65	0.63	0.02	0.3705	0.06	2.13	98.79	2970.03	11.00	3.40	2.30	0.28	0.10	0.00	0.00	0.04	0.12	0.37	0.26	0.57	2.08
OK110-51_A37	0.99	3.03	31.80	54.60	5.36	0.40	0.47	0.2034	0.01	2.13	98.99	2963.70	11.00	3.37	2.32	0.28	0.10	0.02	0.00	0.03	0.12	0.42	0.26	0.59	2.09
OK110-51_A33	1.08	3.13	32.25	53.90	5.23	0.38	0.18	0.3237	0.08	2.19	98.73	2952.88	11.00	3.34	2.36	0.29	0.10	0.01	0.00	0.02	0.13	0.41	0.26	0.59	2.10
OK110-51_A30	1.03	2.93	32.56	53.98	5.21	0.47	0.27	0.4546	0.12	1.98	99.01	2961.95	11.00	3.34	2.37	0.27	0.09	0.01	0.01	0.03	0.12	0.41	0.25	0.60	2.09
OK110-51_A29	0.89	3.09	32.57	53.67	5.11	0.97	0.23	0.2411	0.06	2.12	98.96	2958.42	11.00	3.32	2.38	0.29	0.10	0.01	0.00	0.06	0.11	0.40	0.26	0.64	2.09
OK110-51_A25	0.94	2.96	32.57	53.91	5.20	0.57	0.32	0.3676	0.11	2.03	98.98	2961.21	11.00	3.33	2.37	0.27	0.09	0.01	0.01	0.04	0.11	0.41	0.26	0.60	2.09
OK110-51_A24	1.06	2.94	32.04	55.19	4.81	0.35	0.10	0.2994	0.06	2.03	98.88	2973.99	11.00	3.40	2.32	0.27	0.09	0.00	0.00	0.02	0.13	0.38	0.26	0.55	2.09
OK110-51_A21	0.94	2.72	28.82	57.82	5.00	0.98	0.23	0.3489	0.17	2.02	99.04	2978.13	11.00	3.55	2.09	0.25	0.09	0.01	0.01	0.06	0.11	0.39	0.27	0.63	2.00
OK110-51_A17	1.04	3.09	30.60	53.55	5.57	0.59	0.15	0.3608	0.00	1.91	96.87	2892.31	11.00	3.39	2.28	0.29	0.09	0.01	0.00	0.04	0.13	0.45	0.24	0.66	2.06
OK110-51_A16	0.99	3.07	32.68	53.91	4.90	0.28	0.44	0.2928	0.09	2.21	98.86	2964.23	11.00	3.33	2.38	0.28	0.10	0.02	0.00	0.02	0.12	0.39	0.27	0.54	2.12
OK110-51_A15	0.79	2.80	32.70	52.90	6.35	0.41	0.25	0.0794	0.27	2.40	98.95	2936.65	11.00	3.30	2.40	0.26	0.11	0.01	0.01	0.03	0.09	0.50	0.30	0.65	2.10
OK110-51_A12	1.95	2.44	32.94	54.49	4.31	0.65	0.06	0.4595	0.10	1.42	98.82	2970.49	11.00	3.36	2.39	0.22	0.07	0.00	0.01	0.04	0.23	0.34	0.23	0.66	2.05
OK110-51_A10	0.99	2.99	31.78	54.12	5.16	1.67	0.31	0.4711	0.04	2.32	99.86	2972.14	11.00	3.33	2.31	0.27	0.11	0.01	0.00	0.11	0.12	0.41	0.28	0.74	2.04
OK110-51_A8	0.98	3.09	32.47	53.42	5.23	0.68	0.26	0.4695	0.17	2.09	98.86	2950.57	11.00	3.31	2.37	0.29	0.10	0.01	0.01	0.05	0.12	0.41	0.25	0.62	2.09
OK110-51_A6	0.96	2.90	31.16	55.43	5.04	0.79	0.11	0.3429	0.11	2.10	98.94	2967.02	11.00	3.42	2.27	0.27	0.10	0.01	0.01	0.05	0.11	0.40	0.27	0.62	2.06
OK110-51_A4	0.91	2.88	31.29	53.19	6.38	0.93	0.55	0.2959	0.04	2.50	98.97	2928.32	11.00	3.32	2.31	0.27	0.12	0.03	0.00	0.06	0.11	0.51	0.31	0.74	2.04
OK110-51_A3	0.86	2.87	31.51	55.20	5.31	0.95	0.09	0.3387	0.00	1.79	98.92	2965.05	11.00	3.41	2.29	0.26	0.08	0.00	0.00	0.06	0.10	0.42	0.24	0.65	2.05
OK110-51_A2	0.99	2.84	32.11	53.60	5.61	0.43	0.60	0.3024	0.17	2.25	98.91	2947.93	11.00	3.33	2.35	0.26	0.11	0.03	0.01	0.03	0.12	0.44	0.29	0.62	2.08
OK110-51_A1	0.95	2.90	31.63	55.14	5.02	0.57	0.06	0.3740	0.00	2.14	98.79	2965.57	11.00	3.40	2.30	0.27	0.10	0.00	0.00	0.04	0.11	0.40	0.27	0.58	2.07

Ch : charge interfoliaire, oct : occupation octaédrique, Xfe : Fe/(Fe + Mg).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

analyse	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	SO3	MnO	Fe2O3	∑		base	Si	Al	Mg	Fe3+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
)K110-131 (0,2µm)																									
OK110-131_A50	0.58	2.17	35.91	49.24	8.81	0.55	0.23		0.05	2.45	99.98	2914.30	11.00	3.09	2.66	0.20	0.12	0.01	0.00	0.04	0.07	0.71	0.36	0.85	2.08
OK110-131_A49	0.52	2.18	35.85	49.46	8.93	0.58	0.11		0.01	2.35	100.00	2915.81	11.00	3.11	2.65	0.20	0.11	0.01	0.00	0.04	0.06	0.72	0.35	0.86	2.08
OK110-131_A48	0.50	2.09	35.65	49.54	8.96	0.56	0.26		0.03	2.41	100.00	2914.96	11.00	3.11	2.64	0.20	0.11	0.01	0.00	0.04	0.06	0.72	0.37	0.85	2.07
OK110-131_A47	0.52	2.00	35.94	49.47	9.13	0.42	0.30		0.04	2.17	100.00	2915.43	11.00	3.11	2.66	0.19	0.10	0.01	0.00	0.03	0.06	0.73	0.35	0.85	2.07
OK110-131_A46	0.59	2.09	35.87	49.78	8.37	0.66	0.05		0.06	2.51	99.99	2923.68	11.00	3.12	2.65	0.20	0.12	0.00	0.00	0.04	0.07	0.67	0.38	0.83	2.08
OK110-131_A45	0.55	2.12	36.05	49.06	8.92	0.53	0.21		0.04	2.49	99.96	2911.76	11.00	3.08	2.67	0.20	0.12	0.01	0.00	0.04	0.07	0.72	0.37	0.85	2.08
OK110-131_A44	0.49	2.15	35.85	49.16	9.00	0.49	0.34		0.00	2.52	100.00	2912.34	11.00	3.09	2.66	0.20	0.12	0.02	0.00	0.03	0.06	0.72	0.37	0.85	2.08
OK110-131_A42	0.53	2.09	35.71	49.31	9.02	0.50	0.31		0.02	2.51	100.00	2912.11	11.00	3.10	2.65	0.20	0.12	0.01	0.00	0.03	0.06	0.72	0.38	0.86	2.08
OK110-131_A41	0.62	2.24	36.05	49.59	8.31	0.41	0.30		0.09	2.31	99.92	2924.47	11.00	3.10	2.66	0.21	0.11	0.01	0.00	0.03	0.08	0.66	0.34	0.79	2.10
OK110-131_A40	0.56	2.16	35.82	49.65	8.71	0.54	0.17		0.02	2.31	99.96	2919.47	11.00	3.11	2.65	0.20	0.11	0.01	0.00	0.04	0.07	0.70	0.35	0.84	2.08
OK110-131_A39	0.59	2.09	35.46	49.64	8.61	0.85	0.32		0.02	2.32	99.91	2915.50	11.00	3.12	2.62	0.20	0.11	0.02	0.00	0.06	0.07	0.69	0.36	0.88	2.06
OK110-131_A38	0.62	2.22	36.40	49.55	8.08	0.50	0.29		0.07	2.25	99.99	2930.76	11.00	3.09	2.68	0.21	0.11	0.01	0.00	0.03	0.08	0.64	0.34	0.79	2.11
OK110-131_A37	0.49	2.06	35.86	49.14	9.41	0.52	0.25		0.00	2.25	100.00	2907.75	11.00	3.09	2.66	0.19	0.11	0.01	0.00	0.04	0.06	0.76	0.35	0.89	2.07
OK110-131_A36	0.59	2.14	35.83	49.63	8.63	0.70	0.20		0.06	2.20	99.98	2920.04	11.00	3.11	2.65	0.20	0.10	0.01	0.00	0.05	0.07	0.69	0.34	0.86	2.08
OK110-131_A35	0.62	2.13	35.86	49.82	8.44	0.54	0.11		0.01	2.43	99.96	2924.09	11.00	3.12	2.65	0.20	0.11	0.01	0.00	0.04	0.07	0.67	0.36	0.82	2.08
OK110-131_A34	0.53	2.14	36.16	49.05	9.13	0.53	0.15		0.00	2.32	100.00	2911.60	11.00	3.08	2.68	0.20	0.11	0.01	0.00	0.04	0.06	0.73	0.35	0.87	2.08
OK110-131_A33	0.62	2.22	35.66	49.46	8.54	0.65	0.44		0.01	2.40	100.00	2918.93	11.00	3.10	2.64	0.21	0.11	0.02	0.00	0.04	0.08	0.68	0.35	0.85	2.08
OK110-131_A32	0.55	2.15	35.39	49.62	8.71	0.48	0.25		0.11	2.75	100.00	2915.35	11.00	3.12	2.62	0.20	0.13	0.01	0.01	0.03	0.07	0.70	0.39	0.83	2.08
OK110-131_A31	0.55	2.19	35.88	49.30	8.91	0.61	0.30		0.01	2.22	99.96	2914.50	11.00	3.10	2.66	0.20	0.10	0.01	0.00	0.04	0.07	0.71	0.34	0.86	2.08
OK110-131_A30	0.64	2.21	36.10	49.72	7.83	0.72	0.21		0.05	2.37	99.84	2928.63	11.00	3.11	2.66	0.21	0.11	0.01	0.00	0.05	0.08	0.62	0.35	0.80	2.10
OK110-131_A29	0.56	2.14	35.66	49.60	8.84	0.47	0.29		0.08	2.37	100.00	2917.02	11.00	3.11	2.64	0.20	0.11	0.01	0.00	0.03	0.07	0.71	0.36	0.84	2.08
OK110-131_A28	0.62	2.19	36.29	49.08	8.48	0.50	0.32		0.06	2.45	99.98	2919.19	11.00	3.08	2.68	0.20	0.12	0.01	0.00	0.03	0.07	0.68	0.36	0.82	2.10
OK110-131_A27	0.54	2.04	35.58	49.35	8.85	0.44	0.43	0.0015	0.16	2.60	99.99	2912.52	11.00	3.10	2.64	0.19	0.12	0.02	0.01	0.03	0.07	0.71	0.39	0.83	2.08
OK110-131_A26	0.58	2.17	35.86	49.33	8.72	0.44	0.19	0.0015	0.00	2.62	99.92	2914.67	11.00	3.10	2.65	0.20	0.12	0.01	0.00	0.03	0.07	0.70	0.38	0.83	2.09
OK110-131_A25	0.54	2.13	35.77	49.37	8.81	0.60	0.33	0.0015	0.08	2.36	100.00	2915.42	11.00	3.10	2.65	0.20	0.11	0.02	0.00	0.04	0.07	0.71	0.36	0.85	2.08
OK110-131_A24	0.53	2.07	37.83	49.10	7.69	0.49	0.22	0.0015	0.00	2.05	99.97	2941.52	11.00	3.06	2.78	0.19	0.10	0.01	0.00	0.03	0.06	0.61	0.33	0.74	2.13
OK110-131_A23	0.50	2.10	36.59	49.24	8.42	0.35	0.36	0.0015	0.10	2.35	99.99	2925.50	11.00	3.08	2.70	0.20	0.11	0.02	0.01	0.02	0.06	0.67	0.36	0.78	2.11
OK110-131_A22	0.56	2.10	35.73	49.08	9.10	0.49	0.43	0.0015	0.00	2.52	100.00	2909.06	11.00	3.09	2.65	0.20	0.12	0.02	0.00	0.03	0.07	0.73	0.38	0.87	2.07
OK110-131_A21	0.63	2.11	35.17	49.34	9.05	0.50	0.20	0.0015	0.12	2.86	100.00	2905.33	11.00	3.11	2.61	0.20	0.14	0.01	0.01	0.03	0.08	0.73	0.41	0.87	2.07
OK110-131_A20	0.55	2.03	35.82	49.58	9.08	0.45	0.26	0.0015	0.02	2.18	99.97	2915.55	11.00	3.11	2.65	0.19	0.10	0.01	0.00	0.03	0.07	0.73	0.35	0.85	2.07
OK110-131_A19	0.51	2.15	35.90	49.42	9.14	0.41	0.21	0.0015	0.00	2.25	100.00	2914.79	11.00	3.10	2.66	0.20	0.11	0.01	0.00	0.03	0.06	0.73	0.35	0.85	2.08
OK110-131_A18	0.55	2.15	36.10	49.67	8.55	0.51	0.11	0.0015	0.10	2.22	99.95	2922.99	11.00	3.11	2.66	0.20	0.10	0.01	0.01	0.03	0.07	0.68	0.34	0.82	2.09
OK110-131_A17	0.59	2.12	35.57	49.59	9.10	0.46	0.21	0.0015	0.04	2.31	99.99	2913.14	11.00	3.12	2.63	0.20	0.11	0.01	0.00	0.03	0.07	0.73	0.35	0.86	2.07
OK110-131_A16	0.57	2.11	35.71	49.22	9.13	0.53	0.25	0.0015	0.09	2.38	100.00	2909.19	11.00	3.10	2.65	0.20	0.11	0.01	0.01	0.04	0.07	0.73	0.36	0.87	2.07
OK110-131_A15	0.53	2.09	35.97	49.13	8.90	0.46	0.21	0.0015	0.07	2.62	99.97	2912.04	11.00	3.09	2.66	0.20	0.12	0.01	0.00	0.03	0.06	0.71	0.39	0.84	2.09
OK110-131_A13	0.51	2.08	35.62	49.86	8.74	0.45	0.27	0.0015	0.03	2.43	99.99	2920.98	11.00	3.12	2.63	0.19	0.11	0.01	0.00	0.03	0.06	0.70	0.37	0.82	2.08
OK110-131_A12	0.53	2.14	35.60	50.03	8.47	0.49	0.19	0.0015	0.04	2.44	99.93	2924.08	11.00	3.13	2.63	0.20	0.12	0.01	0.00	0.03	0.06	0.68	0.37	0.81	2.08
OK110-131_A11	0.60	2.10	35.63	49.62	8.95	0.43	0.14	0.0015	0.06	2.43	99.97	2914.56	11.00	3.12	2.64	0.20	0.12	0.01	0.00	0.03	0.07	0.72	0.37	0.85	2.08
OK110-131_A10	0.50	2.09	35.61	49.15	8.94	0.47	0.39	0.0015	0.13	2.72	100.00	2909.50	11.00	3.09	2.64	0.20	0.13	0.02	0.01	0.03	0.06	0.72	0.40	0.84	2.08
OK110-131_A9	0.60	2.21	36.10	49.54	8.53	0.46	0.22	0.0015	0.01	2.25	99.93	2922.38	11.00	3.10	2.67	0.21	0.11	0.01	0.00	0.03	0.07	0.68	0.34	0.82	2.09
OK110-131_A8	0.56	2.16	36.21	49.18	8.64	0.65	0.26	0.0015	0.05	2.22	99.94	2917.17	11.00	3.09	2.68	0.20	0.10	0.01	0.00	0.04	0.07	0.69	0.34	0.85	2.09
OK110-131_A7	0.51	2.22	35.75	48.86	9.18	0.63	0.16	0.0015	0.03	2.64	100.00	2904.48	11.00	3.08	2.66	0.21	0.13	0.01	0.00	0.04	0.06	0.74	0.38	0.89	2.08
OK110-131_A6	0.54	2.15	35.99	49.24	8.82	0.52	0.18	0.0015	0.01	2.52	99.96	2914.64	11.00	3.09	2.66	0.20	0.12	0.01	0.00	0.03	0.07	0.71	0.37	0.84	2.09
OK110-131_A5	0.61	2.21	35.52	50.01	8.32	0.52	0.21	0.0015	0.05	2.54	99.98	2925.29	11.00	3.13	2.62	0.21	0.12	0.01	0.00	0.03	0.07	0.66	0.37	0.81	2.09
OK110-131_A4	0.62	2.28	35.45	49.64	8.58	0.83	0.21	0.0015	0.00	2.35	99.95	2916.99	11.00	3.12	2.62	0.21	0.11	0.01	0.00	0.06	0.08	0.69	0.34	0.87	2.07
OK110-131_A3	0.68	2.23	36.02	49.59	7.94	0.70	0.45	0.0015	0.02	2.30	99.92	2927.96	11.00	3.10	2.65	0.21	0.11	0.02	0.00	0.05	0.08	0.63	0.34	0.81	2.09
OK110-131_A2	0.54	2.12	36.32	49.49	8.66	0.50	0.17	0.0015	0.00	2.19	99.99	2923.35	11.00	3.10	2.68	0.20	0.10	0.01	0.00	0.03	0.07	0.69	0.34	0.82	2.09
OK110-131_A1	0.59	2.22	35.96	49.00	9.08	0.45	0.18	0.0015	0.01	2.51	100.00	2909.70	11.00	3.08	2.67	0.21	0.12	0.01	0.00	0.03	0.07	0.73	0.36	0.86	2.09

Ch : charge interfoliaire, oct : occupation octaédrique, Xfe : Fe/(Fe + Mg).

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.

L'auteur de cette thèse n'a pas souhaité diffuser sa thèse sur internet mais uniquement sur l'intranet de l'Université de Poitiers.