Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL: mailto:scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

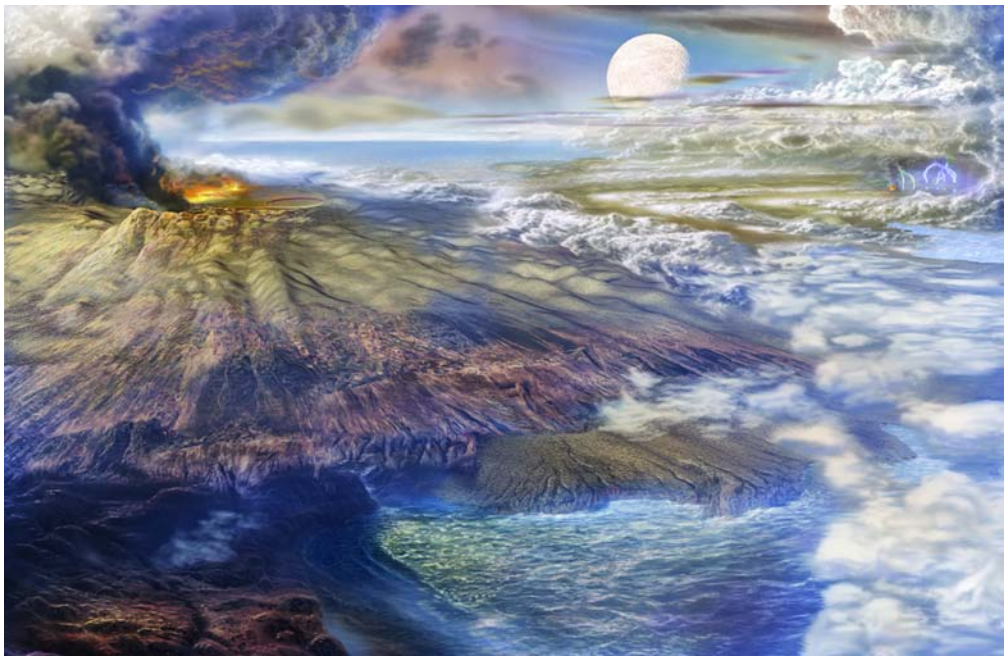
Composition isotopique de l'oxygène et du silicium dans les cherts Précambriens : Implications Paléo-environnementales

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'institut National Polytechnique de Lorraine
spécialité Géosciences

par

Johanna Marin



soutenue publiquement le 23 novembre 2009 devant la commission d'examen :

Magali Ader	IPGP, Paris	Rapportrice
Luc André	Musée Royal de l'Afrique Centrale, Tervuren	Rapporteur
Pascal Philippot	IPGP, Paris	Examinateur
Bernard Marty	CRPG, Nancy	Examinateur
Marc Chaussidon	CRPG, Nancy	Directeur de Thèse
François Robert	LMCM -Mnhn, Paris	Co-directeur de Thèse
Marie-Christine Boiron	G2R, Nancy	Invitée

A mon Grand-Père Charles

A Vincent dit Pollack

"En-deça c'est la nuit, au-delà c'est le rêve,

L'idéal est un oeil que la science crève"

Victor Hugo

Les Contemplations

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse Marc Chaussidon ainsi que mon co-directeur de thèse François Robert pour m'avoir permis de faire cette thèse et m'avoir fait découvrir le monde de la géochimie et surtout celui de la sonde ionique. Je les remercie particulièrement pour tout ce qu'ils m'ont appris pendant ces trois années, ainsi que pour leur aide, leur patience et leurs conseils avisés.

Mes remerciements vont également aux membres du jury, Bernard Marty, Pascal Philippot, Marie-Christine Boiron et surtout les rapporteurs. Magali Ader et Luc André.

Je tiens particulièrement à remercier Claire Rollion-Bard pour ses astuces de pics plats, sa bonne humeur, son soutien et sa motivation à toute épreuve. Je tiens aussi à remercier Denis Mangin et Michel Champenois pour leur aide lors des séances de sonde ioniques, les charmants surnoms dont ils m'ont affublés pendant ces trois années et leurs blagues quotidiennes.

Merci à Marie-Christine Boiron qui m'a fait découvrir le monde des inclusions fluides, pour toutes nos discussions ainsi que ses conseils.

Je remercie Bernard Marty qui après avoir été mon professeur en géochimie m'a permis de l'enseigner à mon tour. Je le remercie aussi pour ses conseils avisés et San Francisco. Je remercie David Jousselin et Sylvain Bourlange de m'avoir permis de continuer à étudier la géologie structurale.

Je remercie Damien Jacob du LSPES de Lille pour son aide lors des séances de microscope électronique à transmission et Caroline Fitoussi de l'ETH de Zurich, pour l'analyse de standards et toutes nos discussions sur le silicium. Je remercie aussi Caroline Guilmette du CRPG pour ses analyses de standards de carbonates et toutes nos discussions scientifiques ou non..

Merci aussi à Béatrice, Guy, Gaston et Emilie avec qui j'ai souvent pu discuter des problématiques de la Terre Primitive et des cherts.

Un grand merci à Bruno, Nordine, Jean-Marc, Pierre (la chèvre va me manquer..), Julien, Manu, Isabelle, Aurélie, Cathy, Odile et Martine.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui m'ont écouté, supporté et motivé pendant ces trois ans. La première d'entre elle est bien sûr Aurélia, merci pour tes conseils et ton aide. Je remercie aussi évidemment Romain l'Auvergnat têtu et roi des barbecues, Marteen pour sa patience à toute épreuve, Johann mon "frère" de sonde ionique et de thèse, Magali dite Xénon-Girl, Saholy, Julien, Nicolas, et puis Tix et François pour les discussions animées et les apéros à la cave, Pete pour sa gentillesse légendaire et San Francisco, le grand Julien pour son esprit de contradiction, PH pour les discussions passionnées, et Guillaume pour le chapeau et les légumes. Ma dernière année de thèse aurait été beaucoup plus compliquée si un petit lutin toujours souriant n'était pas arrivée au CRPG. Merci Aurélie pour ton humour et ta joie de vivre.

Il y a aussi toutes les personnes que j'ai rencontrées pendant ces trois années et avec qui j'ai passé de bons moments et il y en a beaucoup. Je les remercie pour toutes les discussions que j'ai pu avoir.

Un grand merci à Jey, Joanne, Ben, Loïc, Pollack et tous les autres pour m'avoir écoutée et supportée pendant ces trois années et pour les nombreuses soirées parisiennes. Je remercie aussi Renate et Jean-Pierre pour les week-ends allemands et la Forêt Noire.

Je tiens à remercier mes parents et mes sœurs d'être de me soutenir et de m'écouter depuis si longtemps.

Enfin un énorme merci à Antoine sans qui cette thèse n'aurait sûrement pas pu aboutir.

Sommaire

Introduction *1*

Chapitre 1 : L'environnement de la Terre au Précambrien ***5***

1. Introduction 9
2. Dynamique Terrestre 11
3. L'Atmosphère 27
4. L'Hydrosphère 39
5. Les traces de vie à l'archéen 51

Chapitre 2 : Les isotopes de l'oxygène et du silicium : définition et applications ***59***

1. Introduction aux isotopes stables et au fractionnement isotopique 63
2. Le fractionnement isotopique de l'oxygène et la reconstitution des paléo-températures océaniques 75
3. Le silicium : traceur de source et paléo-thermomètre 82
4. Conclusions 90

Chapitre 3 : Techniques analytiques ***91***

1. La préparation des échantillons 95
2. La microscopie électronique 96
3. La sonde ionique 97
4. Techniques d'étude des inclusions fluides 131

Chapitre 4 : Présentation et étude pétrographique des cherts : composition, origine et diagenèse ***135***

1. Définition et Composition d'un chert 139
2. Présentation des divers types de cherts 147
3. La diagenèse des cherts 156
4. Présentation des cherts Précambriens 168
5. Etude détaillée du microquartz 189
6. Conclusion 198

Chapitre 5 : Effets de la diagenèse et implications pour la reconstruction des paléo-températures océaniques : exemples des cherts de Gunflint (1,9 Ga, Canada) ***199***

Résumé 201
Article ***203***

Chapitre 6 : Effet des circulations fluides dans un chert archéen : exemple d'un échantillon du groupe d'Onverwacht (3,5 Ga, Afrique du Sud)_____219

Résumé _____221
Article _____223

Chapitre 7 : Compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium et concentrations en éléments traces des cherts précambriens : implications sur les origines du microquartz _____279

1. Composition isotopique de l'oxygène et du silicium_____283
2. Concentration des éléments traces _____297
3. Interprétation et discussion_____303
4. Conclusion sur les compositions isotopiques_____314

*Conclusion*_____ *317*
*Références Bibliographiques*_____*321*
Annexes _____*363*

Un des grands paradoxes de l'histoire précoce de la terre est celui du soleil jeune qui devait avoir une luminosité plus faible d'environ 30% par rapport à l'actuel. L'eau à cette époque, pour une atmosphère identique à aujourd'hui, n'aurait donc du exister que sous forme de glace, or il existe de nombreuses traces d'eau liquide dont des enregistrements sédimentaires de cette époque. Une manière d'éviter que les océans soient gelés est l'existence d'un effet de serre important à cette époque. La nature et la concentration des gaz à effets de serre qui ont pu produire cet effet sont peu connues et surtout mal étayées par les données géologiques. La présence d'eau liquide est un des éléments primordiaux pour l'apparition de la vie. La température de surface de la terre et notamment celle des océans est donc un paramètre important à connaître afin de pouvoir reconstituer les conditions environnementales de la Terre primitive. De plus, la reconstitution de ces conditions peut nous permettre de comprendre quels processus ont pu permettre l'apparition de la vie et quels processus peuvent faire varier ces conditions. Les cherts, roches siliceuses formées essentiellement de quartz ont souvent été considérées comme ayant une origine sédimentaire. Le nom équivalent à chert en français est silex, mais ce terme ne recoupe pas totalement la définition d'un chert, c'est pour cela que le terme anglais est conservé dans cette thèse. Ces roches peuvent avoir conservé notamment par le biais de leur composition isotopique en oxygène et en silicium, des traces de leurs conditions de précipitation. Les cherts étudiés dans cette thèse proviennent de diverses collections et un grand nombre d'entre eux a été étudié dans le cadre de la recherche de traces fossiles. Les échantillons archéens proviennent de deux cratons bien connus, le craton de Kaapvaal, daté de 3,6 à 3,2 Ga situé en Afrique du Sud et du craton des Pilbara daté de 3,72 à 2,4 Ga, situé en Australie. Les échantillons provenant du craton de Kaapvaal appartiennent au groupe d'Onverwacht, tandis que ceux provenant du craton des Pilbara proviennent du groupe de Warawoona et du groupe de Fortescue. Les échantillons du Protérozoïque proviennent de la formation de Gunflint, datée de 1,88 Ga et située au Canada. Cette formation a été beaucoup étudiée car elle contient des traces de vie exceptionnelles de par leur conservation.

Le premier objectif de cette thèse est donc de comprendre l'origine des variations du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{30}Si$ dans ces cherts. L'étude de ces variations a été réalisée par l'analyse systématique in situ du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{30}Si$ dans différents cherts datés du Précambrien a été

réalisée à l'échelle micrométrique. Les mesures isotopiques de $\delta^{18}O$ et du $\delta^{30}Si$ seront réalisées à la sonde ionique Caméca 1270 du CRPG avec la meilleure précision possible.

Afin de reconstituer le plus précisément possible les conditions environnementales de la formation de ces roches, il est nécessaire d'essayer de s'affranchir de toutes les perturbations que ces roches ont pu subir. Ces perturbations sont souvent associées à des circulations de fluides hydrothermales et métamorphiques. Par ailleurs, les cherts sont des roches sédimentaires qui ont donc subi une diagenèse. Le précurseur de ces cherts est souvent une phase de silice amorphe est en effet recristallisée en quartz lors de cette diagenèse.

Le second objectif de cette thèse est d'essayer de déterminer un critère de préservation des compositions isotopiques de ces échantillons, notamment lorsque ces roches sont sédimentaires. Ces échantillons sont constitués de différentes formes de silices (microquartz, quartz filonien, mégaquartz, quartz fibreux...), qui seront caractérisées par une étude pétrographique. Ces échantillons contiennent de nombreuses évidences de circulations de fluides (taille et nombre des veines de quartz). Des mesures isotopiques de l'oxygène et du silicium ont été réalisées dans ces veines de quartz. Par ailleurs, les circulations de fluides seront caractérisées grâce à l'étude des inclusions fluides contenues dans les cristaux de quartz de ces veines.

Le troisième objectif de cette thèse est d'essayer de reconstituer l'origine possible de ces cherts et notamment de différencier les échantillons sédimentaires des échantillons hydrothermaux. De même les mesures isotopiques associées aux mesures d'éléments traces pourraient permettre d'identifier l'influence de différents processus et notamment la silicification des carbonates lors de la formation du microquartz

Enfin le dernier objectif de cette thèse est d'essayer de reconstituer la température océanique à partir des compositions isotopiques de l'oxygène.

Cette thèse est organisée en sept chapitres. Le chapitre 1 présente l'état des connaissances sur l'environnement de la terre au Précambrien et notamment le paradoxe du soleil jeune. Le chapitre 2 est une introduction aux isotopes stables de l'oxygène et du silicium et de leur utilisation en paléoclimatologie. Le chapitre 3 est consacré aux cherts. Après une introduction sur la définition d'un chert, les différentes origines possibles de cherts et les conditions thermodynamiques de leur formation, ce chapitre présente aussi les différents échantillons ainsi que l'étude pétrographique détaillée du microquartz. Le chapitre 4 traite des différentes techniques analytiques utilisées lors de cette thèse, qui vont des techniques d'observations microscopiques, à l'étude des inclusions fluides en passant par les analyses

isotopiques réalisées par sonde ionique Caméca ims 1270. Le chapitre 5 est consacré à l'étude des compositions isotopiques de l'oxygène des échantillons de Gunflint (1,9 Ga, Canada). Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article accepté à *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Le chapitre 6 traite de l'étude des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium, ainsi que de l'étude des inclusions fluides réalisées dans un échantillon archéen provenant du groupe d'Onverwacht. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article qui sera soumis prochainement à *Precambrian Research*. Enfin le chapitre 7 présente les résultats des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium ainsi que les concentrations en éléments traces de tous les échantillons de cherts et de leurs implications sur l'origine du microquartz.

Chapitre 1 : L'environnement de la Terre au Précambrien

Sommaire

1 Introduction 9

1.1 L'Hadéen : de 4,5 à 3,8 Ga 9

1.2 L'Archéen : de 3,8 à 2,5 Ga 9

1.3 Le Protérozoïque de 2,5 à 0,5 Ga 10

2 La dynamique Terrestre 11

2.1 Une croûte primitive dès l'Hadéen 11

2.1.1 Les preuves de cette croûte 11

2.1.2 L'âge de cette croûte primitive 12

2.1.3 Composition de cette croûte primitive 14

2.2 La croûte archéenne 15

2.2.1 Composition de cette croûte 16

2.2.2 L'origine de cette croûte 20

2.3 La tectonique des plaques 22

2.3.1 La sagduction 22

2.3.2 La tectonique des plaques 23

2.3.3 Episode de croissance crustale 24

3 L'Atmosphère 27

3.1 Origine et composition de cette atmosphère 28

3.1.1 Apport et dégazage des éléments volatils 28

3.1.2 Composition de l'atmosphère prébiotique 29

3.2 Le paradoxe du Soleil jeune 31

3.3 Evolution de l'atmosphère 34

3.3.1 L'oxygénation de l'atmosphère 34

3.3.2 Evolution 37

4 L'Hydrosphère 39

4.1 Traces d'un océan à l'Archéen 39

4.2 Composition de cet océan 41

4.2.1 La composition chimique 41
4.2.2 Passage d'un océan anoxique à un océan oxygéné 41
4.3 Température de cet océan 43
4.3.1 La composition isotopique de l'oxygène comme témoin de la température océanique 43
4.3.2 Résumé des études sur les cherts et les carbonates 44
4.3.3 Les autres explications de ces compositions isotopiques 46
5 Les traces de vie à l'archéen 51
5.1 Les premières traces de vie 51
5.1.1 Le graphite dans les roches d'isua 51
5.1.2 Les isotopes du soufre 53
5.1.3 les biomarqueurs 54
5.2 Les stromatolites 55
5.3 Les microfossiles 56
5.3.1 Les microfossiles du Protérozoïque 56
5.3.2 Les microfossiles archéens 57

1 Introduction

Le Précambrien représente la période la plus longue de l'histoire de la Terre, de son accrétion à 4,567 Ga jusqu'à l'apparition des premiers êtres vivants possédant un squelette et pouvant être fossilisés. Cette époque est sub-divisée en trois périodes : l'Hadéen de 4,567 Ga à 3,8 Ga, l'Archéen de 3,8 Ga à 2,5 Ga et enfin le Protérozoïque de 2,5 à 0,543 Ga.

1.1 L'Hadéen : de 4,5 à 3,8 Ga

C'est l'une des périodes les plus mal connues de toute l'histoire de la Terre, en effet l'Hadéen est caractérisé par l'absence d'enregistrements géologiques, à l'exception des rares zircons détritiques. Cette période voit la fin de l'accrétion planétaire, la différenciation manteau-noyau ; qui a dû s'achever moins de 30 Ma après la formation du système solaire (Kleine et al., 2002), la formation de la Lune suite à une collision avec un embryon planétaire ou une petite planète (Canup et Asphaug, 2001 ; Chambers, 2004). Une grande partie des informations concernant cette période provient de l'étude des roches lunaires ramenées des différentes missions Appolo. Ainsi, la Lune se serait formée tôt dans l'histoire de la Terre, avant 4.51 Ga (Touboul et al., 2007) à partir du réservoir silicaté d'une planète différenciée (Canup et Asphaug, 2001). La collision de la Terre avec une petite planète aurait aussi permis la différenciation du noyau et la création d'un océan magmatique (Wood et al., 1970 ; Boyet et Carlson, 2005). La solidification de cet océan magmatique aurait favorisé la création d'une croûte terrestre primitive de type felsique (Caro et al., 2005). Ainsi la Terre serait complètement différenciée avec la présence d'un noyau, d'une atmosphère et d'un réservoir silicaté moins de 100 Ma après la formation du système solaire (Staudacher et Allegre, 1982 ; Ozima et Podosek, 1999). Enfin, la fin de l'Hadéen est marquée par un bombardement intense nommé bombardement tardif ou "Late heavy Bombardment ", LHB (Frei et Rosing, 2005 ; Gomes et al., 2005). Ce bombardement tardif a notamment été mis en évidence par la présence de nombreux cratères météoritiques âgés de 3.9 Ga.

1.2 L'Archéen : de 3,8 à 2,5 Ga

L'Archéen est une période mieux connue, notamment grâce aux nombreuses roches métamorphiques archéennes, essentiellement des gneiss de type TTG (tonalite,trondhjemite, granodiorite) qui composent les cratons archéens : Acasta (4,0 Ga, Canada), Amitsoq (3,82 Ga, Groenland), Isua (3,86 Ga, Groenland). Néanmoins la majorité des témoins géologiques de l'Archéen sont les minéraux hautement résistants tels que sont les zircons. La répartition des roches et minéraux archéens est présentée dans la figure 1.1.

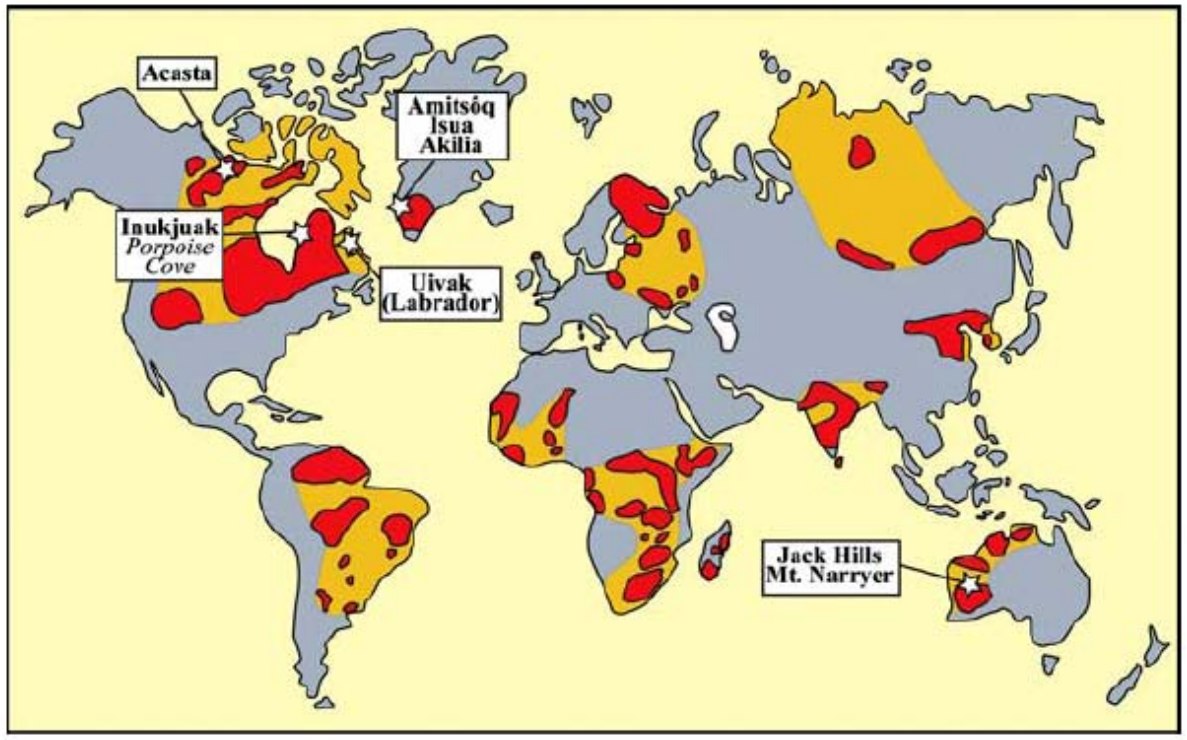


Figure 1.1 : Carte des terrains archéens affleurant (en rouge) et suspectés (en orange). Les zones désignées sont celles contenant des roches ou des zircons d'âge supérieur à 3.6 Ga (Martin et al. 2006)

Les roches archéennes sont souvent métamorphisées. Certaines avaient un protolithe sédimentaire comme les gneiss d'Isua, tandis que d'autres avaient un protolithe magmatique comme les gneiss d'Acasta. L'Archéen est une période importante d'activité magmatique, de formation de la croûte terrestre et peut être de mise en place d'une tectonique des plaques. Cette période voit aussi la mise en place d'un océan liquide et d'une atmosphère riche en CO_2. Enfin, des traces de vie fossiles telles les stromatolites de la formation Dresser (Australie) ont été datées de cette période, 3,5 Ga.

1.3 Le Protérozoïque de 2,5 à 0,5 Ga

Le Protérozoïque est une longue période dont les évènements les plus importants sont la mise en place des continents et l'oxygénation de l'atmosphère. L'essentiel de la masse continentale s'est formée durant cette période, qui est également caractérisée par une abondance de traces de vies fossiles. On a notamment pu identifier le passage des procaryotes aux eucaryotes. C'est une période assez bien connue et étudiée. Un autre aspect important du protérozoïque est la présence d'évènements de glaciations globales, de type « Terre boule de neige » ou « Snow Ball Earth » (Kirschvink, 1992). Ces épisodes sont connus par la présence de nombreux dépôts glaciaires et de séquences de dépôts carbonatés ou "Cap Carbonate

Sequence" situés juste au-dessus des dépôts glaciaires. Enfin ces épisodes de glaciations sont marqués par la réapparition des dépôts de fer rubanés ou Banded Iron Formation (BIF). Ces dépôts ont disparu pendant plus d'un milliard d'années entre 1,8 Ga et 0,8 Ga. L'élément déclencheur de telles glaciations est encore sujet à controverse, toutefois la présence de nombreuses masses continentales à basse latitude pourraient être à l'origine de ces glaciations globales (Hoffman et Schrag, 2002 ; Donnadieu et al., 2004 ; Ramstein et al., 2004).

Ainsi le Précambrien, période marquante de l'histoire géologique de la Terre, reste encore très mystérieux. Ce chapitre a pour objet de faire l'état des lieux des connaissances sur les différents réservoirs mis en place durant le Précambrien : la lithosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère.

2 La dynamique Terrestre

2.1 Une croûte primitive dès l'Hadéen

2.1.1 Les preuves de cette croûte

La présence de zircons anciens 4,3 Ga (Mt Narrier, Australie) et 4,4 Ga (Jack Hills, Australie) témoigne de l'existence d'une croûte différenciée à cet âge (Harrisson et al. 2005, Valley et al. 2005). En effet, les zircons sont des minéraux formés lors de la cristallisation d'un magma et sont extrêmement résistants à l'altération (Fig 1.2). Ils sont stables jusqu'à ± 1700 °C, sont relativement insolubles même dans un magma.

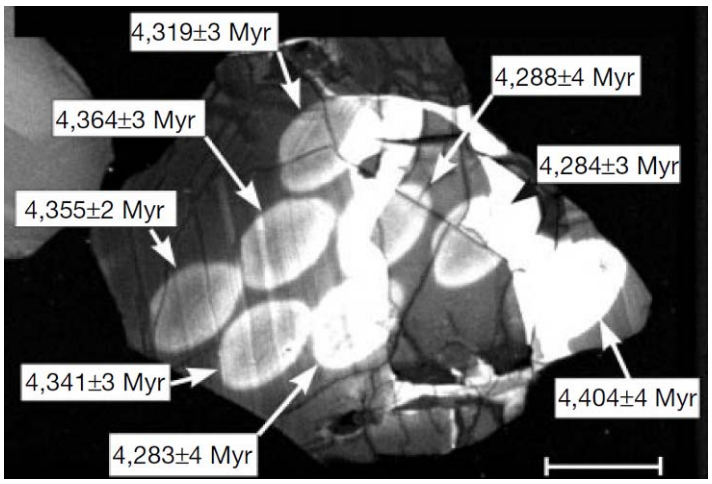


Figure 1.2 : Image en électrons rétro-diffusés d'un zircon de Jack Hills après analyse à la sonde ionique Shrimp ; les valeurs sont les âges $^{207}Pb/^{206}Pb$ (d'après Wilde et al., 2001).

La mesure des rapports Lu/Hf dans les zircons hadéens et archéens a permis de mieux comprendre la formation de la croûte primitive. Le ^{176}Lu se désintègre en ^{176}Hf avec

une demi-vie de 36,5 Ga. L'Hafnium et le Lutétium sont des éléments incompatibles ; c'est-à-dire enrichis dans les réservoirs crustaux mais l'Hafnium est moins incompatible que le Lutétium d'où l'existence d'un fractionnement Lu/Hf. Les zircons anciens ont donc pu enregistrer la composition isotopique en hafnium du magma parent à partir duquel ils ont cristallisé. Les zircons de Jack Hills montrent des rapports Lu/Hf très faibles, ils ont donc enregistré le rapport $^{176}Hf/^{176}Lu$ au moment de leur formation déterminé par géochronologie Pb/Pb. Les compositions en Hafnium des zircons de Jack Hills (Harrisson et al. 2005) montrent que ceux-ci ont cristallisé à partir d'un réservoir enrichi qui pourrait être la croûte primitive avec un rapport Lu/Hf de 0,01 (Fig 1.3).

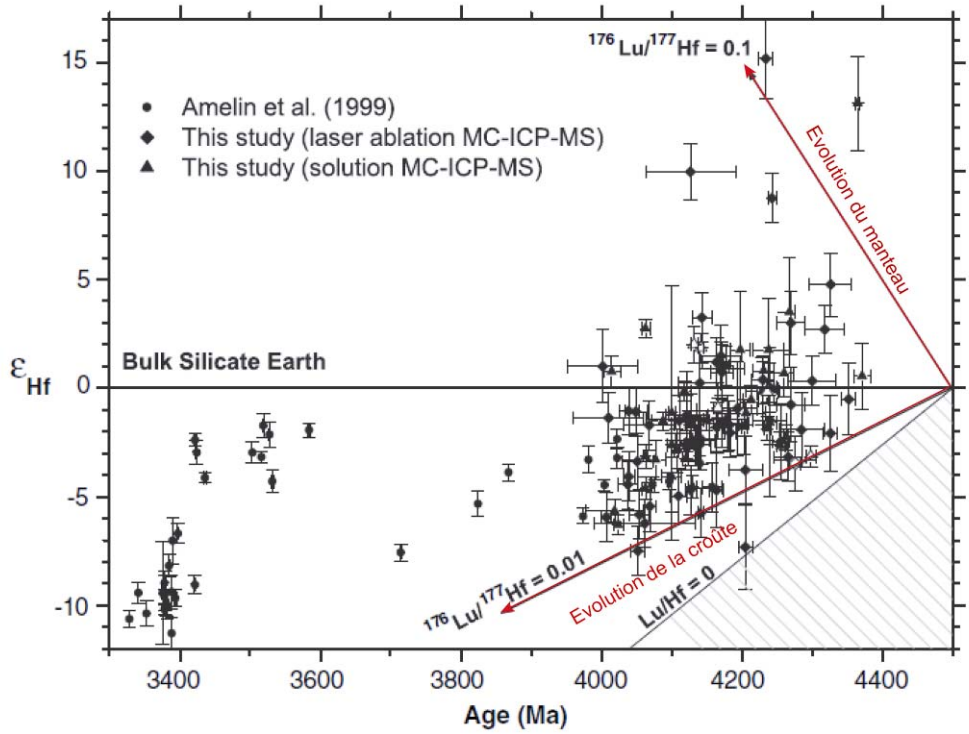


Figure 1.3 : ε_{Hf} en fonction de l'âge des différents zircons analysés dans différentes études. Les âges modèles ont été calculés en utilisant une décroissance constante du ^{176}Lu. Le rapport Lu/Hf =0 correspond au rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ d'une terre silicatée âgée de 4,5 Ga (Harrison et al., 2005).

Un rapport Lu/Hf de 0,01, caractéristique de lithologie acide de type granitoïde, impliquerait des ε_{Hf} dans la croûte actuelle de -100 à +200. De telles valeurs n'ont cependant jamais été observées. Cette croûte primitive ainsi que le manteau différencié n'ont pas été préservés et auraient pu se re-mélanger.

2.1.2 L'âge de cette croûte primitive

L'utilisation de la radioactivité éteinte du ^{146}Sm dans les roches métasédimentaires d'Isua a permis d'aller plus loin dans la détermination de l'âge de cette croûte primitive. Le

^{146}Sm se désintègre en 103 Ma en ^{142}Nd ; l'existence d'excès radiogénique de ^{142}Nd dans des roches archéennes implique que ces roches ont conservé leur signature isotopique et qu'elles se sont formées à partir d'une source appauvrie alors que le ^{146}Sm était encore présent, c'est à dire avant 4,3 Ga. De plus, l'intensité de l'anomalie isotopique donne une indication sur l'âge ; plus cette anomalie est forte, plus la croûte a été extraite tôt. Les roches d'Isua ont été analysées avec cette méthode et les résultats sont présentés dans la figure 1.4.

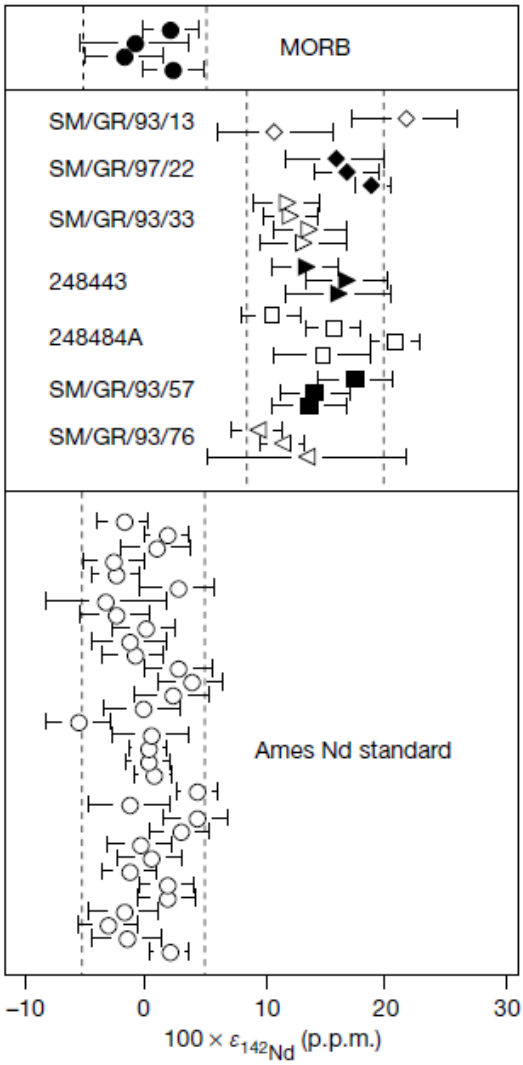


Figure 1.4 : Excès de ε^{142}Nd mesurés dans les roches d'Isua. Ces excès sont de l'ordre de 15 ppm par rapport aux standards terrestres et au manteau actuel : MORB (Caro et al. 2003).

Des anomalies de l'ordre de 10-15 ppm dans les roches d'Isua indiquent qu'une croûte primitive se serait formée vers 4,46 Ga (Caro et al. 2003). Des modèles de différenciation mantellique en deux étapes (Fig 1.5) ont permis de préciser ces âges de différenciation croûte-manteau. La première étape d'un tel modèle correspond à l'évolution

d'un manteau primitif de type chondritique tandis que la deuxième étape correspond à une extraction instantanée de la croûte.

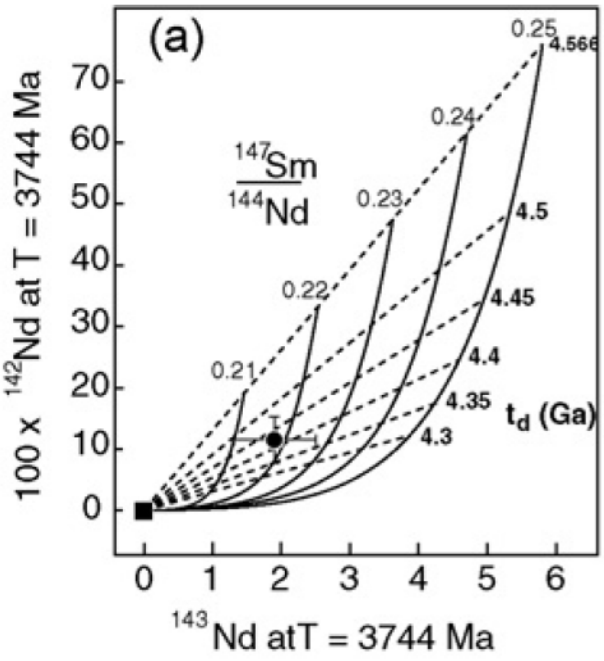


Figure 1.5: Modèles d'évolution des ε142Nd, ε143Nd et du rapport 147Sm/144Nd en fonction du temps dans les roches d'Isua et de l'Ouest du Groenland (Bourdon et al. 2008). Le modèle correspond à un modèle à deux stades : différenciation croûte et manteau à Td puis évolution en système fermé des deux réservoirs.

Ce modèle implique donc l'existence d'une source appauvrie très tôt dans l'histoire de la Terre. Néanmoins, les limitations sur la précision des mesures, sur l'histoire géologique complexe des roches étudiées et enfin sur la propagation des erreurs dans le calcul du modèle ne permettent pas de certifier complètement l'âge de formation de cette croûte.

2.1.3 Composition de cette croûte primitive

L'étude de la concentration en Titane (Ti) des zircons hadéens permet d'estimer la température de cristallisation de ces zircons et donc le type de magma dont ils sont originaires (Watson et Harrison, 2005). En effet, le titane peut se substituer au zirconium dans le réseau cristallin du zircon, le taux de substitution dépendant de la concentration en titane dans le magma, celle-ci étant fonction de la température. En effet, dans les magmas acides, de type granitique, la concentration en Ti est contrôlée par la présence ou non de rutile, minéral dont

la cristallisation est dépendante de la température. Si le rutile est présent, alors le magma est saturé en Ti. Ce thermomètre a été appliqué aux zircons hadéens (Watson et Harrison, 2005) en supposant que l'activité du titane varie entre 0,5 et 1. Les résultats sont présentés sur la figure suivante (Fig 1.6).

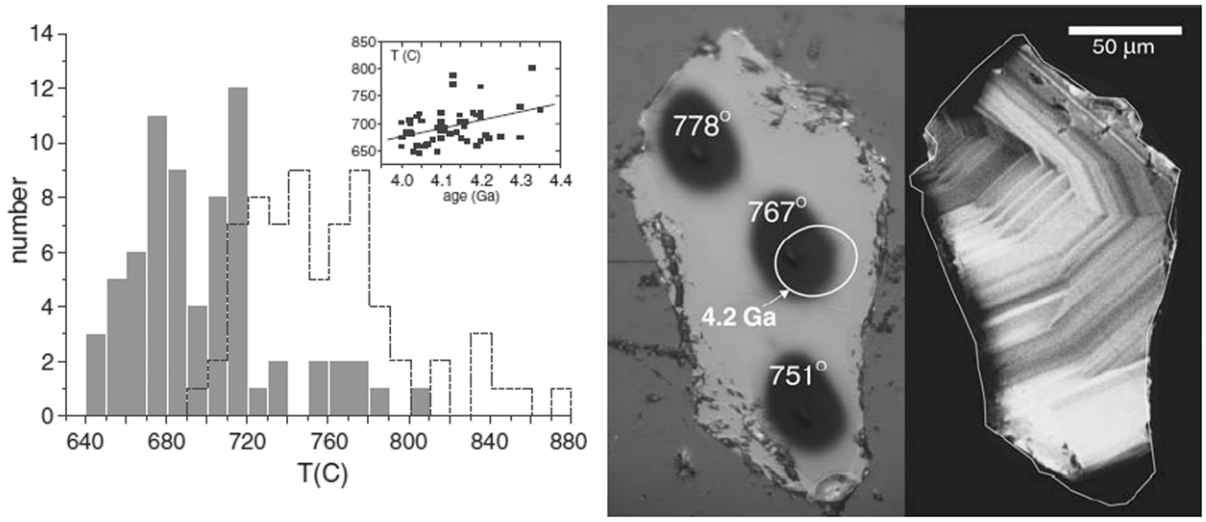


Figure 1.6: Températures de cristallisation des zircons hadéens en gris pour une activité en Ti de 1 et en blanc pour une activité en Ti de 0,5. Un zircon daté à 4,2 Ga donnant une température autour de 760°C est présenté sur la photo (Watson et Harrison, 2005).

Ainsi ces zircons hadéens auraient cristallisé à des températures autour de 700°C, ce qui correspond aux températures de cristallisation des zircons actuels dans des magmas granitiques. La présence d'une croûte granitique composée du recyclage de roches sédimentaires est donc probable à l'Hadéen.

Cette croûte aurait subsisté quelques centaines de millions d'années et par la suite aurait été mélangée avec le manteau. Néanmoins des questions subsistent : quelle était la composition de cette croûte? Pourquoi s'est-elle ensuite mélangée avec le manteau? Etait-elle une croûte continentale ou océanique? Et quelle a pu être son étendue géographique?

2.2 La croûte archéenne

La majorité des roches archéennes correspond à des gneiss métamorphisés présents dans les anciens cratons. Ces roches sont des roches d'origine intrusive (sauf pour les gneiss d'Isua qui présentent des preuves d'un protolithe sédimentaire). Tous les terrains archéens sont marqués par les mêmes successions lithologiques : un socle granito-gneissique, une ceinture de roches vertes et des granites tardifs.

2.2.1 Composition de cette croûte

a Les TTG (Tonalite, Trondhjemite et Granodiorite)

Le socle granito-gneissique représente 80 % des terrains archéens affleurants (Martin et al., 2006). Ces roches sont aussi connues sous le nom de TTG (Tonalite, Trondhjemite et Granodiorite). Elles sont constituées de quartz, feldspath plagioclase, biotite et parfois hornblende ainsi que de minéraux accessoires. Ces roches n'ont pas de réel analogue moderne, du fait de leur quasi-absence en feldspath potassique. La texture grenue de ces roches atteste d'une lente cristallisation en profondeur. Les TTG sont enrichies en sodium et ne montrent pas de grande différenciation, contrairement à la croûte moderne dont la composition est contrôlée par la différenciation calco-alcaline.

b Les ceintures de roches vertes

Ces roches représentent 5 à 10% des terrains archéens. Ce sont des roches volcaniques ou sédimentaires. Les ceintures de roches vertes sont souvent des séries commençant par des laves ultrabasiques ou komatiites, suivies de laves basiques intercalées avec des sédiments. Ces sédiments sont prépondérants dans la partie supérieure de la série. Les ceintures de roches vertes présentent un plus faible degré de métamorphisme.

Les komatiites sont des laves ultrabasiques qui ont disparu après le Protérozoïque. Elles présentent des figures de refroidissement brutal notamment par le biais de texture spinifex. Ces textures spinifex sont souvent constituées de larges cristaux allongés d'olivine ou de pyroxène, ramifiés en dendrites.

Ces roches ont des températures de mise en place très élevées : entre 1600°C et 1650°C (Nisbet, 1987) contre 1250°C pour des basaltes actuels. La cristallisation des komatiites a lieu dans un fort gradient géothermique entre 1200°C et 1500°C. Une étude expérimentale reproduisant ces conditions a provoqué la cristallisation de ces roches en reproduisant les textures de spinifex (Faure et al., 2006). La présence de ces komatiites atteste de l'existence d'un flux de chaleur plus important à l'archéen qu'à l'actuel. Certaines komatiites comme celles de Guyane française contiennent des inclusions de diamant (Capdevila et al. 1999), ce qui montre leur mise en place à grande profondeur. Les basaltes présents dans ces ceintures proviennent de magma d'origine tholeiitique. Les magmas tholeiitiques présentent des caractéristiques très différentes des magmas basaltiques modernes, notamment par leur haute teneur en SiO_2, FeO et Ni et leurs faibles teneurs en Al_2O_3, TiO_2 et terres Rares. Ainsi

les tholeiites archéennes sont caractérisées par un plus fort degré de fusion partielle à haute pression. Ces magmas sont donc des indices d'un manteau plus chaud à l'archéen.

c Les formations de fer rubanées ou "Banded Iron Formation" (BIFs)

Les sédiments sont représentés par des conglomérats, des quartzites, des graywackes, des shales, des cherts et des formations de fer rubanées (BIF). Les premiers termes sédimentaires correspondent souvent à une sédimentation détritique grossière, puis la sédimentation devient chimique avec la mise en place des cherts et des BIFs. Les cherts sont des roches siliceuses (90% SiO_2) qui peuvent contenir des carbonates, des sulfures et des oxydes. Ces cherts peuvent être lités. La caractérisation précise de ces roches ainsi que leur mode de mise en place fait l'objet du chapitre 2.

Une définition d'un BIF a été proposée par James en 1954, qui a ensuite été modifiée par Trendall en 1983. Un BIF est un sédiment chimique typiquement lité ou finement laminé. Un BIF contient entre 20 et 40wt% de FeO et entre 40 et 60 wt% de SiO_2. Les principaux minéraux d'un BIF sont la magnétite, l'hématite, la sidérite et le quartz, souvent présent sous forme de lit de cherts. Les BIFs sont des roches abondantes à l'archéen qui disparaissent après 2,5 Ga pour réapparaître à 0,8 Ga (Klein 2005). La répartition des BIFs en fonction de leur âge est présentée dans la figure 1.7.

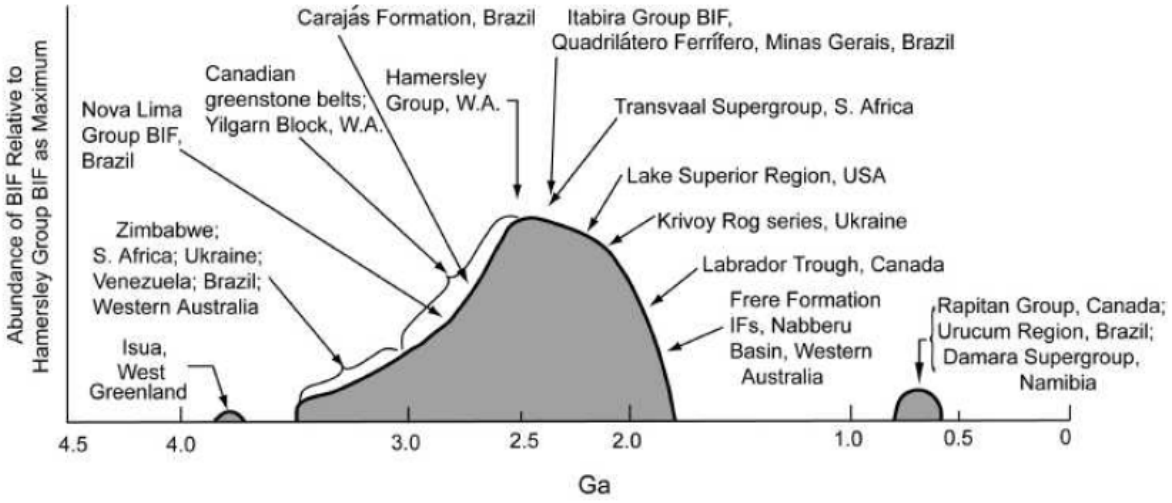


Figure 1.7 : Courbe schématique de distribution des BIFs en fonction de leur âge. Certains de ces BIFs ont été exploités pour le fer, comme c'est le cas au Minas Gerais, Brésil (Klein, 2005). Il n'est toujours pas déterminé si la transition au Paléo-Protérozoïque est réelle ou artificielle, notamment à cause du faible nombre d'échantillons.

Les deux formations de fer rubanées les plus étendues sont celles d'Hamersley (2,7 Ga, Australie) et celle du Transvaal SuperGroup (2,5 Ga, Afrique du Sud). Ces formations ont fait l'objet de nombreuses études (Klein et Beukes, 1989 ; Trendall et al., 2004). La stratigraphie de ces BIFs est très variable, il n'y a donc pas de lithologie type de ces formations (Klein, 2005). Certains sont métamorphosés et ont subi des déformations tectoniques (Trendall et al., 2004), d'autres sont très bien préservés et ont conservé des séquences supracrustales (Klein, 2005). Les laminations de ces BIF ont été décrites en terme de macrobandes, mésobandes (épaisseur moyenne de 2,54 cm) et des microbandes (épaisseur moyenne comprise entre 0,3 et 1,7 mm) (Trendall et Bockley, 1970). Les macrobandes sont des alternances grossières de différents types de roches. Une microbande est composée d'une couche riche en fer et d'une couche riche en chert. Ces microbandes ont été définies comme des unités temporelles de sédimentation, telles des varves chimiques (Klein, 2005). Le fer est présent dans ces BIFs sous différentes formes minéralogiques ; magnétite, hématite, pyrite, greenalite ($Fe_3Si_2O_5(OH)_4$), stilpnomelane ($K(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_8(Si,Al)_{12}(O,OH)_{27}$), chamosite ($(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_5AlO_{10}(O,OH)_8$), et riebeckite ($Na_2(Fe,Mg)_5Si_8O_{22}(OH)_2$). Le fer est donc présent sous forme oxydée. Cette oxydation du fer a fait l'objet de nombreux débats. En effet, la majorité des dépôts de BIFs a été formée dans un océan anoxique. La source vraisemblable de ce fer est hydrothermale mais il existe encore à l'heure actuelle des incertitudes sur la proximité du milieu de dépôt des BIFs avec une source hydrothermale (Isley 1995 ; Konhauser et al., 2007).

Différents modèles de mise en place de ces roches ont été proposés, notamment concernant l'oxydation du fer, à savoir un modèle biologique et un modèle chimique de photo-oxydation (Braterman et al., 1983 ; François 1986 ; Widdel et al., 1993; Pickard et al., 2004 ; Konhauser et al., 2007 ; Lascelles , 2007). Dans le modèle biologique (Widdel et al., 1993) , le fer II est utilisé par des bactéries photosynthétiques comme donneur d'électrons et produit du fer III à la place de l'oxygène. Certaines variétés de bactéries (vertes et pourpres) utilisent le fer II comme réducteur dans la fixation de CO_2 (Widdel et al., 1993 ; Heising et al., 1999). Une alternative à ce modèle est la photo-oxydation du fer II par un flux important de photons. En l'absence d'ozone et d'une atmosphère protectrice, un flux élevé de photons (UVa et UVc) atteignait la surface de la Terre. Dans des eaux acides exposées à des UV de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 300 nm, la réaction d'oxydation du fer est la suivante :

$$2Fe^{2+} + 2H^+ + h\nu \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2.$$

Une étude expérimentale (Konhauser et al., 2007) a montré que la photo-oxydation du fer II aqueux ne peut être le mécanisme principal de l'oxydation du fer. Ainsi le mécanisme

d'oxydation du fer dans les BIFs ferait intervenir d'une part la photo-oxydation et d'autre part, l'oxydation biologique. Un modèle schématique résumant les différents processus à l'origine de la formation des BIFs est présenté sur la figure 1.8.

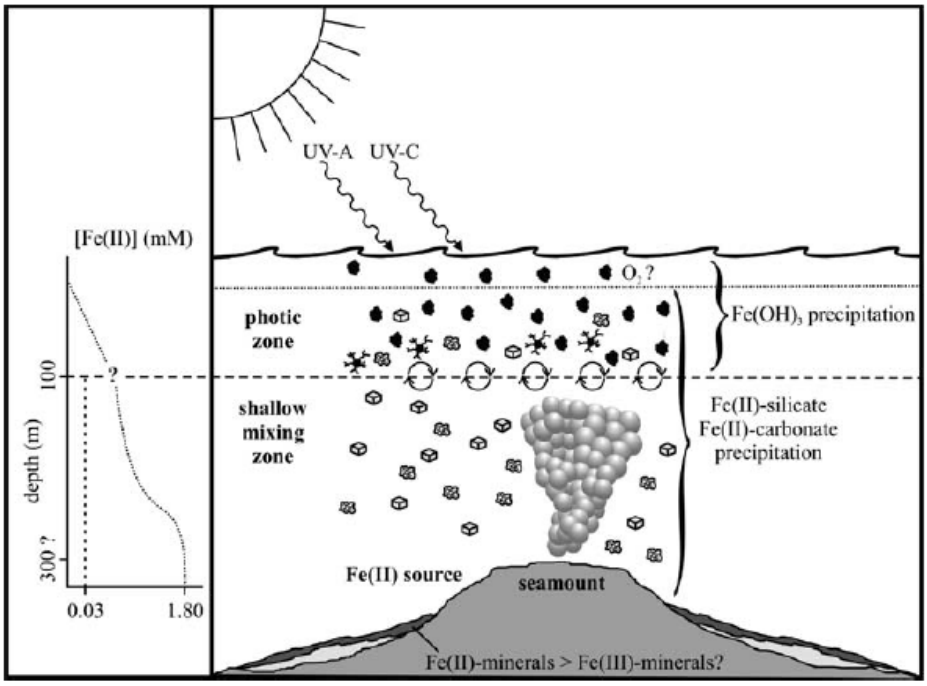


Figure 1.8 : Modèle schématique de la précipitation du fer en milieu hydrothermal anoxique. L'oxydation du fer est réalisée par de la photo-oxydation dans la zone photique et par de l'oxydation biologique (Konhauser et al., 2007)

Récemment, un modèle fondé sur l'oxydation du fer par différentes variétés de bactéries ferro-autotrophes, ainsi que sur des variations de températures la zone photique de l'océan a permis d'expliquer la précipitation des bandes riches en fer et des bandes riches en silice des BIFs (Posth et al., 2008). Ce modèle a été développé à partir d'expériences en laboratoire et de modélisation géochimique. Dans ce cas, l'alternance des bandes typiques des BIFs serait due à des fluctuations de la température. Lorsque la température de la zone photique atteint 20-30°C, la précipitation du fer aurait lieu, suivi par celle de la silice lorsque la température diminue et atteint 5°C (Fig. 1.9). En effet, l'optimum de température de l'oxydation du fer pour les bactéries est atteint autour de 30°C (Posth et al., 2008). Une fois ce fer oxydé, celui-ci peut précipiter.

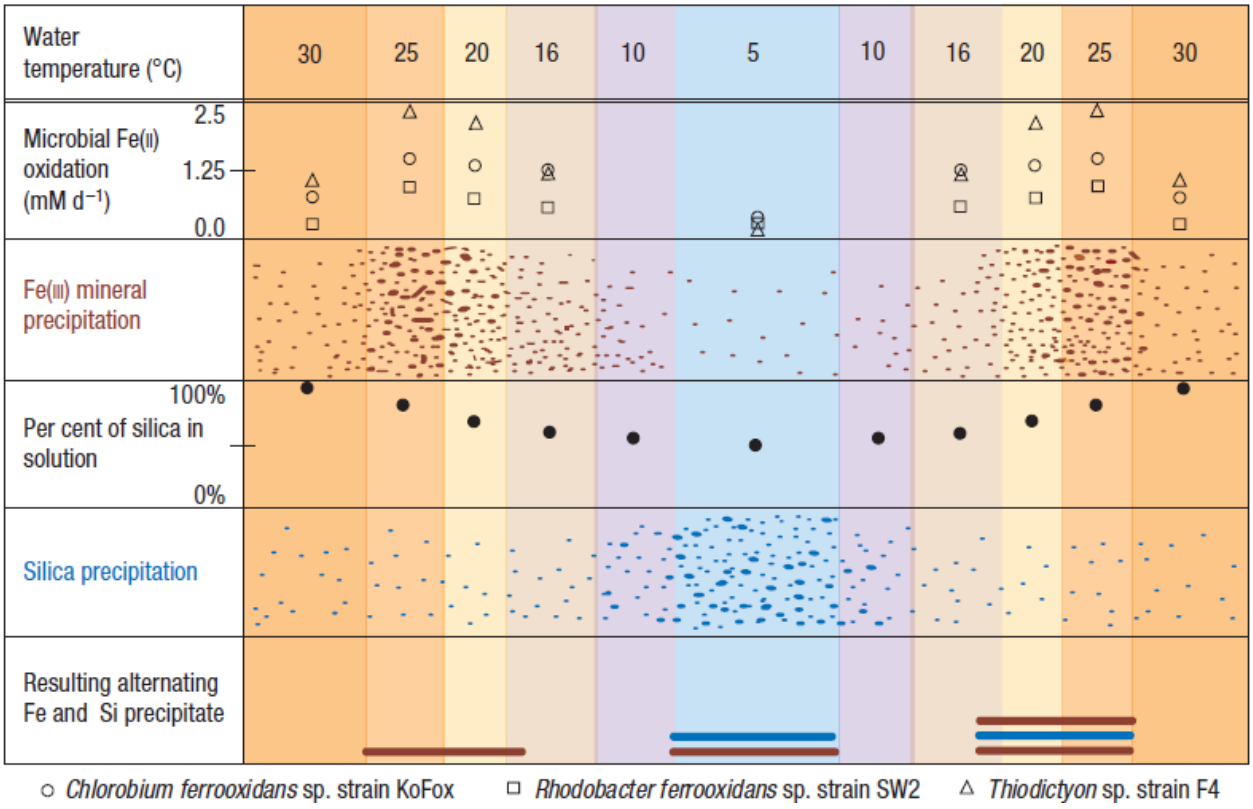


Figure 1.9 : Modèle possible de dépôts des bandes riches en fer et riches silice utilisant un contrôle de la température (Posth et al., 2008). Le taux d'oxydation microbien du fer en fonction des variations de températures a été déterminé expérimentalement.

Il serait intéressant de retrouver par ailleurs ces variations de températures dans les bandes de fer et de silice, notamment par le biais des isotopes stables. En effet, actuellement les études géochimiques des minéraux présents dans les BIFs n'ont pas mis en évidence des différences de températures de précipitation et notamment que la silice aurait précipité à basse température. De plus, la solubilité de la silice étant faible à 5°C, un apport massif et extérieur de silice est nécessaire dans un tel modèle.

2.2.2 L'origine de cette croûte

L'origine de cette croûte a fait l'objet de nombreuses études fondées sur la minéralogie et la texture des komatiites. La présence de komatiites, roches produites avec des forts taux de fusion et des températures de l'ordre de 1650°C (cf paragraphe 2.2), requiert une température du manteau terrestre supérieure de 100 à 200°C par rapport à l'actuel. La figure suivante 1.10 présente le diagramme Pression-Température de stabilité de la croûte océanique.

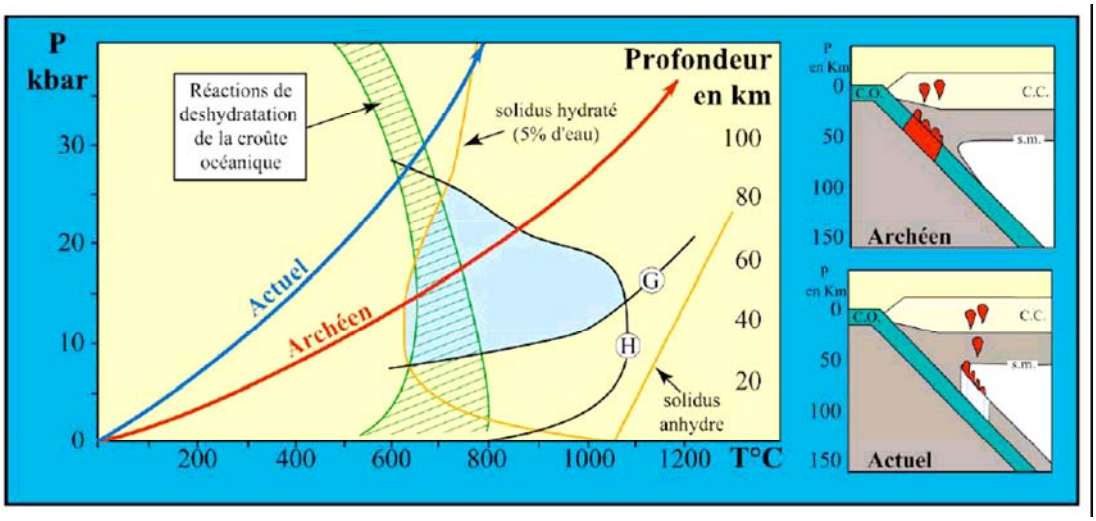


Figure 1.10 : Diagramme Pression Température comparant les champs de stabilité de la croûte océanique subductée et les solidus anhydre et hydratée (5% eau) d'une tholeiite (Martin, 2006).

A l'Archéen, le gradient géothermique était élevé, la croûte océanique pouvait donc fondre à faible profondeur (domaine bleu ; Coexistence d'un magma avec un résidu de fusion à grenat g et hornblende H). La fusion de cette croûte océanique donne naissance par cristallisation fractionnée à des magmas de composition TTG. Actuellement, le gradient géothermique est plus faible, la croûte océanique subductée est métamorphisée mais ne fond pas. Par contre les volatils libérés lors de ces réactions provoquent la fusion d'une partie du manteau, ce qui donne les magmas calco-alcalins typiques de la croûte continentale moderne. Ce modèle physique a été confirmé par une modélisation géochimique (Martin, 2006), fondée sur les compositions en Yb et le rapport La/Yb. De même, des fusions expérimentales ont aussi été réalisées et ont confirmé ce modèle d'extraction de la croûte archéenne (Rapp et al., 2003). En présence d'eau, la fusion de 20 à 30 % de basalte produit un liquide de composition TTG.

Ainsi la croûte continentale archéenne aurait été extraite en trois fois : (1) la fusion du manteau engendre une croûte basaltique riche en amphibole et grenat, (2) la fusion de cette croûte donne naissance au magma parent des TTG (3) enfin la cristallisation fractionnée de ce magma donne les roches différenciées des TTG. Cette croûte continentale a évolué et a notamment pu être recyclée.

2.3 La tectonique des plaques

L'existence des zircons détritiques, ainsi que la succession typique des roches archéennes favorisent l'idée que la tectonique des plaques existait très tôt dans l'histoire de la Terre. Néanmoins, ces indices géologiques peuvent aussi être expliqués par des processus dynamiques ne faisant pas intervenir de tectonique des plaques, tel la sagduction.

2.3.1 La sagduction

Les terrains archéens se présentent souvent sous forme de dômes ou de bassins. Ces structures sont typiques d'une tectonique verticale, contrairement à la tectonique horizontale qui est omniprésente actuellement. Le passage de la tectonique verticale à la tectonique horizontale se produit à la transition Archéen-Protérozoique. Cette tectonique verticale est aussi connue sous le nom de sagduction, ce qui correspond à une tectonique gravitaire de type diapirisme inversé. Lorsque des roches denses de type komatiites (densité=3,3) se mettent en place sur une croûte de composition TTG (densité=2,7), elles s'enfoncent sous l'effet de la gravité (Fig 1.11). Un empilement de laves de 5 à 7 km d'épaisseur est suffisant pour initier cette sagduction (Martin et al 2006). Cette sagduction est limitée à l'Archéen car elle nécessite des roches de fortes densités.

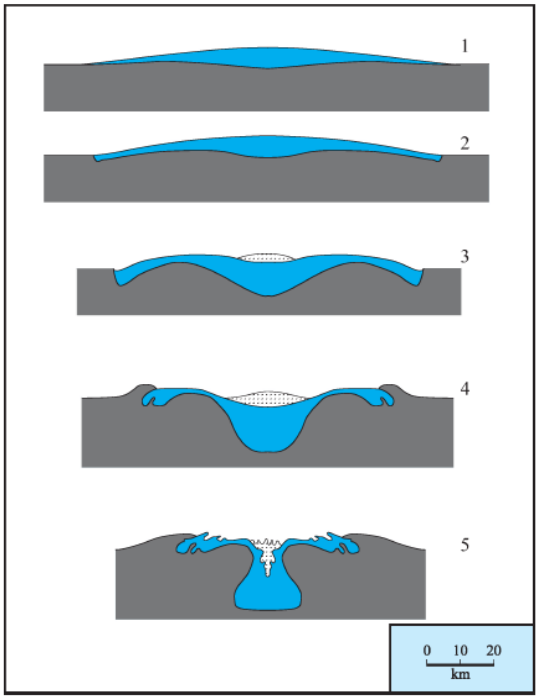


Figure 1.11 : Modèle de sagduction proposé par Gorman et al. (1978). Les roches ultrabasiques de forte densité (en bleu) reposent sur une croûte de plus faible densité (en gris). Une fois la sagduction initiée, un bassin est crée au cœur de la structure où peuvent se déposer des roches sédimentaires ou volcaniques (en blanc). Figure Martin (2006).

Néanmoins si la sagduction est prédominante à l'Archéen, il existe aussi des indices de tectonique horizontale (Ludden et al., 1993) notamment par la présence de chevauchements dans les cratons d'Australie, d'Afrique du Sud et du Canada (Fig 1.12).

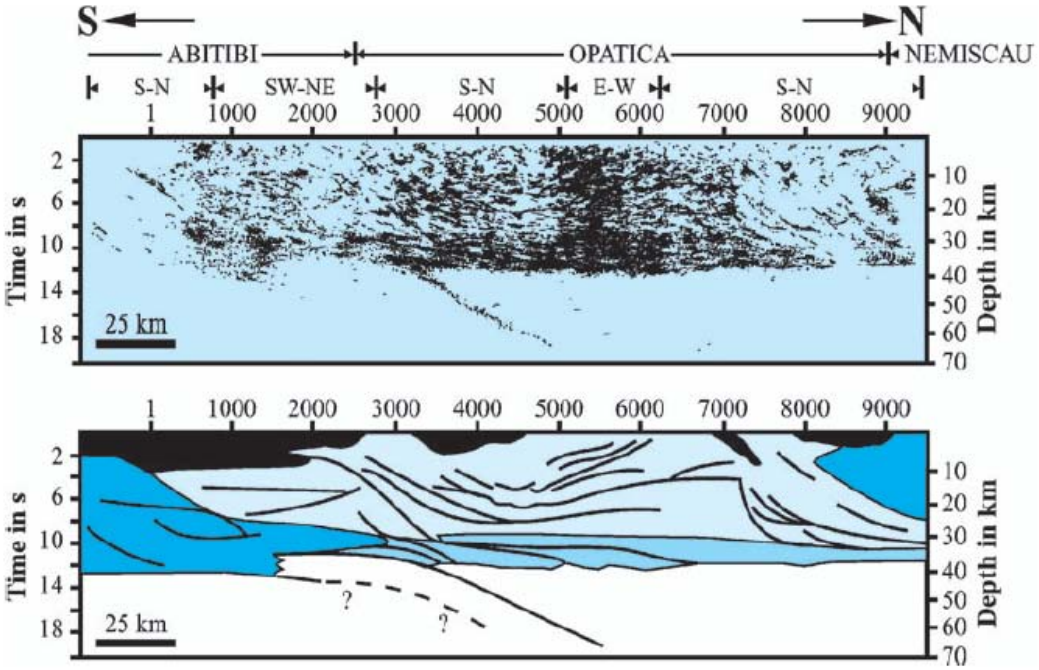


Figure 1.12 : Coupe sismique et interprétation géologique des terrains archéens de l'Abitibi. Les structures horizontales sont présentes dans la croûte continentale et dans le manteau supérieur, ce qui a été interprété comme le résultat d'une collision entre deux blocs (Martin et al., 2006).

Cette structure s'est formée à 2,7 Ga environ, et est typique de la tectonique des plaques telle que nous la connaissons actuellement. Ainsi une tectonique de collision a eu lieu à l'Archéen et des chaînes de montagnes ont pu exister, notamment à la bordure des plaques.

2.3.2 La tectonique des plaques

De nombreux arguments géologiques sont en faveur de la tectonique des plaques, ainsi il parait difficile d'expliquer la présence des TTG sans processus de subduction. De même, les signatures géochimiques des zircons et notamment leur probable origine granitique implique une tectonique des plaques. Il est donc possible que la tectonique des plaques existe à l'Archéen, néanmoins ces modalités ne sont pas connues en détails. Les études sur les flux de chaleur nous donnent de précieux indices. Ainsi la production de chaleur à l'Archéen était beaucoup plus importante qu'à l'actuel. Cependant les études du métamorphisme dans les anciens cratons montrent que les gradients géothermiques au sein de la croûte continentale étaient peu différents de ceux actuels. Ceci démontre que la conduction était un mécanisme inefficace à l'Archéen pour évacuer la chaleur interne. C'est donc la convection notamment au

niveau des rides médio-océaniques qui a assuré cette évacuation de chaleur. La chaleur étant plus importante, la longueur des rides devait, elle aussi être plus importante qu'aujourd'hui. Les plaques devaient donc être plus petites et devaient aussi bouger plus rapidement (Figure 1.13).

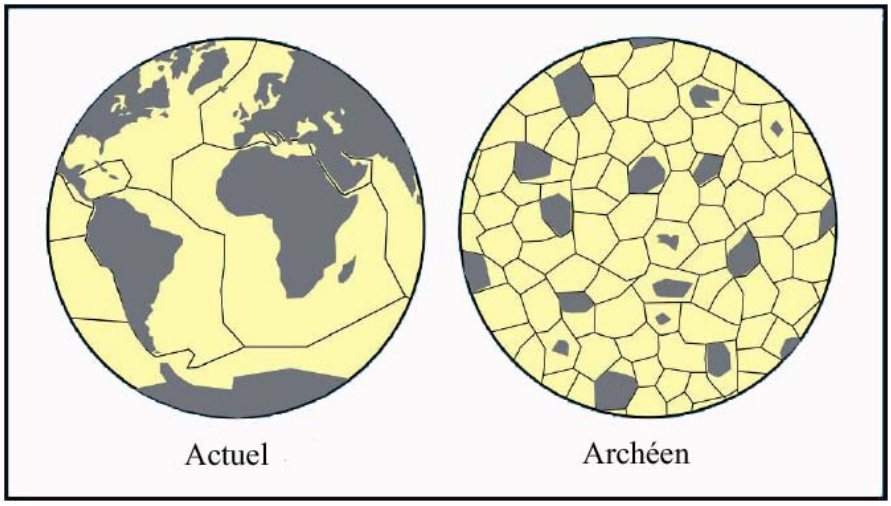


Figure 1.13 : Disposition des plaques à l'actuel et à l'Archéen (Martin, 2006)

Au vu de la taille présumée des plaques archéennes et de leur vitesse, la croûte océanique devait entrer plus facilement en subduction (l'âge moyen calculé de cette croûte serait autour de 10 Ma). Ainsi la croûte océanique plus chaude était recyclée rapidement et la chaleur dégagée au niveau des plans de subduction permettait la fusion de grands volumes de TTG. Un analogue moderne de cette disposition des plaques est le bassin nord-fidjien ; le plateau Ontong-Java, où le gradient géothermique est l'un des plus forts actuellement.

2.3.3 Episode de croissance crustale

Le volume de la croûte a augmenté au cours du temps, même si une partie de celle-ci a été recyclée à travers l'érosion et la subduction des sédiments. Différents modèles de croissance crustale ont été proposés au cours des dernières décennies ; ces modèles sont résumés sur la Figure 1.14.

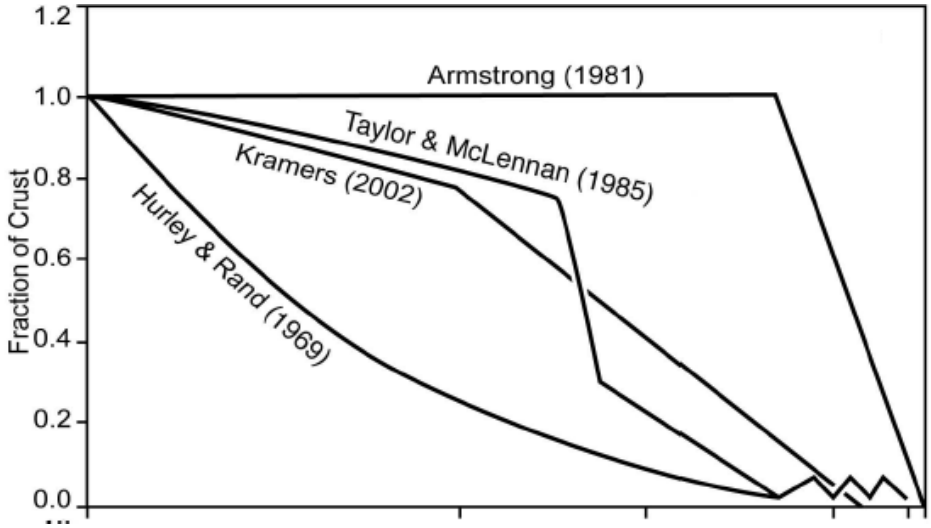


Figure 1.14 : Modèle d'évolution crustale en fonction de l'âge (Kramers, 2002)

L'âge moyen de la croûte est de 1,8 Ga. La croissance de la croûte continentale est un processus continu hautement irrégulier (Condie,1989, 1998).

Une compilation des âges des zircons associée à une estimation de taux de croissance crustale (Figure 1.15) met en évidence des super-évènements de croissance crustale au cours du Précambrien: 3,8 Ga, 2,7 Ga, 1,8 Ga, 1,1 Ga et 0,5 Ga.

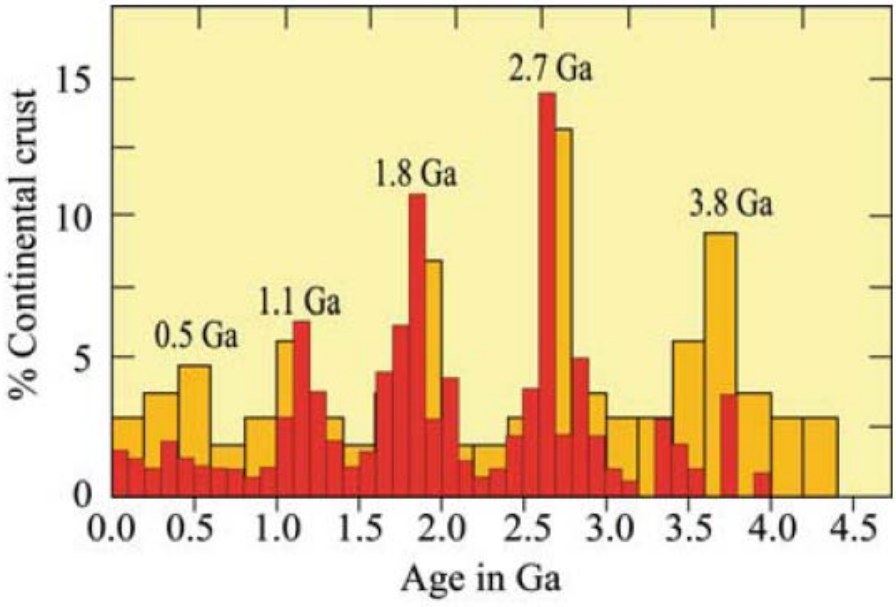


Figure 1.15 : Histogrammes de taux de croissance crustale estimés sur des intervalles de 200 Ma (en jaune d'après Mc Culloch and Bennet, 1993) et la fréquence de distribution des âges U-Pb des zircons (en rouge, Condie 1989; 1998).

De plus, une étude récente (Pietranik et al., 2008) a montré l'extraction épisodique d'une croûte mafique par l'étude couplée des isotopes ^{177}Lu et ^{176}Hf et de l'oxygène dans des zircons (Fig 1.16). Les isotopes de l'oxygène ont permis de différencier les zircons qui avaient

cristallisé à partir d'un manteau contaminé par des sédiments de ceux qui ont pu préserver les signatures en Hf. Les âges de ces zircons ont été déterminés par la méthode Pb/Pb. Des zircons ayant cristallisé à partir de magma de différents âges et provenant d'une croûte produite par la même extraction mantellique (en âge et en composition) forment des droites dans un diagramme εHF en fonction de l'âge de cristallisation (Fig. 1.16). La pente de ces droites correspond au rapport initial $^{176}Lu/^{176}Hf$ du magma source de la croûte.

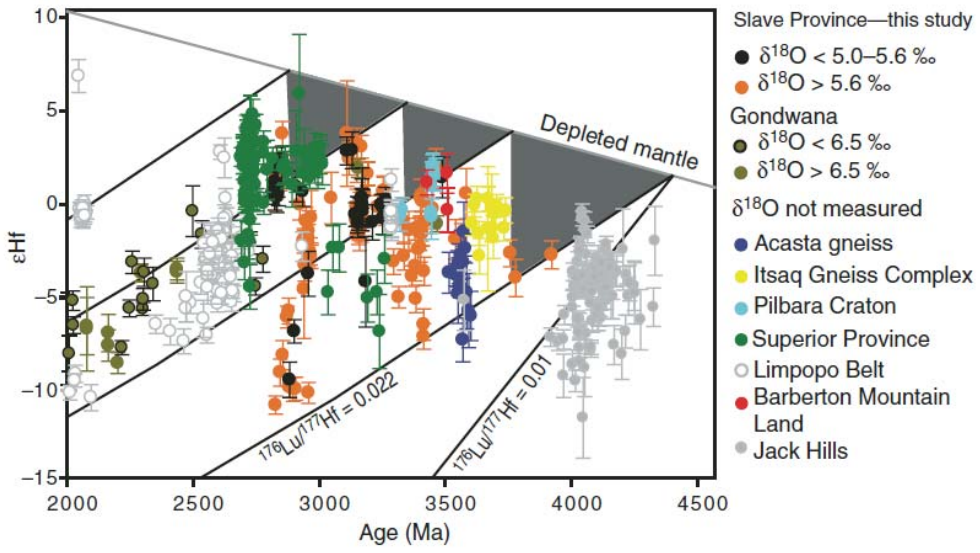


Figure 1.16: εHf en fonction de l'âge de cristallisation des zircons. Diagramme compilé de différentes études (Pietranik et al., 2008). Les zones grisées correspondent aux gammes de εHf calculées sur la base de l'hypothèse d'une extraction épisodique de la croûte.

Ainsi, l'analyse de zircons de différents âges permet de connaître les rapports initiaux des sources et les âges modèles de l'extraction de la croûte (Pietranik et al., 2008). La figure 1.16 montre trois épisodes de croissance crustale à 4,4 Ga, 3,8 Ga et 3,4 Ga. Certains auteurs considèrent que des activités de points chauds mantelliques sont responsables de cette périodicité de croissance crustale (Stein and Hofmann, 1994, Albarède, 1998). Albarède (1998) a proposé que cette activité mantellique soit le résultat de la mise en place d'un large plateau océanique basaltique. Un analogue moderne de ce modèle est la ride Carnegie au large de l'Equateur qui a engendré les îles Galapagos. Cet analogue met en évidence l'augmentation de l'activité magmatique due à la subduction d'un plateau océanique. Un autre modèle proposé par Condie (1998) est fondé sur des avalanches froides de manteau. Dans les zones de subduction, la croûte océanique résiduelle descendante se transforme en éclogite et s'accumule à la discontinuité sismique de 660 km. Quand cette accumulation dépasse un certain seuil, la discontinuité se rompt et la croûte océanique plonge dans le manteau comme

une avalanche froide. La conséquence de cette avalanche est une ascension de manteau chaud qui contribue à réchauffer le manteau supérieur, augmentant ainsi le taux de croissance crustale. De plus, Martin et al. (2002 ; 2006) ont mis en évidence que la subduction rapide de croûte océanique jeune augmente le taux de production de croûte. La croissance crustale cyclique au Précambrien peut être divisée en quatre étapes :

* Dans un système d'arc, la croûte continentale est formée par la fusion de la croûte subductée (TTG)
* Les arcs sont ensuite accrétés à cause de collision. Cette accrétion peut être corrélée à des avalanches froides décrites par Condie (1998).
* Recyclage de cette nouvelle croûte. La genèse de cette croûte a comme conséquence le transfert et la concentration d'éléments hautement incompatibles et radioactifs (U, Th et K). La décroissance de ces éléments contribue à chauffer la croûte, ce qui permet sa fusion et son recyclage.
* Enfin la dernière étape est une période calme qui peut évoluer soit en un nouveau cycle, soit en la cratonisation de cette croûte et l'évolution de celle-ci en une lithosphère épaisse et froide.

Ainsi de nombreuses études ont prouvé la présence d'une croûte primitive très tôt dans l'histoire de la Terre. Cette croûte aurait une composition plutôt granitique et serait extraite de manière épisodique. Néanmoins, la question de la mise en place de cette croûte, de son devenir et de l'existence de la tectonique des plaques sont encore des questions très ouvertes.

3 L'Atmosphère

L'origine et l'évolution de l'atmosphère terrestre ont toujours été des questions importantes du Précambrien. En effet, les questions de l'origine des volatils, la composition de l'atmosphère prébiotique, la date des changements de sa composition et l'effet des propriétés atmosphériques sur le climat et les processus de surface, font l'objet de nombreux débats depuis des dizaines d'années. De nombreuses études ont résumé l'état des connaissances (Holland, 1984 ; Canfield, 2005 ; Catling and Claire 2005 ; Pepin, 2006 ; Zahnle, 2006 ; Shaw, 2008).

3.1 Origine et composition de cette atmosphère

3.1.1 Apport et dégazage des éléments volatils

L'atmosphère terrestre primitive s'est formée lors de l'accrétion terrestre. La composition de cette atmosphère primitive était de type solaire. La Terre est très appauvrie en volatils par rapport aux autres corps du système solaire, notamment par rapport aux planètes géantes. Lors de son accrétion, la Terre a perdu beaucoup de ses volatils initialement présents dans la nébuleuse. Les modèles récents d'accrétion planétaire (Morbidelli et al., 2002) proposent que la Terre se soit formée par collisions successives de planétesimaux. Dans ce cas, les éléments volatils peuvent avoir été apportés par ces planétesimaux, dont certains peuvent provenir de la ceinture de Kuiper. Une autre possibilité serait que les éléments volatils aient été apportés dans une dernière phase d'accrétion après la formation de la Lune. Nisbet et Sleep (2001) ont montré que la formation de la Lune est l'événement majeur qui a permis le dégazage des éléments volatils, même si un dégazage avait déjà eu lieu avant. Plus de 50% des volatils ont été dégazés probablement avant 4,2 Ga.

La Terre est appauvrie en gaz rare par rapport à la composition solaire (Fig. 1.17). Cet appauvrissement exclut une origine proto-solaire de l'atmosphère terrestre (Porcelli et Pépin, 2000).

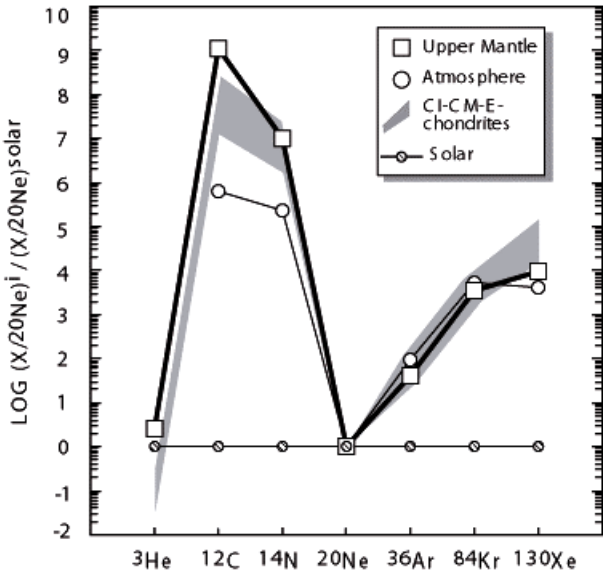


Figure 1.17 : Composition en gaz rares normalisé au Néon de différents réservoirs : manteau supérieur, atmosphère, chondrites et le Soleil (Figure B. Marty)

Par contre, l'atmosphère est enrichie en Ne, Ar et Kr par rapport à l'eau et à l'azote. Ces excès de gaz rares ne peuvent être expliqués par un dégazage important puisque dans ce cas, ni l'eau, ni l'azote ne seraient fractionnés. Ces excès impliquent donc un apport tardif de

ces éléments par des comètes ou des météorites notamment lors du grand bombardement tardif (Late Heavy Bombardment ou LHB). Mais ces apports tardifs ne peuvent totalement expliquer la présence de l'eau sur Terre. Les analyses du deutérium et les modèles dynamiques limitent cette contribution à 15% (Morbidelli et al., 2000 ; Selsis, 2004). Les abondances en gaz rares et en métal apportent une limite encore plus drastique à la contribution cométaire (Dauphas and Marty, 2002). Ainsi, des simulations numériques (Chambers, 2001) suggèrent que l'eau ait été apportée grâce à des collisions successives avec des embryons de planètes humides. Ces collisions auraient eu lieu lors du vernis tardif, après la différenciation manteau-noyau. Ainsi, un apport de seulement 0,3 % de chondrites carbonées peut expliquer à la fois l'abondance, indépendante du partage métal-silicate, en éléments sidérophiles et en eau (Dauphas et Marty, 2002). La majorité des éléments volatils présents dans l'atmosphère a donc été apportée après la formation de la Lune (Marty et al., 2005). L'atmosphère terrestre secondaire est le résultat d'un apport important d'éléments volatils extra-terrestres et d'un dégazage intense d'un proto-manteau.

Ce dégazage est le résultat de différents processus : un dégazage lié aux impacts (Ahrens et al., 1989) , un dégazage volcanique issu d’un équilibre magma-volatils (Holland, 1984) et enfin un dégazage hydrothermal impliquant des réactions entre ces volatils et diverses phases silicatées (Shaw, 2008). Ce dégazage implique également des gaz volcaniques réduits produit par équilibration des magmas au contact avec du fer et du nickel métallique, provenant de la différenciation noyau-manteau.

La production de H_2 et de CO a été rapidement suivie par celle de gaz oxydés tels H_2O et CO_2. Si des concentrations élevées de H_2 étaient présentes dans l'atmosphère, alors des réactions photochimiques et des processus atmosphériques ont permis la production de carbone réduit tels CH_4. Avec un volcanisme important, H_2 devait être l'espèce dominante dans l'atmosphère prébiotique.

L'atmosphère primitive a donc subi des changements majeurs au tout début de son histoire et sa composition est par conséquent le résultat de plusieurs processus dynamiques.

3.1.2 Composition de l'atmosphère prébiotique

La composition de cette atmosphère primitive est importante pour comprendre son évolution et pour comprendre l'origine des molécules prébiotiques. Cette atmosphère aurait été extrêmement réduite, conséquence du dégazage de H_2 et CO permettant la formation de CH_4. Elle aurait aussi contenu une quantité non négligeable de composants organiques

condensés dans l'océan. La séparation du noyau aurait permis un dégazage plus oxydant (CO_2 et H_2O) notamment par l'équilibration des phases carbonées dans les silicates fondus en absence de fer (Holland, 1984). Le dégazage volcanique a permis d'enrichir l'atmosphère en dioxyde de carbone.

La composition en gaz volcaniques aurait été la même qu'actuellement (Delano 2001) de même que le niveau d'azote moléculaire (Present Atmopsheric Level : PAL). L'atmosphère prébiotique était anoxique. L'oxygène sous forme d'O_2 ne pouvait donc être produit seulement par photochimie et par l'échappement de l'hydrogène suivi de la photolyse de l'eau. De plus, le niveau d'oxygène devait être très bas ($<10^{-10}$) à cause des réactions avec les gaz volcaniques réduits.

Le méthane peut être produit à partir des fluides hydrothermaux réduits issus de la serpentinisation des roches ultra-mafiques. La production abiotique de méthane est actuellement $1x10^{11}$mol/an. La source de cette production de méthane est mal connue mais néanmoins, le flux de production de méthane abiotique est plus faible que le flux de production biologique. Au Précambrien, avec une activité hydrothermale intense et suite aux impacts météoritiques (Kress and Mc Kay, 2004), la production de méthane était plus importante : 2,5x 10^{14} g/an (Kasting, 2005). La figure 1.18 présente le modèle standard de composition de l'atmosphère archéenne selon Kasting (1993).

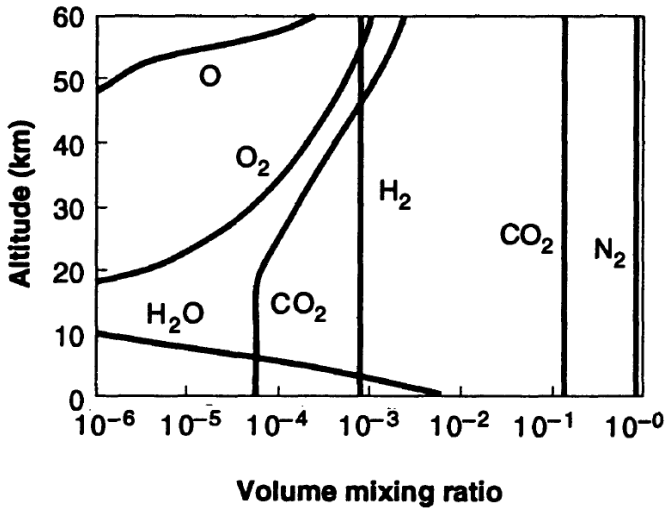


Figure 1.18 : Profil en fonction de l'altitude des constituants majeurs de l'atmosphère prébiotique. Le dégazage volcanique (CO_2 et N_2) est supposé constant à 2,6 x 10^{10} cm^2s^{-1} et le taux d'échappement de l'hydrogène est supposé limité (Kasting, 1993).

La composition de l'atmosphère primitive est le résultat de plusieurs processus dynamiques : certains ont réduit le carbone, d'autres ont produit du CO_2. Ainsi l'atmosphère peut avoir connu différentes périodes, certaines oxydantes, d'autres réductrices.

3.2 Le paradoxe du Soleil jeune

Un paradoxe important dans l'histoire de l'atmosphère et du climat au Précambrien est celui du "Soleil jeune" (Gough, 1981, Sagan et Chyba, 1997). La luminosité du Soleil est due aux réactions thermonucléaires qui se produisent en son cœur. Ces réactions convertissent de l'hydrogène en hélium. La consommation de l'hydrogène entraîne une contraction du cœur, et par suite une augmentation de la température. Cette augmentation de température joue le rôle de catalyseur sur la réaction de fusion nucléaire, donc produit une augmentation de la luminosité. Depuis que le soleil est sur sa séquence principale, l'évolution de la luminosité est lente et constante (Fig 1.19).

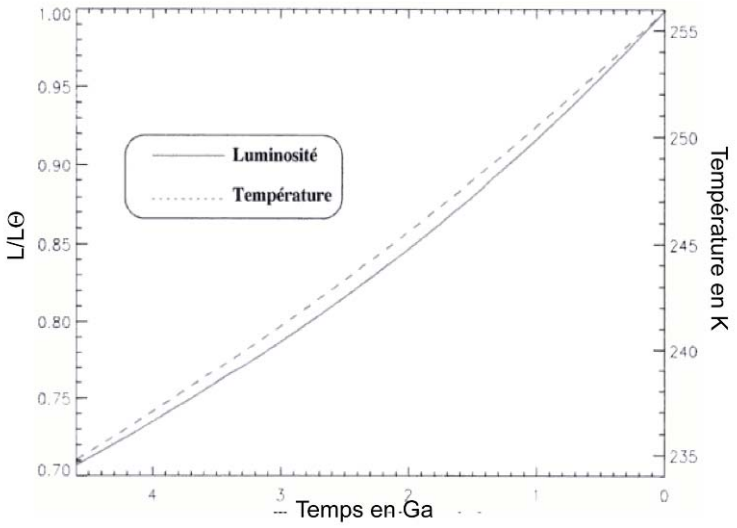


Figure 1.19 : Evolution de la luminosité du Soleil au cours du temps (Gough 1981)

Le paradoxe tient au fait d'expliquer la présence d'eau liquide (Mojszis et al. 2001; Valley et al. 2002, Nutmann 2006 et paragraphe suivant) sur Terre et donc d'une température moyenne de surface assez élevée avec une luminosité faible. Une manière de résoudre ce paradoxe est que le jeune Soleil aurait eu une masse plus importante d'environ 6 % (Sackman et Boothroyd, 2003). Cette hypothèse est actuellement malmenée par les observations de perte de masse limitée du Soleil et d'autres étoiles comparables (Fig. 1.20, Minton et Malhotra, 2007). Les pertes de masses sont de un à deux ordres de grandeurs inférieurs à celles nécessaires pour expliquer la présence d'eau liquide.

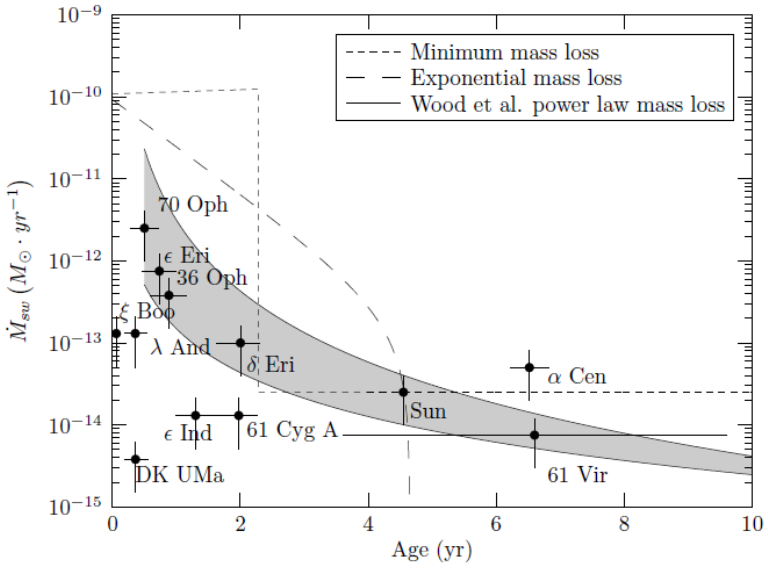


Figure 1.20 : Perte de masse limitée en fonction du temps pour le Soleil et d'autres étoiles comparables mesurées par le télescope spatial Hubble (Minton et Malhotra, 2007)

La théorie privilégiée pour résoudre ce paradoxe est celle d'un effet de serre important au Précambrien. Une atmosphère riche en gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, H_2O) permettrait de pallier le manque de luminosité du Soleil. Dans ce cas, le dioxyde de carbone et le méthane sont les principaux candidats ; la vapeur d'eau a un effet significatif mais implique que le climat soit déjà chaud afin d'évaporer l'eau présente dans l'océan. Le principal gaz à effet de serre durant le Précambrien pourrait être le CO_2 (Fig.1.21). Il faudrait 0,2 équivalent de CO_2 dans l'atmosphère pour compenser le paradoxe du Soleil jeune (Kasting, 1993). Cette concentration correspond à 3000 fois la concentration actuelle en CO_2.

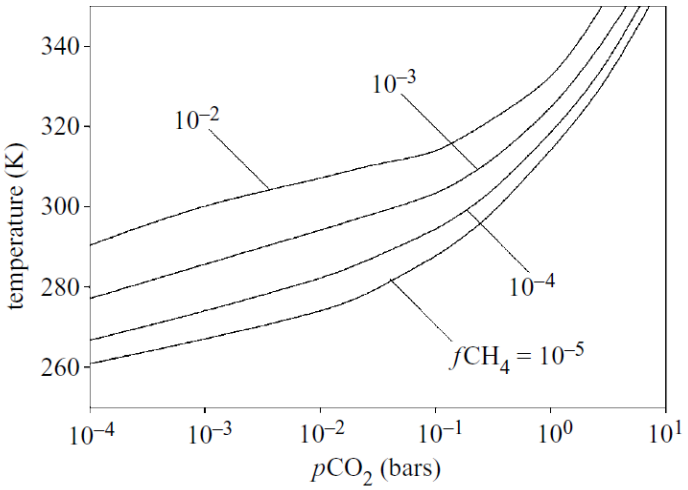


Figure 1.21: Température moyenne de surface en fonction de la P_{CO_2} et de différentes compositions en CH_4 à partir du modèle de Pavlov (2000). Figure Kasting et Howard (2006).

Ainsi le CO_2 associé au CH_4 et à H_2O peut permettre de compenser la plus faible luminosité à l'Archéen. La figure suivante (Fig 1-22) présente l'évolution de la température de surface en fonction de cet effet de serre.

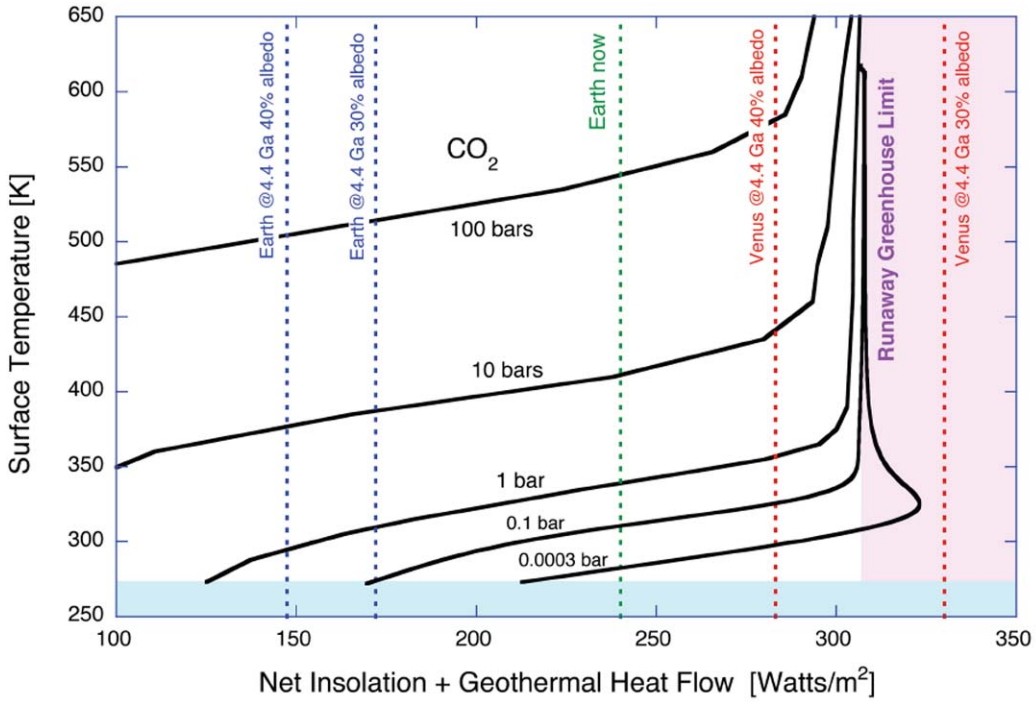


Figure 1.22 : Evolution de la température de surface de la Terre, et Vénus en fonction du temps, du bilan thermique (insolation et flux géothermique : celui-ci est négligeable par rapport à l'insolation solaire). Les courbes noires représentent les différentes pressions de CO_2. Les lignes en pointillés présentent l'albédo de la Terre (en bleu) et de Vénus (en rouge) à différentes époques. La zone violette représente l'emballement de l'effet de serre (Zahnle, 2006).

Le recyclage du CO_2 dans les zones de subduction peut maintenir des concentrations importantes de CO_2 dans l'atmosphère. Zahnle and Sleep (2002) ont montré qu'une concentration importante de CO_2 ne peut pas être stable pendant l'Archéen compte tenu de la réactivité du CO_2 vis à vis des silicates.

Des preuves de ces fortes pressions de CO_2 ont été recherchées dans les roches précambriennes. Ainsi la présence de nahcolite ($NaHCO_3$) dans des évaporites archéennes à Baberton, Afrique du Sud (Lowe et al., 1999) et dans le craton des Pilbara, Australie (Sugitani et al. 2003) implique des pressions importantes de CO_2. Actuellement la nahcolite se forme dans des lacs alcalins par altération du natron : $Na_2CO_3.10H_2O$ (Eugster, 1967). Le natron n'est pas stable dans les conditions actuelles de surface. La formation de nahcolite est dépendante de la pression de CO_2 (Eugster et al, 1967). Pour les températures de surface estimées par Knauth et Lowe (2003) entre 50 et 80°C, la pression minimum atmosphérique de CO_2 doit se situer entre 1,4 et 10% de l'atmosphère soit 330 fois la PCO_2 actuelle, pour que la

nahcolite soit stable. Ces pressions de CO_2 sont supérieures à celles estimées par Rye et al. (1995) et Pavlov et al. (2003), mais elles sont cohérentes avec le modèle développé par Kasting (1993).

D'autres études, notamment celles des paléosols (Rye et al., 1995) tendent à montrer que ces niveaux élevés de CO_2 ne peuvent rester stables et que ces pressions sont surestimées (Zahnle and Sleep. 2002). En effet, l'absence de sidérite ($FeCO_3$) dans les paléosols entre 2,8 et 2,2 Ga (Rye et al. 1995) suggère une concentration en CO_2 trop faible pour compenser le paradoxe du Soleil jeune. Certains auteurs ont donc suggéré un rôle important du méthane (Kasting et al. 1997, Pavlov et al. 2000) dans l'atmosphère précambrienne. Ainsi, l'absence de nahcolite sédimentaire plus jeune que 3,2 Ga (Lowe et Tice, 2004) et la présence de l'incursion des $\delta^{13}C$ très négatifs entre -40 et -60 ‰ à 2,7 Ga (Schidlowski et al. 1983) peuvent être expliquées par la présence de méthane atmosphérique. Cette incursion isotopique serait le résultat de la formation d'aérosols d'hydrocarbures à partir de méthane biogénique atmosphérique (Rye et al. 1995) lorsque le rapport CH_4/CO_2 est proche de 1. La formation de brume de méthane génère le refroidissement de la surface par l'intermédiaire d'un anti-effet de serre (Pavlov et al. 2003). Néanmoins, une autre interprétation des bas $\delta^{13}C$ existe. Hayes (1994) et Hinrichs (2002) ont proposé que ces faibles $\delta^{13}C$ représentent la fixation de méthane par des organismes micro-biologiques.

L'atmosphère précambrienne a donc été dominée par un effet de serre due à une grande quantité de CO_2, CH_4 et vapeur d'eau, cependant les quantités précises de ces gaz à effet de serre ne sont pas encore véritablement déterminées. Une étude récente (Goldblatt et al., 2009) a suggéré que des concentrations importantes des N_2 à l'Archéen ont pu contribuer à l'effet de serre.

3.3 Evolution de l'atmosphère

3.3.1 L'oxygénation de l'atmosphère

Entre 2,4 et 2,0 Ga, l'atmosphère a subi un changement majeur : le passage des conditions anoxiques à des conditions oxydantes. Ce changement est appelé "Great oxydation Event" ou GOE par Holland (2002). Cet évènement a été prouvé par de nombreux enregistrements géologiques : BIFs, paléosols, et dépôts d'uraninite. L'uraninite, la pyrite et la sidérite s'oxydent rapidement en présence d'oxygène et ces minéraux sont souvent présents sous forme détritique avant 2,4 Ga. L'observation de paléosols oxydés ou red beds (Eriksson et Cheney, 1992) âgés de 2,3 Ga indique la présence d'oxygène dans l'atmosphère. Enfin, la

forte présence de BIFs datés à 2,3 Ga met en évidence une oxydation de l'atmosphère et de l'océan.

Cette modification de l'atmosphère a récemment été datée avec précision grâce à l'analyse des isotopes du soufre (Farquhar et al. 2000). Les isotopes du soufre suivent un fractionnement dépendant de la masse pour des concentrations élevées en oxygène et des fractionnements indépendants de la masse pour des concentrations faibles en oxygène. Ces fractionnements indépendants de la masse sont dus à la photolyse du SO_2 en absence d'écrantage des UV par l'ozone et pour des concentrations inférieures à 10^{-5} PAL selon le modèle photochimique et de transfert de radiation décrit par Pavlov et Kasting (2002). Des fractionnements indépendants de la masse ont été trouvés dans des roches sédimentaires âgées de 3,8 à 2,32 Ga (Mojzsis et al. 2003, Farquhar et al. 2005). L'existence de ces fractionnements indépendants de la masse enregistrés dans des roches sédimentaires implique une teneur en oxygène très faible à l'Archéen (Fig 1.23).

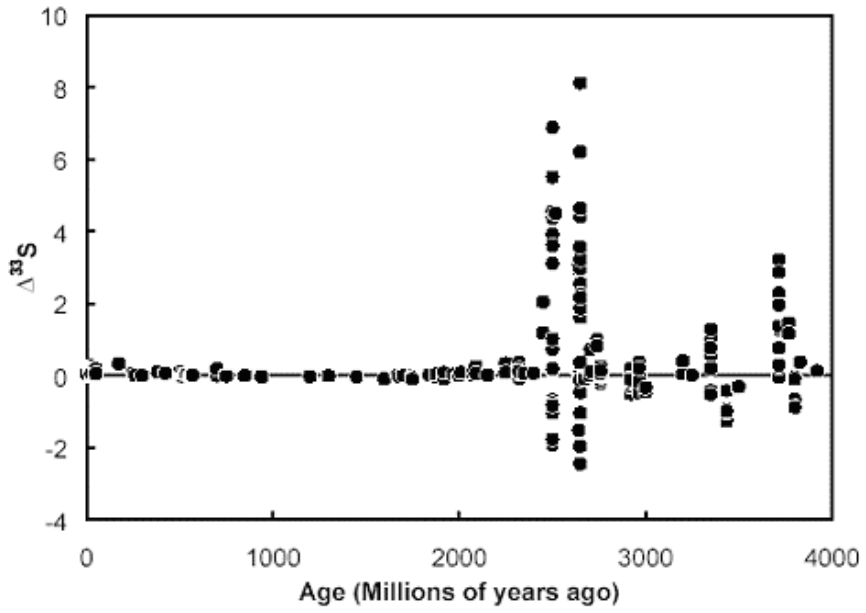


Figure 1.23 : Variations des $\Delta^{33}S$ dans des sulfures et des sulfates en fonction du temps (Figure Farquhar 2005). Les variations de $\Delta^{33}S$ disparaissent à partir de 2,3 Ga, elles sont très fortes entre 2,7 et 2,45 Ga.

On peut retrouver ces fractionnements indépendants de la masse dans des inclusions contenues dans des diamants (Farquhar et al., 2002). L'étude de ces inclusions montre que des sédiments ont été recyclés en profondeur et que leur signature atmosphérique a été transférée dans le manteau. La préservation des $\Delta^{33}S$ dans des roches sédimentaires est interprétée comme due à de faibles PO_2. En effet, à des PO_2 basses le soufre est présent dans l'atmosphère sous la forme de SO_2, H_2S et S_8. Lorsque la PO_2 augmente (PO_2>10^{-5} PAL) alors le soufre est oxydé en sulfate. Dans ce cas, l'excès de $\Delta^{33}S$ disparaît par bilan de masse. La

disparition des excès de $\Delta^{33}S$ serait donc la preuve de l'oxygénation de l'atmosphère à partir de 2,45 Ga.

Toutefois, des épisodes d'oxygénation rapide de l'atmosphère ont pu avoir lieu avant le GOE. De nombreux autres indices tels la présence de sulfate (Huston et Logan, 2004), les données de spéciations du fer, (les concentrations en PGE (Platinium Group Element), les données isotopiques du molydbène (Arnold et al., 2004) et enfin les concentrations en molybdène et rhénium (Anbar et al., 2007; Scott et al., 2008) permettent d'identifier ces épisodes d'oxygénation de l'atmopshère. Ainsi une étude des concentrations en Mo et Re dans des shales du mont McRae (Australie) âgés de 2,5 Ga (Fig. 1.24) a mis en évidence des excès de ces métaux de transition (Anbar et al., 2007). Ces excès sont corrélés à des variations en carbone organique en souffre. Par contre, il n'y a pas d'excès d'uranium dans ces shales.

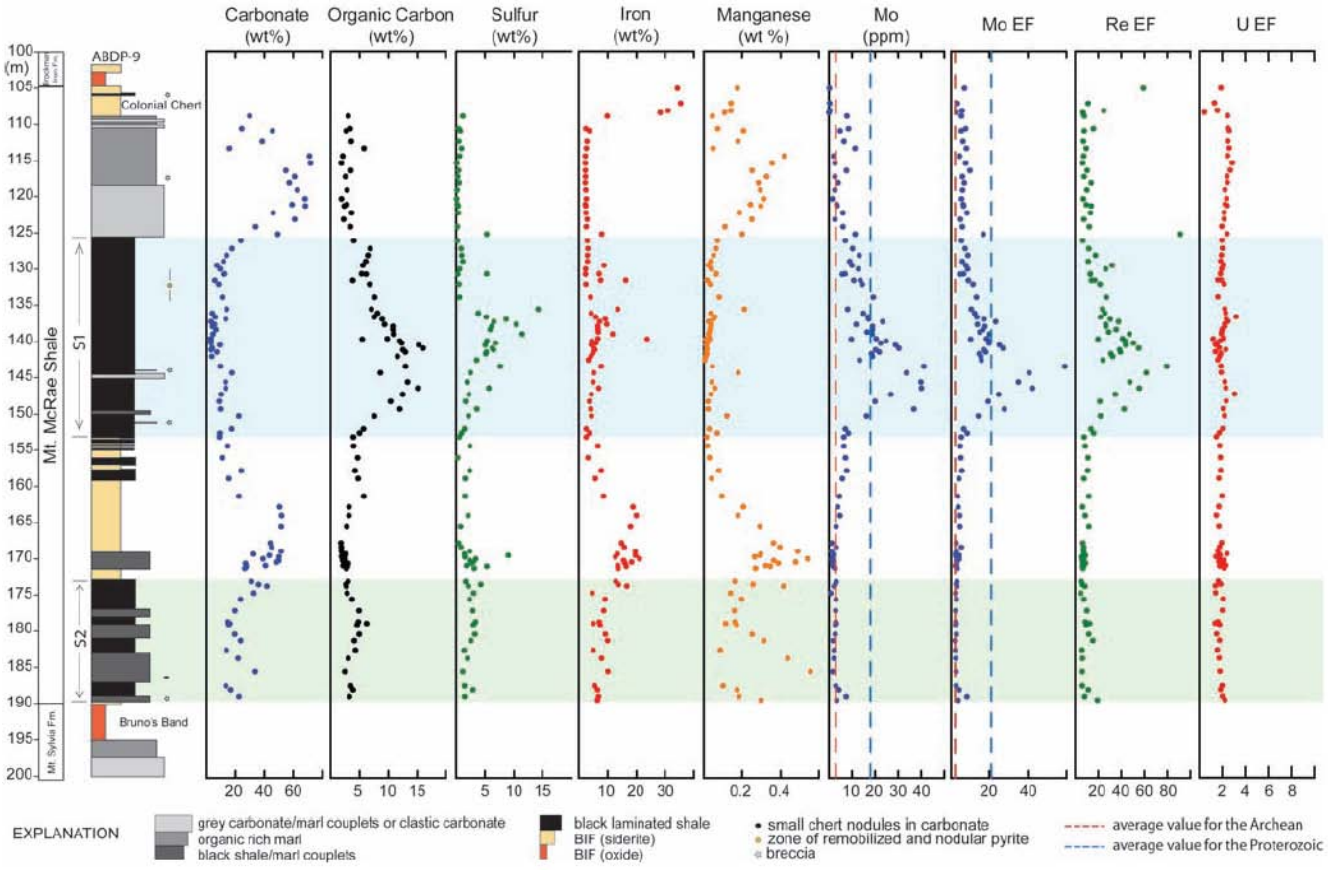


Figure 1.24 : Concentrations en carbonates et en matière organique, S, Fe, Mn, Mo, Re et U associés à la stratigraphie des shales du mont McRae (Anbar et al., 2007).

Le molybdène et le rhénium ont été apportés dans l'océan grâce à l'altération oxydante de la croûte. Ainsi ces excès de molybdène ont été interprétés comme témoignant de la présence de faible quantité d'oxygène atmosphérique 50 Ma avant le GOE. (Anbar et al., 2007 ; Scott et al., 2008). Ainsi, il est possible qu'il y ait eu des épisodes oxygénés avant le GOE,

appelés bouffées d'oxygène ou "whiff" en anglais. Néanmoins, ces enrichissements en Mo peuvent être locaux et ne refléteraient pas forcément une oxygénation globale de la planète. Des études sont en cours afin de trouver des indices de cette oxygénation dans d'autres roches âgées de 2,5 Ga.

3.3.2 Evolution

L'évolution de l'atmosphère au Précambrien est encore très débattue, il est en effet difficile de réconcilier la présence d'un effet de serre important afin de compenser le paradoxe du Soleil jeune et la présence de glaciations à l'Archéen et au Protérozoïque. Un modèle d'évolution atmosphérique de l'Archéen a été proposé par Lowe et Tice (2004). Ce modèle ne fait pas l'unanimité mais permet de faire intervenir les différentes observations récapitulées dans ce paragraphe et le suivant pour les températures de surface (Fig. 1.25).

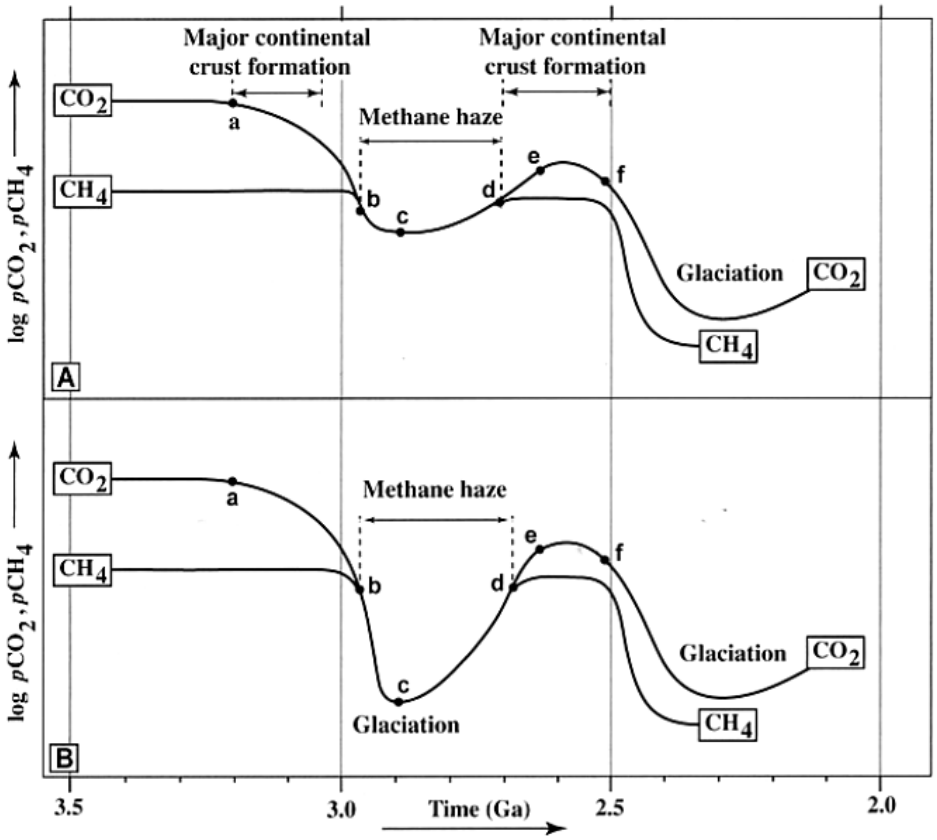


Figure 1.25 : Evolution de la PCO_2 et de la PCH_4 en fonction du temps en l'absence (A) ou en présence de la glaciation daté à 2,9 Ga (Lowe et Tice, 2004).

Avant 3,2 Ga, la température de surface était maintenue par un effet de serre produit par un mélange de CO_2 et de CH_4 avec un rapport $CH_4/CO_2 << 1$. Un recyclage tectonique efficace associé à une surface continentale faible ne permettant pas une altération importance maintenait une PCO_2 élevée. Un fort épisode de croissance continentale a eu lieu à 3,1 Ga, ce

qui a permis une forte altération continentale et une érosion importante. Cette altération importante a rendu possible le transfert de CO_2 de l'atmosphère à l'océan. Ce transfert, associé à un recyclage tectonique important a diminué la concentration atmosphérique en CO_2. Entre 3,2 et 2,7 Ga, la faible quantité de CO_2 dans l'atmosphère permet le refroidissement du climat et des glaciations sont possibles. L'augmentation des rapports CH_4/CO_2 jusqu'à 1 est due d'une part à la diminution du CO_2 et d'autre part à l'augmentation de la production de méthane par des bactéries méthanotrophes. A cette époque, l'effet de serre est dominé par le méthane et permet une augmentation des températures de surface. Dans le même temps, des aérosols sont formés et contribuent à diminuer la quantité de CH_4 dans l'atmosphère. Un climat plus modéré est mis en place à la fin de l'Archéen.

Récemment, une étude basée sur les fluctuations des $\Delta^{33}S$ (Domagal-Goldman et al., 2008) a permis de quantifier les rapports CH_4/CO_2. En effet, les variations de $\Delta^{33}S$ représenteraient des variations de compositions atmosphériques. La diminution des fractionnements indépendants de la masse pourrait être expliquée par un blocage du flux d'UV grâce à une brume d'aérosols organiques produite lorsque le rapport CH_4/CO_2>0,1 (Fig. 1.26).

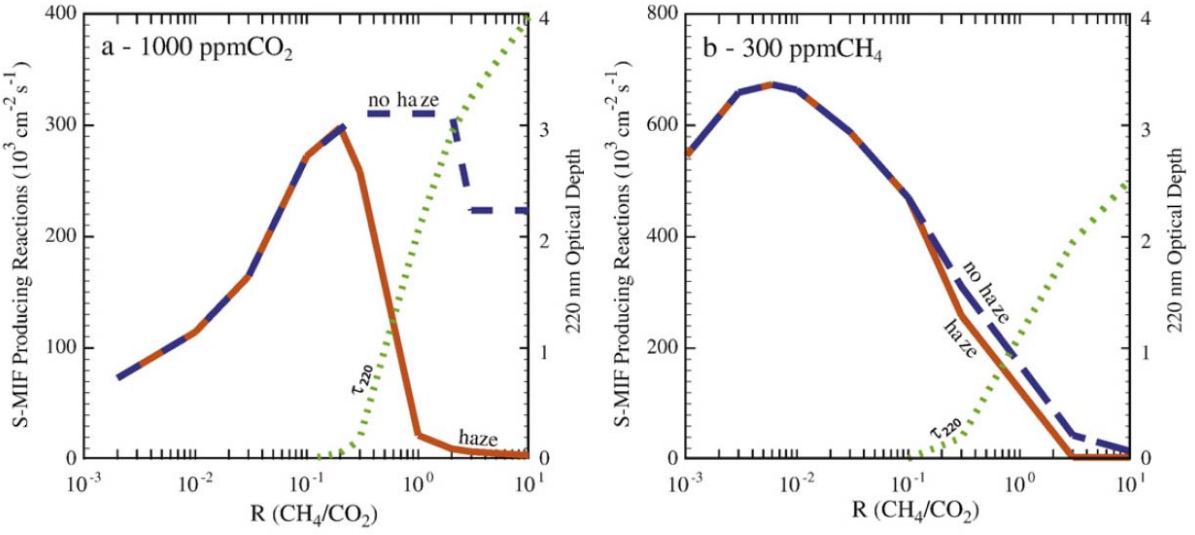


Figure 1.26 : Production des fractionnements indépendants de la masse en fonction du rapport CH_4/CO_2 (Domagal-Goldman et al., 2008) en présence ou non de brume d'aérosols organiques.

La quantification des variations du rapport CH_4/CO_2 est un atout important pour comprendre le climat au Précambrien. Ces deux gaz à effet de serre ont des modes d'action sur le climat très différents. Le climat au Protérozoïque a une évolution différente de celui à l'Archéen. En effet, le Protérozoïque est caractérisé par une succession de glaciations globales, appelées épisodes "Terre boule de neige".

L'atmosphère terrestre est donc le résultat de nombreux processus dynamiques, sa composition au Précambrien fait encore l'objet de multiples débats, en particulier autour des quantités de gaz à effet de serre et leur évolution. Il paraît donc important de connaître la température de surface à cette époque, celle-ci étant reliée à la quantité de gaz à effet de serre. L'étude de l'océan au Précambrien et notamment des roches sédimentaires qui s'y sont formées peut nous permettre de mieux définir la température de surface de la planète.

4 L'Hydrosphère

4.1 Traces d'un océan à l'Archéen

Les premières preuves géologiques de la présence d'eau liquide sont l'abondance de roches sédimentaires à l'Archéen et au Protérozoïque : roches métasédimentaires d'Isua (3,8 Ga, Groenland), cherts de Baberton (3,5 Ga, Afrique du sud), cherts de Pilbara (3,5 Ga, Australie). De plus, les formations d'Isua et de Pilbara contiennent des roches volcaniques basaltiques possédant une structure en coussins de type pillow lavas. Ces structures sont caractéristiques d'un refroidissement rapide au contact de l'eau de mer. De même, les BIFs, roches contenant du quartz et de la magnétite sont des roches sédimentaires déposées en milieu océanique. La présence d'eau liquide à l'Hadéen est aussi constatée par la composition isotopique en oxygène des zircons d'âges supérieurs à 4 Ga. La composition isotopique en oxygène du zircon est proche (au fractionnement isotopique près) de celle du magma à partir duquel il a cristallisé. Les fractionnements isotopiques à haute température sont faibles et les roches primitives en équilibre avec le manteau ont un $\delta^{18}O$ moyen de 5,3 ‰ (Valley et al. 2005), donc les zircons devraient avoir un $\delta^{18}O$ proche de cette valeur. Or les zircons hadéens ont $\delta^{18}O$ élevé : entre 6,5 et 7,5‰ (Fig. 1.27 et Fig. 1.28). Les valeurs positives des zircons peuvent être expliquées par l'incorporation dans le magma source des zircons, de roches sédimentaires formées dans de l'eau de mer telles des argiles ou par l'assimilation entre ces magmas et les roches sédimentaires de surface.

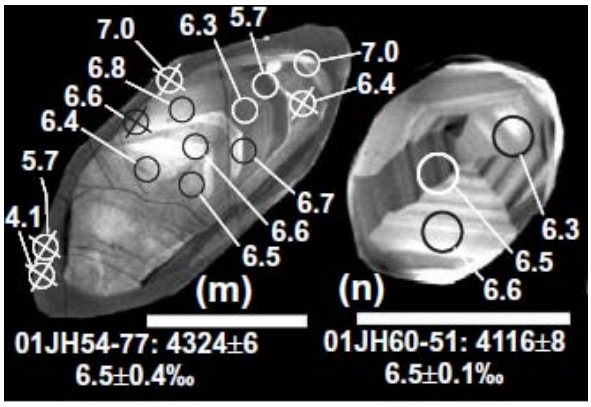


Figure 1.27 : Zircons de Jack Hills présentant des compositions isotopiques élevées (Cavosie, 2005)

La figure suivante (Fig 1.28) présente les compositions isotopiques en oxygène de zircons hadéens analysés dans différentes études en fonction de leur âge déterminé par la méthode Pb-Pb (Trail et al., 2007). Ainsi les valeurs élevées en oxygène montrent d'une part la préservation de ces signatures dans les zircons anciens et d'autre part impliquent que ceux-ci se soient formés à partir d'un magma de type granitique contaminés par des argiles (Trail et al., 2007).

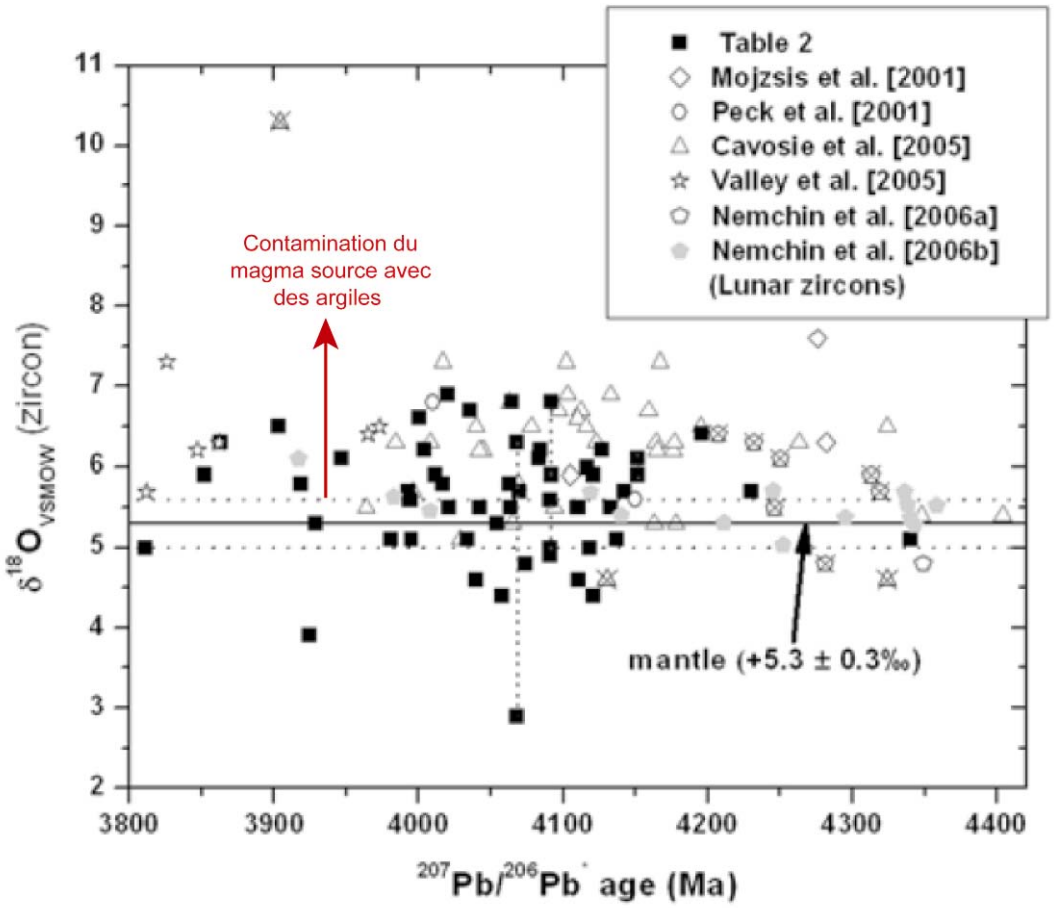


Figure 1.28 : Compositions isotopiques en oxygène des zircons hadéens en fonction de leur âge (Trail et al., 2007).

La composition isotopique en oxygène montre donc d'une part la présence d'eau liquide à la surface de la Terre et d'autre part met en évidence un recyclage profond de roches sédimentaires.

4.2 Composition de cet océan

4.2.1 La composition chimique

La composition chimique de cet océan est contrôlée par les apports de gaz volcaniques et la circulation hydrothermale (Fryer et al., 1979). Le pH de cet océan devait être proche de celui de l'océan actuel. Cet océan devait être composé en majorité des cations Na^+, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+}, et les anions majeurs Cl^- et HCO_3^- (Kempe et Degens, 1985). La quantification de ces différentes espèces reste sujette à caution (Holland, 1984).

La formation de grands dépôts évaporitiques à différentes époques de la Terre indique des variations de salinité de l'océan au cours du temps (Knauth, 2005). Holland (1984) a suggéré le dégazage de la totalité du chlore sous forme d'HCl au moment de l'accrétion terrestre. La salinité initiale de l'océan a pu être calculée en estimant la totalité des dépôts évaporitiques et des saumures piégées dans les cratons. Cette salinité a été estimée à deux fois la salinité actuelle (Knauth, 2005). De plus, l'analyse d'inclusions fluides primaires piégées dans des quartz et des carbonates provenant des différents cratons archéens suggère une salinité plus importante pour l'océan précambrien (Channer et al., 1997 ; De Ronde et al., 1997 ; Foriel et al., 2004 ; De Vries et Touret, 2007).

4.2.2 Passage d'un océan anoxique à un océan oxygéné

La présence de dépôts étendus et importants de BIFs à l'archéen et au Protérozoïque implique un océan anoxique (cf paragraphe 2-2-1-c). En effet, leur formation nécessite la libération de Fe^{2+} par des sources hydrothermales. La disparition de ces sédiments a donc été interprétée comme témoignant du passage d'un océan anoxique à un océan oxygéné. Néanmoins cette disparition peut aussi être interprétée comme le passage d'un océan anoxique à un océan sulfuré (Canfield, 1998). Dans ce cas l'océan anoxique aurait perduré jusqu'au Néo-Protérozoïque. Cette hypothèse est corroborée par l'étude des isotopes du soufre dans des sulfures sédimentaires d'origine biologique, ceux-ci reflétant la disponibilité en SO_4^- et l'état redox de leurs dépôts. De plus, l'étude des "black shales" ou argiles noires du bassin de Mac Arthur (Canada) témoigne de l'existence d'un océan anoxique et sulfuré (Anbar et Knoll,

2002). Ainsi l'oxygénation de l'océan a évolué selon différents stades, anoxique, sulfuré et enfin oxygéné. La figure 1.29 résume l'évolution de l'océan au cours du Précambrien.

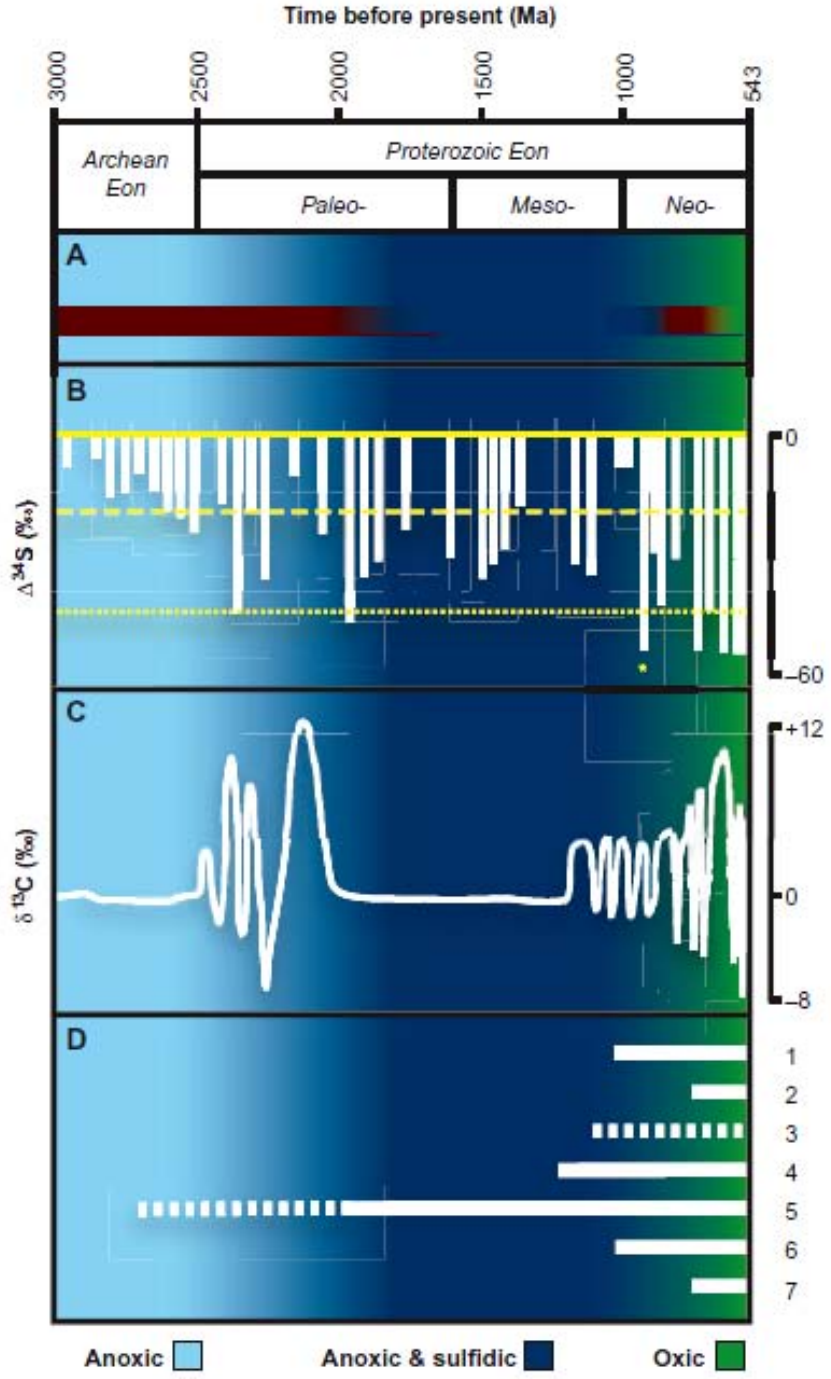


Figure 1.29 : Changements biologiques et géochimiques de l'océan durant le Protérozoïque (Anbar et Knoll, 2002). Différents témoins géologiques y sont reportés : les périodes de dépôts des BIFs (A) , la gamme de variation de $\Delta^{34}S$ (différence de $\delta^{34}S$ entre les sulfures et les sulfates marins co-existants) dans les sulfures et sulfates marins, la ligne en pointillés gras jaune représente la valeur archéenne maximum ($\Delta^{34}S$ =-20 ‰, B), la gamme de variation de $\delta^{13}C_{carb}$ et l'évolution des eucaryotes (D).

L'évolution de l'oxygénation de l'océan est finalement assez peu connue, et les passages d'un état à l'autre sont très peu détaillés.

4.3 Température de cet océan

4.3.1 La composition isotopique de l'oxygène comme témoin de la température océanique

Le fractionnement isotopique d'un élément entre le minéral formé et le fluide de précipitation de cette roche dépend de la température dans le cas des isotopes stables. Ainsi, la composition isotopique de l'oxygène de minéraux de roches sédimentaires carbonatées ou siliceuses peut permettre de définir la température de précipitation de ces roches. Si ces roches se sont formées dans l'océan, alors la température de précipitation de la roche sédimentaire correspond à la température océanique. Deux grands types de roches sédimentaires ont été étudiés afin de déterminer la température de l'océan précambrien : les carbonates (composés essentiellement de calcite) et les cherts (composés essentiellement de quartz). Actuellement ces roches sont formées majoritairement de manière biologique. Au Précambrien, en l'absence d'organismes précipitant la calcite (foraminifères, coccolithophoridés) ou la silice (radiolaires ou diatomées), la calcite et la silice étaient précipitées chimiquement. La précipitation de silice (ou calcite) à partir d'eau de mer fait intervenir un équilibre chimique et isotopique entre l'eau de mer et le quartz (ou calcite). Ainsi Knauth et Epstein (1976) ont déterminé expérimentalement à partir d'échantillons naturels, la relation liant les compositions isotopiques en oxygène de l'eau de mer et celle du quartz. Ce fractionnement isotopique de l'oxygène dépend de la température, une augmentation de température produisant une baisse du $\delta^{18}O$ du chert ou de la calcite (pour un même $\delta^{18}O$ du fluide) :

$$\Delta_{quartz\text{-}eau} = 1000 \ln \alpha_{chert\text{-}eau} = (3{,}09 \times 10^6)/\mathbf{T^2} - 3{,}29 = \delta^{18}O_{chert} - \delta^{18}O_{eau} \quad (T \text{ en K})$$

De même O'Neil et al (1969) et Friedman et O'Neil (1977) ont démontré une relation similaire pour la calcite:

$$\Delta_{calcite\text{-}eau} = 1000 \ln \alpha_{calcite\text{-}eau} = (2{,}78 \times 10^6)/\mathbf{T^2} - 2{,}89 = \delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{eau} \quad (T \text{ en K})$$

Ce thermomètre nécessite donc de connaître la composition isotopique de l'oxygène de l'océan au moment de la précipitation. En supposant une composition constante de l'oxygène de l'océan, la composition isotopique de l'oxygène des roches sédimentaires permet de reconstruire la température.

4.3.2 Résumé des études sur les cherts et les carbonates

Différentes études de la composition isotopique en oxygène (Perry et al. 1967 ; Knauth et Lowe, 1978 ; Knauth et Lowe, 2003), d'Australie (Perry, 1967 ; Becker et Clayton, 1976 ; Hayahsi et al., 2008) et silicium (Robert et Chaussidon, 2006) des cherts ainsi que des études des compositions isotopiques en oxygène des carbonates (Veizer et al., 1989) montrent une tendance forte vers un océan plus chaud au Précambrien (Fig. 1.30). Ces études sont détaillées dans le chapitre 2. Ce paragraphe résume seulement les températures trouvées dans ces différentes études. L'étude des compositions isotopiques en oxygène et en silicium des cherts montre une diminution de ces compositions isotopiques avec l'âge (Fig. 1.30).

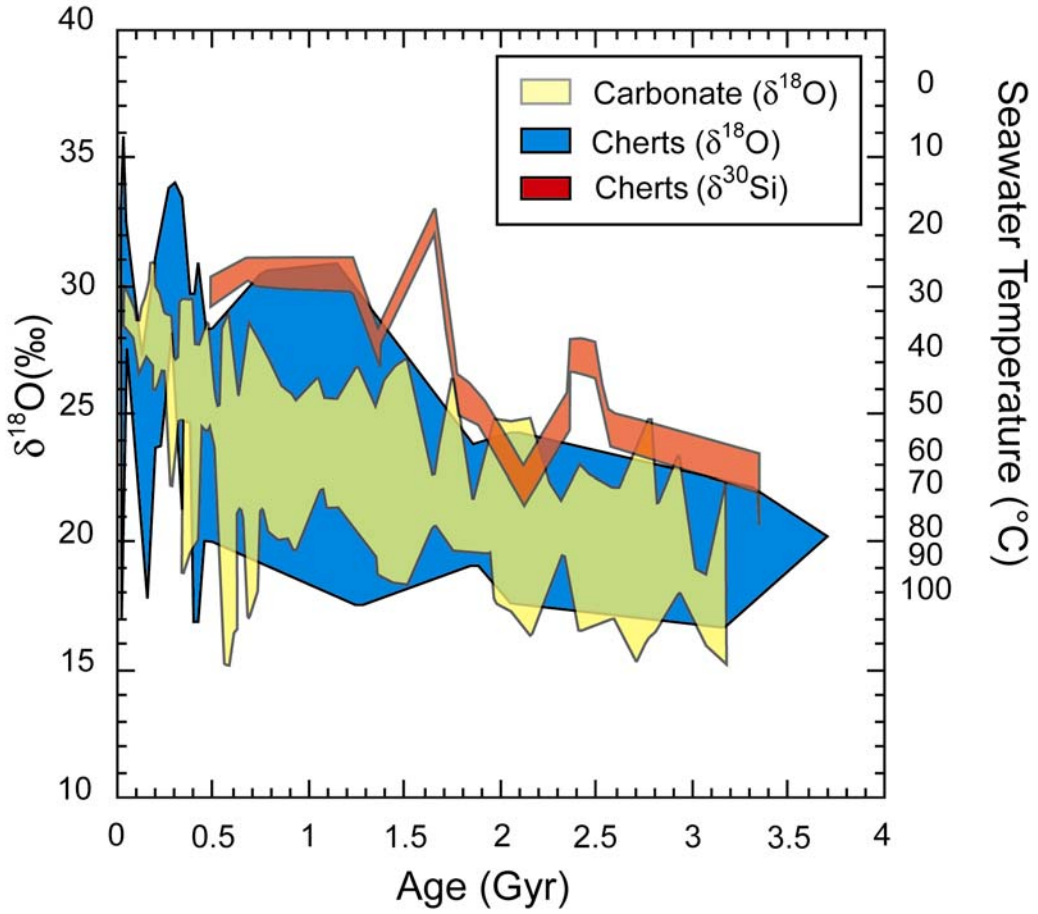


Figure 1.30 : Evolution du $\delta^{18}O$ des cherts et des carbonates ainsi que du $\delta^{30}Si$ des cherts en fonction de l'age (d'après Knauth et Lowe, 2003, Veizer et al., 1999 et Robert et Chaussidon, 2006).

Cette tendance a été interprétée comme la preuve d'un océan plus chaud à l'Archéen. De nombreux processus, d'altération, de circulations métamorphiques ou hydrothermales peuvent contribuer à diminuer le $\delta^{18}O$ des cherts. Les $\delta^{18}O$ élevés sont donc supposés être les plus proches de la composition initiale lors de la précipitation. Knauth et Lowe (1978) ont

défini la courbe d'évolution de la température comme la courbe passant par les valeurs maximums de $\delta^{18}O$ des cherts d'un âge donné. Selon leur hypothèse, la température de l'océan était comprise entre 65 et 120°C à l'Archéen. Ces températures ont été confirmées par l'étude des $\delta^{18}O$ des paires chert-apatite dans des cherts Précambrien et Phanérozoïque (Karhu et Epstein, 1986), qui suggèrent une température autour de 80°C. Enfin, une étude récente fondée sur la mesure des isotopes du silicium et de l'oxygène des cherts précambriens (Robert et Chaussidon, 2006) montre une corrélation entre ces deux éléments, corrélation qui refléterait la variation de température de l'océan

De plus, des études sur la température de stabilité de protéines (Gaucher et al., 2008) présentent des températures de stabilité pour des protéines bactériennes cohérentes avec celles déduites des compositions isotopiques des cherts (Fig. 1.31).

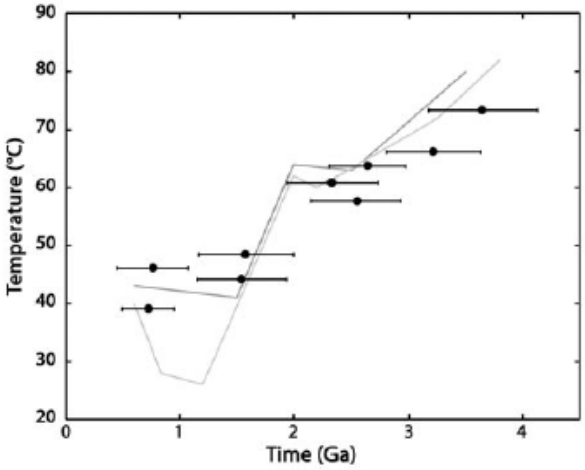


Figure 1.31 : Température de stabilité de protéines bactériennes en fonction du temps (Gaucher et al, 2008). Les courbes grises représentent les courbes de températures déduites des compositions isotopiques des cherts (Knauth et Lowe, 1978 et Robert et Chaussidon, 2006).

Cette tendance à un océan plus chaud déduite des compositions isotopiques de l'oxygène est actuellement toujours controversée. De récents articles (Kasting, 2006 et Jaffres et al., 2007) ont tenté d'expliquer cette tendance en modifiant la composition isotopique de l'oxygène de l'océan. Un des problèmes d'un océan plus chaud au Précambrien est lié à la difficulté d'expliquer la présence de glaciations et notamment celle datée de 2,4 Ga. De plus pour un âge donné, ces cherts et les carbonates montrent de grandes variations de leurs compositions isotopiques, jusqu'à 10‰ pour un chert phanérozoïque et 16‰ pour un carbonate phanérozoïque, ce qui complique la reconstruction des températures.

4.3.3 Les autres explications de ces compositions isotopiques

Diverses interprétations de cette tendance du $\delta^{18}O$ des cherts et des carbonates avec le temps ont été proposées. Cette tendance pourrait représenter (1) une altération des compositions isotopiques par des circulations fluides métamorphiques ou hydrothermales, (2) l'effet de la diagenèse sur les $\delta^{18}O$ ou une modification des conditions de dépôts de ces roches sédimentaires, (3) une modification du $\delta^{18}O$ de l'océan au cours du temps.

(1) Au vu de l'âge de ces roches, une altération des compositions isotopiques par des circulations fluides est très probable. Ainsi la question de la préservation de ces roches sédimentaires est très importante dans la reconstruction des températures. Contrairement à la calcite, minéral assez sensible à l'altération; le quartz est un minéral résistant du fait de la force importante de ses liaisons Si-O. De plus, les formations dans lesquelles ont été trouvés ces cherts ont fait l'objet de nombreuses études pétrographiques (Van Kranendonk 2006, Hofmann 2005, Winter et Knauth, 1992, Carrigan et Cameron, 1991). Il est ainsi établi que la majorité des formations de cherts n'a pas atteint un métamorphisme supérieur au faciès schiste vert. Ces formations sont donc à priori considérées comme étant assez bien préservées. Toutefois, il n'existe pas actuellement de réel critère pétrographique ou géochimique de distinction entre un chert hydrothermal et un chert sédimentaire. Certains de ces échantillons peuvent donc avoir aussi bien une origine hydrothermale que sédimentaire.

(2) Actuellement, le mode de formation des cherts n'est pas clairement établi, faute d'analogue moderne. Les cherts sont des roches sédimentaires qui ont subi une diagenèse. Néanmoins le chapitre 3 fait le point sur les connaissances actuelles de la diagenèse de ces roches. L'effet de la diagenèse sur les compositions isotopiques est assez peu défini. Des études de cherts récents ont mis en évidence une diminution du $\delta^{18}O$ de 4‰ entre le précurseur du microquartz (Opale CT) et le microquartz (Kolodny et Epstein, 1976). Il est donc possible que la diagenèse puisse expliquer certaines variations du $\delta^{18}O$ des cherts.

(3) De nombreux auteurs (Perry, 1967 ; Perry et Tan, 1972 ; Veizer et al., 1989 ; Kasting, 2006 ; Jaffres, 2007) ont suggéré que cette corrélation entre $\delta^{18}O$ et l'âge des cherts représente une modification de la composition isotopique de l'oxygène de l'océan au cours du temps. La composition isotopique de l'océan résulte de l'équilibre entre l'eau de mer et la croûte océanique lors de l'altération de celle-ci. La croûte océanique a la même composition isotopique que le manteau (5,7‰). Lors de l'interaction hydrothermale, le fluide hydrothermal peut échanger des atomes d'oxygène avec la coûte océanique. Cet échange dépend d'une part de la température et d'autre part du rapport eau-roche (W/R ou Water/Rock, cf chapitre 2).

Pour expliquer les faibles compositions isotopiques des cherts archéens, il faudrait que le $\delta^{18}O$ de l'océan soit autour de -16‰ (Kasting et al., 2006 ; Jaffres, 2007).Or, Actuellement il est proche de 0‰. Le modèle d'évolution du $\delta^{18}O$ de l'océan fait intervenir le dégazage mantellique, l'altération continentale, l'altération de la croûte océanique à basse et haute températures, et le recyclage de la croûte au travers des zones de subduction (Kasting et al., 2006). Néanmoins, une si faible valeur océanique implique un fractionnement isotopique important. Ce fractionnement peut être expliqué par une forte circulation hydrothermale et une profondeur plus faible des rides océaniques au Précambrien (Fig. 1.32). Cette plus faible profondeur des rides océaniques implique un océan moins profond. Dans ce cas, les circulations hydrothermales ont une pression et une température plus faible. L'épaisseur de la croûte océanique soumise à l'altération hydrothermale (r_{deep} Fig 1.32) à haute température est plus faible (Kasting et al., 2006). Une diminution de cette quantité de croûte altérée à haute température a un effet important sur la composition isotopique de l'oxygène de l'eau de mer. Ainsi, une diminution de la profondeur des rides océaniques de 2000m entraîne une diminution de -10‰ de la composition isotopique de l'eau de mer. Dans ce modèle, la composition isotopique de la croûte océanique reste constante.

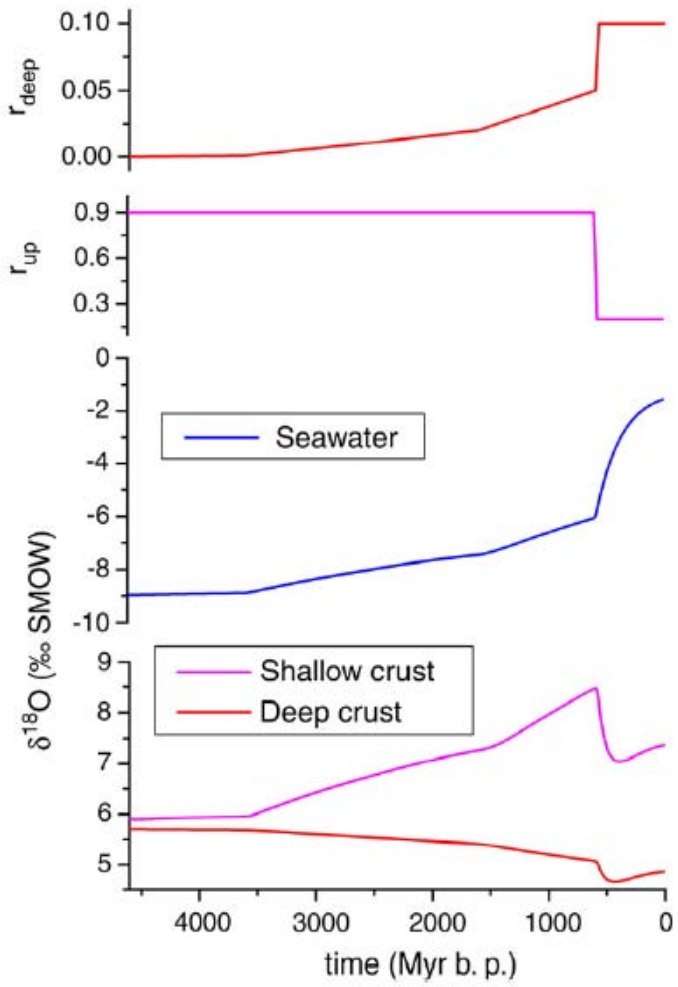


Figure 1.32 : Modélisation de l'évolution du $\delta^{18}O$ océanique au cours du temps avec les fractions de croûte océanique sujettes à l'altération hydrothermale (Kasting et al., 2006). r_{deep} correspond à la fraction de croûte océanique profonde ayant échangé isotopiquement à haute température. r_{up} correspond à la fraction de croûte océanique supérieure ayant échangé isotopiquement à basse température. Les deux figures du bas présentent l'évolution du $\delta^{18}O$ de l'eau de mer, de la croûte océanique profonde et supérieure.

Le modèle de Kasting a été étayé par le modèle de Jaffres (2007). Ce deuxième modèle est plus complet, il fait notamment intervenir les effets cinétiques de l'altération océanique. De plus, le modèle de Jaffres (2007) permet d'expliquer les profils isotopiques réalisés dans des ophiolites. Le problème de cette modification de la composition isotopique océanique est l'absence d'évidences géologiques.

En effet, les études isotopiques effectuées dans des ophiolites de différents âges montrent que la composition isotopique océanique a peu varié au cours du temps (Muehlenbachs et Clayton, 1976 ; Gregory et Taylor, 1981 ; Holmden et Muehlenbachs,

1993). Les ophiolites sont constituées de croûte océanique altérée. Les profils isotopiques réalisés dans ces ophiolites ont mis en évidence deux zones d'altération hydrothermale (Fig. 1.33).

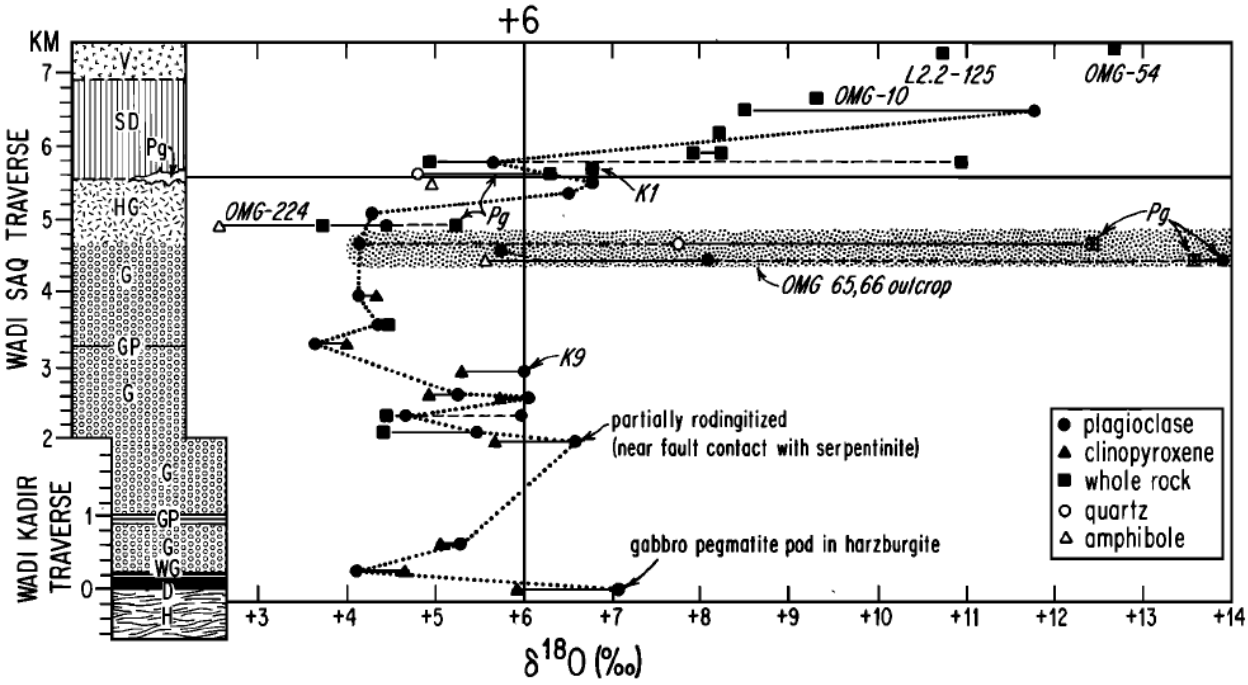


Figure 1.33 : Profil isotopique réalisé dans l'ophiolite du Samail (Oman) montrant les deux zones d'altérations hydrothermales en fonction de la profondeur (Gregory et Taylor, 1981).

Ainsi, la partie de la croûte proche de la surface a été altérée à basse température (<350°C) avec des rapports eau-roche élevés. Cette altération a produit des minéraux secondaires enrichis en $\delta^{18}O$. En profondeur, l'altération de la croûte océanique se fait à plus haute température (>350°C) avec des rapports eau-roche faibles. A haute température, le fractionnement isotopique de l'oxygène change donc le fluide s'enrichit en ^{18}O. Les minéraux secondaires produits par l'altération de la croûte océanique sont donc appauvris en $\delta^{18}O$. Le bilan de masse effectué sur la totalité du profil donne une valeur isotopique moyenne de +6 ‰, qui correspond à la valeur moyenne de la croûte océanique. Le fractionnement isotopique entre la croûte océanique et l'eau de mer est de l'ordre de -5‰. La composition isotopique de l'eau de mer est donc tamponnée autour de 0‰ par la composition isotopique de la croûte océanique et donc du manteau, qui est constante.

L'étude d'ophiolites plus anciennes et notamment du Précambrien montre le même type de profil (Holmden et Muehlenbachs, 1993). La figure 1.34 présente le profil isotopique réalisée dans l'ophiolite de Purtuniq âgée de 2 Ga et située au Canada (Holmden et Muehlenbachs, 1993).

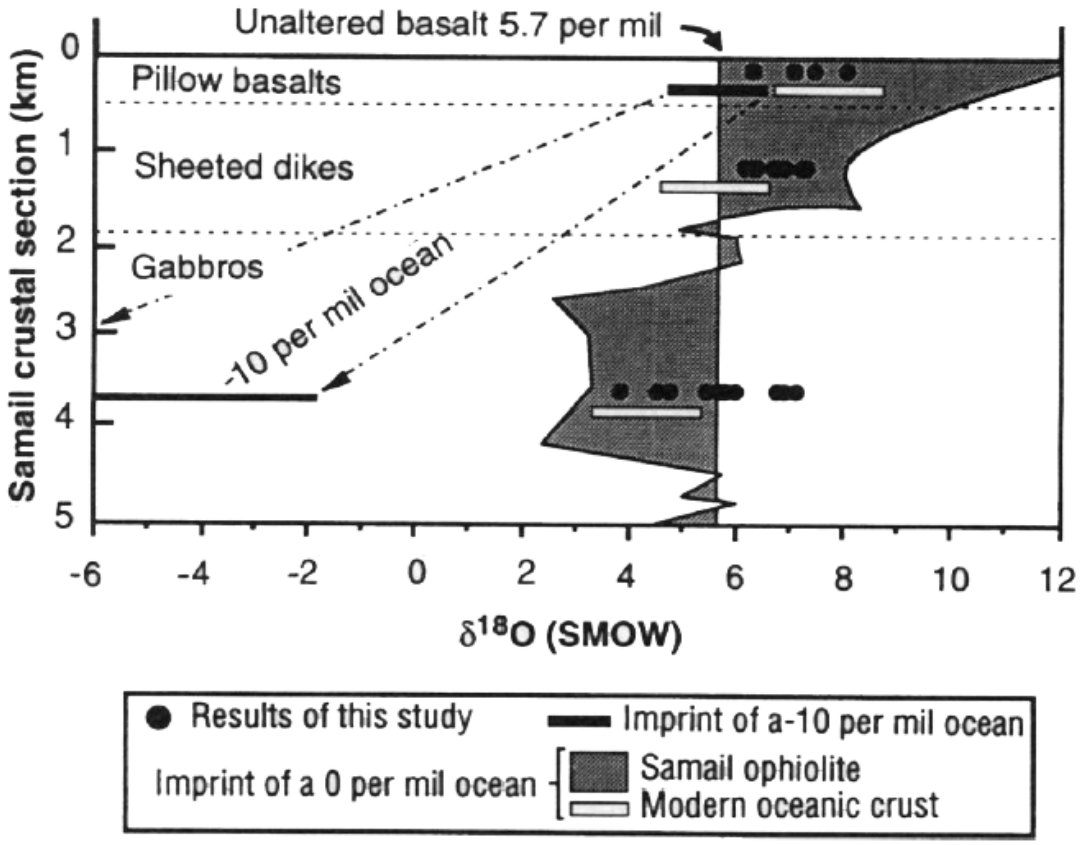


Figure 1.34 : Profil isotopique réalisé dans l'ophiolite de Purtuniq. Le profil noir représente le profil de l'ophiolite de Samail (Oman) et les points blancs représentent la composition isotopique de la croûte océanique moderne. Le trait plein correspond à la valeur modélisée d'une croûte océanique altérée à -10 ‰ (Holmden et Muehlenbachs, 1993)

Ainsi, si la composition isotopique de l'océan a varié au cours du temps, on devrait en retrouver la signature dans les croûtes océaniques altérées. De plus, l'étude des compositions isotopiques des basaltes en coussins d'Isua (3,8 Ga) altérés par de l'eau de mer montre que cette eau de mer avait une composition isotopique semblable à l'actuelle. Il semble donc que la composition isotopique en oxygène de l'océan ait peu varié au cours du temps, sa valeur est donc restée constante à 0±1‰. Dans la suite de ce manuscrit, nous considérons que la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer est de l'ordre de -1‰. Cette valeur est celle de l'océan en l'absence de calotte glaciaire (Shackleton, 1967).

Ainsi, nombreuses sont les preuves de l'existence d'un océan très tôt dans l'histoire de la Terre. Néanmoins, la composition chimique et la température de cet océan sont assez peu définies. Il est pourtant intéressant de connaître les caractéristiques de cet océan précambrien, d'une part afin d'établir précisément les conditions climatiques et la composition de

l'atmosphère et d'autre part l'océan étant supposé être le berceau de la vie, ses caractéristiques peuvent nous permettre de mieux comprendre comment la vie est apparue sur Terre.

5 Les traces de vie à l'archéen

5.1 Les premières traces de vie

5.1.1 Le graphite dans les roches d'isua

Actuellement les signatures isotopiques en carbone attestent de l'origine biologique de la matière organique présente dans les roches sédimentaires. Cet outil a donc été appliqué avec plus ou moins de succès dans les roches archéennes. Dans les roches métasédimentaires d'Isua datées à 3,8 Ga, des inclusions de graphites (Fig. 1.35) ont été trouvées dans des apatites (Mojszis et al., 1996).

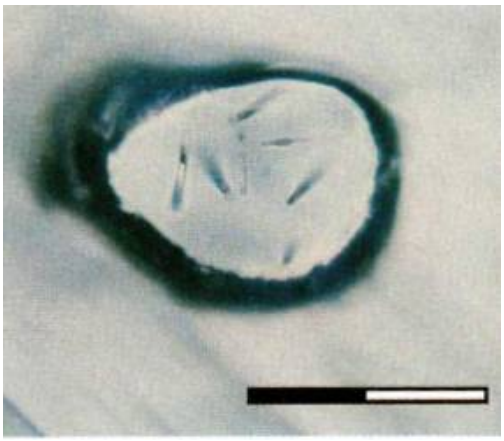


Figure 1.35 : Apatite d'Isua montrant des inclusions de graphite. L'échelle correspond à 20µm (Mojszis et al., 1996)

Les isotopes du carbone ont été analysés dans ces inclusions et ont montré des $\delta^{13}C$ faibles entre -25‰ et -60‰ (Fig 1.36).

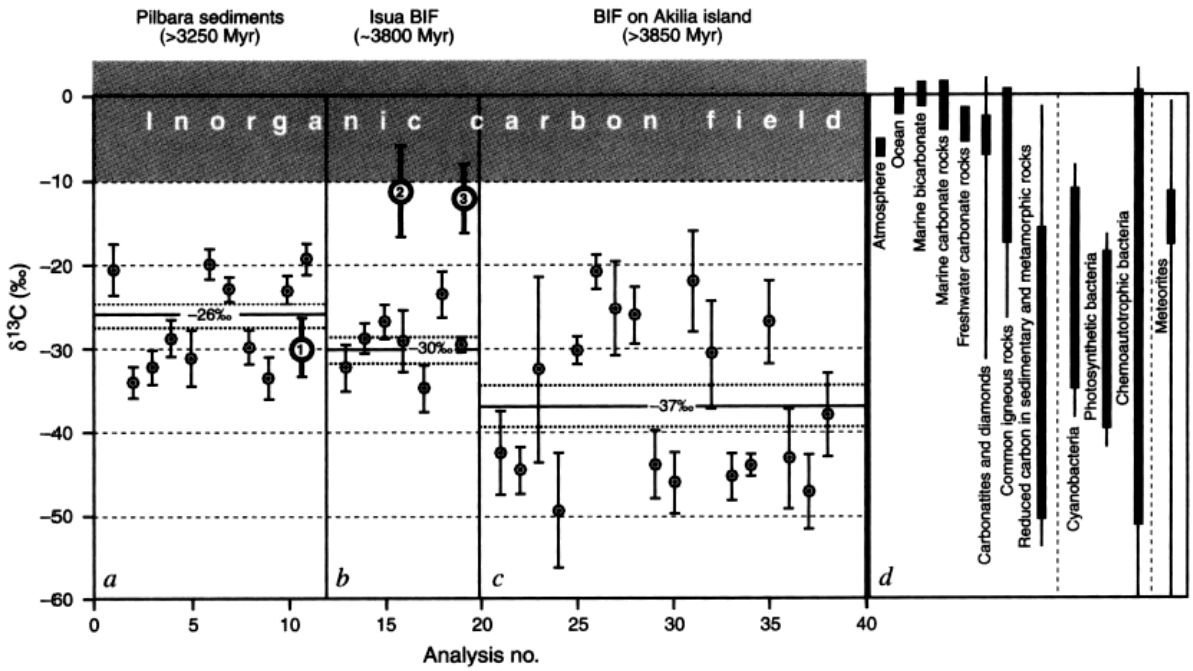


Figure 1.36 : $\delta^{13}C$ des inclusions de carbone de cristaux d'apatites présents dans des sédiments archéens. Ces compositions isotopiques ont été analysées par sonde ionique. Les gammes de variations observées correspondent aux gammes de variation produites par activité biologique (Mosjzis et al., 1996).

Ces faibles $\delta^{13}C$ ont été interprétées comme reflétant une origine biologique. Cette interprétation est fondée sur les valeurs actuelles du $\delta^{13}C$ de la matière organique. Néanmoins, cette découverte a été fort controversée et a donné lieu à de brûlants débats. Ces compositions isotopiques pourraient plutôt refléter l'effet du métamorphisme. Rosing et al. (1999) ont proposé que ces variations de $\delta^{13}C$ sont le reflet d'un équilibre entre de la matière organique d'origine biologique et la décarbonatation métamorphique des carbonates. Une expérience de combustion par étape de la matière organique a montré que la matière organique non graphitique est relâchée à basse température avec des $\delta^{13}C$ bas tandis que le graphite d'Isua est relâché à haute température avec des $\delta^{13}C$ faibles abiotiques (Van Zuilen et al. 2003). Dans ce cas, le graphite d'Isua représenterait la décomposition thermique de la sidérite à T>450°C, tandis que le carbone représenterait une contamination post métamorphique.

De plus, certains cherts de la formation Dresser du craton des Pilbara sont très riches en matière organique. L'origine de cette matière organique a fait l'objet de nombreuses études (Brocks et al., 1999 ; De Gregorio et Sharp, 2006 ; Derenne et al., 2008) Toutefois, il a été montré qu'une altération hydrothermale poussée peut produire des $\delta^{13}C$ faibles, notamment via des réactions de Fischer-Tropsch (Horita et Berndt, 1999). L'analyse de la matière

organique de Baberton a montré que son origine ne peut être hydrothermale (Van Zuilen et al., 2006).

Enfin la formation la plus étudiée pour les isotopes du carbone est celle de Tumbiana datée de 2,7 Ga et située en Australie. La matière organique de cette formation montre les $\delta^{13}C$ les plus faibles jamais trouvés : jusqu'à -60‰. Cette excursion isotopique a été interprétée comme reflétant l'enfouissement de carbone organique d'origine biologique produit par la fixation micro-biologique de méthane appauvri en ^{13}C (Hayes, 1994 ; Hinrichs 2002, Thomazo et al 2008).

5.1.2 Les isotopes du soufre

De même que les isotopes du carbone, la fixation biologique du soufre produit une gamme de signatures isotopiques caractéristiques et différentes des signatures volcaniques ($\delta^{34}S=0 \pm 5‰$). Les sulfures des roches archéennes ont des $\delta^{34}S$ similaires à ceux des sulfures mantelliques (Strauss, 2003). Des pyrites présentes dans des dépôts de barytine de la formation Dresser (3,5 Ga, Australie) ont de faibles $\delta^{34}S$ qui ont été interprétés comme provenant de la réduction de sulfate selon l'équation: $SO_4^{2-}+2CH_2O \rightarrow 2H_2S +2HCO_3^-$ (Shen et Buick, 2004). Ce métabolisme de réduction des sulfates serait le métabolisme bactérien le plus ancien sur Terre. Philippot et al (2007) ont proposé que ces faibles compositions isotopiques soient le produit de la disproportionation microbienne des sulfures : $4S^0+4H_2O\rightarrow 3H_2S+SO_4^-+2H^+$. Dans ce cas; les bactéries utilisent le soufre élémentaire plutôt que le sulfate. La signature de cette disproportionation est visible à travers le fractionnement indépendant de la masse. Ainsi, dans l'atmosphère archéenne, la présence de rayonnement UV pouvait provoquer la photodissociation du SO_2 en soufre élémentaire avec des anomalies $\Delta^{33}S$ positives et en sulfate montrant des anomalies $\Delta^{33}S$ négatives. Ces anomalies sont préservées dans les roches. Les pyrites analysées par Philippot et al. (2007) présentent des anomalies $\Delta^{33}S$ positives dans des barytines qui, elles, montrent des anomalies $\Delta^{33}S$ négatives (Fig 1.37). Ces pyrites n'ont donc pas pu être formées à partir des sulfates.

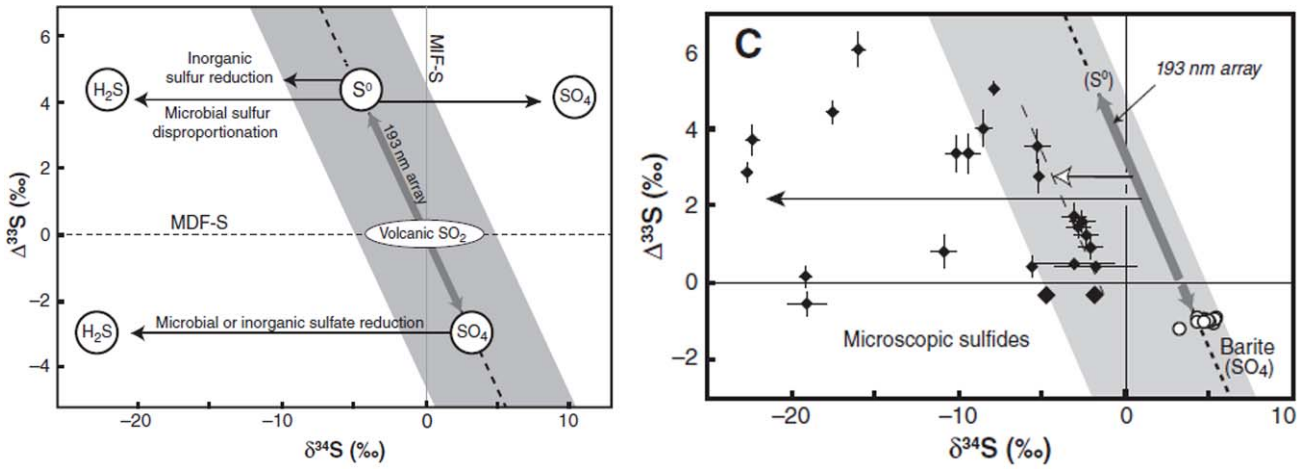


Figure 1.37 : $\Delta^{33}S$ versus $\delta^{34}S$ dans les sulfures et les sulfates de la formation Dresser (Philippot et al., 2007). Les flèches noires montrent la sulfato-réduction microbiennes tandis que les flèches blanches montrent la disproportionation.

Ainsi certaines bactéries présentes à l'Archéen auraient utilisé le soufre élémentaire avec un métabolisme de type disproportionation. Ce type de métabolisme est présent actuellement mais peu étudié. Néanmoins, des études récentes (Ueno et al., 2008 ; Shen et al., 2009) des isotopes du soufre dans cette même formation n'ont pas confirmé cette interprétation. Ce métabolisme rudimentaire serait l'un des plus anciens métabolismes présents sur Terre. D'autres études isotopiques du soufre et du fer ont été réalisées notamment dans la ceinture de Belingwe au Zimbabwe âgé de 2,7 Ga (Grassineau et al. 2001), et dans la formation de Tumbiana en Australie âgée elle aussi de 2,7 Ga (Thomazo et al., 2009). Ces études ont dévoilé une gamme de métabolisme utilisant le soufre. Dans les roches du Zimbabwe, une corrélation entre les isotopes du fer et du soufre (Archer et Vance, 2006) a été interprétée comme la preuve de la réduction microbienne de sulfate et de fer.

5.1.3 les biomarqueurs

Les biomarqueurs sont des molécules fossiles dérivant des molécules lipidiques membranaires. Ces molécules peuvent être préservées longtemps du fait de leurs caractéristiques moléculaires. Néanmoins, elles sont très sensibles à la dégradation thermique ou microbienne durant la diagenèse. Dans ce cas, les bio-marqueurs deviennent du kérogène. De plus, la contamination des roches anciennes par des bactéries modernes est l'un des problèmes couramment posés. Ainsi certains bio-marqueurs trouvés dans la formation archéenne de Jeerinah Formation (2,7 Ga, Australie) ont été récemment reconsidérés comme

provenant de contamination actuelle (Brocks et al., 2003). Il est très difficile de définir des critères objectifs de préservation de ces bio-marqueurs.

5.2 Les stromatolites

Les stromatolites font partie des formations sédimentaires dominantes dans les environnements peu profonds. Ce sont des dépôts carbonatés laminés formés par le piégeage ou la précipitation de calcium par des microorganismes.

De nombreuses formations possédant des stromatolites existent à l'Archéen :

- Les stromatolites de la formation Dresser : 3,49 Ga, Australie (Van Kranendonk, 2006)
- Les stromatolites du Strelley Pool Chert : 3,43 Ga, Australie (Allwood et al., 2006)
- Les stromatolites de la formation Mushlandike : 2,8 Ga, Zimbabwe (Martin et al., 1980)
- Les stromatolites de la fomation Tumbiana : 2,72 Ga, Australie (Walter, 1980)
- Les stromatolites du Ventersdorp Supergroup : 2,7 Ga, Afrique du Sud (Walter, 1980)
- Les stromatolites de la formation du Transvaal : 2,5-2,6 Ga, Afrique du Sud (Eriksson et Altermann, 1988).

Ces stromatolites sont donc interprétés comme l'une des plus anciennes traces de vie. Pourtant l'origine biologique de ces structures a souvent été remise en cause. En effet, aucun microfossile n'a été retrouvé dans ces stromatolites (Grotzinger et Knoll, 1999). La formation des stromatolites archéens est due à la précipitation laminaire de carbonates, néanmoins une grande partie des stromatolites de l'Archéen ont souvent subi une silicification parfois importante (Fig. 1.38).

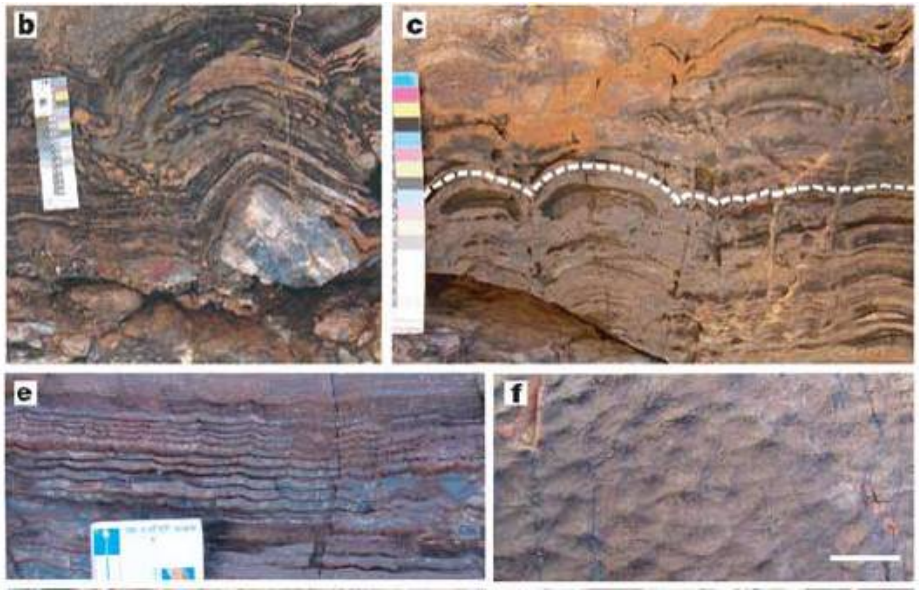


Figure 1.38 : Stromatolites du Strelley Pool Cherts montrant une grande variété de formes en dômes (a et b) et coniques (e et f). Ces structures ont été reconstruites en 3D et seraient les témoins d'un récif stromatolitique archéen (Allwood et al., 2006).

La macrostructure de ces stromatolites datés du Précambrien diffère de celles du Phanérozoïque. Au Phanérozoïque, les stromatolites sont formés par des cyanobactéries. Des études ont montré que des stromatolites peuvent aussi être formés en l'absence de microfossiles (Grotzinger et al, 1996). Ces modèles sont fondés sur la précipitation chimique. La variété de ces structures serait due aux courants océaniques. De plus, la matière organique est rare dans les stromatolites mais abondante dans les veines de cherts qui recoupent ces stromatolites (ex : à Strelley Pool Chert). L'origine biologique de ces stromatolites est donc encore actuellement débattue.

5.3 Les microfossiles

5.3.1 Les microfossiles du Protérozoïque

De nombreux microfossiles ont été trouvés dans des roches protérozoïques. Ces microfossiles ont été définis de part leurs caractéristiques morphologiques en comparaison avec les cellules procaryotes modernes ; forme cellulaire, ultrastructures telles que parois cellulaires ou filaments, distribution et abondance de matière organique. Les microfossiles anciens les mieux préservés (Fig. 1.39) sont trouvés dans la formation ferrifère de Gunflint (1,9 Ga, Canada). Ces microfossiles ont fait l'objet de nombreuses études détaillées et une taxonomie a même été développée (Barghoorn et al, 1965; Awramick et al., 1977 ;

Awramick et al., 1983 ; Ueno et al., 2001; Schopf et al., 1983; Moreau et Sharp, 2004; Ueno et al., 2006)

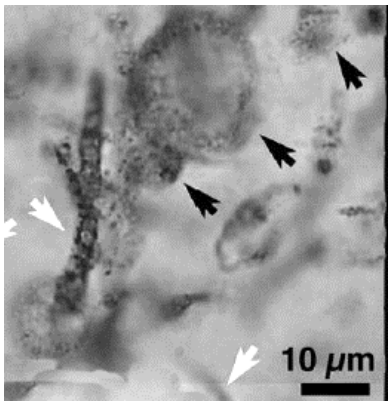


Figure 1.39 : Microfossiles de la Formation de Gunflint (Moreau et Sharp, 2004)

L'origine biologique de ces structures fait actuellement l'objet d'un consensus, ce qui n'est pas le cas des microfossiles plus anciens.

5.3.2 Les microfossiles archéens

Une des grandes controverses scientifiques concerne ces microfossiles archéens. Des structures étant interprétées comme des microfossiles ont été découvertes dans un chert archéen ; l'apex chert (3,5 Ga, Australie). Ces microfossiles ont fait l'objet de nombreuses études et ont longtemps été considérés comme étant la plus vieille trace de vie (Schopf et al., 1983, Ueno et al., 2001, Schopf, 2006 Ueno et al., 2006). Ces microfossiles possèdent des caractéristiques morphologiques identiques à celles des microfossiles de Gunflint, de plus une analyse en spectroscopie Raman a mis en évidence la nature organique de ces microfossiles (Schopf et al., 2002). Néanmoins une étude récente (Brasier et al, 2005) suggère que cette matière organique serait abiotique, notamment parce qu'elle est en majorité présente dans des veines de carbones dans des cherts noirs (Fig. 1.40)

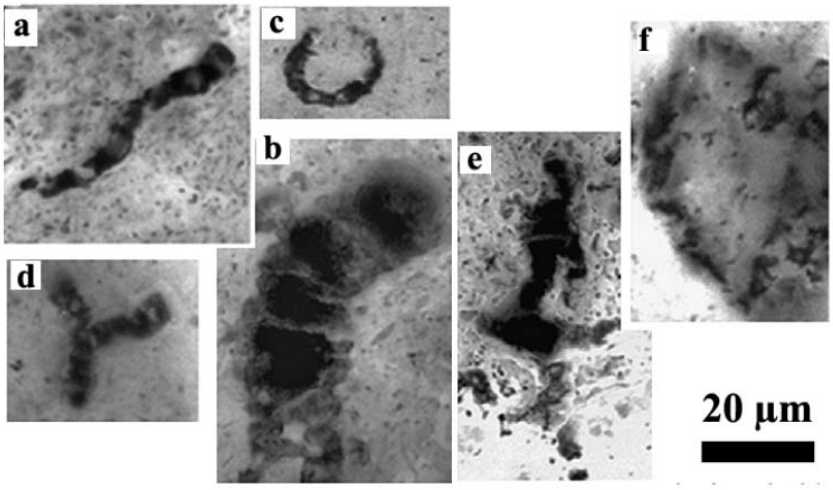


Figure 1.40 : Artefacts de microfossiles présents dans l'Apex chert. Ces formes d'abord interprétés comme des microfossiles, seraient dues à la mobilité de la matière organique le long des joints de grains lors de la formation du chert (Brasier et al., 2005)

En système hydrothermal, de la matière organique peut être formée lors de la serpentinisation de roches ultramafiques par des réactions de Fisher-Tropsch. De plus, l'étude de Brasier et al., (2005) a montré une grande variété des morphologies de cette matière organique non répertoriés par les études précédentes. Cette variété de forme peut être expliquée par le déplacement de matière organique le long des joints de grains. De nombreuses structures minérales peuvent mimer les morphologies des micro-organismes. Il est ainsi difficile de déterminer la présence de microfossiles seulement avec des critères de formes.

Ainsi il est difficile de différencier formes de vie et artéfacts minéralogiques dans les roches archéennes. Néanmoins, les signatures isotopiques en C et en N suggèrent que la vie est apparue dès l'Archéen. Des études complémentaires sont nécessaires afin de comprendre comment cette vie est apparue et quelles étaient ses caractéristiques. De même, hormis les signatures isotopiques, peu de critères ont été développés afin de différencier formes de vie et artéfacts minéralogique. En effet, la présence de matière organique n'est pas systématiquement synonyme de vie.

Chapitre 2 :
Les isotopes de l'oxygène et du silicium : définition et applications

Sommaire

1 Introduction aux isotopes stables et au fractionnement isotopique 63

1.1 Les isotopes stables 63

1.2 Le fractionnement isotopique 65

1.2.1 Définition 65

1.2.2 Le fractionnement isotopique à l'équilibre 65

1.2.3 Le fractionnement isotopique cinétique 67

1.3 La distillation de Rayleigh 68

1.4 Le rapport Eau-Roche 71

1.5 Les différents fractionnements isotopiques de l'oxygène et du silicium 74

2 Le fractionnement isotopique de l'oxygène et la reconstitution des paléo-températures océaniques 75

2.1 Les carottes de glaces 76

2.2 Les carbonates 77

2.2.1 Les foraminifères et les coraux 77

2.2.2 Les roches carbonatées 79

2.3 Les cherts 80

3 Le silicium : traceur de source et paléo-thermomètre 82

3.1 Le cycle du silicium 82

3.2 Le traçage des sources 83

3.3 Le δ^{30}Si comme possible paléo-thermomètre 87

4 Conclusions 90

1 Introduction aux isotopes stables et au fractionnement isotopique

La géochimie des isotopes stables existe depuis une soixantaine d'années et un grand nombre de papiers fondateurs de cette discipline fut publié dès les années 30 afin de définir la notion de fractionnement ainsi que les différentes utilisations possibles de ces isotopes (Urey et Bradley, 1931; Murphy et Urey, 1934; Urey, 1947 ; Bigeleisen, 1949;Richet et al., 1977).

1.1 Les isotopes stables

Un élément est défini par son nombre de protons. Pour un atome neutre, le nombre de protons est égal au nombre d'électrons. Pour un élément donné, le nombre de protons (nombre atomique Z) est toujours le même, par contre le nombre de neutrons (nombre N) peut varier. Le nombre de masse A est égal à la somme de Z et N.

Un isotope d'un élément donné diffère d'un autre isotope du même élément par son nombre de neutrons. Ces petites différences du nombre de neutrons induisent des petites différences de propriétés chimiques et physiques (volume molaire, températures de changements d'états, cinétique réactionnelle, constante d'équilibre et viscosité) entre ces différents isotopes. Ces isotopes peuvent être stables ou radioactifs. Certains éléments tels l'aluminium, le sodium, le phosphore et le fluor ne possédant qu'un seul isotope, ces éléments sont mono-isotopiques. L'oxygène possède trois isotopes : ^{16}O (8 protons, 8 neutrons), ^{17}O (8 protons, 9 neutrons) et ^{18}O (8 protons, 10 neutrons). De même le silicium possède 3 isotopes : ^{28}Si (14 protons, 14 neutrons), ^{29}Si (14 protons, 15 neutrons) et ^{30}Si (14 protons, 16 neutrons). Les isotopes de l'oxygène et du silicium sont des isotopes stables (non radioactifs et non radiogéniques) dont les abondances et les masses atomiques relatives sont reportées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Abondances isotopiques et masse atomique des différents isotopes de l'oxygène et du silicium

Eléments	Nombre Atomique	Isotopes	Abondance (%)	Masse atomique
Oxygène	8	^{16}O	99,759	15,99491
		^{17}O	0,037	16,99914
		^{18}O	0,204	17,99916
Silicium	14	^{28}Si	92,21	27,97693
		^{29}Si	4,70	28,97649
		^{30}Si	3,09	29,97376

Les isotopes stables légers (H, C, N, O, Si, S..) ont un grand nombre de caractéristiques (Sharp, 2007). Ce sont des éléments de masse atomique légère, dont la différence de masse relative entre l'isotope lourd (^{18}O) et l'isotope léger (^{16}O) est importante (12,5%), qui peuvent former des liaisons chimiques covalentes, qui peuvent exister sous différent états d'oxydation et qui forment une grande variété de composants naturels des fluides et des roches. Les isotopes stables sont utilisés comme traceurs de réservoirs et de sources, comme témoins de mécanismes de réactions et comme paléo-thermomètres (particulièrement l'oxygène) notamment en paléoclimatologie.

Enfin les concentrations de ces éléments sont suffisamment importantes pour permettre la détermination de leur rapport isotopique avec un spectromètre de masse. Les concentrations absolues des éléments chimiques sont difficiles à mesurer, contrairement aux rapports isotopiques. Les différences relatives des rapports isotopiques peuvent être déterminées plus précisément que les rapports isotopiques absolus. La notation delta (δ) correspond à une différence par rapport à un standard international (Craig, 1957;)

$$\delta = \left(\frac{R_{ech}}{R_{std}} - 1\right) \times 1000 \qquad [2.1]$$

Avec R_{ech} et R_{std} les rapports isotopiques de l'échantillon et du standard.

La notation delta est reportée en pour mille (‰). Le standard utilisé pour l'oxygène est le SMOW (Standard Mean Ocean Water), tandis que le standard utilisé pour le silicium est NBS 28 (quartz de référence). La valeur du rapport isotopique de l'oxygène du SMOW est de 2.0052×10^{-3}. La majorité des compositions isotopiques de l'oxygène est reportée par rapport au SMOW, néanmoins les compositions isotopiques des carbonates sont souvent reportées par rapport à un standard de carbonate : le PDB (Pee Deee Belemnite). La différence de

composition isotopique entre le standard PDB et le standard SMOW est liée par la relation suivante (Coplen, 1983) :

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 1{,}03091 \times \delta^{18}O_{PDB} + 30{,}91 \qquad [2.2]$$

1.2 Le fractionnement isotopique

1.2.1 Définition

La différence de masse relative entre deux isotopes d'un élément léger conduit à des comportements physico-chimiques légèrement différents. A l'issue d'une réaction, les produits et les substrats peuvent présenter des compositions isotopiques différentes. Dans ce cas, il y a eu fractionnement isotopique. Le fractionnement isotopique (α) entre deux substances A et B est défini par :

$$\alpha = \frac{RA}{RB} = \frac{1000 + \delta A}{1000 + \delta B} \qquad [2.3]$$

Avec R_A et R_B les rapports isotopiques de la substance A et de la substance B.

Les valeurs de fractionnement isotopique sont proches de 1. Une autre manière d'exprimer le fractionnement isotopique est le Δ :

$$\Delta A-B = \delta A - \delta B \approx 1000 \times \ln \alpha A-B \qquad [2.4]$$

Cette notation est une bonne approximation du fractionnement en pour mille, (en effet 1000 x ln(1+X) est approximativement égal à X, si X est proche de 0).

Les fractionnements isotopiques peuvent être à l'équilibre thermodynamique ou encore des fractionnements cinétiques.

1.2.2 Le fractionnement isotopique à l'équilibre

Le fractionnement isotopique à l'équilibre est défini physiquement comme la redistribution des isotopes d'un élément qui répond à une valeur minimum d'enthalpie libre (G). Il intervient dans une réaction d'échange isotopique entre deux phases ou deux espèces moléculaires qui possèdent en commun un élément M (Criss, 1999).

$$aAM_b^* + cBM_d = aAM_b + cBM_d^* \qquad [2.5]$$

Avec AM_b et BM_d les formules chimiques des deux phases, et AM_b^* et BM_d^*, les mêmes phases contenant l'isotope lourd de l'élément M, a, b, c, d sont les coefficients stœchiométriques de cette équation.

Un exemple d'un tel échange isotopique peut être illustré suivant entre l'eau et le deutérium (D = ^{2}H) :

$$H_2O+D_2O=2HDO \qquad [2.6]$$

La constante d'équilibre de cette réaction est définie par le rapport des concentrations des espèces produites et consommées.

$$K = \frac{[HDO]^2}{[H_2O]\times[D_2O]} \qquad [2.7]$$

Cette constante d'équilibre peut aussi s'écrire sous la forme des rapports des fonctions de partitions des espèces (Q)

$$K = \frac{Q_{HDO}{}^2}{Q_{H2O} \times Q_{D2O}} \qquad [2.8]$$

La fonction de partition Q représente les énergies de vibration, translation et rotation électronique. Elle s'écrit sous la forme :

$$Q = \sum_j g_j \exp^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \qquad [2.9]$$

Avec g la dégénérescence du niveau d'énergie ou le nombre d'états ayant l'énergie εj , εj le niveaux d'énergie, k la constante de Boltzmann (égale aussi au rapport de la constante des gaz parfaits par le nombre d'Avogadro, et T la température). La fonction de partition de vibration dépend donc de la température. On peut démontrer que le fractionnement isotopique α est égal à la constante d'équilibre thermodynamique: $\alpha = K$.

La dépendance à la température des constantes d'équilibre et donc du fractionnement isotopique à l'équilibre est l'un des aspects importants des isotopes stables. Plus la température est élevée, moins le fractionnement est important. Au cours d'une réaction d'échange isotopique, les effets de volumes dans les solides sont négligeables à haute température. La pression a donc une influence faible sur les fractionnements isotopiques.

Les variations des compositions isotopiques dans les roches ou les minéraux peuvent être expliquées par des variations de températures. Ainsi certains systèmes isotopiques et notamment l'oxygène servent donc de paléo-thermomètre. Le fractionnement isotopique de l'oxygène entre le quartz et différents silicates, dépend de la température (Fig 2.1).

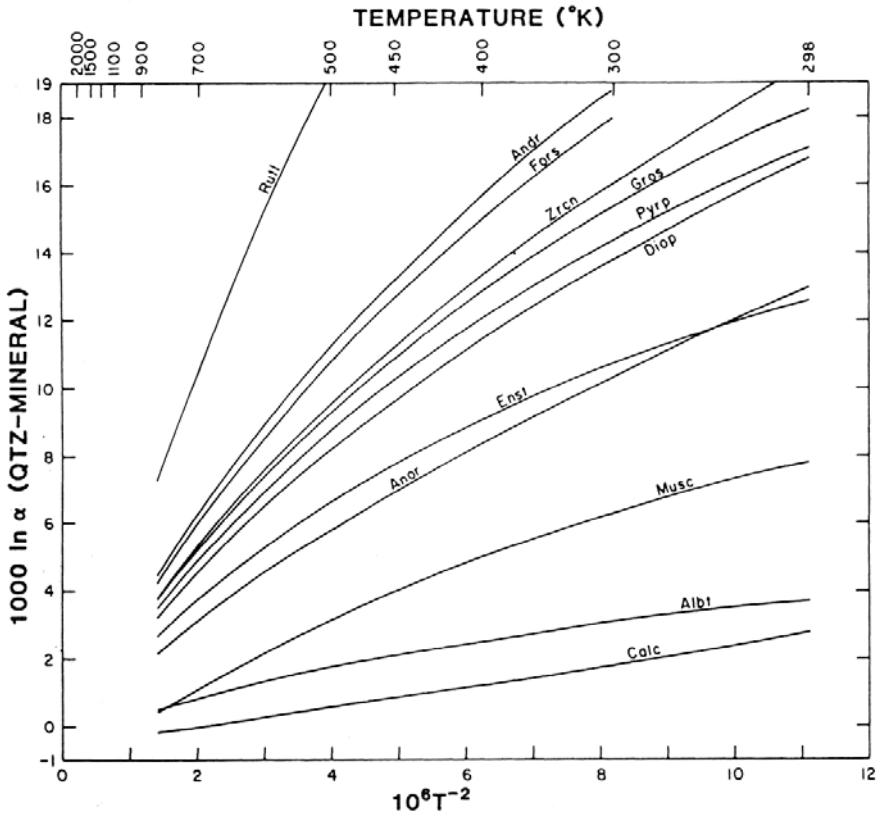


Figure 2.1 : Evolution du fractionnement isotopique du quartz et de différents minéraux (le rutile, l'olivine : forstérite et enstatite ; le zircon, le grenat : pyrope et grossulaire ; la muscovite, l'albite et la calcite en fonction de la température (O'Neil, 1986).

1.2.3 Le fractionnement isotopique cinétique

Le fractionnement isotopique cinétique est en général associé aux réactions chimiques unidirectionnelles ou incomplètes, comme par exemple les processus de diffusion, d'évaporation, de dissociation ou les processus biologiques catalysés par des enzymes. La théorie du fractionnement isotopique cinétique a été développée par Bigeleisen (1947). Dans le cas de réactions de diffusion ou d'évaporation, le fractionnement isotopique est dû à des différences de vitesses de déplacement des molécules. Ces vitesses sont différentes en fonction des isotopes contenus dans ces molécules. Une espèce contenant un isotope léger sera plus mobile que la même espèce contenant l'isotope lourd. En effet l'espèce contenant l'isotope léger aura une vitesse de translation supérieure à celle de l'espèce contenant l'isotope lourd. Une réaction faisant intervenir une espèce isotopique légère aura une énergie d'activation plus faible qu'une réaction faisant intervenir la même espèce isotopiquement lourde. Un composé contenant l'isotope léger réagit donc plus vite qu'un composé contenant

l'isotope lourd. Supposons une réaction chimique entre deux phases qui partagent un élément commun

$$A + B^{*} \underset{kr}{\overset{kf}{\rightleftarrows}} A^{*} + B \qquad [2.9]$$

avec A* et B* les phases contenant l'isotope lourd et k_f et k_r les taux de réactions normales et inverses respectivement.

On suppose que cette réaction suit une cinétique du premier ordre. Dans ce cas, la vitesse de réaction est de :

$$dA^{*}/dt = k_f.[A]\,[B^{*}] - k_r.[A^{*}][B] \qquad [2.10]$$

Cette équation peut être simplifiée en utilisant les ratios isotopiques $R_A=A^{*}/A$ et $R_B= B^{*}/B$

$$dR_A/dt = -k[B].(R_A-\alpha_{A\text{-}B}R_B) \qquad [2.11]$$

Ainsi à l'instant t, la modification de R_A est directement proportionnelle à la différence entre la valeur instantanée du rapport isotopique de la phase A et celle à l'équilibre avec la phase B. La constante proportionnelle k[B] représente le produit du taux de réaction avec l'activité de l'espèce B impliquée dans l'échange isotopique.

En résumé les espèces contenant l'isotope léger sont les plus mobiles et ont les liaisons les plus fragiles. Ainsi, la modification d'une liaison chimique entraînera un enrichissement du produit en l'isotope léger tandis que le réactant sera enrichi en isotope lourd.

1.3 La distillation de Rayleigh

La distillation de Rayleigh est un processus important en système fermé qui implique le prélèvement d'une petite fraction d'une espèce appartenant à un large réservoir. La distillation de Rayleigh est un bilan de masse lors d'un échange isotopique. Ce processus intervient dans les phénomènes de condensation, distillation, et dans la formation de cristaux à partir d'une solution ou d'un magma. Un exemple emblématique de la distillation de Rayleigh est la formation de la pluie dans un nuage. Ainsi la distillation de Rayleigh permet d'expliquer les caractéristiques des eaux météoriques.

Ainsi dans l'exemple de la condensation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, à l'équilibre

$$\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{liquide} = \alpha \cdot \left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{vapeur} \qquad [2.12]$$

avec α le fractionnement isotopique de l'oxygène entre la phase liquide et vapeur.

La petite fraction de liquide formée est immédiatement évacuée du système, comme c'est le cas des précipitations météoriques. Cette hypothèse permet d'écrire l'équation de la distillation de Rayleigh sous la forme d'une équation différentielle :

$$d(^{18}O)/d(^{16}O) = a \times (^{18}O/^{16}O)_{vapeur} \qquad [2.13]$$

Cette équation peut être intégrée et simplifiée en introduisant le terme *f,* défini par la fraction de la phase restante dans le système à n'importe quel instant. Dans le cas des isotopes de l'oxygène :

$$f = \frac{^{18}O + ^{17}O + ^{16}O}{^{18}O_i + ^{17}O_i + ^{16}O_i} \approx \frac{^{16}O}{^{16}O_i} \qquad [2.14]$$

L'équation 2.14 est simplifiée car les quantités de ^{18}O et ^{17}O sont négligeables par rapport à celle de ^{16}O. Ce rapport est très proche de celui du nombre de moles de vapeur d'eau normalisé au nombre de moles initiales au début du processus. Dans le cas où le fractionnement isotopique est constant alors on obtient l'équation de distillation de Rayleigh (1902) :

$$\left(\frac{R}{Ri}\right) = f^{\alpha - 1} \qquad [2.15]$$

avec Ri le rapport isotopique initial lorsque f=1, R le rapport isotopique à l'instant t et α le fractionnement isotopique.

L'équation 2.15 peut être transformée en notation delta, pour la phase liquide (l'eau):

$$\left(\frac{1000 + \delta eau}{1000 + \delta eau, i}\right) = f^{\alpha_{eau-vap} - 1} \qquad [2.16]$$

Dans la plupart des cas, la distillation de Rayleigh est donnée sous la forme

$$\delta eau = 1000 \times \left(f^{\alpha - 1} - 1\right) \qquad [2.17]$$

Un exemple typique de la distillation de Rayleigh est l'exemple du fractionnement isotopique de l'oxygène lors de la condensation de la vapeur d'eau dans un nuage (Fig 2.2)

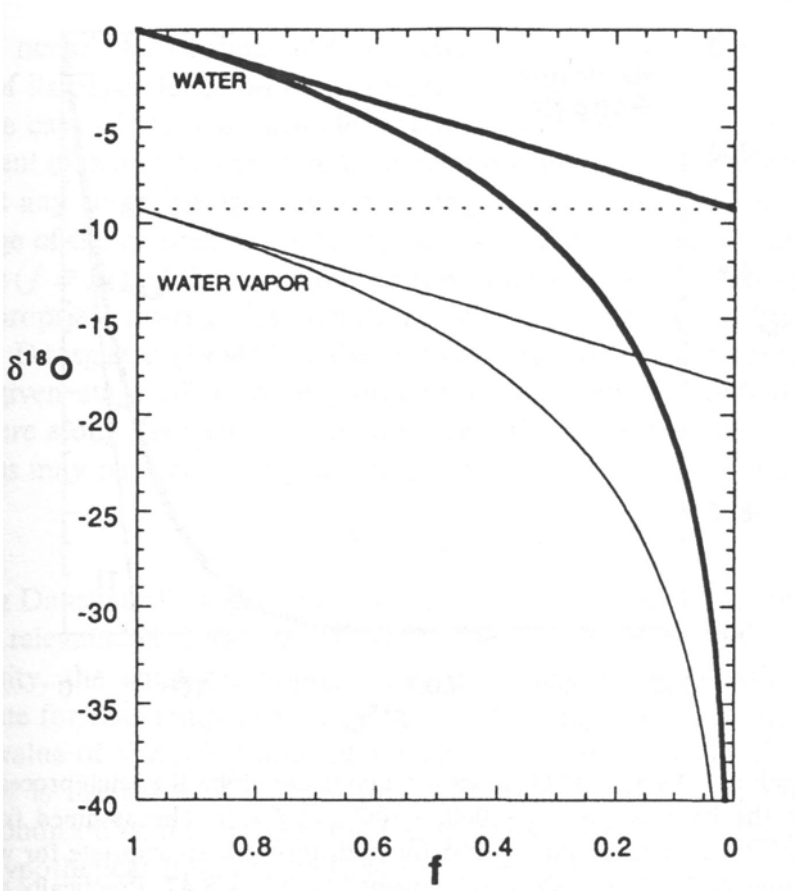


Figure 2-2: Effet de la distillation de Rayleigh (courbe) sur la composition isotopique de la pluie (en trait gras) dans un nuage (en trait fin) dans un système ouvert en fonction de la fraction de vapeur restante. Les droites représentent l'évolution des fractions cumulées de pluie et de vapeur. La droite en pointillé correspond la composition isotopique initiale de la vapeur. Les courbes correspondent à l'évolution de la pluie instantanée et de la vapeur d'eau en fonction de la fraction *f* (Criss, 1999).

Ainsi la distillation de Rayleigh est un processus produisant de grandes variations isotopiques. Au fur et à mesure de cette distillation, les compositions isotopiques du nuage et de la pluie deviennent très négatives, ce qui explique les variations de compositions isotopiques des précipitations mondiales. En effet, aux pôles, les précipitations ont les compositions isotopiques les plus négatives car les nuages, formés à l'équateur, ont perdu la quasi-totalité de leur eau. Une évolution schématique de l'évolution de la composition isotopique de la pluie est présentée sur la figure 2.3.

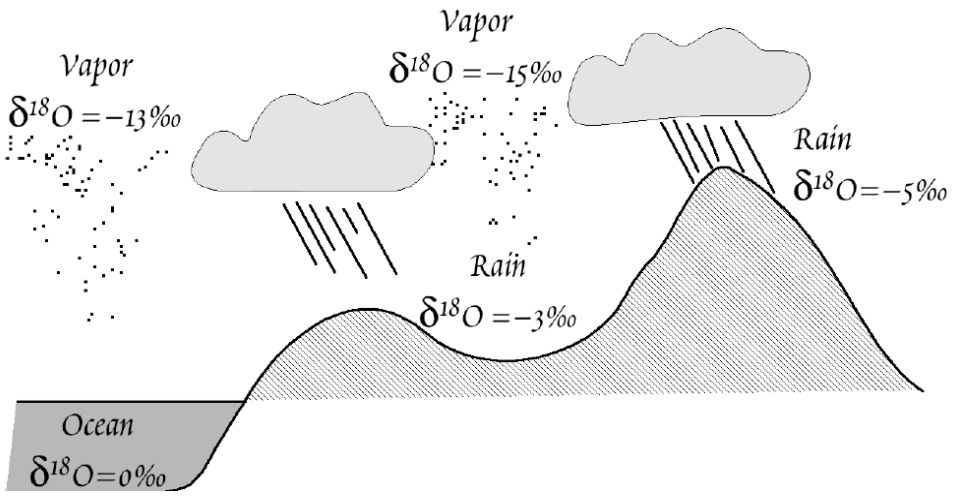


Figure 2-3 : Evolution schématique de la composition isotopique de la pluie. A température constante, le fractionnement isotopique lors de l'évaporation est de -13‰ (9‰ de fractionnement à l'équilibre et 4‰ de fractionnement cinétique) tandis que le fractionnement lors de la condensation est celui de l'équilibre 9 ‰).

En plus de cette distillation, le $\delta^{18}O$ des pluies est influencé par l'altitude, la température, la continentalité et la latitude. Tous ces facteurs contribuent à rendre le $\delta^{18}O$ des pluies de plus en plus négatif.

1.4 Le rapport Eau-Roche

Les interactions fluides-roches sont aussi un exemple important de l'application des fractionnements isotopiques et notamment de ceux de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces interactions ont été mises en évidence par Taylor et al. (1977). Si on considère un fluide circulant à haute température à travers une roche silicatée pendant plusieurs millions d'années, alors le $\delta^{18}O$ de ce fluide va évoluer grâce à l'échange isotopique entre le fluide et la roche. Ainsi l'altération de la croûte océanique est un exemple typique de ces interactions fluides-roches. Les diagrammes de type δ–δ, avec le $\delta^{18}O$ de paires de minéraux formés par altération hydrothermale permettent de définir une tendance linéaire et positive, interprétée comme résultant d'un déséquilibre isotopique associé à l'ouverture du système (Criss, 1999). La figure suivante (Fig 2-4.) montre un exemple de ce type de diagramme.

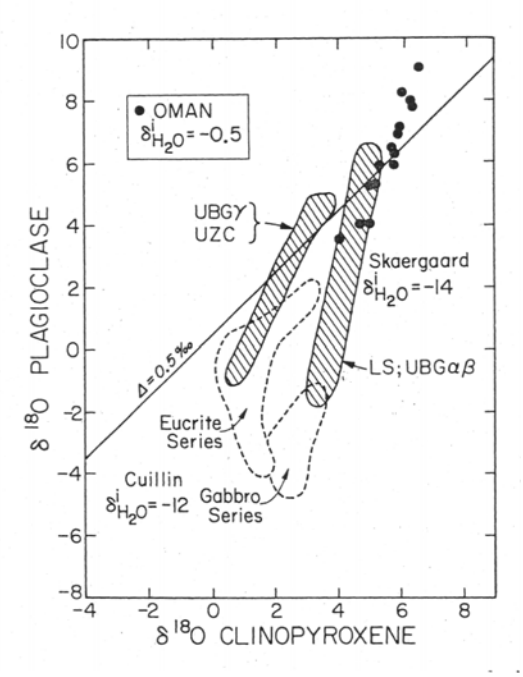


Figure 2-4 : Diagramme $\delta^{18}O$ du plagioclase en fonction du $\delta^{18}O$ du clinopyroxène dans les roches d'Oman (Points noirs) et les intrusions granitiques du Skaergaard (zones hachurées). Le $\delta^{18}O$ du plagioclase et celui du clinopyroxène ne sont pas à l'équilibre, le fractionnement $\Delta_{plagio-cpx}$ est de +0.5‰ (Gregory et Taylor, 1981). Les roches du Skaergaard ont été altérées par des fluides dérivant de l'eau météorique tandis que les roches d'Oman ont été altérées par un fluide dérivant de l'eau de mer. L'évolution du $\delta^{18}O$ du clinopyroxène et de celui du plagioclase est donnée par la figure suivante.

Les modifications du $\delta^{18}O$ des roches pendant l'altération hydrothermale impliquent des modifications du $\delta^{18}O$ du fluide (Criss, 1983). Une manière d'exprimer ces variations est le rapport Eau-Roche (Water-Rock ratio ou *W*/*R*) défini par Taylor (1977).

En effet, la réponse d'une roche à un échange isotopique avec un fluide dépend de la température (du facteur de fractionnement isotopique roche-fluide), du taux d'échange, de la durée de cet échange, des proportions relatives et des rapports isotopiques initiaux de la roche (R_r^i) et du fluide (R_w^i). On peut donc écrire dans le cas d'une interaction eau-roche, le bilan de masse :

$$WR^i_{eau} + RR^i_{roche} = WR^f_{eau} + RR^f_{roche} \qquad [2.19]$$

avec i la valeur initiale, f la valeur finale après l'échange, W, le nombre d'atomes d'oxygène de l'eau dans le système total, et R le nombre d'atome d'oxygène de la roche dans le système.
Ainsi en système fermé, le rapport eau-roche est défini par :

$$\left(\frac{W}{R}\right)_{fermé} = -\left(\frac{R^f_{roche} - R^i_{roche}}{R^f_{eau} - R^i_{eau}}\right) \qquad [2.20]$$

avec R_r^f et R_w^f représentant les rapports isotopiques finaux à l'équilibre entre le fluide et la roche. Cette équation devient en notation delta :

$$\left(\frac{W}{R}\right)_{fermé} = \frac{\delta^{18}O^{f}_{roche} - \delta^{18}O^{i}_{roche}}{\delta^{18}O^{i}_{eau} - \left(\delta^{18}O^{f}_{roche} - \Delta_{roche-eau}\right)} \qquad [2.21]$$

Ainsi le rapport W/R est défini comme la quantité molaire relative d'oxygène (Criss, 1999). Les facteurs de fractionnements ne sont pas définis pour des roches mais pour des minéraux. Néanmoins dans de nombreuses roches ignées, le facteur de fractionnements eau-roche est similaire à celui entre le quartz et le fluide à une température donnée (Taylor,1977 ; Gregory et Taylor, 1981 ; Gregory and Criss,1986 ; Gregory et al., 1989).

Une grande partie des systèmes géologiques sont des systèmes ouverts. La définition du rapport eau-roche en système ouvert est :

$$\left(\frac{W}{R}\right)_{ouvert} = \ln\left[\left(\frac{W}{R}\right)_{fermé} + 1\right] \qquad [2.22]$$

Un modèle d'interaction eau-roche (Fig 2.5) permet d'expliquer le déséquilibre isotopique entre plagioclase et clinopyroxène observé sur la figure 2.4. Afin d'appliquer ces équations, il est nécessaire de savoir si le système est ouvert ou fermé et de connaître les compositions isotopiques initiales de la roche et du fluide.

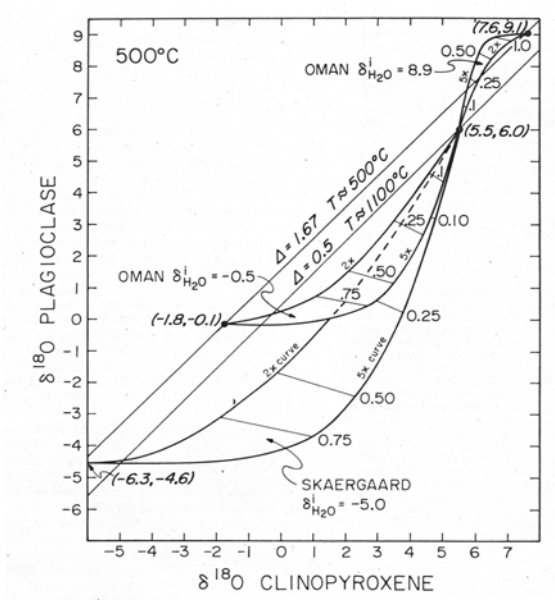


Figure 2.5 : $\delta^{18}O$ du plagioclase en fonction du $\delta^{18}O$ du clinopyroxène (Gregory et Taylor, 1981). Le modèle suppose un système ouvert et des rapports eau-roche proportionnels entre plagioclase et pyroxène. Les valeurs des rapports eau-roche sont inscrites le long des courbes (entre 0 et 1). Ces courbes ont été calculées pour des vitesses d'échange isotopique entre le plagioclase et le fluide de 2 fois et 5 fois plus rapides que celles entre le clinopyroxène et le fluide.

Les courbes de la figure 2.5 ont été calculées en utilisant les équations ci-dessus et en prenant des compositions isotopiques initiales de +6 ‰ pour le plagioclase et +5.5 ‰ pour le clinopyroxène. Ainsi les compositions actuelles des plagioclases et des clinopyroxènes peuvent être interprétées comme résultant d'une interaction fluide-roche de type hydrothermale à 500°C.

1.5 Les différents fractionnements isotopiques de l'oxygène et du silicium

Différents fractionnements isotopiques de l'oxygène sont utilisés dans cette thèse, selon les minéraux étudiés. Ces fractionnements sont reportés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Fractionnements isotopiques de l'oxygène entre différents minéraux siliceux ou carbonatés et l'eau et entre certains de ces minéraux même.

Minéraux		1000 ln α	T (°C)	Références
Quartz	quartz -H_2O	3,34 x ($10^6/T^2$)-3,31	250-500	Matsuhisa et al. (1979)
	silice amorphe-H_2O	3,52 x ($10^6/T^2$)-4,35	34-93	Kita et al., (1985)
	chert-H_2O	3,09 x ($10^6/T^2$)-3,29		Knauth et Epstein (1975)
Carbonates	Dolomite-H_2O	3,06 x ($10^6/T^2$)-3,24	252-295	Matthews et Katz (1977)
	siderite-H_2O	3,13 x ($10^6/T^2$)-3,50	33-197	Carothers et al. (1988)
	dolomite-calcite	0,45 x ($10^6/T^2$)-0,40	100-650	Sheppard et Schwarz (1970)
	dolomite-calcite	0,56 x ($10^6/T^2$)+0,45	350-610	O'Neil et Epstein (1966)
Quartz-Carbonate	quartz-calcite	0,87 x ($10^6/T^2$)	100-700	Sharp et Kirschner (1994)

Ces fractionnements ont été déterminés expérimentalement ou sur des échantillons naturels. Ces calibrations sont donc valables dans les gammes de températures déterminées. On peut constater qu'il n'existe pas de calibration pour l'ankérite. Toutefois, l'ankérite et la dolomite faisant partie de la même solution solide, il peut être admis que la calibration pour la dolomite est aussi valide pour l'ankérite.

La dépendance à la température des fractionnements isotopiques du silicium a fait l'objet d'une seule étude (De La Rocha et al., 1997) dans des diatomées et pour une gamme de température restreinte entre 12°C et 22°C. En l'absence de nouvelles études, il est souvent admis que le fractionnement isotopique du silicium est peu dépendant de la température. Les fractionnements isotopiques du silicium ont essentiellement été déterminés pour différentes formes de silice précipitées biologiquement (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Fractionnements isotopiques du silicium déterminés dans différentes formes de silice.

forme de silice	1000 ln α (‰)	Références
spicule éponge - silice dissoute	-3,8	De la Rocha (2003)
diatomite -silice dissoute	-1,1	De la Rocha et al., (1997)
Phytolithes- silice dissoute	-1,7 -1	Ding et al., (1996) Ziegler et al., (2000)
argiles-silice dissoute	0,3 -3,8	Ding et al., (1996) Ziegler et al., (2005)
silice précipitée - silice dissoute	-1,6	Varela et al., 2004

Les fractionnements le plus important de la silice ont été observés dans les spicules d'éponges (De La Rocha et al., 2003) et lors de précipitations expérimentales d'argiles (Ziegler et al., 2005). Tous les autres fractionnements du silicium sont de l'ordre de -1‰.

2 Le fractionnement isotopique de l'oxygène et la reconstitution des paléo-températures océaniques

Une des premières applications du $\delta^{18}O$ (Urey, 1947; Epstein et al., 1953 ; Emiliani, 1955) a été la reconstitution des températures océaniques à partir d'organismes biologiques ou de roches sédimentaires (carbonatées ou siliceuses). Les reconstitutions paléoclimatiques récentes sont fondées principalement sur l'étude des carottes de glace et des organismes biologiques (foraminifères et coraux essentiellement), tandis que les reconstitutions des

températures anciennes, au Précambrien, sont fondées sur l'étude des roches sédimentaires carbonatées et siliceuses.

2.1 Les carottes de glaces

La glace représente un réservoir important de neige et peut donc conserver les signatures fossiles des précipitations d'eau météoriques. L'enregistrement de la variabilité climatique de la dernière période glaciaire est obtenu à haute résolution par l'analyse des isotopes de l'oxygène de la glace (Jouzel et al., 1987 , 1993, Jouzel et Lorius 2006 ;). En effet, en période glaciaire, le volume des glaces augmente et permet de prélever une quantité plus importante de ^{16}O de l'eau de mer et de la stocker sous forme de glace, par effet réservoir, l'océan est donc enrichi en ^{18}O. Ainsi durant les périodes glaciaires, le $\delta^{18}O$ de l'océan augmente.

Les forages glaciaires développés depuis quelques années permettent de couvrir jusqu'à 800 000 ans d'archives glaciaires en Antarctique (European Project for Ice Coring in Antarctica : EPICA, 2006). Ainsi le forage EPICA effectué au dôme C en Antarctique a permis de mettre en évidence des fluctuations rapides du $\delta^{18}O$ (Fig 2.6).

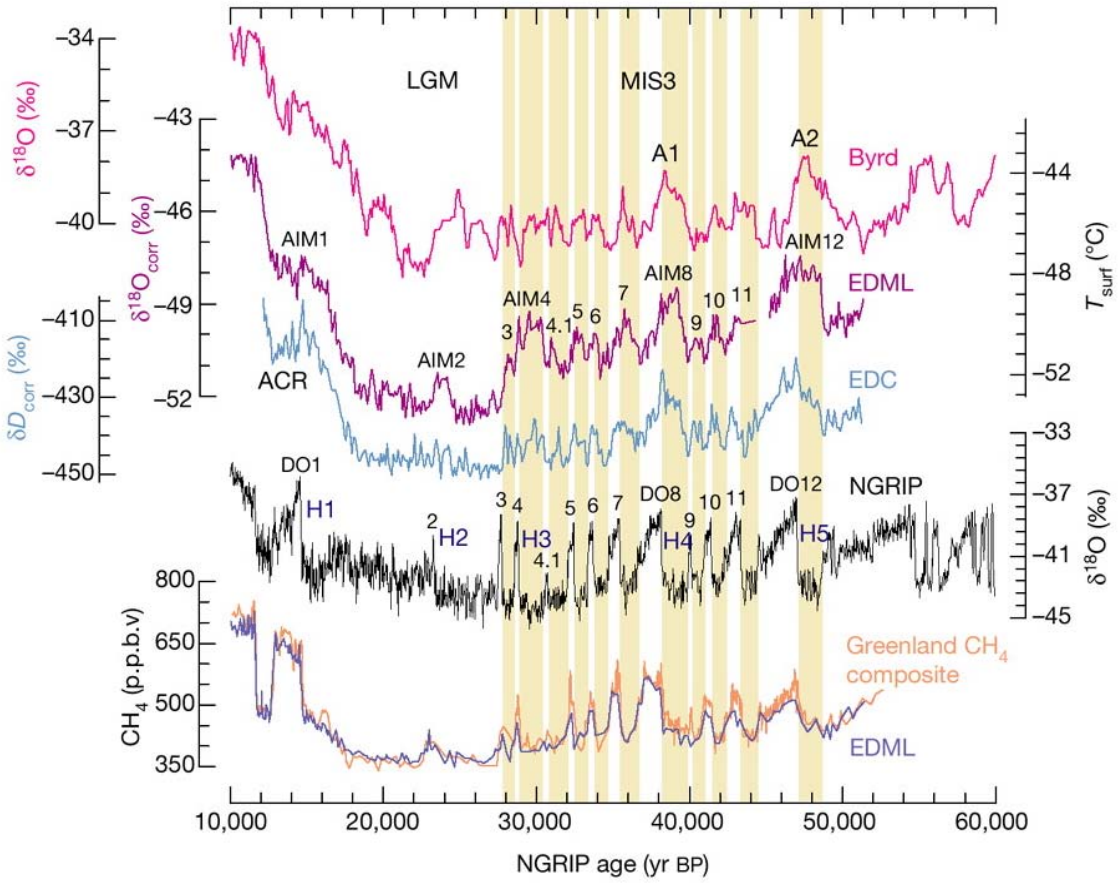


Figure 2. 6 : Evolution comparée du $\delta^{18}O$, δD, du CH_4 en fonction de l'âge dans les forages de glace de l'Antarctique et du Groenland (Epica, 2006). Les variations de $\delta^{18}O$ sont interprétées comme reflétant des variations de températures.

Les forages glaciaires permettent actuellement des reconstitutions des températures océaniques à haute résolution et permettent donc de déterminer les différents évènements climatiques récents (Masson-Delmotte et al., 2005). Néanmoins, cette méthode ne peut être appliquée qu'aux périodes récentes, les archives glaciaires étant limitées.

2.2 Les carbonates

2.2.1 Les foraminifères et les coraux

Les foraminifères sont des organismes marins planctoniques et benthiques. La majorité des foraminifères possède un squelette constitué de calcite (une minorité en aragonite). Ces organismes précipitent la calcite (ou l'aragonite) à partir de l'eau de mer. Ainsi les compositions isotopiques en oxygène des calcites de leur squelette donnent des informations sur la température. Toutefois, pour les roches anciennes, la diagenèse peut affecter les reconstitutions de paléo-températures (Schrag et al., 1995). Le $\delta^{18}O$ de la calcite dépend non seulement de la température mais aussi du $\delta^{18}O$ de l'eau de mer. La relation entre la composition isotopique de la calcite, celle de l'eau de mer et la température est une relation linéaire du type, comme par exemple celle développée pour des foraminifères globigérines (Erez et Luz, 1983)

$$T\,(°C) = 17 - 4{,}52\,(\delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{eau}) + 0{,}03(\delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{eau})^2 \qquad [2.23]$$

avec $\delta^{18}O_{carb}$ la composition isotopique de la calcite du squelette de l'organisme, $\delta^{18}O_{eau}$ la composition isotopique de l'eau de mer et a et b des coefficients différents selon les espèces de foraminifères.

La composition isotopique de l'eau de mer dépend du volume des calottes de glaces (Shackelton, 1987), la circulation océanique et le rapport précipitation-évaporation. Néanmoins, l'importance des résultats obtenus pour la reconstitution des températures au quaternaire et pour les périodes plus anciennes montre que les foraminifères sont de très bons traceurs de la température (Fig 2.7).

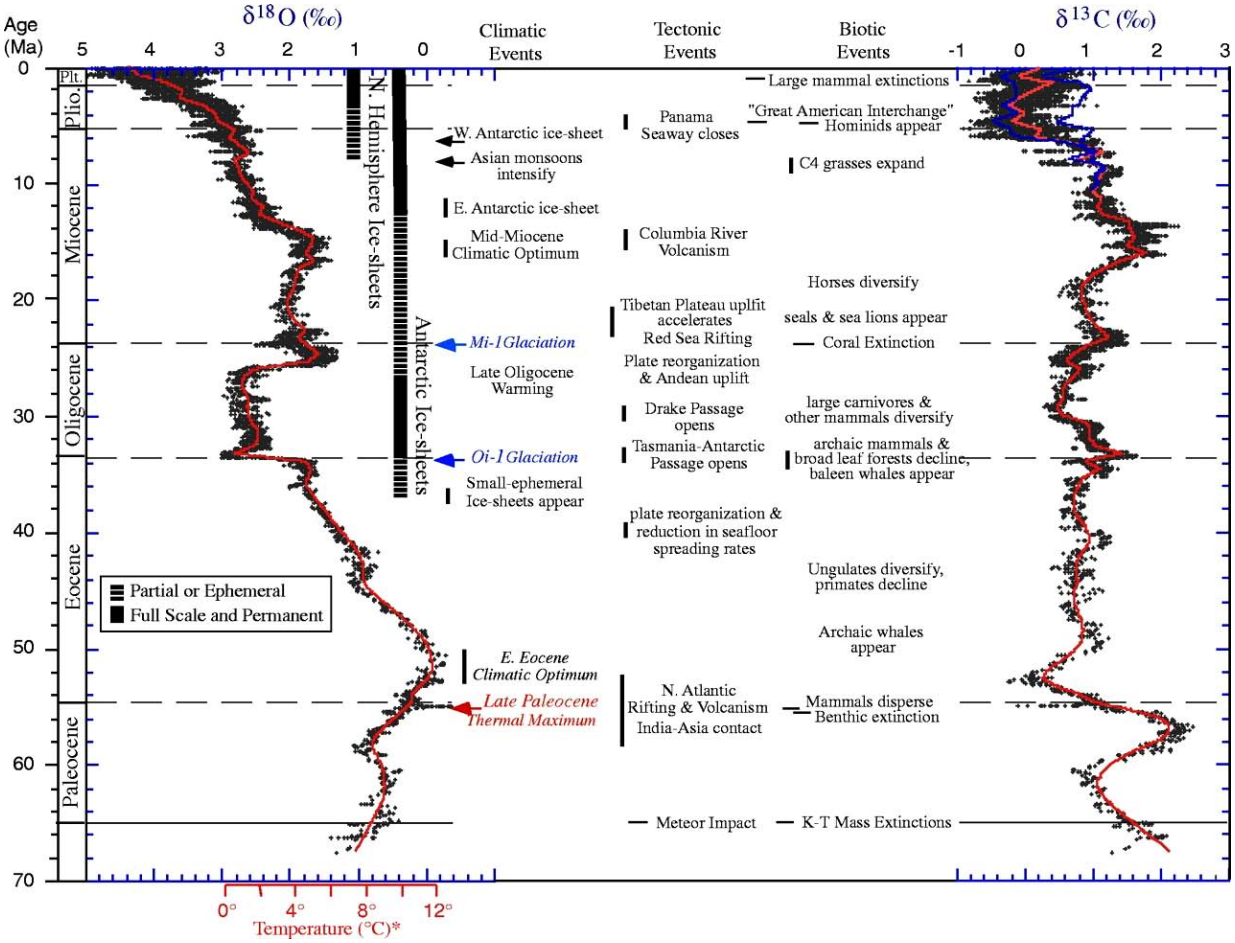


Figure 2.7 : Evolution du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{13}C$ de 65 Ma à l'actuel (Zachos et al., 2001). Les variations de $\delta^{18}O$ et du $\delta^{13}C$ sont corrélées avec les variations de volume des glaces ainsi qu'avec certains évènements tectoniques et d'extinctions de masses.

Les foraminifères benthiques permettent de connaître le volume des glaces et les foraminifères planctoniques permettent de connaître la température.

Les coraux, de par leur squelette en aragonite, sont un marqueur de la température de l'océan. En effet, le $\delta^{18}O$ du squelette aragonitique dépend de la température et du $\delta^{18}O$ de l'eau de mer. Les coraux ont une croissance rapide (plusieurs mm par an) et continue sous la forme de bandes saisonnières de croissance, ce qui permet une datation de leur squelette (Knutnom et al., 1972). Néanmoins, la calibration du $\delta^{18}O$ en fonction de la température n'est pas la même pour différentes espèces de coraux.

Enfin la particularité des foraminifères et des coraux est qu'ils ne précipitent pas leur squelette en équilibre isotopique avec l'eau de mer. Ainsi, ils sont souvent appauvris en ^{18}O et en ^{13}C par rapport à la valeur d'équilibre. Ce déséquilibre est appelé l'"effet vital" (Urey et al., 1951). Les calibrations de la température océanique dépendent du fractionnement isotopique de l'oxygène entre la calcite et l'eau de mer. Ainsi, il existe différentes calibrations pour les

foraminifères et les coraux. Ces calibrations dépendent souvent des espèces étudiées et de leur mode de vie en ce qui concerne les foraminifères (benthique ou planctonique). Les compositions isotopiques des foraminifères et des coraux sont très étudiées afin de reconstituer le plus précisément possible les fluctuations de la température océanique et donc les fluctuations climatiques au cours du temps. Enfin la composition isotopique en oxygène est aussi mesurée dans les diatomées, les éponges et les ootolithes de poisson (Andrus et al., 2002). Les coquilles de brachiopodes ainsi que certaines bélemnites sont aussi utilisées comme traceur de la température océanique (Veizer et al., 1999).

2.2.2 Les roches carbonatées

Les roches sédimentaires carbonatées servent également de traceur de la paléo-température océanique (Veizer, 1999). Une importante base de données des compositions isotopiques de l'oxygène (et du carbone) des carbonates datés du Précambrien au Phanérozoïque existe (http://www.science.uottawa.ca/~veizer/isotope_data/). Ces carbonates ont tous une origine marine certifiée. La valeur moyenne du $\delta^{18}O$ (PDB) de ces carbonates (Fig 2.8) diminue au cours du temps : de 0 ‰ à l'actuel jusqu'à -15 ‰ à 3,8 Ga (Veizer et al., 1999; Kasting et al., 2006; Jaffres et al., 2007).

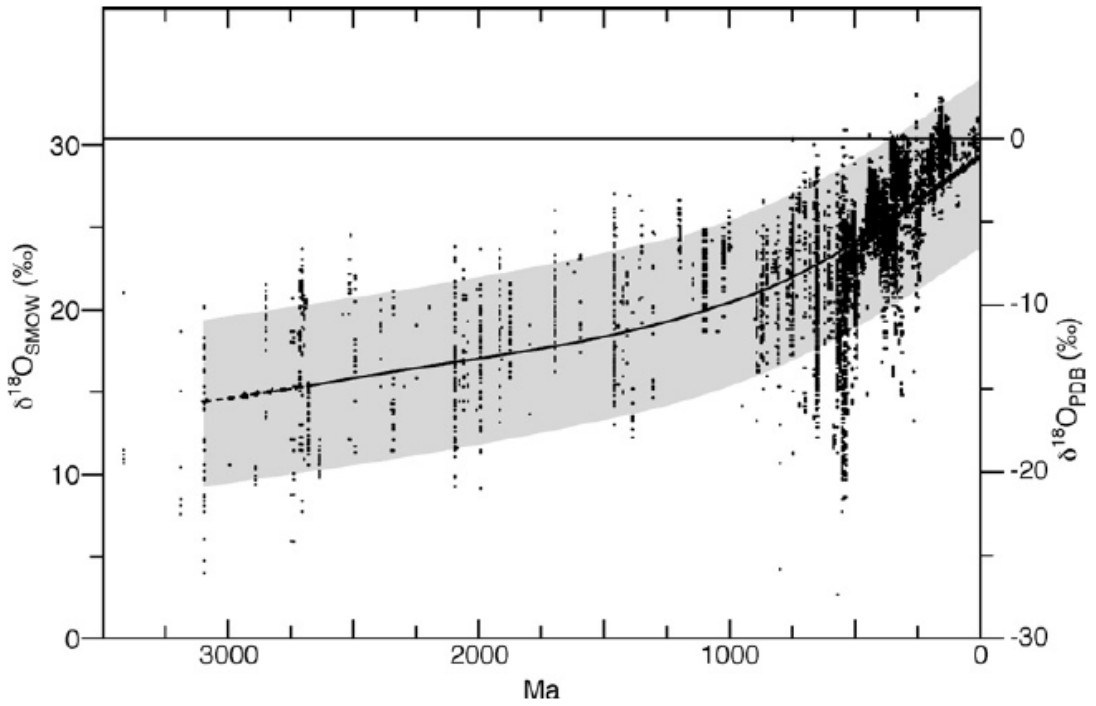


Figure 2.8 : Evolution du $\delta^{18}O$ de carbonates marins en fonction de l'âge. La courbe pleine représente la tendance déduite des données, l'enveloppe grise représente la gamme de variation des $\delta^{18}O$ des carbonates (Kasting, 2006).

Cette tendance déduite de l'évolution du $\delta^{18}O$ des carbonates a été interprétée comme montrant une évolution des températures océaniques (Veizer et al., 1999), Toutefois, cette interprétation est très débattue. En effet, la calcite est un minéral très sensible à l'altération et aux processus diagénétiques. Il paraît donc peu probable que ces calcites aient conservé leur signature isotopique primaire. De nombreux auteurs suggèrent plutôt (Kasting, 2006 et Jaffres et al., 2006) que la tendance déduite des $\delta^{18}O$ des carbonates représenterait des processus d'altération post-dépôt et de diagenèse ou une modification de la composition isotopique de l'océan.

2.3 Les cherts

Une description pétrographique et minéralogique détaillée des cherts fait l'objet du chapitre 3. De manière générale, un chert est une roche précipitée chimiquement et composée en très grande majorité de silice, notamment de microquartz. Ces roches sont donc des témoins potentiels de la température de l'océan dans lequel elles ont précipité. Différentes études systématiques des isotopes de l'oxygène ont été réalisées, tant dans des cherts archéens d'Afrique du Sud (Perry et al. 1967 ; Knauth et Lowe, 1978 ; Knauth et Lowe, 2003), d'Australie (Perry, 1967 ; Becker et Clayton, 1976 ; Hayahsi et al., 2008), que dans des cherts protérozoïques du Canada (Winter et Knauth, 1992 ; Carrigan et Cameron, 1991). Une revue complète de ces études a été réalisée par Perry et Lefticariu (2003). Il résulte de toutes ces études que les cherts anciens ont une composition isotopique en oxygène inférieure de 10‰ par rapport à celle des cherts actuels (Monterey ou forage IODP). Ainsi, la valeur maximum du $\delta^{18}O$ trouvée dans des cherts archéens est comprise entre +20‰ et +22,1‰ pour des cherts provenant d'Onverwacht en Afrique du Sud (Knauth et Lowe, 1978, Perry et al., 1978). Les cherts du Paléoprotérozoïque et notamment ceux de la formation de Gunflint (Canada) montrent un $\delta^{18}O$ maximum compris entre +24‰ et +24,7‰ (Becker et Clayton, 1976 ; Winter et Knauth, 1992). Jones et Knauth (1979) ont précisé la valeur maximum de cherts dévoniens entre +30‰ et +34‰. Enfin Kolodny et Epstein (1976) ont montré que les compositions isotopiques des cherts éocènes sont comprises entre +32‰ et +38‰. Ainsi la différence entre le $\delta^{18}O$ des cherts archéens et ceux de l'Eocène atteint jusqu'à 18‰. De ces études, une tendance pour la température de l'océan en fonction du temps a été déduite par Knauth et Lowe (1978) et est présentée dans la figure suivant (Fig 2.9).

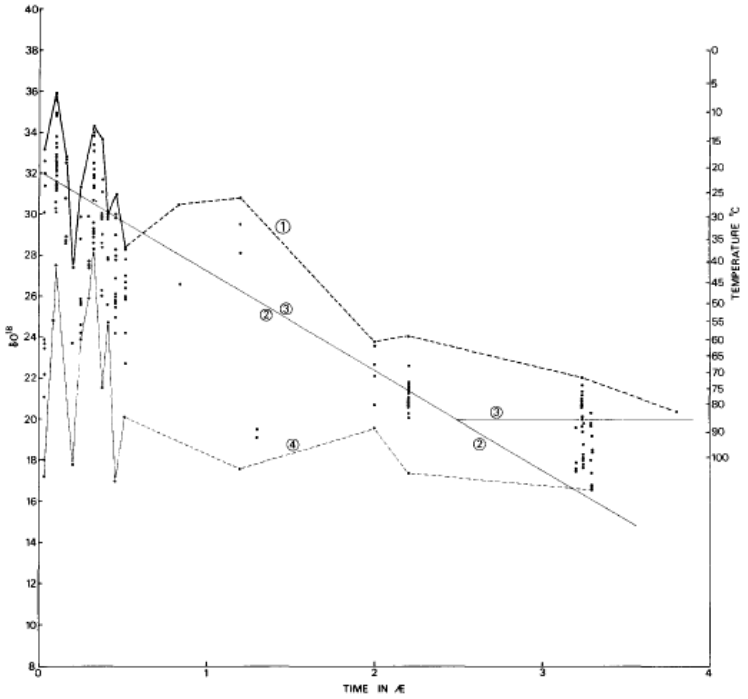


Figure 2.9 : Evolution du $\delta^{18}O$ des cherts en fonction de l'âge (Knauth et Lowe, 1978). Les différentes courbes 1, 2, 3 et 4 représentent l'évolution de la température océanique selon Knauth et Lowe, (1978), Perry et al. (1967). Enfin la courbe 4 est la courbe reliant les valeurs les plus faibles de $\delta^{18}O$ des cherts mesurés.

La figure 2.9 montre une tendance entre l'âge des roches et leur composition isotopique en oxygène, ainsi les roches les plus vieilles sont celles qui ont des $\delta^{18}O$ parmi les plus bas. Cette tendance a été interprétée comme une preuve d'un océan plus chaud à l'Archéen. Pour un âge donné, l'étude d'un chert montre des grandes variations isotopiques en oxygène, qui compliquent les reconstructions de la température océanique. En effet, de nombreux processus d'altération, de circulations métamorphiques ou hydrothermales peuvent contribuer à diminuer le $\delta^{18}O$ des cherts. Donc, les $\delta^{18}O$ élevés sont supposés être les plus proches de la composition initiale lors de la précipitation. Ainsi Knauth et Lowe (1978) ont défini la courbe d'évolution de la température comme la courbe passant par les valeurs maximums de $\delta^{18}O$ des cherts d'un âge donné.

L'étude des compositions isotopiques en oxygène permet donc de reconstruire les paléo-températures océaniques à différentes échelles de temps, si l'on suppose connaître le $\delta^{18}O$ de l'eau de mer.

3 Le silicium : traceur de source et paléo-thermomètre

3.1 Le cycle du silicium

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant sur Terre, derrière l'oxygène. Cet élément est impliqué dans de nombreux processus de surface. Ainsi le silicium dissout dans l'océan est une source importante de nutriments pour le plancton océanique (Raguenau et al., 2000) tandis que le silicium dissout dans les sols est incorporé par la végétation (Alexandre et al., 1997). Le cycle bio-géochimique actuel du silicium a été déterminée (Treguer et al., 1995 ; Basile-Doelsch, 2006) grâce aux études des compositions isotopiques du silicium dans divers réservoirs, l'océan, les lacs et rivières, les aquifères ainsi que les sols et les sédiments. Il n'y a aucune preuve de la présence d'organismes précipitant la silice au Précambrien (Allison et Hilgert, 1986). Ainsi le cycle de la silice à l'actuel et au Précambrien (Fig 2.10) sont très différents (Siever, 1992).

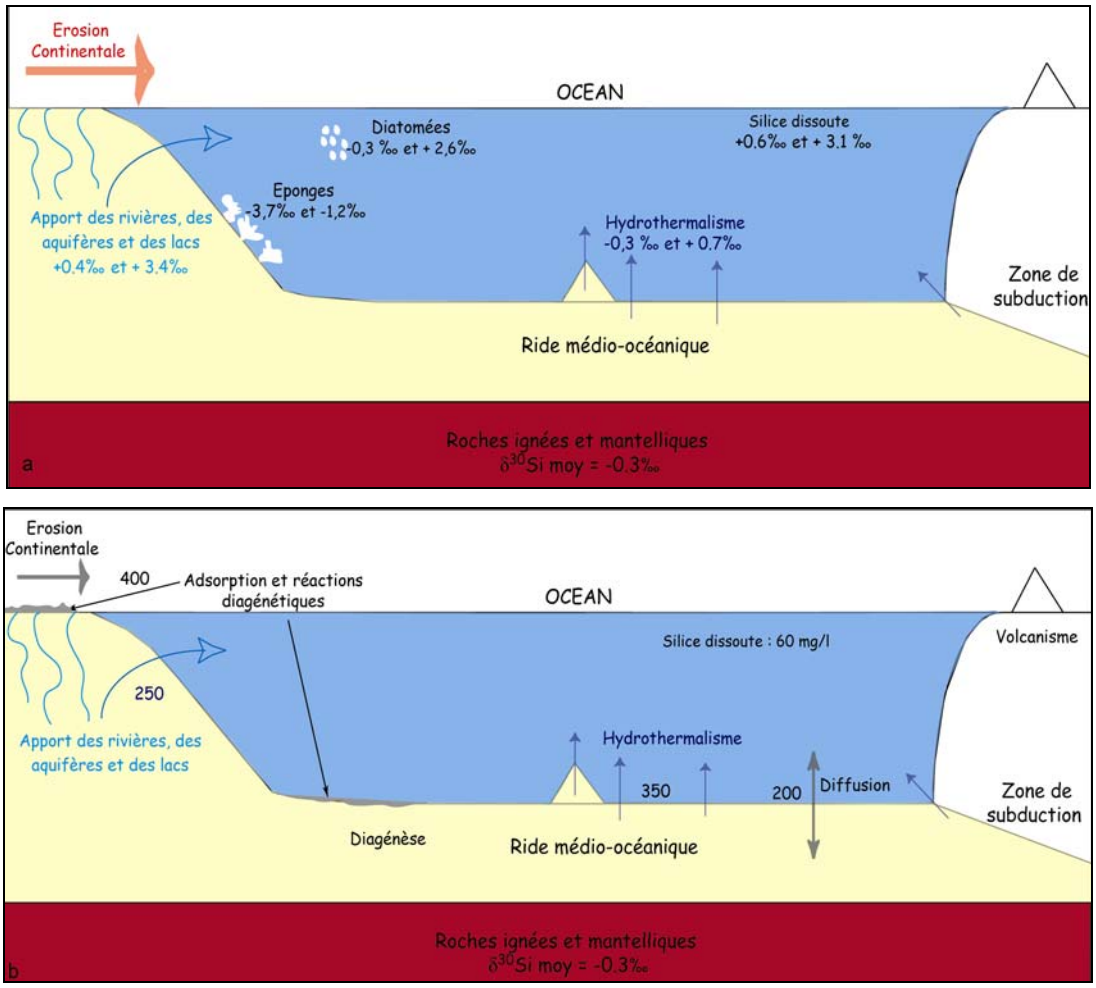


Figure 2.10 : Cycle géochimique du silicium actuel (a) et Précambrien (b) (d'après Siever, 1992 et Basile Doelsch, 2006). Les flux sont donnés en 10^{12}g de Si par an, les compositions isotopiques sont reportées en dessous de chaque réservoir. Ce schéma ne prend pas en compte la précipitation continentale.

Dans le cycle actuel de la silice (Fig 2.10 a), les apports de silicium dans les océans par les rivières, les sources hydrothermales et la diffusion des eaux interstitielles à travers les sédiments sont largement équilibrés par la précipitation biologique principalement effectuée par les diatomées (Siever, 1992). Le silicium est un nutriment important pour les diatomées et les radiolaires (De la Rocha et al., 2000). L'efficacité de la précipitation biologique de la silice explique les concentrations océaniques faibles en silicium : <1 ppm pour la majorité des eaux de surface jusqu'à 10-15 ppm pour les eaux profondes. La concentration moyenne de l'océan est de 1 ppm (Siever, 1992). La majorité de la silice dissoute dans l'océan provient de l'altération des roches silicatées (Siever, 1992). Le cycle du silicium est actuellement dominé par les processus biologiques (De La Rocha et al., 2000, Basile-Doelsch, 2006). La composition isotopique moyenne ($\delta^{3O}Si$) des océans est actuellement comprise entre + 0,6‰ et +3,1‰ (De La Rocha et al., 2000 ; Varela et al., 2004 ; Cardinal et al., 2005 ; Basile-Doelsch, 2006).

Au Précambrien (Fig 2.10 b), le cycle de la silice serait dominé par des processus hydrothermaux et volcaniques (Siever, 1992). Ainsi, l'apport hydrothermal de silice dans l'océan était important (Siever, 1992) et de plus l'Archéen est supposé être une période de forte altération continentale (Sleep et Hessler, 2006). Dans ce cas, les apports de silicium par les rivières étaient eux-aussi importants (Siever, 1992). L'océan Précambrien devait donc être saturé en silice (Siever, 1992) et la solubilité de la silice amorphe était plus importante qu'à l'actuel, de l'ordre de 49 ppm à 20°C (Gunnarsson et Anorsson, 2000). En supposant que les fluides hydrothermaux étaient à l'équilibre avec les basaltes océaniques ($\delta^{3O}Si \approx 0‰$), alors la précipitation de silice (($\delta^{3O}Si < 0‰$) aurait produit un enrichissement du fluide résiduel. Ainsi la composition isotopique de l'océan au Précambrien devait être positive (André et al., 2006).

3.2 Le traçage des sources

Depuis quelques années, grâce aux progrès analytiques, le silicium est abondamment étudié comme traceur de processus de surface (Douthitt, 1982, Ding et al., 1996 ; 2004 ; De La Rocha et al., 2000 ; Ziegler et al., 2000 ; Basile-Doelsch et al., 2005 ; André et al., 2006). En effet, les variations des compositions isotopiques du silicium sont faibles dans les roches terrestres (de l'ordre de 1 à 2 ‰ (Basile-Doelsch, 2006). Les isotopes du silicium ne fractionnent pas durant les processus magmatiques et métamorphiques (André et al., 2006) et ne sont pas dépendants de la température (Ding et al., 1996 ; De La Rocha, 1997). Par contre des fractionnements isotopiques ont été mis en évidence lors de la précipitation de l'opale par

les organismes biologiques (De La Rocha, 2000; 2009) et lors de la formation d'argiles à partir de sols altérés (Ziegler et al., 2005). Le fractionnement majeur du silicium a lieu entre la silice biologique (précipitée par des diatomées ou des plantes terrestres) et l'eau, et est de l'ordre de - 1 ± 0,2‰ (Ding et al., 1996 ; De La Rocha et al., 1997). Toutefois, une étude récente (De La Rocha et al., 2009) a mis en évidence un fractionnement isotopique du silicium entre l'opale précipité par des éponges et l'eau de mer de -3,8 ‰, ce qui en fait le fractionnement isotopique du silicium le plus élevé. Ainsi la silice précipitée est souvent enrichie en isotope léger contrairement à la silice dissoute (André et al., 2006). Les isotopes du silicium peuvent donc être utilisés afin de déterminer l'origine d'un protolithe de roche et notamment de différencier une origine hydrothermale, magmatique ou métamorphique de (André et al., 2006) d'une origine sédimentaire (Van de Boorn et al., 2007).

Des études récentes ont mis en évidence des variations de l'ordre du pour mille produites par des processus d'altération (Ziegler et al., 2000). Ainsi Ding et al. (2004) ont étudié la rivière Yangtze et ont mis en évidence des variations de δ^{30}Si comprises entre +0,7 ‰ et +3,4 ‰. Cette étude associée à celle de La Rocha et al. (2000) a permis de déterminer la composition isotopique moyenne des rivières à + 1,1‰. Il apparaît que les rivières sont un réservoir enrichi par rapport aux roches ignées dont la valeur moyenne est de -0,3 ‰. Une des manières de produire un réservoir enrichi (positif) à partir d'un réservoir négatif implique un fractionnement isotopique lors de l'altération (Basile-Doelsch, 2006). Le résultat d'un tel processus est la formation d'un réservoir encore plus négatif mis en évidence par Basile-Doelsch et al. (2005). En effet, les quartz présents dans les silcrètes âgés de millions d'années ont un δ^{30}Si très négatif de -5,7 ‰ (Basile-Doelsch et al., 2005). Les compositions isotopiques des différents réservoirs terrestres et extra-terrestres (météorites) sont reportées sur la figure 2.11.

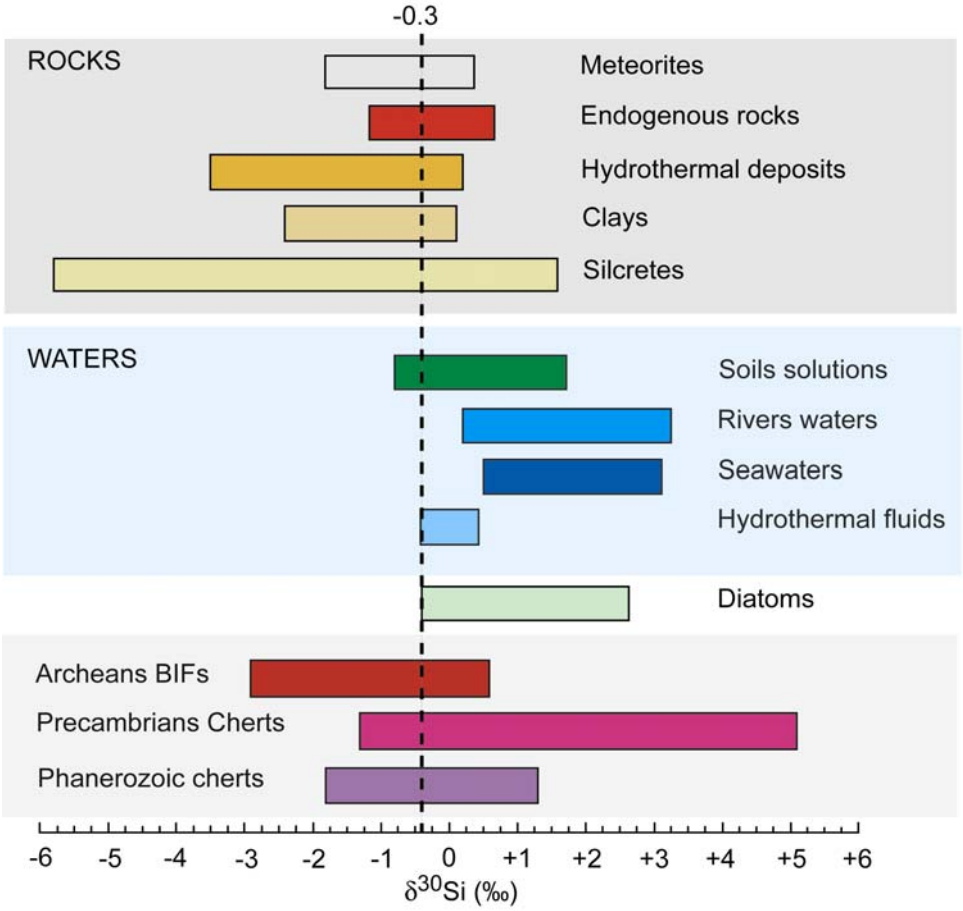


Figure 2.11 : Composition isotopique en δ^{30}Si dans différents réservoirs terrestres et extraterrestres ; la ligne pointillée représente la valeur moyenne mantellique (d'après Douthitt, 1982; Molini-Vesko et al., 1986; Ding et al., 1996, 2004 ; De La Rocha et al., 2000 ; Allemand et al., 2005 ; Cardinal et al., 2005 ; Basile-Doelsch et al., 2005 ; Ziegler et al., 2005 ; Reynolds et al., 2006 ; Robert et Chaussidon, 2006, André et al., 2006, Van den Boorn et al., 2007)

Ainsi les variations du δ^{30}Si permettent d'identifier les processus de surface à basse température ainsi que les réservoirs impliqués. Les deux études portant sur des roches archéennes sont celles d'André et al. (2006) et Van de Boorn et al. (2007). André et al. (2006) ont étudié les roches d'Isua, datées à 3,8 Ga (Fig. 2.12). Ces auteurs ont mis en évidence que le δ^{30}Si des cherts et des BIFs d'Isua n'a pas été modifié par les processus de métasomatisme et de métamorphisme. En effet, ces échantillons ont préservé des variations de δ^{30}Si entre -2 0‰ qui ne peuvent être expliquées par les fluides métamorphiques ayant un δ^{30}Si =-0,5‰ (André et al., 2006).

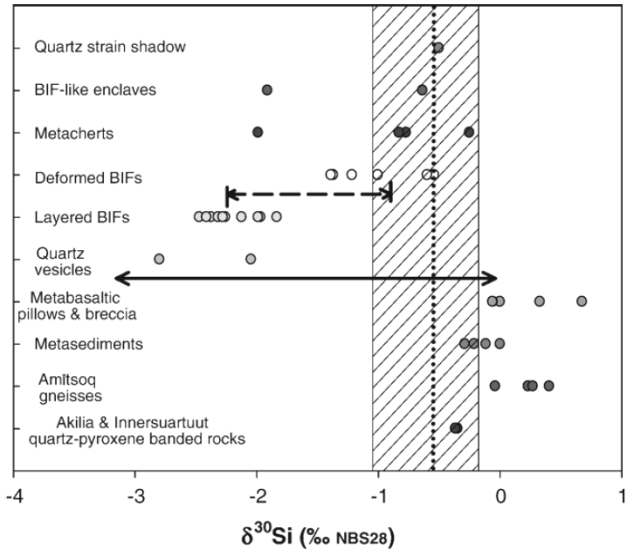


Figure 2.12 : Composition isotopique en silicium des différentes roches d'Isua (André et al., 2006). La zone rayée définit la gamme de variation du δ^{30}Si des roches mafiques et les flèches définissent les gammes de variation du δ^{30}Si

Ces roches ont subi un métamorphisme et un métasomatisme important qui n'ont toutefois pas homogénéisé leurs compositions isotopiques du silicium. D'autre part, ces roches ont acquis leurs signatures enrichies en ^{30}Si au cours d'une intense silicification hydrothermale (André et al., 2006).

L'autre étude sur la composition isotopique en silicium des cherts (Van den Boorn et al., 2007) porte sur le craton de Pilbara et propose un modèle de formation de ces roches. Ces auteurs ont identifié à partir de caractéristiques pétrographiques et de la teneur en Al_2O_3 et du δ^{30}Si des cherts différentes origines possibles : marine, hydrothermale et volcanique (Fig 2.13).

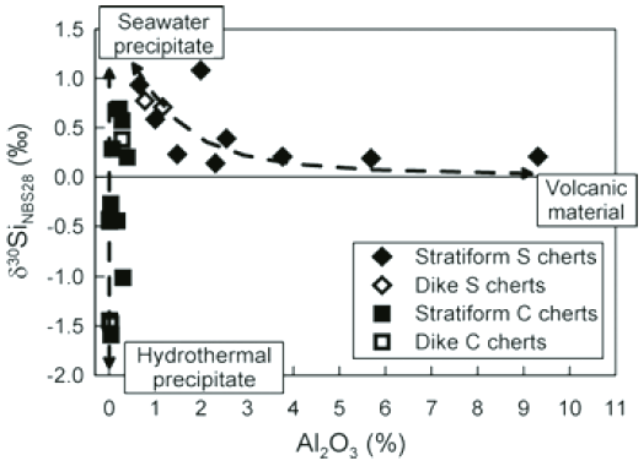


Figure 2.13 : δ^{30}Si en fonction de la teneur en Al_2O_3 dans les cherts de Pilbara (Van den Boorn et al., 2007).

Comme l'ont montré ces deux études, les isotopes du silicium peuvent servir à identifier les origines possibles des cherts précambriens. Néanmoins, une étude récente (Robert et Chaussidon, 2006) a émis l'hypothèse que le $\delta^{30}Si$ couplé au $\delta^{18}O$ des cherts peut aussi être interprété comme un paléo-thermomètre.

3.3 Le $\delta^{30}Si$ comme possible paléo-thermomètre

L'étude exhaustive des compositions isotopiques en oxygène et en silicium de cherts datés du Précambrien a mis en évidence une corrélation entre le $\delta^{30}Si$ et l'âge des cherts (Fig 2.14). Cette étude a considéré seulement les cherts qui présentaient les valeurs de $\delta^{18}O$ les plus élevées, selon la théorie développée par Knauth et Lowe (1978). Cette variation du $\delta^{30}Si$ en fonction de l'âge des cherts Précambriens ainsi que la corrélation entre le $\delta^{18}O$ et le $\delta^{30}Si$ des mêmes cherts d'un âge donné (Fig. 2.14) a été interprété comme représentant des variations de températures.

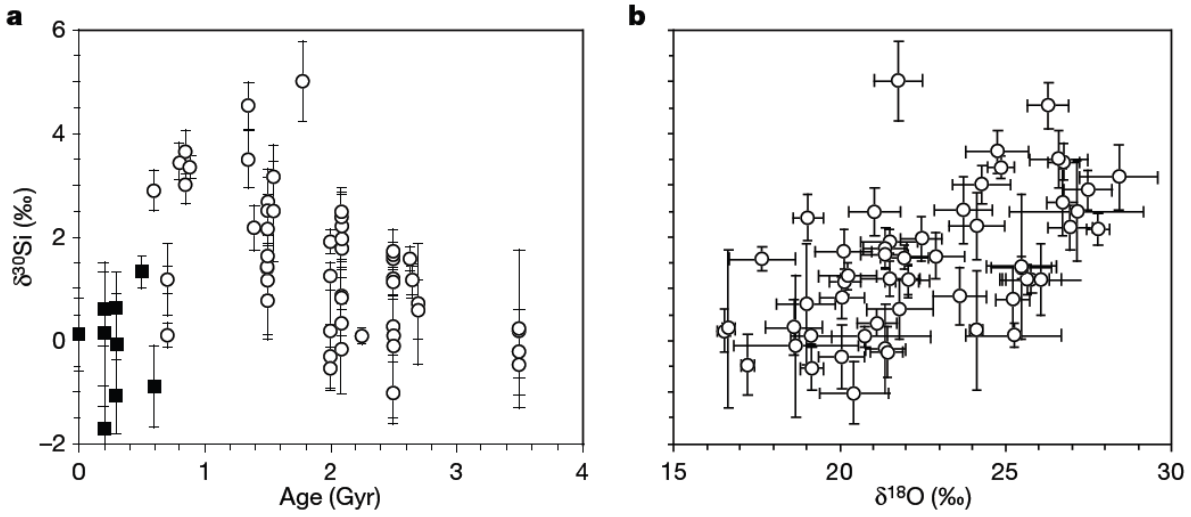


Figure 2.14 : Variation du $\delta^{30}Si$ en fonction de l'âge des cherts (a) et en fonction du $\delta^{18}O$ (b) (Robert et Chaussidon, 2006). Les ronds représentent les cherts Précambriens et les carrés les cherts du Phanérozoïque. Le $\delta^{30}Si$ augmente depuis le Précambrien

Ces auteurs ont proposé un modèle fondé sur la solubilité du silicium afin d'expliquer ces variations isotopiques. Ce modèle découle de la différence de solubilité existant entre la silice amorphe et le quartz. La question de la solubilité est discutée en détail dans le chapitre 3, mais il est important de savoir que la solubilité du quartz et de la silice amorphe dépendent fortement de la température (Fig. 2.15).

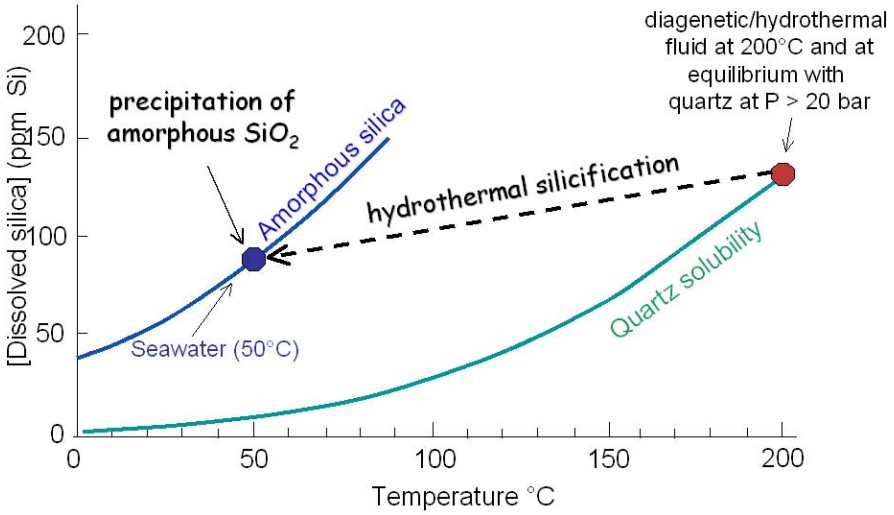


Figure 2.15 : Evolution de la solubilité de la silice amorphe (en bleu) et du quartz (en vert) en fonction de la température (M. Chaussidon, com. pers.). La flèche en pointillé représente la quantité possible de quartz précipité pour atteindre la solubilité de la silice amorphe.

Ainsi ces auteurs ont proposé un modèle liant la fraction de silicium incorporée dans les sédiments à la température. Ce modèle est fondé sur un bilan de masse et permet de reconstruire la température à partir des compositions isotopiques en silicium (Fig. 2.16).

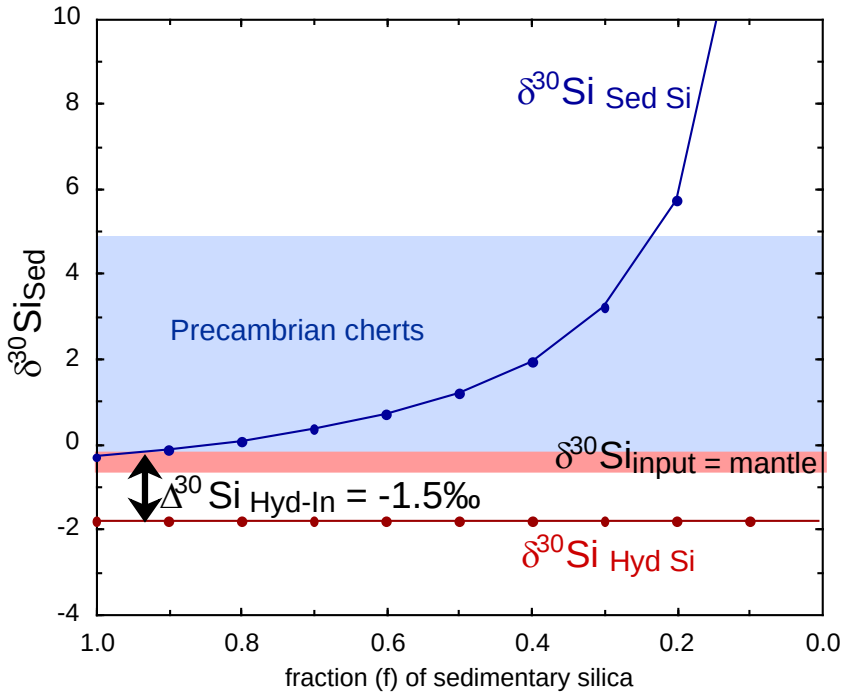


Figure 2.16 : δ^{30}Si en fonction de la fraction de silice sédimentaire (Chaussidon, com.pers.). La valeur du δ^{30}Si de l'entrée est la valeur moyenne mantellique représentée en rose, les cherts Précambriens sont représentés en bleu. Le fractionnement entre silice dissoute et silice précipitée est de -1,5‰.

La figure 2.16 montre l'évolution du $\delta^{30}Si$ en fonction de la fraction de silice sédimentaire. On peut constater que cette évolution permet d'expliquer les compositions isotopiques du silicium des cherts Précambriens. Or la fraction de silice sédimentaire dépend de la solubilité et donc de la température. Ainsi Chaussidon et Robert (2006) ont proposé une courbe d'évolution de la température de formation de ces cherts. La courbe de température obtenue est similaire à celle déduite des compositions isotopiques de l'oxygène (Knauth et Lowe, 1978, 2003). Cette courbe est présentée par la figure 2.17.

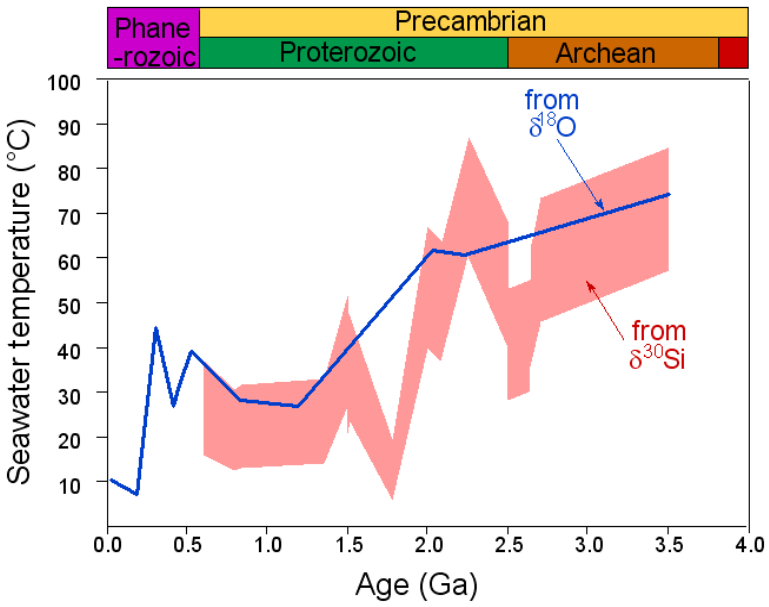


Figure 2.17 : Courbe d'évolution de la température déduite des compositions isotopiques de l'oxygène (en bleu) et du silicium (en rose) en fonction de l'âge des cherts (Robert et Chaussidon, 2006).

Cette courbe présente des variations importantes et correspond seulement partiellement aux épisodes de glaciations. Ceci peut être dû au faible nombre d'échantillons de cherts existants. Néanmoins, il semble que la corrélation entre les isotopes du silicium et ceux de l'oxygène mettent en évidence un océan plus chaud au Précambrien.

4 Conclusions

Il apparaît ainsi que les isotopes de l'oxygène et du silicium sont de bons traceurs des conditions environnementales de dépôts des roches sédimentaires et ont été appliqués avec succès aux roches siliceuses que sont les cherts. En effet, les températures déduites des compositions isotopiques de l'oxygène sont controversées mais sont actuellement les seules températures "mesurées" de l'océan Précambrien. Le silicium est un élément utilisé depuis seulement quelques années mais représente un bon traceur des processus de surface. L'étude couplée des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium des cherts a permis de reconstruire la température de formation de ces roches.

Cette étude utilisera les isotopes de l'oxygène, du silicium ainsi que les éléments traces afin, non seulement d'essayer de reconstruire les températures paléo-océaniques plus précisément, mais surtout d'essayer de quantifier les effets de la diagenèse, le mode de formation et l'origine de ces cherts.

Chapitre 3 :
Techniques analytiques

Sommaire

1 La préparation des échantillons 95

2 La microscopie électronique 96

2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB) 96

2.2 La microscopie électronique à transmission (MET) 96

2.3 La microsonde électronique ou sonde de Castaing 97

3 La sonde ionique 97

3.1 Instrumentation 99

3.1.1 Description générale de la sonde ionique ims 1270 99

3.1.2 Les sources d'ions primaires 102

a Le duoplasmatron (O^-, O_2^-, O_2^+, Ar^+) 102

b La source à Césium et le canon à électrons 103

3.1.3 La colonne primaire 104

3.1.4 La colonne secondaire 105

a L'optique de transfert 105

b Le spectromètre de masse 106

3.1.5 La détection 108

3.2 Analyse 110

3.2.1 Le filtrage en énergie 110

3.2.2 La résolution de masse 111

3.2.3 Le fractionnement instrumental 113

a Influence du système isotopique étudié 113

b Influence des conditions analytiques 114

c L'effet de matrice 115

3.3 Mesures isotopiques d'oxygène et de silicium 116

3.3.1 Les conditions analytiques 116

3.3.2 Les standards développés 117

3.3.3 Effet de matrice entre quartz et chert 119

3.3.4 Les reproductibilités des mesures 121

3.4 Mesures des éléments traces sur la sonde 3f ____ 124

3.4.1 La contamination de surface ____ 124

3.4.2 Les conditions analytiques ____ 124

3.4.3 Les standards utilisés ____ 125

3.4.4 Le rendement ionique des éléments ____ 127

3.4.5 Reproductibilité des mesures ____ 130

4 Techniques d'étude des inclusions fluides ____ 131

4.1 Généralités sur les inclusions fluides ____ 131

4.2 Microthermométrie ____ 132

4.3 Spectroscopie Raman ____ 133

Cette étude a nécessité différentes techniques analytiques de préparation, d'observation et d'analyse. La préparation des échantillons a été différente selon les analyses effectuées, notamment entre l'étude des inclusions fluides et les analyses isotopiques. L'observation des échantillons a été effectuée essentiellement par microscopie optique et électronique, tandis que l'analyse des échantillons et notamment la détermination des compositions isotopiques a été réalisée par sonde ionique. Ce chapitre a pour objet de détailler ces différentes techniques analytiques.

1 La préparation des échantillons

Les échantillons de cherts étudiés se présentent sous forme de morceaux centimétriques de roches brutes. Chaque échantillon étudié a été préparé suivant deux manières différentes. Une partie des analyses a été effectuée à partir d'une lame mince de l'échantillon, produite au service commun des lames minces de l'Université Henri Poincaré. Cette lame mince a surtout été utilisée dans la caractérisation minéralogique des cherts étudiés et dans certains cas, elle a aussi pu servir de support à l'analyse isotopique. Néanmoins, la majorité des analyses isotopiques a été réalisée dans des plots. La préparation de ces plots nécessite de scier un morceau de taille <1.5 cm et de le placer avec des standards d'oxygène (QZCRWU et chert Miocène) et de silicium (quartz Sonar) dans une bague métallique. Les standards et l'échantillon sont ensuite enrobés de résine, et placés dans une étuve pendant au minium 2h afin de faciliter la polymérisation de cette résine. L'observation en microscopie électronique à balayage ainsi que l'analyse des compositions isotopiques par sonde ionique nécessitent une surface parfaitement lisse de l'échantillon. De ce fait, la bague est polie sur des papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie décroissante (400, 600 1200 et 2400 grains/cm^2). Le polissage est finalisé sur des disques de feutre imprégnés de pâte diamantée de granulométrie 3 et 1 µm. Une fois, le polissage terminé, les bagues sont mises à dégazer dans un banc à dégazer pendant 24 h, puis les bagues sont métallisées à l'or.

2 La microscopie électronique

2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations microscopiques ont été réalisées sur un microscope à effet de champ HITACHI S-4800 appartenant au service commun de microscopie électronique et de microanalyses X de l'Université Henri Poincaré (Nancy). Le principe du microscope électronique est de balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons accélérés entre 0,1 et 30 kV.

Deux modes d'imageries ont été utilisés :

- D’une part, en électrons rétrodiffusés. L'image observée est formée à partir des électrons qui ont subi un phénomène de diffusion élastique causé par l'interaction des électrons primaires avec les noyaux d'atomes constitutifs de l'échantillon. Ce phénomène est d'autant plus important que le numéro atomique (Z) des atomes est élevé. Ainsi les minéraux composés d’éléments lourds présentent une intensité importante. Ce mode d'imagerie permet d’obtenir des informations chimiques de la composition des échantillons.
- D’autres part, en électrons secondaires. L'image est formée par les électrons de faible énergie produits par l'interaction inélastique des électrons du faisceau avec les atomes du cristal. L’étude de ces images fournit des informations sur la topographie de l'échantillon.

2.2 La microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations microscopiques ont été réalisées sur un microscope FEI Tecnai G2 20 appartenant au LSPES (Laboratoire de Structure et Propriété de l'Etat du Solide) de Lille, avec l'aide de Damien Jacob. Le principe du microscope électronique à transmission est de traverser l'échantillon avec un faisceau d'électrons. Les électrons ayant traversé l'échantillon forment un diaphragme de diffraction dans le plan focal image de la lentille objectif et une image inversée de l'objet dans le plan image de la lentille. Des informations supplémentaires sur la microscopie électronique à transmission sont données par Eberhart (1989), Buseck (1992), Williams et Barry Carter (1996). Différentes observations ont pu être réalisées.

- Des images en champs clair et en champs sombre. Une image en champs clair est obtenue en sélectionnant le faisceau transmis, tandis qu'une image en champs sombre est

obtenue en sélectionnant le faisceau diffracté. Ces images permettent de caractériser la structure et la composition de l'échantillon

- Des clichés de diffraction qui permettent de définir la structure (cristalline ou amorphe) et de caractériser la minéralogie de l'échantillon étudié.

La principale limitation lors de l'observation au MET est due à la préparation de l'échantillon. En effet, l'épaisseur maximale de l'échantillon doit être de 300 nm afin d'avoir une bonne transmission du faisceau d'électrons. Il existe différentes techniques d'amincissement des échantillons. Les échantillons analysés lors de cette thèse ont été préparés au LSPES de Lille par amincissement ionique.

2.3 La microsonde électronique ou sonde de Castaing

La sonde électronique utilisée dans cette étude est une sonde CAMECA SX-100 appartenant service commun de microscopie électronique et de microanalyses X de l'Université Henri Poincaré (Nancy). L'échantillon est bombardé par des électrons et les particules analysées sont des photons X émis lors de la désexcitation des atomes de l'échantillon. Les longueurs d'onde de ces photons sont caractéristiques de l'atome excité. Les calibrations des spectres d'émission X à partir de standard permettent d'effectuer des analyses quantitatives. Les analyses à la sonde électronique ont été effectuées essentiellement sur des carbonates afin de caractériser leur composition chimique. Ces analyses ont été nécessaires notamment lors du développement des standards de carbonates et de la caractérisation chimique des carbonates présents dans les cherts Précambriens.

3 La sonde ionique

La majeure partie de cette thèse a été consacrée à l'analyse in situ des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium par sonde ionique Caméca ims 1270. Ces analyses devaient être suffisamment précises pour pouvoir être utilisées dans la reconstruction des températures océaniques ; une précision de 0,2 ‰ sur les mesures d'oxygène correspond en effet à une précision de l'ordre de 1°C en température. Avant de décrire les conditions d'analyses isotopiques de l'oxygène et du silicium, il est d’abord nécessaire d’exposer le principe général de fonctionnement d'une sonde ionique (Slodzian 1980). D'une manière générale, il consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires de haute énergie afin d'en extraire des ions secondaires (Fig 3.1). L'impact de chaque ion déplace des atomes dans l'échantillon créant une collision en cascade. Les atomes de surface,

qui ont reçu plus d'énergie que leur énergie de liaison, ont tendance à être éjectés. Une partie des atomes de la matrice est éjectée sous formes de particules neutres, tandis que certains atomes sont éjectés sous forme d'ions. Ces ions secondaires sont ensuite accélérés par une différence de tension puis analysés par un spectromètre de masse.

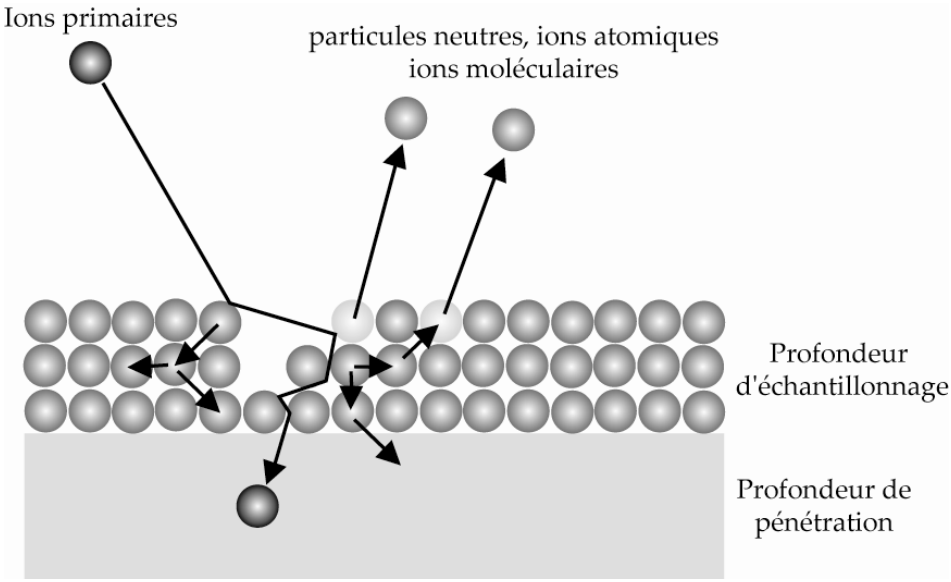


Figure 3.1 : Processus d'ionisation dans l'échantillon bombardé par un faisceau d'ions primaires (d'après Hinton, 1995 et Rollion-Bard, 2001)

Les ions secondaires crées par le bombardement possèdent différentes caractéristiques (McKeegan, 1987). Tout d'abord, les atomes émis proviennent tous de la surface et des couches superficielles de l'échantillon (Williams, 1983). Cette caractéristique nécessite que la surface analysée ne soit pas contaminée par les éléments que l'on souhaite mesurer. De plus, les analyses doivent être réalisées sous un vide important. La deuxième caractéristique des atomes émis est que ceux-ci sont éjectés dans une gamme de temps très courte, de l'ordre de 10^{-13} secondes (Williams, 1979). Ainsi, l'ion formé est très proche de sa position initiale. Cette caractéristique permet donc les analyses in situ.

Pratiquement tous les éléments, de l'hydrogène à l'uranium, peuvent être analysés et leur concentration mesurée jusqu'à quelques part pour millions (ppm), voire moins. Les premières mesures in situ ont été développées par Slodzian (1964) sur un microscope d'ions secondaires capable de résolution de masse. Les diverses applications de la sonde ionique, notamment en cosmochimie, géochimie et géochronologie ont été détaillés par, entre autres, Castaing et al. (1978), Shimizu et al. (1978), Shimizu et Hart (1982), Reed (1984), Hinton (1995).

3.1 Instrumentation

3.1.1 Description générale de la sonde ionique ims 1270

La sonde ionique est composée de quatre composantes majeures (Fig 3.2) :

- Un sas porte-échantillon ou "airlock system". Ce sas permet l'introduction simultanée de deux échantillons sans modifier le vide du reste de la machine.
- Une colonne primaire comprenant les sources d'ions primaires et un ensemble de lentilles électrostatiques. Ces lentilles sont pourvues de stigmateurs et de déflecteurs. A l'issue de la colonne primaire, le faisceau d'ions primaires est focalisé.
- Une colonne secondaire comprenant un système d'extraction qui permet le transfert des ions secondaires émis par la surface de l'échantillon au spectromètre de masse. Cette colonne contient également un grand nombre de lentilles électrostatiques permettant la focalisation du faisceau d'ions secondaires.
- Un spectromètre de masse permettant de trier les ions en fonction de leur énergie et de leur masse. A la sortie du spectromètre de masse, un bloc de détection permet de visualiser le faisceau d'ions secondaires (sur un écran fluorescent) et/ou de compter les ions en monocollection ou en multicollection sur des cages de Faraday ou des multiplicateurs d'électrons.

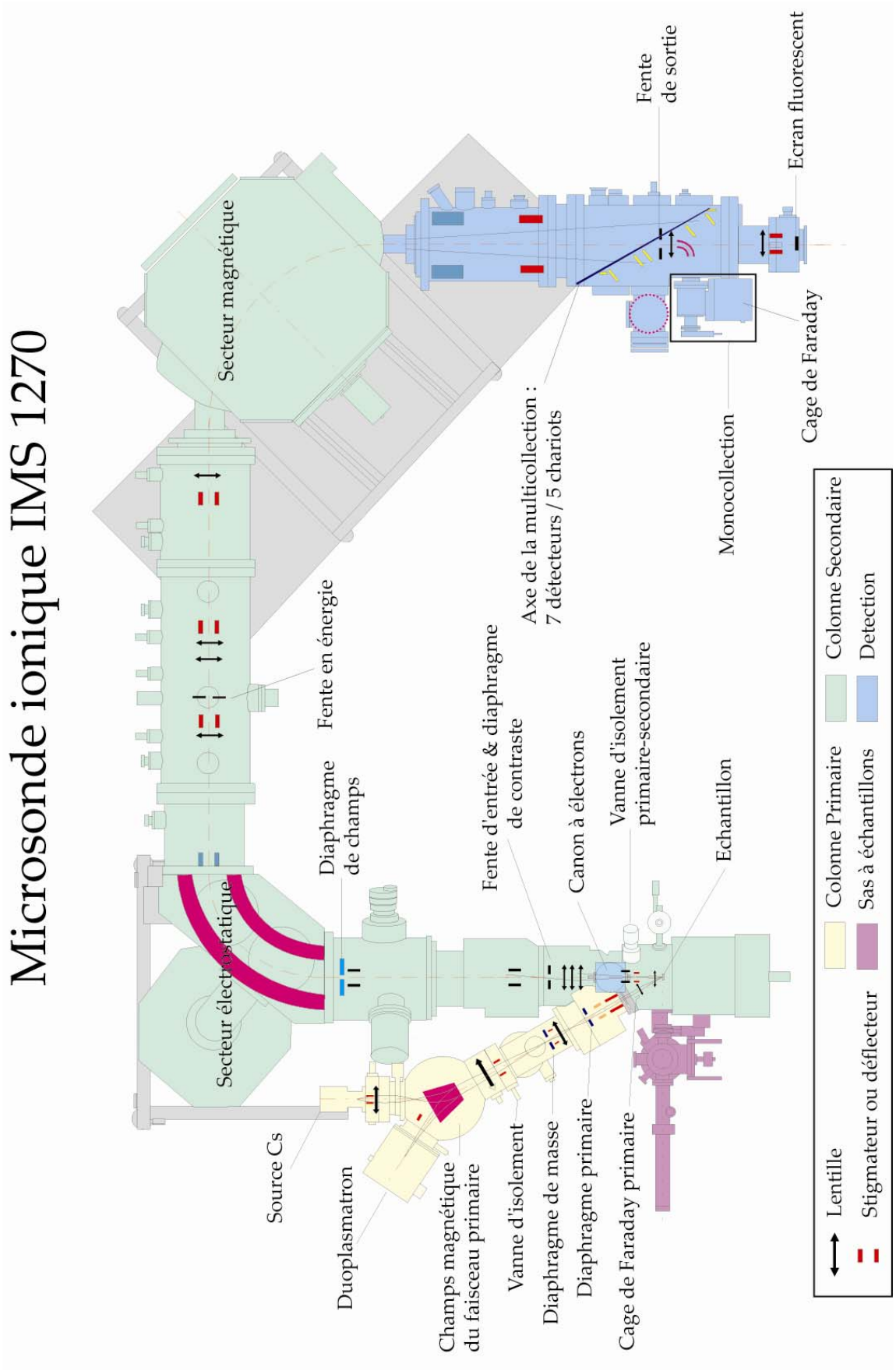


Figure 3.2 : Schéma de la sonde ionique Caméca ims 1270 (d'après un document Caméca et Rollion-Bard, 2001).

La sonde ionique est pourvue d'un système de traitement optique du signal qui permet d'optimiser la reproductibilité et la fiabilité des mesures. Ainsi, la production d'une image de la distribution des ions secondaires sur un plan focal ou plan "cross-over" permet la visualisation du faisceau secondaire. La sonde ionique est aussi un microscope ionique. Cette dualité spectromètre de masse-microscope ionique requiert trois plans de focalisations : en image, en énergie et en masse. Ces trois focalisations différentes sont assurées par l'optique de transfert, le secteur électrostatique et le secteur magnétique.

Deux plans optiques peuvent être distingués (Fig 3.3), le plan image et le plan focal ou plan "cross-over":

- Dans le plan image, la position des ions ne dépend que de leur position initiale dans l'échantillon lors de l'émission et ne dépend pas de leur énergie initiale.
- Dans le plan cross-over, la position des ions ne dépend que de leur énergie initiale et non de leur position initiale.

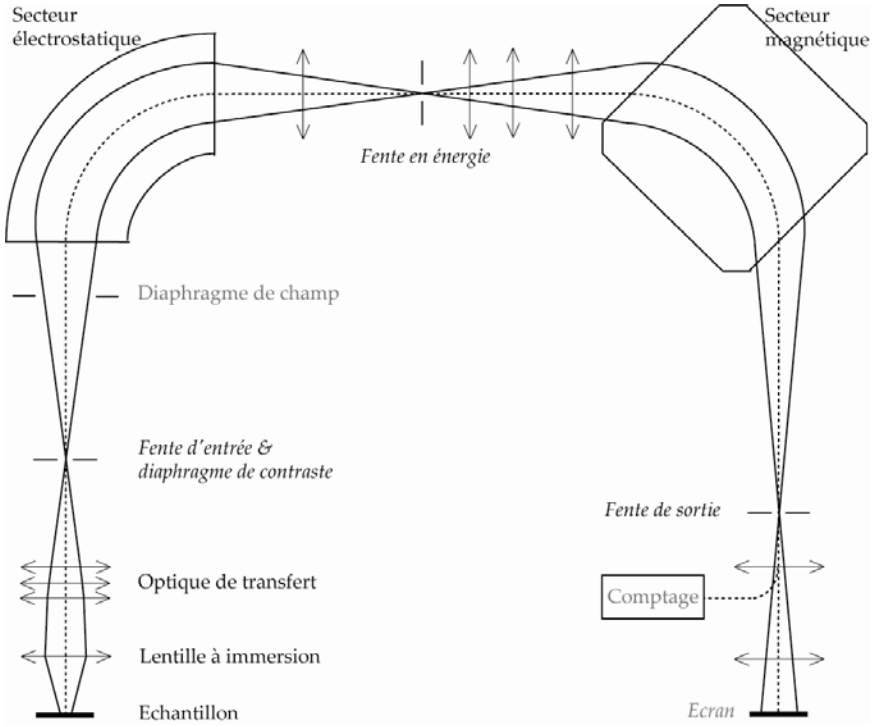


Figure 3.3: Position schématique des plans images (en gris) et cross-over (en italique) (Rollion Bard, 2001).

Dans la suite de cette partie, les différentes parties composant la sonde ionique vont être brièvement décrites.

3.1.2 Les sources d'ions primaires

Le choix de la source d'ions primaires dépend du potentiel d'ionisation de l'élément à analyser. Si cet élément s'ionise préférentiellement en anions, comme l'oxygène ou le silicium, alors le faisceau d'ions primaires doit être constitué d'ions primaires positifs ou cations (source à césium). Inversement, si l'élément à analyser s'ionise en cations, comme le magnésium ou le fer, alors le faisceau d'ions primaires doit être constitué d'ions primaires négatifs ou anions (duoplasmatron en O^-). Deux sources d'ions primaires sont installées sur la sonde ionique, un duoplasmatron et une source à césium.

a Le duoplasmatron (O^-, O_2^-, O_2^+, Ar^+)

Le duoplasmatron (Fig 3.4) est constitué d'une cathode en nickel creuse, d'une électrode intermédiaire mobile et d'une anode percée (Von Ardenne, 1956). Une fuite de gaz permet la formation d'un arc électrique. Le plasma formé par cet arc est confiné physiquement et magnétiquement par l'électrode intermédiaire. Puis les ions sont extraits à travers le trou de l'anode et sont ensuite accélérés dans la colonne primaire. Selon la polarité de la tension d'accélération et la position de l'électrode, des ions positifs ou négatifs peuvent être émis. Le plus souvent, les ions primaires utilisés sont des O^-, car ces ions minimisent les effets de charge au niveau de la surface de l'échantillon. Afin d'éviter la contamination du faisceau primaire par des ions produits par l'eau ou par les métaux formant la partie interne de la source comme le nickel, le duoplasmatron comporte un système de filtrage magnétique primaire.

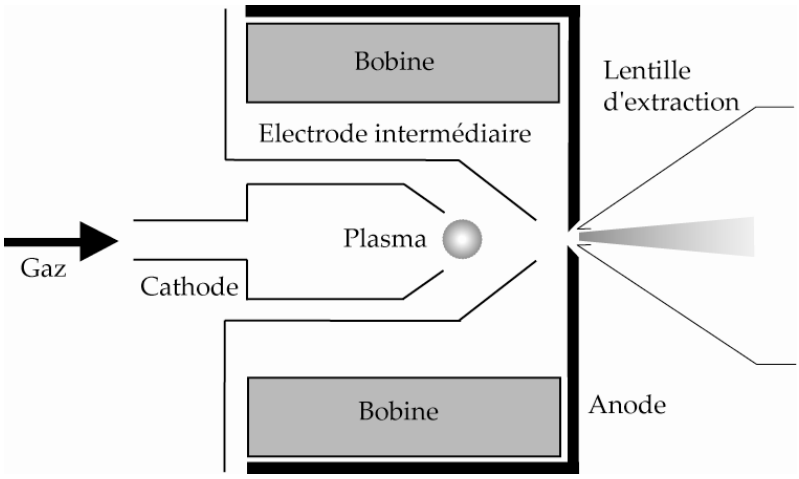


Figure 3.4 : Schéma du duoplasmatron (d'après un document Caméca, Rollion-Bard, 2001)

b La source à Césium et le canon à électrons

La source à Césium (Fig 3.5) produit uniquement des ions primaires positifs (Cs^+). Ces ions sont produits par le chauffage d'un réservoir de carbonate de césium. Ces ions diffusent vers un capillaire et sont ensuite évaporés et ionisés à la surface d'une plaque de tungstène (métal) chaude à la sortie du capillaire. Ces ions sont ensuite extraits et accélérés dans la colonne primaire.

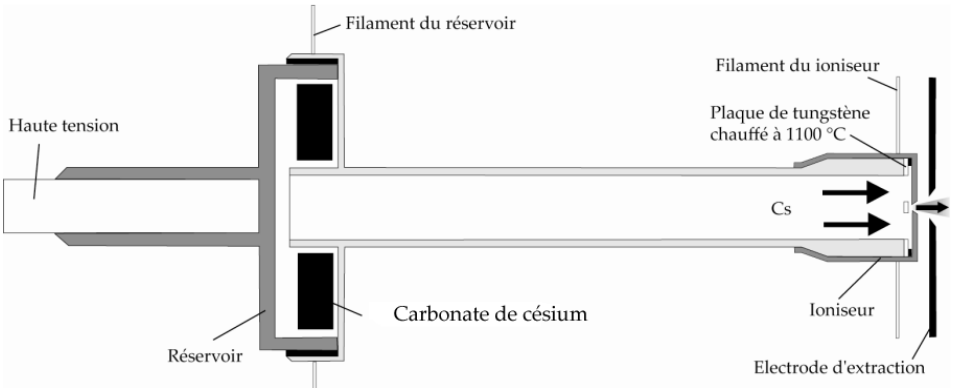


Figure 3.5 : Schéma de la source à césium (d'après un document Caméca, Rollion-Bard, 2001)

Lors du bombardement de la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions primaires positifs, les ions Cs+ s'implantent à la surface de l'échantillon et une émission accrue d'électrons a lieu, ce qui crée une accumulation de charges positives à la surface de l'échantillon. Cette accumulation de charge tend à dévier le faisceau primaire. Pour compenser cet effet de charge, on utilise un canon à électrons à incidence normale, situé au niveau de la chambre. Les électrons émis par ce canon n'atteignent pas la surface de l'échantillon mais créent un nuage électronique au-dessus de la surface. Ce nuage permet une autocompensation des charges positives lorsque celles-ci apparaissent (Fig 3.6).

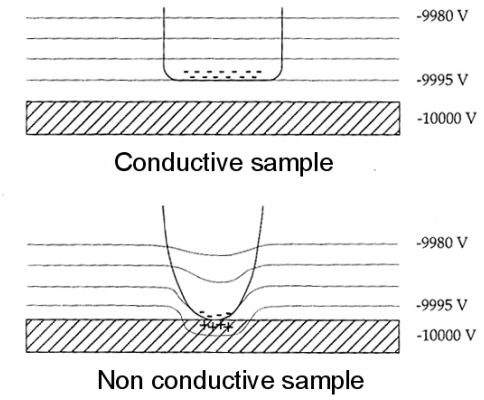


Figure 3.6: Autocompensation des charges à la surface d'un échantillon isolant (d'après un document Caméca et Rollion-Bard, 2001).

La position du faisceau du canon à électron (Fig 3.7) est réglée par l'intermédiaire de deux bobines (Bya et Bx). Le faisceau d'ions secondaires est aussi dévié par ces bobines. La bobine Byb permet de rétablir la trajectoire du faisceau d'ions secondaires. La valeur de champ de cette bobine sera donc différente selon les ions à analyser.

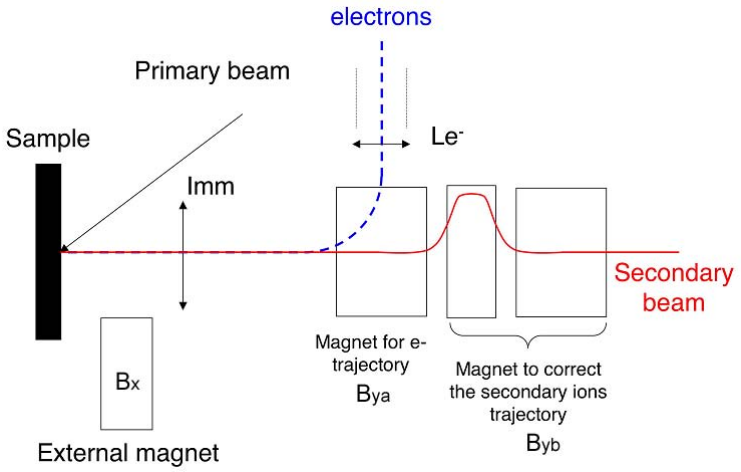


Figure 3.7 : Schéma du canon à électrons avec la position des différentes bobines (d'après un document Caméca et Rollion-Bard, 2001)

3.1.3 La colonne primaire

Les ions primaires extraits de la source sont ensuite focalisés par une série de lentilles électrostatiques (Fig 3.8). La taille finale du faisceau dépend de sa focalisation par ces lentilles, leurs déflecteurs et leurs stigmateurs.

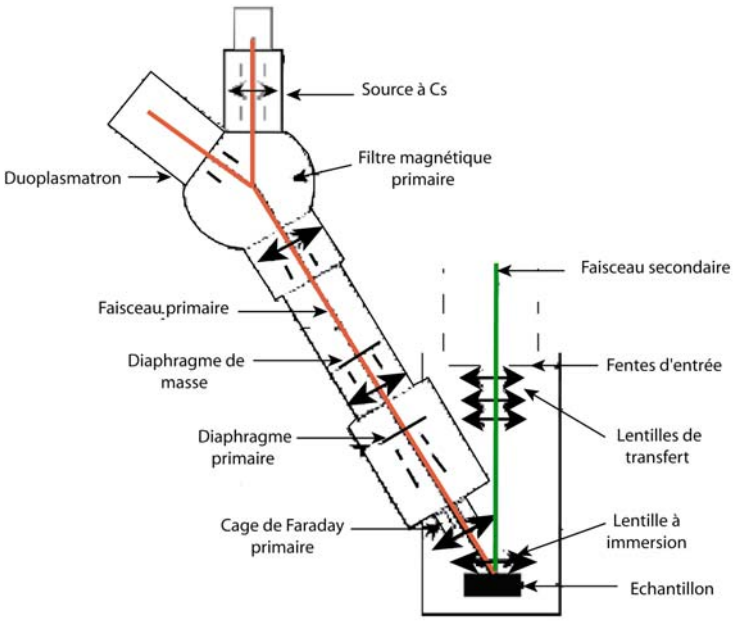


Figure 3.8 : Schéma de la colonne primaire (d'après un document Cameca et Rollion-Bard, 2001).

De plus, la taille finale du faisceau dépend aussi du réglage des diaphragmes et du mode utilisé :

- Le mode gaussien produit une image focalisée de la source elle-même. Dans ce cas, le faisceau est très dense et de petite taille mais la répartition spatiale du courant est hétérogène. Ce type de mode correspond aux faisceaux de petites tailles, comme celui à 2µm utilisé pour les mesures isotopiques d'oxygène lors de cette thèse.
- Le mode du diaphragme projeté ou mode Kohler produit une image focalisée du diaphragme primaire ou du diaphragme de masse illuminé uniformément. Dans ce cas, le faisceau a une densité plus faible mais une répartition de courant homogène. La forme du faisceau est ovoïde et sa taille est déterminée par la taille du diaphragme primaire. Ce mode correspond aux faisceaux de taille de 20à 30 µm utilisé classiquement.

3.1.4 La colonne secondaire

Les ions secondaires émis ont des énergies cinétiques variables de quelques dizaines d'eV à 1 keV, une large distribution angulaire et des positions initiales variables. Le spectromètre de masse de la sonde ne peut séparer des ions de rapports masse sur charge (m/q) différents dans un faisceau d'ions qui a une certaine dispersion d'énergie. La colonne secondaire permet de modifier le faisceau d'ions en réduisant leur différence en énergie et en éliminant les ions qui ont des trajectoires extrêmes avant l'entrée du spectromètre de masse.

La colonne secondaire est constituée d'une optique de transfert et d'un spectromètre de masse.

a L'optique de transfert

L'optique de transfert est conçue pour expédier le maximum d'ions secondaires émis au travers de la fente d'entrée du spectromètre de masse (Slodzian, 1980, 1988). L'échantillon est soumis à une haute tension (1-10 kV) et les ions secondaires émis sont accélérés vers une électrode d'extraction maintenue à la masse (lentille à immersion). Les ions secondaires sont focalisés sur la fente d'entrée du spectromètre de masse par les lentilles de transfert (Fig 3.9).

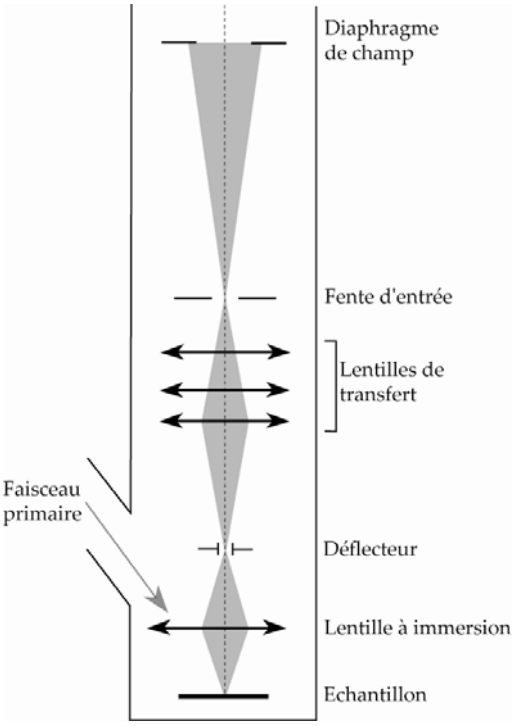


Figure 3.9 : Schéma de la partie transfert (d'après un document Caméca et Rollion- Bard, 2001).

La sonde ionique ims 1270 comporte trois lentilles de transfert. La configuration de ces lentilles permet plusieurs grandissements (entre 55 et 450) entre l'ouverture du diaphragme du champ et la taille de l'aire imagée sur l'échantillon selon les tensions appliquées à ces lentilles. Les diaphragmes du système de transfert (diaphragme de contraste et diaphragme de champ) éliminent les ions possédant une trajectoire extrême. Ces diaphragmes permettent ainsi un premier filtrage en énergie. Le diaphragme de champ transmet seulement les ions venant d'une certaine partie de la surface de l'échantillon. Le diaphragme de contraste réduit la taille du cross-over ce qui permet de diminuer les aberrations sphériques et d'améliorer la résolution spatiale de l'image ionique.

L'optique de transfert permet de transformer les images virtuelles formées par l'électrode d'extraction en images réelles grossies de la surface de l'échantillon et du cross-over. De plus, l'optique de transfert permet d'optimiser la sensibilité en modifiant les grossissements des images de la surface de l'échantillon et du cross-over.

b Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est constitué d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique. Le secteur électrostatique permet de trier les ions en fonction de leur énergie. Le secteur magnétique permet de trier les ions en fonction du rapport masse sur charge (m/q). Le

spectromètre de masse permet d'atteindre des résolutions de masse (MRP = Mass resolving Power) jusqu'a environ 20 000. La résolution de masse est définie par :

MRP = M/ ΔM avec M la masse et ΔM la largeur du pic à 10% de sa hauteur.

- Le secteur électrostatique (ESA)

Le secteur électrostatique est constitué de deux plaques de même rayon de courbure entre lesquelles est appliqué un champ électrostatique circulaire et uniforme E. Le mouvement des ions dans l'ESA dépend de leur énergie. Le rayon moyen (R_E) de la trajectoire d'un ion d'énergie cinétique initiale V, soumis à une force F dans le champ électrostatique E (Fig 3.10) est donné par :

$$R_E = \frac{2 \times V}{E}$$

Plus l'énergie initiale d'un ion est importante ($V_3 > V_1$) plus le rayon de sa trajectoire sera grand, étant donné que E est constant. Tous les ions possédant la même énergie seront focalisés dans au même endroit dans le plan cross-over de la fente en énergie (Fig 3.10).

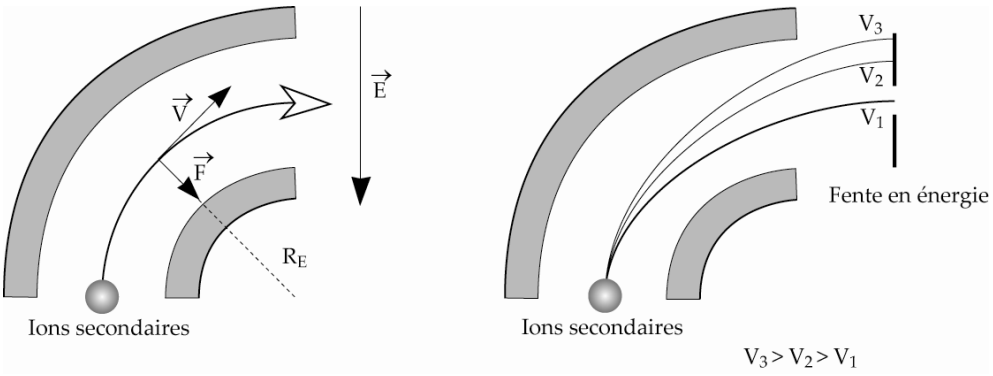


Figure 3.10: Trajectoire des ions secondaires dans le secteur électrostatique (d'après Rollion-Bard, 2001).

L'ESA forme une image dispersée en énergie du cross-over. Dans le plan image, une fente permet de sélectionner des gammes d'énergie allant jusqu'à 130 eV de largeur. Cette fente en énergie permet de réduire les aberrations chromatiques dans le cas de mesures effectuées à forte résolution de masse et permet aussi d'éliminer les ions moléculaires selon la technique de filtrage en énergie (Zinner et al., 1986).

- La partie couplage

Entre le secteur électrostatique et le secteur magnétique, il existe une série de lentilles circulaires (ou lentilles de Einzel) et rectangulaires et de déflecteurs : cet ensemble

est appelé la partie couplage. La partie couplage permet la focalisation des ions sortants du secteur électrostatique avant leur entrée dans le secteur magnétique. La présence de cette partie couplage est nécessaire afin de compenser la défocalisation du faisceau secondaire causée par la longueur importante du tube séparant le secteur électrostatique du secteur magnétique. L'utilisation des seules lentilles circulaires définit le mode circulaire, tandis que l'utilisation des seules lentilles rectangulaires définit le mode XY ou mode rectangulaire. Le mode rectangulaire permet une meilleure transmission et est utilisé pour les datations U-Pb.

- Le secteur magnétique

Le secteur magnétique est constitué d'une bobine dans laquelle circule un champ magnétique B uniforme. Le mouvement des ions dans un champ magnétique uniforme est gouverné par leur charge, leur énergie et leur masse (Fig 3.11). L'énergie d'un ion est égale à la somme des énergies produites par le potentiel d'extraction (1-10kV) et par le processus de bombardement (0→ 150 eV). Le rayon moyen R_B de la trajectoire d'un ion de charge q, de masse m et d'énergie initiale V dans le champ magnétique B est donné par

$$R_B = \frac{1}{B} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}}$$

A énergie initiale constante et champ magnétique fixé, seuls les ions ayant le même rapport m/q seront focalisés au même endroit sur la fente de sortie. La fente de sortie permet de sélectionner les ions que l'on souhaite analyser en fonction de leur rapport m/q.

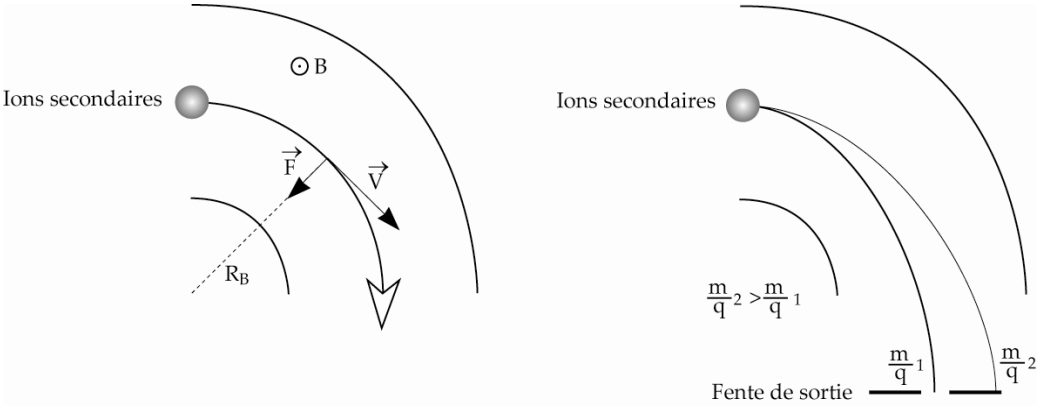


Figure 3.11 : Trajectoire des ions secondaires dans le secteur magnétique (Rollion-Bard, 2001).

3.1.5 La détection

Un secteur électrostatique situé juste après la fente de sortie permet d'envoyer les ions soit sur un écran fluorescent ou grâce à un jeu de lentilles sur un plan image ou un plan cross-over, soit sur un système de comptage d'ions.

Selon l'intensité des ions secondaires que l'on souhaite mesurer, ces ions secondaires seront comptés soit sur une cage de Faraday, soit sur un multiplicateur d'électrons.

- Les cages de Faraday

Si l'intensité des ions est élevée (>10^6 coups par seconde, cps), le courant peut être mesuré directement sur une cage de Faraday. Dans ce cas, chaque impact d'ion secondaire est converti en électron. Les cages de Faraday présentent un rendement proche de 1, propre à chaque cage. Ce rendement varie peu au cours du temps. Les bruits de fonds sont de l'ordre de 10^3 à 10^5 cps suivant les cages et varient en fonction du temps parfois de façon significative.

- Les multiplicateurs d'électrons

Si l'intensité des ions secondaires est plus faible, alors ces ions sont comptés sur un multiplicateur d'électrons. Chaque impact d'ion secondaire est converti en une cascade d'électrons. Cette multitude d'électrons fournit un courant mesurable par un système d'acquisition capable d'individualiser chaque impact d'ion secondaire initial. L'efficacité de la conversion d'un ion en électrons varie d'un élément à un autre et entre isotopes d'un même élément (Zinner et al., 1986) et diminue avec le temps. Pour compenser cet effet, il est nécessaire de mesurer des standards et des échantillons inconnus selon les mêmes conditions au niveau du détecteur. D'autre part, un multiplicateur d'électron présente un temps de latence minimum entre deux impulsions appelé "temps mort ". Pendant ce temps mort, aucun signal électrique ne peut être généré, même si un impact d'un ion secondaire a lieu. Il est donc nécessaire de faire une correction des pertes de comptage dues au temps mort :

$$I_{vraie} = I_{mesurée} \times (1 - \tau \times I_{mesurée})$$

avec I, l'intensité de comptage, τ le temps mort. Les temps morts sont imposés électroniquement sur la sonde ionique 1270. En monocollection, le temps mort d'un multiplicateur d'électrons 44 ns, tandis qu'en monocollection, le temps mort d'un multiplicateur d'électrons est de 63 ns. Le bruit de fond d'un multiplicateur d'électrons est normalement inférieur à 0,1 coups par seconde et souvent inférieur à 0,01 coups par seconde. Le bruit de fond est mesuré systématiquement afin de corriger les intensités mesurées à différentes masses. La mesure du bruit de fond est faite sur la mesure d'une masse à laquelle aucun pic d'ions secondaires n'est mesuré.

Dans le cas de la sonde ionique Caméca 1270, il est possible de mesurer simultanément des ions de masses différentes : par exemple, ^{16}O et ^{18}O. Ce type de mesure se fait exclusivement en multicollection. Dans ce cas, l'aimant est réglé à la valeur moyenne des

masses analysées ; ainsi 17 pour les mesures d'^{16}O et ^{18}O et les détecteurs sont placés sur des chariots mobiles. On peut ainsi déplacer ces chariots en fonction des masses à analyser. La multicollection présente deux intérêts majeurs ; un gain de temps et un gain en précision par rapport à la monocollection. Les ions étant comptés en même temps, il y a moins d'imprécision due à l'évolution de l'intensité au cours du temps.

La multicollection de la sonde ionique Caméca 1270 possède deux chariots fixes qui sont des cages de Faraday et 5 chariots mobiles (Fig 3.12). Ces cinq collecteurs peuvent être soit des cages de Faraday, soit des multiplicateurs d'électrons. Sur la sonde ionique de Nancy, les chariots H1 et C sont aussi une cage de Faraday, les autres chariots sont des multiplicateurs d'électrons.

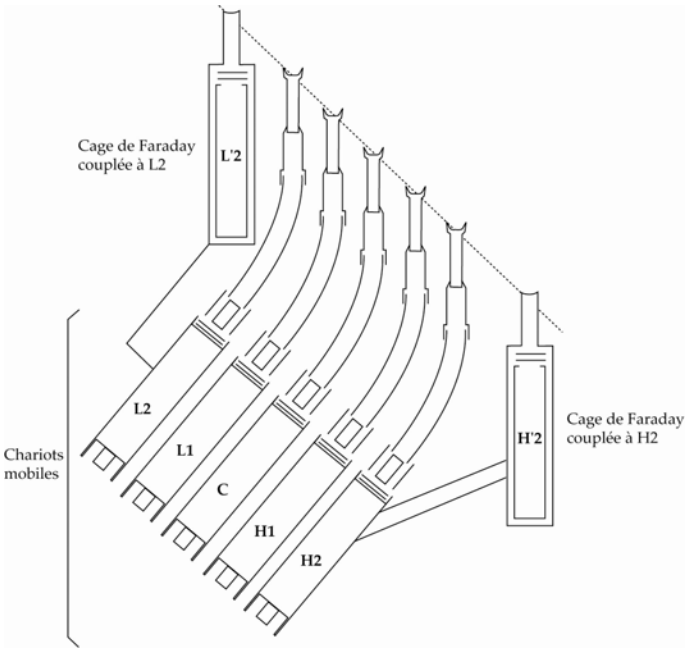


Figure 3.12 : Schéma de la configuration de la multicollection (Rollion-Bard, 2001).

A chaque session, les bruits de fonds des multiplicateurs d'électrons sont mesurés et les cages de Faraday sont intercalibrées.

3.2 Analyse

Cette partie présente les caractéristiques de la sonde lors de l'analyse isotopique.

3.2.1 Le filtrage en énergie

Les ions secondaires extraits de l'échantillon par le bombardement peuvent être des ions individuels mais aussi des molécules ionisées résultant de la combinaison d'éléments présents dans la matrice. Ces ions moléculaires peuvent consister en 2-3 atomes ou plus. Dans

des matrices chimiquement complexes, il y a donc une forte probabilité que l'intensité mesurée à une masse donnée inclut une contribution des ions moléculaires.

Le filtrage en énergie est une des manières d'éliminer la contribution de ces ions moléculaires. La distribution en énergie des ions atomiques et des ions moléculaires est différente (Fig 3.13). En fermant la fente en énergie, située après le secteur électrostatique et en modifiant sa position, on peut sélectionner les ions de plus forte énergie initiale. En général, plus le nombre d'atomes de l'ion moléculaire est important, plus sa distribution en énergie est étroite, donc le filtrage en énergie est d'autant plus efficace.

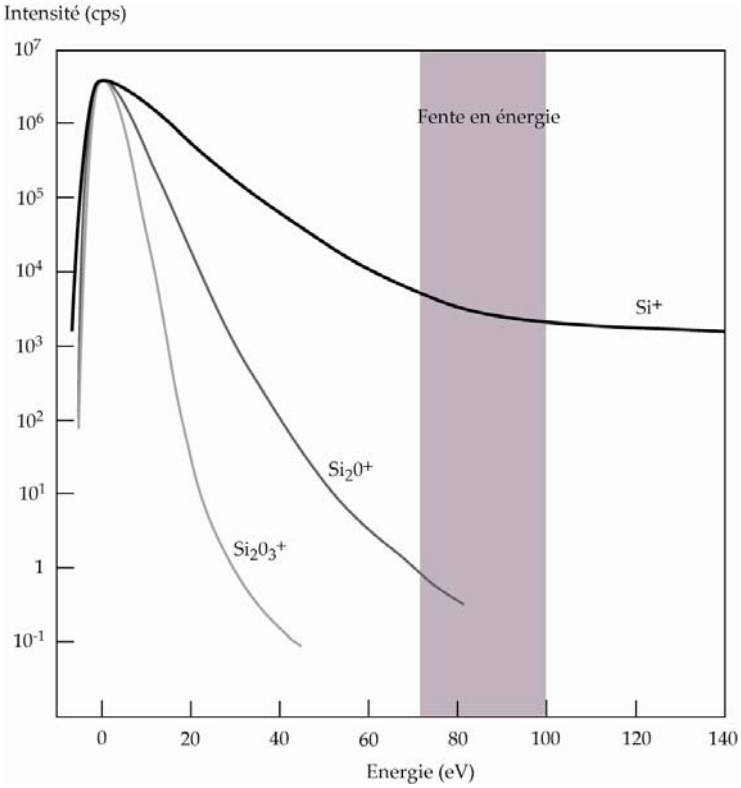


Figure 3.13 : Spectre en énergie d'ions secondaires positifs émis sous l'effet d'un faisceau primaire O⁻sur une matrice silicatée (la fenêtre en énergie est inférieur à 25eV) et principe du filtrage en énergie (Rollion-Bard, 2001).

Cependant les hydrures ne peuvent pas être supprimés par cette technique du filtrage en énergie car leur distribution est très similaire à celle des ions atomiques (Hinton, 1990).

3.2.2 La résolution de masse

Cependant, il existe de petites différences de masse entre les ions atomiques et les ions moléculaires. Il est donc possible de les séparer en adaptant la résolution de masse de la sonde (RMP) dont l'expression, déjà donnée précédemment est rappelée ici : RMP=M/ΔM avec ΔM la différence de masse entre deux espèces de masse M définie à 10% de la hauteur du pic.

Pour séparer deux pics de masses proches, il faut que la résolution de masse lors de l'analyse soit plus grande que la résolution de masse nécessaire pour séparer les deux pics (Fig 3.14).

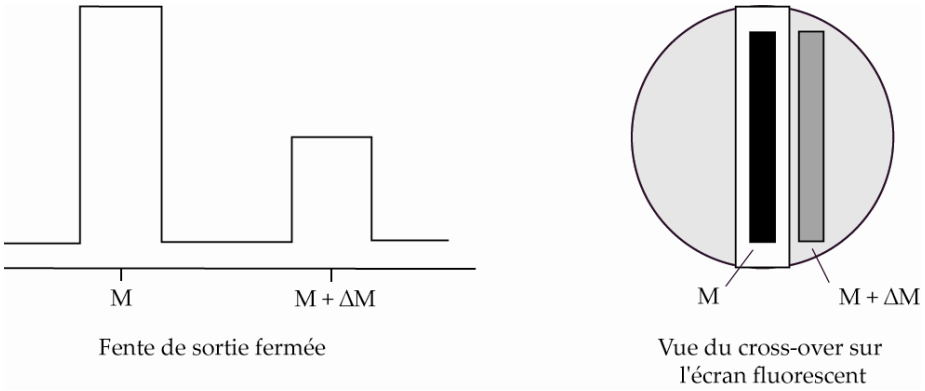


Figure 3.14 : Définition de la résolution de masse (d'après Chaussidon, 1988, Rollion-Bard, 2001)

La haute résolution de masse est effectuée par un spectromètre de masse à double focalisation qui combine un filtre électrostatique avec un secteur magnétique. Cette résolution de masse peut être augmentée par la diminution de la largeur des fentes d'entrée et de sortie et par la fente en énergie. En effet, la résolution de masse pour un secteur magnétique (Fig. 3.15) est proportionnelle à la largeur de la fente d'entrée (s) :

$$M//\Delta M = k\ R/s$$

avec R le rayon de courbure de la trajectoire de l'ion dans l'aimant, s la largeur de la fente d'entrée et k une constante (Long, 1995).

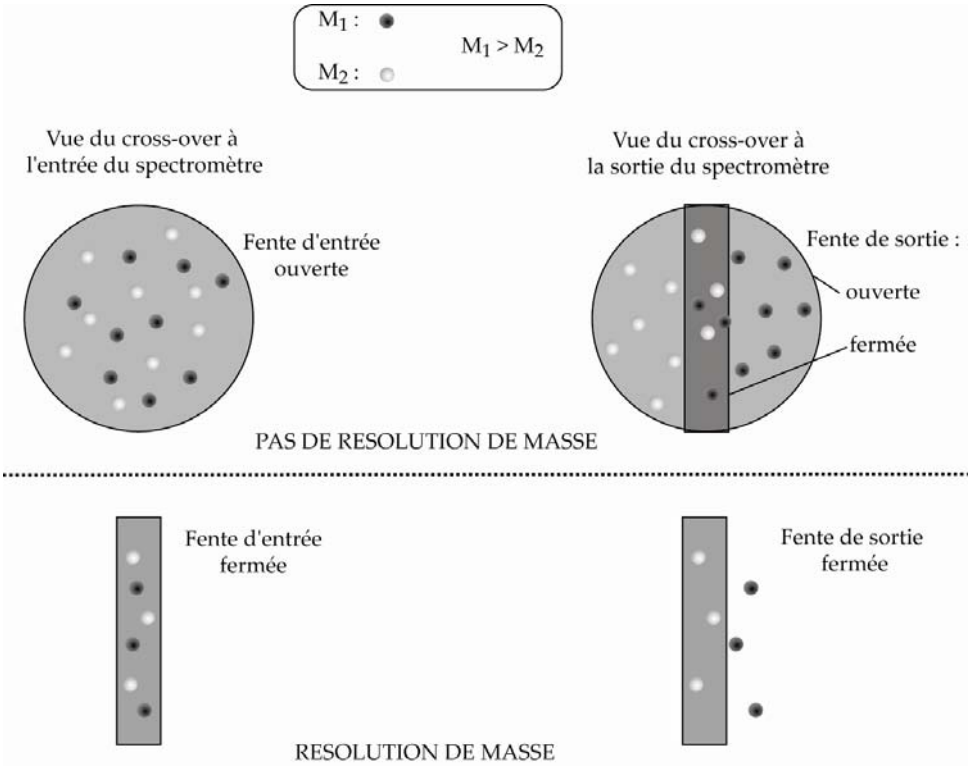


Figure 3.15 : Principe de la résolution de masse (d'après Chaussidon, 1988 et Rollion-Bard, 2001).

Les réglages sont effectués de manière à ce que le sommet du pic de l'isotope à analyser soit le plus plat possible, ce qui permet une meilleure stabilité et une meilleure précision de la mesure.

3.2.3 Le fractionnement instrumental

Les rapports isotopiques mesurés dans l'échantillon ne sont pas les rapports vrais de cet échantillon (Shimizu et al., 1982). En effet, les isotopes légers sont émis préférentiellement par rapport aux isotopes lourds, en raison de leur plus faible énergie de liaisons (Slodzian et al., 1980). Il est donc nécessaire de mesurer des standards afin de définir un fractionnement instrumental Δ_{inst}.

Ce fractionnement instrumental (en ‰) est défini comme la différence entre le rapport isotopique mesuré et le rapport isotopique réel (en notation δ) :

$$\Delta_{inst} = \delta_{mesuré} - \delta_{réel}$$

Le fractionnement instrumental pour l'oxygène est le plus souvent négatif sauf dans les apatites. Le fractionnement instrumental dépend des éléments analysés, des conditions analytiques et de la matrice.

a Influence du système isotopique étudié

En général, plus l'élément à analyser est léger, plus son fractionnement instrumental est important (Fig 3.16).

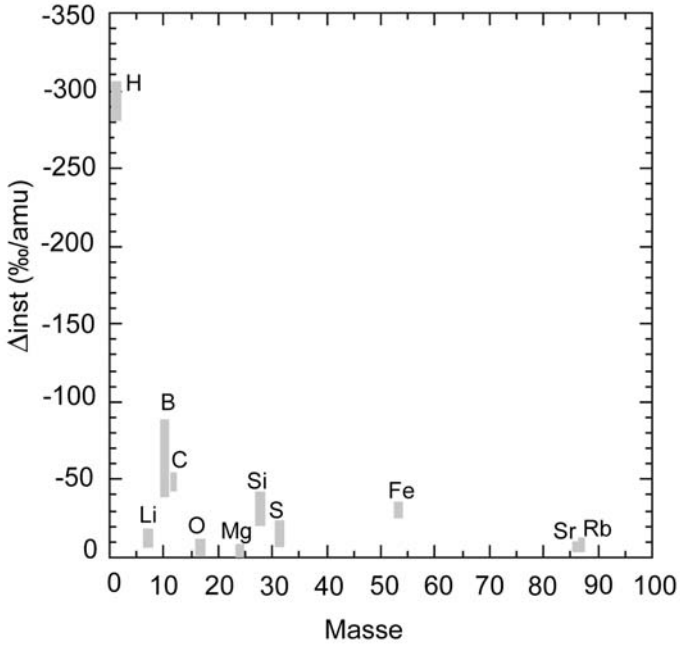


Figure 3.16 : Gamme de fractionnement instrumental en fonction de l'élément étudié (D'après Rollion-Bard, 2001)

Ceci est le cas du bore et de l'oxygène. Le fractionnement isotopique de l'oxygène dans du quartz varie entre -2 ‰ et -15 ‰. Le silicium est un élément particulier qui peut être émis aussi bien sous la forme de Si^+ que de Si^-. Ainsi, bien que cet élément soit plus lourd que l'oxygène, son fractionnement instrumental dans du quartz est plus important et varie entre -25 ‰ et -40 ‰.

b Influence des conditions analytiques

Il est important pour un même système isotopique d'avoir toujours les mêmes conditions analytiques. Certains réglages de la sonde ont des effets importants sur le fractionnement instrumental. Dans le cadre des mesures d'oxygène et de silicium, il est important de vérifier les réglages du canon à électrons et de la lentille à immersion. L'influence des réglages du canon à électrons et de la lentille à immersion a été développée par Rollion-Bard (2001). Deux autres paramètres peuvent influencer les mesures ; il s'agit de la valeur du vide dans la chambre et de la présence ou non d'un presputtering. Il est en effet nécessaire d'avoir un vide inférieur à 10^{-8} torr pour les mesures isotopiques d'oxygène (Fig. 3.17) et de silicium afin de réduire l'influence des hydrures.

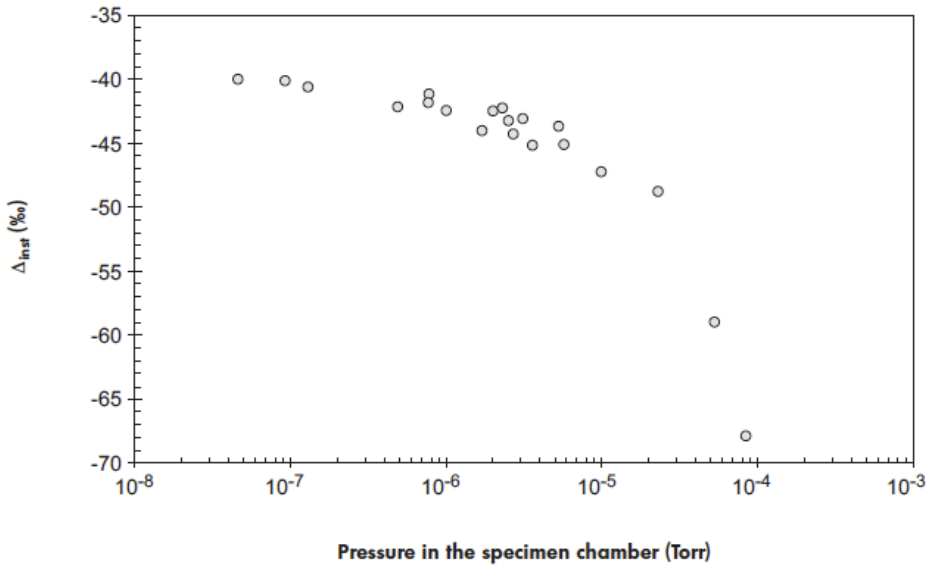


Figure 3.17 : Variation du fractionnement instrumental de l'oxygène dans des carbonates en fonction de la pression en Torr dans la chambre (Rollion-Bard, 2007).

Le presputtering consiste à bombarder l'échantillon pendant un temps plus ou moins court, sans analyse, afin d'une part de décaper la couche d'or et d'éliminer toute contamination de surface et d'autre part de stabiliser l'analyse une fois les ions secondaires implantés.

c L'effet de matrice

La matrice de l'échantillon joue un rôle important dans le fractionnement instrumental. Du fait de la variabilité des liaisons chimiques dans les minéraux, le fractionnement instrumental diffère entre un carbonate, un quartz et une magnétite. Pour l'oxygène, le fractionnement instrumental d'une calcite est de l'ordre de -3‰, tandis qu'il est de l'ordre de -6 ‰ pour un quartz et de -1‰ pour une magnétite.

En outre, des variations de composition chimique et/ou de système cristallin au sein d'un même système minéralogique, tels les carbonates, peuvent produire des fractionnements instrumentaux différents. Par exemple, dans les carbonates, le fractionnement instrumental est influencé par la teneur en magnésium. Ce fractionnement instrumental normalisé à celui d'une calcite standard varie de +2‰ pour une ankérite à -6‰ pour une dolomite (Fig 3.18).

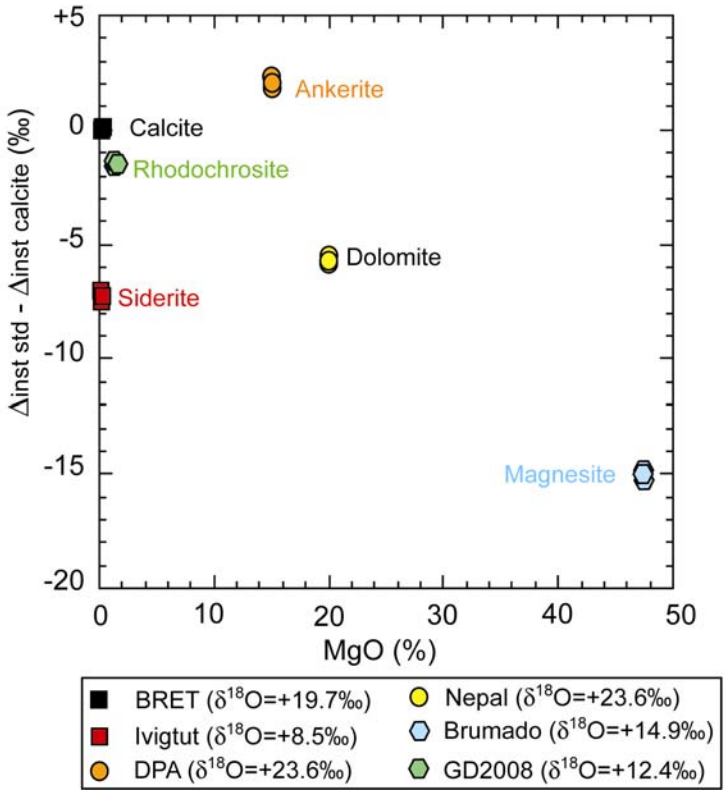


Figure 3.18 : Evolution du fractionnement instrumental normalisé à une calcite en fonction de la teneur en MgO (%) pour différents standards de carbonates.

De même, le fractionnement instrumental peut être influencé par la teneur en fer des carbonates (Fig 3.19).

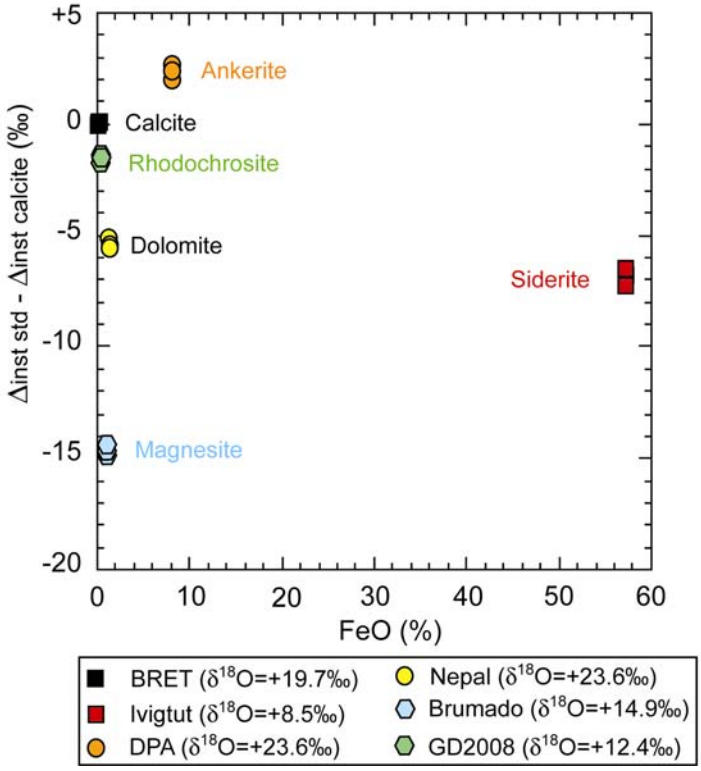


Figure 3.19 : Evolution du fractionnement instrumental normalisé à la calcite en fonction de la teneur en FeO en % dans différents standards de carbonates. De même, il existe une corrélation entre la teneur en FeO et le fractionnement instrumental.

Ainsi, il apparaît que la teneur en fer et en magnésium influence le fractionnement instrumental lors des mesures isotopiques d'oxygène dans les carbonates. Il est donc important de tenir compte de la composition chimique des carbonates étudiés et d'analyser les standards correspondants. Des standards de sidérite, dolomite et d'ankérite ont été utilisés lors des analyses des carbonates associés aux cherts. L'étude de l'influence de la teneur en fer et en magnésium sur le fractionnement instrumental de l'oxygène sera poursuivie après cette thèse avec notamment le développement d'un calcul matriciel tenant compte des différentes teneurs en FeO, MgO et MnO et du fractionnement instrumental, comme cela a pu être développé pour les grenats (Vielzeuf et al., 2005).

3.3 Mesures isotopiques d'oxygène et de silicium

3.3.1 Les conditions analytiques

Les analyses isotopiques du silicium et de l'oxygène ont été réalisées en multicollection. Afin d'analyser directement des grains individuels de microquartz, des mesures d'oxygène avec un petit faisceau (entre 2 et 4 µm) ont été développées. Les conditions analytiques des mesures sont reportées dans le tableau en page suivante.

Tableau 3.1 : Conditions analytiques pour les mesures d'oxygène et du silicium en multicollection. Les détecteurs utilisés étaient soit des cages de Faraday (Fc) soit un multiplicateur d'électrons (EM).

	Silicium	Oxygène	
Faisceau primaire	Cs^+	Cs^+	
Isotopes analysés	$^{28}Si^{-30}Si^-$	$^{16}O^{-18}O^-$	
Détecteurs	Fc-Fc	Fc-Fc	Fc-EM
Taille du faisceau primaire (en µm)	20-30	20-30	2-4
Temps d'analyse (min)	4-5	4-5	15
Presputtering (sec)	60	60	300
Intensité du faisceau primaire en nA	25-30	8-10	0.1
Intensité secondaire	13 x 10^6 cps sur $^{30}Si^-$	6 x 10^6 cps sur $^{18}O^-$	4 x 10^5 cps sur $^{18}O^-$
MRP	≈ 5000	≈5000	≈5000
Fente d'entrée (µm)	150	150	150
Fente de sortie (µm)	500	500	500
diaphragme de champ (µm)	3500	5000	2000

3.3.2 Les standards développés

Différents standards déjà existants à la sonde ionique ont aussi été utilisés durant cette thèse, notamment un chert (Miocène), différents quartz (NL 615, ROSE) dont un quartz expérimental (QZCRWU) et le standard international de silicium (NBS 28). Les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium sont présentés dans le tableau 3.2

Tableau 3.2 Composition isotopique de l'oxygène et du silicium des standards de quartz utilisés. Les erreurs sur les $\delta^{18}O$ et les $\delta^{30}Si$ sont inférieures à 0,1 ‰

Standards	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{30}Si$ (‰)
QZCRWU	+24,52	-
NL 615	+18.4	-
BOG 1	+12.34	-
NBS 28	+9.64	0

Différents standards ont aussi été développés, notamment des standards de carbonates et de quartz fibreux pour les mesures d'oxygène et des standards de quartz, de chert et de quartz fibreux pour les standards de silicium. Ces standards ont été analysés à la sonde électronique afin de déterminer leur composition chimique et de tester l'homogénéité de ces compositions. Ces analyses ont ainsi permis de caractériser chimiquement un standard précédemment développé à la sonde ionique (DPA). Ce standard était considéré comme une dolomite alors qu'il s'agit d'une ankérite.

Le $\delta^{18}O$ des standards de carbonates a été mesuré par spectrométrie en phase gazeuse après attaque acide au laboratoire des isotopes stables du CRPG. Le $\delta^{30}Si$ des standards de quartz, chert et quartz fibreux a été mesuré par MC-ICP-MS à l'ETH de Zurich. Les standards de carbonates développés sont une magnésite (Brumado), une dolomite (Népal) et une sidérite (Ivigtut). Les compositions isotopiques de l'oxygène de ces standards ainsi que leur composition chimique sont reportées dans le tableau 3.3:

Tableau 3.3 : Mesures isotopiques de carbone et d'oxygène ainsi que les compositions dans les différents standards de carbonates.

	Calcite Hunza	Magnésite Brumado	Sidérite Ivigtut	Dolomite Népal	Ankérite DPA
CaO (pds.%)	55,8	0,18	0,016	29,63	29,37
MgO (pds.%)	0,01	47,57	0,12	20,21	14,69
FeO (pds.%)	0,00	0,42	58,19	0,56	8,88
MnO (pds.%)	0,00	0,08	2,64	0,04	0,21
CO2 (pds.%) calculé	44,2	51,7	39,0	49,5	46,8
$\delta^{18}O$ (SMOW en ‰)	+26	+14,9	+8,5	+23,6	+23,6
$\delta^{13}C$ (PDB en ‰)	+0,6	-1,1	-8,3	+3,1	-3,6

La teneur en CO2 a été calculée à partir des pourcentages relatifs des autres éléments. L'erreur sur les mesures de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ est inférieure à 0,1‰.

Les standards de silicium sont un chert (le chert Miocène), un quartz produit expérimentalement (QZCRWU) et un quartz fibreux (calcédoine). La valeur moyenne de deux de ces standards a aussi été déterminée par sonde ionique par rapport au standard international NBS 28 et sont présentés dans le tableau 3.4

Tableau 3.4 : Composition isotopique du silicium de trois standards, un quartz (QZRWU) un chert (Miocène) et un quartz fibreux (Calcédoine) mesurée par sonde ionique par rapport à NBS 28 et par MC-ICP-MS (ETH Zurich).

$\delta^{30}Si$ (NBS 28) en ‰	QZCRWU	Chert Miocène	Calcédoine
MC-ICP-MS	-0,16 ± 0.09	-0,58 ± 0.09	-0,72 ± 0.09
sonde ionique	-0,24 ± 0.49	-0,69 ± 0.41	non analysé

3.3.3 Effet de matrice entre quartz et chert

Différents standards de quartz et de cherts ont été analysés lors de la même session afin de considérer l'existence ou non d'un effet de matrice entre quartz et chert. Pour les mesures isotopiques d'oxygène, deux cherts homogènes datés de l'Archéen (Fig 3.20) ont été mesurés en plus des trois standards de quartz (NL 615, BOG 1 et QZCRWU). Les cherts mesurés proviennent l'un du Groupe d'Onverwacht (Afrique du Sud) et l'autre de la formation

Towers (Australie) et ont été mesurés en roche totale par la technique conventionnelle d'extraction au BrF_5 par Valérie Beaumont lors de sa thèse (1991).

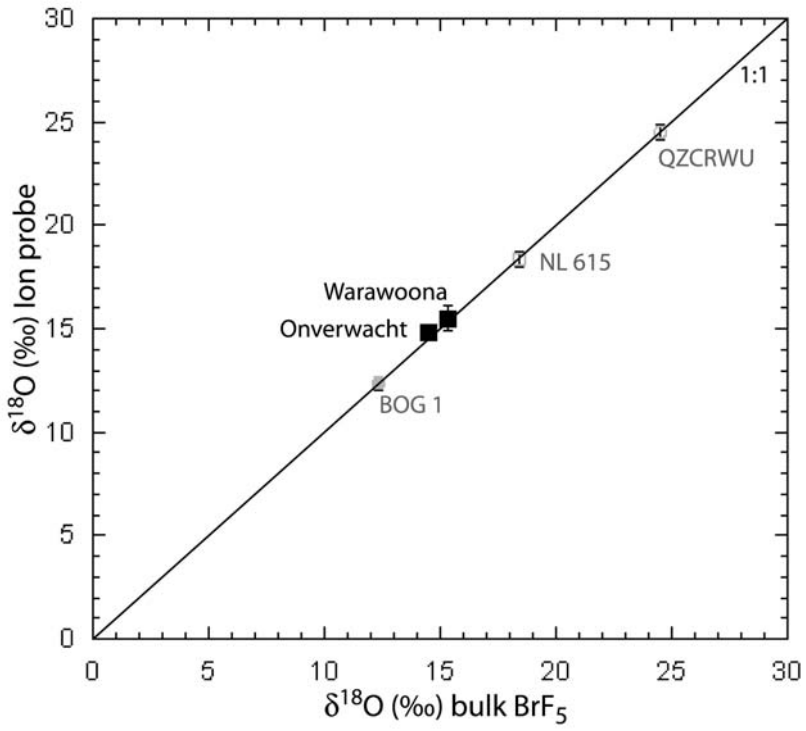


Figure 3.20 : $\delta^{18}O$ mesuré par sonde ionique en fonction du $\delta^{18}O$ mesuré en roche totale de trois standards de quartz et deux cherts archéens. Les standards de quartz et les cherts décrivent la droite de calibration de pente 1.

L'analyse conjointe des standards de quartz et des cherts a permis d'exclure un fractionnement instrumental entre quartz et chert. Il est donc possible de corriger les mesures isotopiques d'oxygène par rapport à des standards de quartz.

De même, le fractionnement instrumental du silicium entre quartz et chert a été testé. Un standard de quartz, un standard de chert et un échantillon ont été analysés lors de la même session (Fig. 3.21).

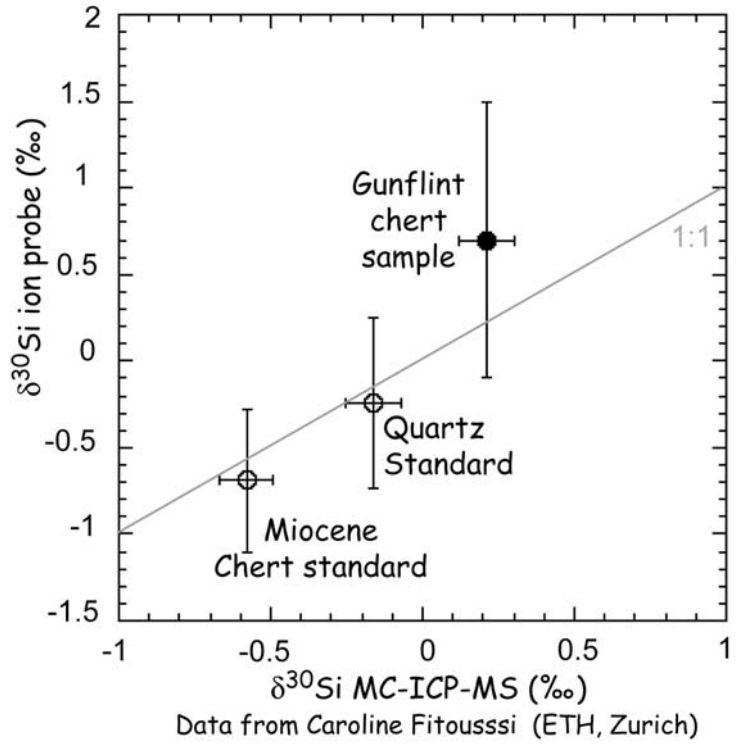


Figure 3.21: δ^{30}Si mesuré par sonde ionique et MC-ICP-MS dans différent standards et un échantillon (Gunflint chert). Les standards décrivent la droite de calibration de pente 1 (tracée en gris). L'échantillon de Gunflint n'est pas réellement sur la droite mais ceci est dû à l'hétérogénéité à petite échelle (cf chap 7).

De même, il n'existe pas de différence de fractionnement instrumental du silicium entre quartz et chert. L'analyse du δ^{30}Si des standards et d'un échantillon par MC-ICP-MS a permis aussi de valider les mesures isotopiques de silicium à la sonde ionique.

3.3.4 Les reproductibilités des mesures

La reproductibilité des mesures isotopiques d'oxygène est différente selon la taille du faisceau primaire. Il est nécessaire d'obtenir une reproductibilité de l'ordre de 0,2 ‰ afin d'obtenir une précision de l'ordre de 1°C lors de la reconstruction des températures océaniques. Avec un faisceau primaire de 20 µm (soit la majorité des mesures d'oxygène réalisée), durant une période d'un an et demi d'analyse, la reproductibilité des mesures isotopiques d'oxygène (Fig 3.22) sur les standards de quartz a été de 0,2 ‰ (1σ).

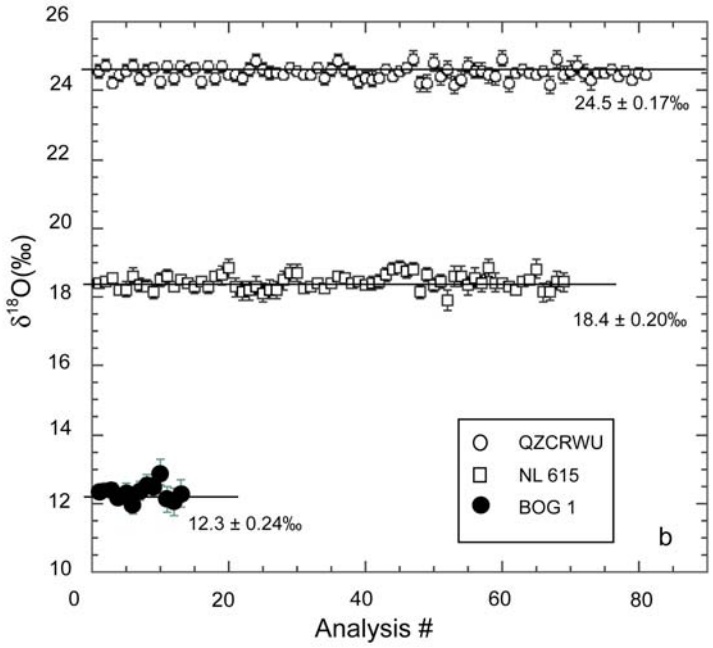


Figure 3.22 : Reproductibilité en $\delta^{18}O$ (SMOW) de trois standards de quartz (BOG1, NL 615, QZCRWU) sur un an et demi d'analyses.

Durant une session (Fig 3.23), la reproductibilité des mesures isotopiques d'oxygène peut être améliorée, jusqu'à une valeur inférieure à 0,1 ‰ (1σ).

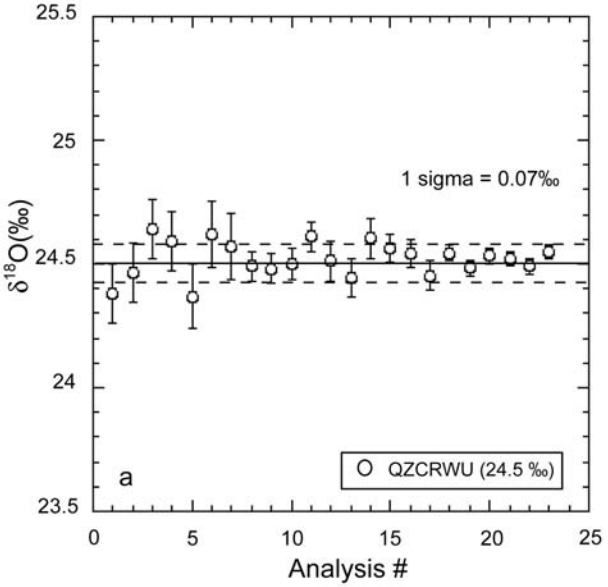


Figure 3.23 : Reproductibilité en $\delta^{18}O$ (SMOW) sur une session sur le quartz standard QZCRWU

La reproductibilité des standards de carbonates est supérieure à celle obtenue sur les standards de quartz. Typiquement, la reproductibilité du standard d'ankérite est de l'ordre de 0,45‰ (Fig 3.24).

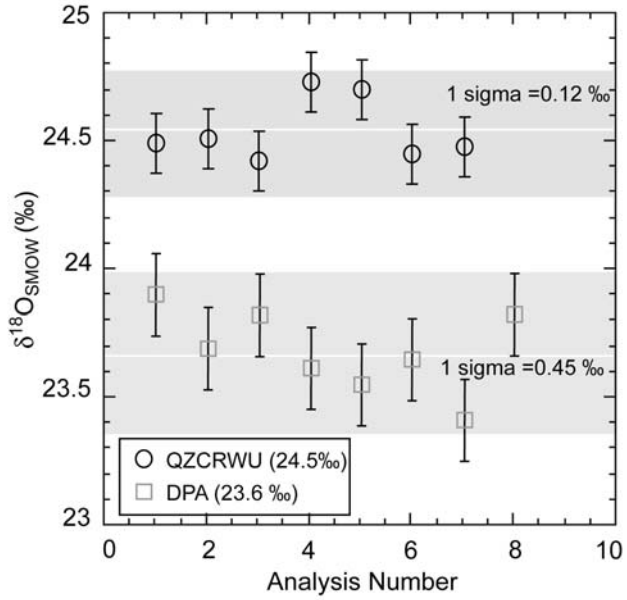


Figure 3.24: Reproductibilité en $\delta^{18}O$ (SMOW) d'un standard de quartz (QZCRWU) et d'un standard de carbonate (DPA).

Une grande partie de cette thèse a été consacrée à améliorer la reproductibilité des mesures isotopiques du silicium. La reproductibilité des mesures isotopiques du silicium obtenue est de l'ordre de 0,3‰ (Fig 3.25).

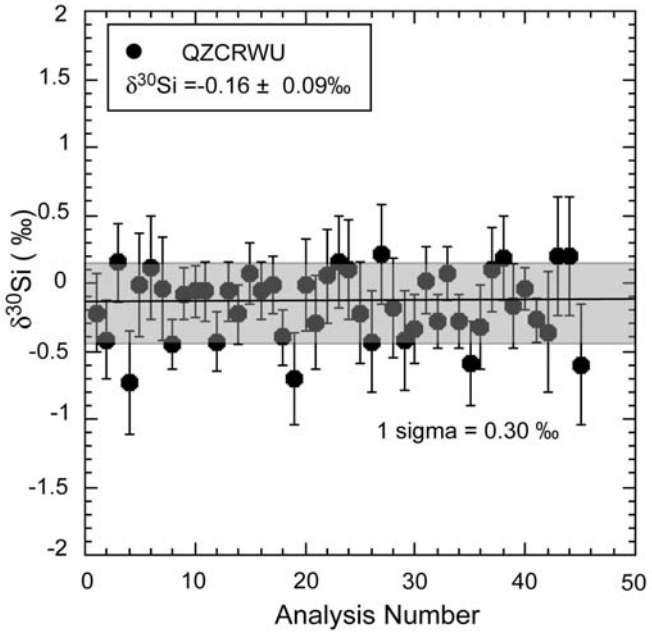


Figure 3.25 : Reproductibilité en $\delta^{30}Si$ d'un standard de quartz (QZCRWU) au cours de deux sessions d'analyses.

3.4 Mesures des éléments traces sur la sonde 3f

3.4.1 La contamination de surface

Le polissage des échantillons est indispensable avant toute mesure à la sonde ionique mais entraîne un risque certain de contamination de la surface de ces échantillons. Ce risque est d'autant plus important pour les cherts car ils contiennent peu d'éléments légers (B, Na). Certaines précautions ont donc été prises afin de minimiser les effets de contamination. Le carbone n'étant pas analysé, l'utilisation de la pâte à polir à base de diamant a été conservée. Avant toute analyse des éléments traces, l'échantillon choisi a été repoli à 3µm puis à 1µm afin d'obtenir une surface la plus propre possible. L'échantillon a ensuite été nettoyé par ultrasons dans de l'alcool puis dans de l'eau bi-distillée avant toute métallisation à l'or.

3.4.2 Les conditions analytiques

Différents éléments "traces", appelés ainsi car ils sont présents en faible quantité dans les cherts, ont été analysés au cours de cette thèse. Les éléments analysés sont le bore (^{11}B), le sodium (^{23}Na), le carbone (^{12}C), le magnésium (^{24}Mg), l'aluminium (^{27}Al), le potassium (^{39}K), le calcium (^{42} Ca) , le titane (^{50}Ti) et le fer (^{54}Fe). Par ailleurs, le silicium (^{29}Si et ^{30}Si) ont aussi été analysés afin de normaliser les concentrations. Ces éléments traces ont été mesurés sur la sonde ionique 3f, dont le principe général est le même que celui de la sonde ionique 1270 décrite précédemment. La principale différence entre la sonde 3f et la sonde 1270 est la moindre résolution de masse, de l'ordre de 2000 pour la sonde 3f, qui est due à la taille plus petite de l'aimant. De plus, la sonde 3f ne comporte pas de partie couplage et de source à césium. Les conditions de mesures sont reportées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Récapitulatif des conditions analytiques des mesures d'éléments traces à la sonde 3f. Le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons (EM).

	Eléments traces
faisceau primaire	O-
Taille du faisceau primaire (µm)	30
Intensité du faisceau primaire (nA)	20
détecteurs	EM
Résolution de masse	1000
Offset (Volt)	100
Diaphragme de champ (µm)	60

Une résolution de masse de 1000 permet d'éliminer l'interférence du ^{10}BH sur le ^{11}B. Cette résolution ne permet pas d'enlever toutes les interférences sur les différents pics mesurés. Nous avons donc appliqué un filtrage en énergie avec un offset de 100 eV. L'analyse est constituée de trois blocs de 10 cycles. Un presputtering de 120s a été appliquée au début de chaque mesure. Chaque cycle comprend la mesure de chacun des pics en mode dissymétrique pour le champ magnétique de la masse 10 (bore) à la masse 54 (fer). Le temps de comptage de chaque pic est optimisé pour chaque pic en fonction des intensités ioniques mesurées : 5s pour ^{23}Na,^{24}Mg, ^{27}Al et ^{39}K, 3s pour ^{29}Si et ^{30}Si, 10s ^{42}Ca,^{50}Ti et ^{54}Fe. L'alternance des cycles permet de s'assurer que les mesures des teneurs de ces éléments correspondent exactement à la même zone de l'échantillon, que la contamination de surface a été éliminée et qu'il n'y pas de déviations systématiques de certains paramètres instrumentaux. Si la contamination de surface n'a pas été éliminée, alors le signal de l'élément décroît systématiquement d'un cycle à l'autre. Une mesure dure environ 1h30.

Le bruit de fond est mesuré automatiquement en début de mesure par un comptage de 50s à la masse 1,5. Le champ magnétique est calibré automatiquement au cours de la mesure et calibré manuellement avant chaque mesure ou chaque programme de mesure. Cette calibration est importante afin de contrôler la stabilité du champ. En effet, une mesure durant plus d'une heure, il est possible que pendant ce temps la température de la pièce varie légèrement entraînant une modification de la valeur du champ. De plus, la gamme de champ magnétique utilisée est large (entre la masse 10 et la masse 54) et des phénomènes d'hystérésis de l'aimant peuvent avoir lieu. Les mesures sont données sous la forme de rapport de l'élément par rapport au ^{30}Si.

Afin de contrôler la qualité des mesures, le rapport $^{29}Si/^{30}Si$ est analysé à chaque mesure. Pour toutes les mesures réalisées, ce rapport varie de 0,02. Généralement, ce rapport $^{29}Si/^{30}Si$ est de 1,55 ce qui est proche de la valeur théorique (1,52). Les mesures s'écartant de plus de 0,05 de ce rapport n'ont pas été conservées.

3.4.3 Les standards utilisés

Les standards utilisés dans cette étude sont trois verres standards NBS 610, NBS 614 et NBS 616 dont les compositions sont reportées dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Composition chimique des trois standards de verres

Composition	NBS 616	NBS 614	NBS 616
SiO_2 (%)	72	72	72
Al_2O_3 (%)	2	2	2
CaO (%)	12	12	12
Na_2O (%)	14	14	14
B (ppm)	351	1,13	0,54
Fe (ppm)	458	22,6	21,3
K (ppm)	461	30	31,6
Ti (ppm)	437	3,77	2,92
Mg (ppm)	-	36,9	35,4

Les trois standards de verres contiennent les mêmes quantités en certains éléments (notamment Al, Ca, et Na), il est donc difficile de tracer des droites de calibrations avec ces standards. Par ailleurs, trois standards de quartz naturels (SPLR, LAU et LD) ont été testés et développés au CRPG (Tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Composition chimique des trois standards de quartz

	SPLR	LD	LAU
SiO_2 (%)	100	100	100
Al_2O_3 (ppm)	75	155	335
Fe (ppm)	13	17	120
Ca (ppm)	7	5	9
Mg (ppm)	2	2	19
Na(ppm)	24	30	24
K (ppm)	31	30	150
Ti (ppm)	5	10	5
B (ppm)	0,01	0,01	0,5

Ces standards de quartz ne contiennent que quelques ppm de chacun des éléments traces. De si faibles quantités sont difficiles à mesurer.

3.4.4 Le rendement ionique des éléments

Le rendement ionique (Shimizu et Hart, 1982 ; Hinton, 1995) permet de convertir les rapports élémentaires mesurés (par exemple B^+/Si^+, calculé à partir du rapport mesuré $^{11}B^+/^{30}Si^+$) en rapports de concentration dans l'échantillon. Les intensités ioniques mesurées pour les différents éléments chimiques dépendent de leur concentration dans l'échantillon, des conditions analytiques et de la facilité avec laquelle chaque élément est ionisé et extrait de l'échantillon. Le rendement ionique est le paramètre qui permet de chiffrer l'efficacité d'ionisation et d'émission d'un élément donné.

Le rendement ionique normalisé au Si est défini pour un élément A comme le rapport entre les intensités ioniques mesurées pour A et Si sur le rapport de leur concentration atomique dans l'échantillon :

$$Rend_A = (A^+/Si^+)/(A/Si)$$

Le rapport atomique A/Si d'un échantillon s'obtient en multipliant le rapport mesuré par le rendement ionique. La teneur en l'élément A est obtenue en multipliant le rapport atomique par la teneur en Si dans l'échantillon. Il est donc nécessaire de connaître la teneur en Si dans les échantillons. Par exemple la teneur en bore dans un échantillon est donnée par :

$$X_B = \left(\frac{B^+}{Si^+} \times \frac{^{11}B}{^{30}Si} \right) \times \frac{1}{Rend_B} \times \left(\frac{M_B}{M_{Si}} \right) \times X_{SiO_2}$$

avec X_B et X_{SiO2} les teneurs en bore et en silice dans l'échantillon en ppm, ^{11}B et ^{30}Si l'abondance isotopique respectivement du ^{11}B et du ^{30}Si, M_B et M_{Si} la masse molaire respectivement du bore et du silicium.

Les rendements ioniques ont été déterminés à partir de l'analyse des standards de verre et de quartz (Fig 3.26). Dans un diagramme A^+/Si^+ en fonction de A/Si, le rendement ionique est la pente de la droite. La droite de calibration passe par l'origine lorsque le bruit de fond est faible par rapport aux teneurs des échantillons, ce qui est le cas pour les mesures des éléments traces.

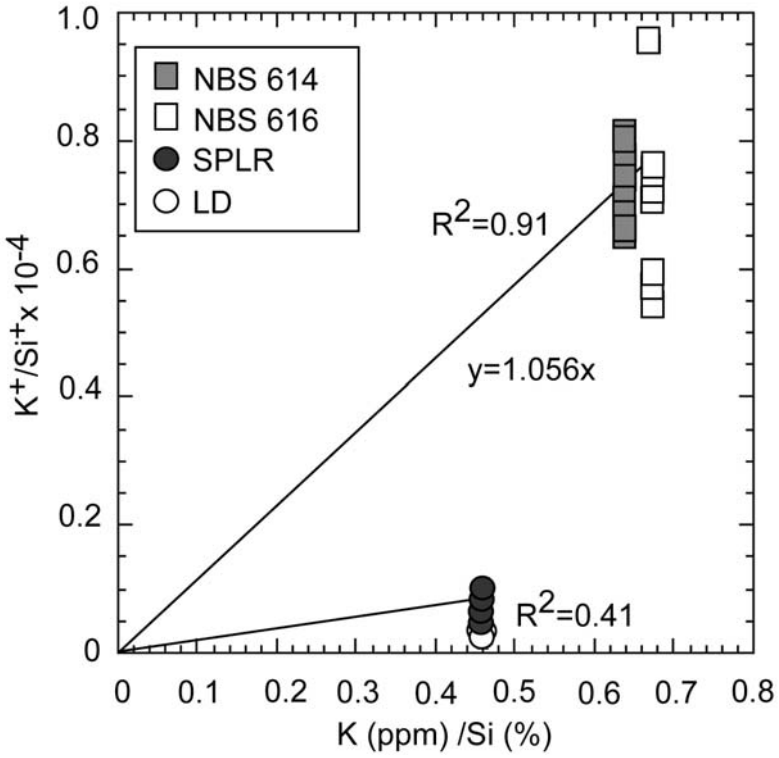


Figure 3.26 : Exemples de droites de calibration pour le potassium. Les standards de verre (NBS 616 et NBS 614) et de quartz ne sont pas sur la même droite de calibration.

Le rendement ionique des standards de quartz est très faible et les droites de calibration définies par ces standards n'ont pas de coefficient de régression linéaire proche de 1. Les standards de quartz et de verres définissent deux droites de calibrations différentes : ceci suggère qu'il puisse exister un effet de matrice entre le quartz et le verre lors des analyses élémentaires. Des études ont montré que cet effet pouvait exister (Kovalenko et al., 1988; Ray et al., 1982), cependant les quartz analysés dans ces études sont zonés. Afin de tester cet effet de matrice, il aurait été nécessaire d'analyser des quartz avec des teneurs plus importantes en éléments traces ainsi que des verres dopés en SiO_2 et en éléments traces. Ces tests n'ont pas pu être effectués pour des raisons pratiques.

De plus, d'autre études (Kovalenko et al., 1988 ; Bottazzi et al., 1991; Hervig et al., 1995) ont montré que l'effet de matrice entre un quartz et un verre est négligeable et utilisent les verres NBS comme standards. Dans la suite de cette étude, les standards choisis sont les standards internationaux de verre (NBS 610, NBS 614, NBS 616). La droite de calibration du fer pour ces trois standards est présentée dans la figure ci-dessous (Fig 3.27).

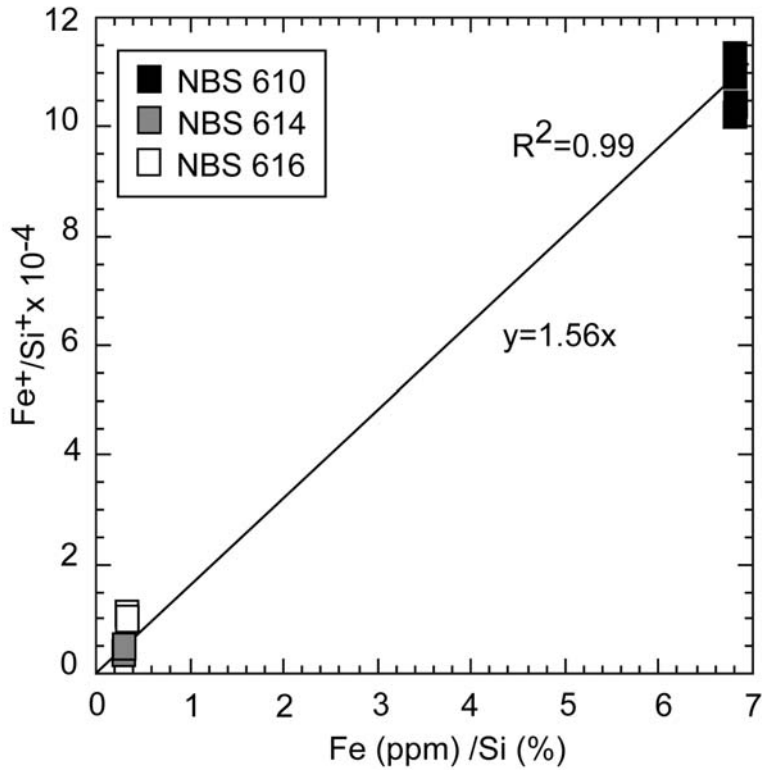


Figure 3.27 : Droite de calibration du fer obtenue à partir des trois standards de verre. Le rendement ionique du fer est de 1.56.

Les courbes de calibrations ont été obtenues pour tous les éléments, toutefois celles du Na, Ca et Ti montrent des coefficients de régression linéaires inférieures à 0,6. Ces mauvaises calibrations peuvent être expliquées d'une part par un reste de contamination de surface pour le sodium et d'autre part par l'analyse de minéraux porteurs de calcium et de titane, non siliceux, tels des carbonates ou des oxydes. Les éléments traces peuvent être présents dans la structure cristalline du quartz des cherts mais surtout sous la forme d'inclusions minéralisées, comme l'observation MET des échantillons a pu le confirmer. Il est possible que, dans ce cas, utiliser un standard de verre ne soit pas approprié.

Le rendement ionique défini pour chaque élément dans les standards de verre et de quartz est présenté dans le tableau 3.8

Tableau 3.8 : Rendement ionique pour chaque élément trace dans les différents standards. Les rendements ioniques de Hinton (1990) sont aussi présentés sans offset (Low E, 0 Volt) et avec un offset de 77 Volt. Les mesures de standards sont réalisées avec un offset de 100 Volt. Les rendements ioniques sont calculés à partir des corrélations observées (cf. Fig. 3.27).

	sessions	B	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
Verres NBS	Juin	0,62	1,41	1,93	4,35	1,38	0,28	1.72	1,56
	Mars	1,91	1,70	1,97	4,60	1,05	0,31	3.11	1,53
	Avril	1,04	0,18	1,73	2,35	1,26	3,11	2.40	0,85
	Avril	1,74	0,19	1,76	2,61	0,96	3,03	2.91	0,93
Quartz	Mars	*67*	0,15	0,60	1,97	0,08	2,22	2.01	0,44
	Avril	0,26	*134*	0,67	2,06	0,08	2,22	1.73	0,51
Hinton	**High E**	**0,58**	**0,88**	**1,88**	**2,18**	**1,14**	**3,26**	**2,56**	**0,82**

Il est nécessaire de comparer les rendements ioniques calculés par rapport à ceux de Hinton obtenus pour un offset de 77 V. Les mesures de standards étant réalisées avec un offset supérieur de 100 V, il est normal de trouver des rendements ioniques différents. Les rendements ioniques varient entre les différentes sessions et entre les standards. Ces variations peuvent être dues à des variations de paramètres analytiques, notamment des réglages utilisés et du vieillissement du muliplicateur d'électrons. Ainsi les rendements ioniques du calcium et du sodium varient de manière importante entre les sessions d'avril et celles de mars et juin. On peut constater que les standards de quartz présentent des rendements ioniques très différents, notamment pour le B et le Na. De plus, les rendements ioniques du Mg, K, Ca, Ti et Fe sont tous inférieurs à ceux de Hinton (1990). Seul l'aluminium présente un rendement ionique similaire à celui obtenu dans les verres lors des sessions d'analyse d'avril et ceux de Hinton.

Aussi, il est important de corriger les rendements ioniques de session à session et d'utiliser ceux de la session pour corriger les échantillons analysés lors de la même session.

3.4.5 Reproductibilité des mesures

La reproductibilité des mesures a été déterminée à partir de l'analyse des standards de verres. Elle est inférieure à 1% pour le magnésium, le calcium et l'aluminium, de l'ordre de 2% pour le potassium, de l'ordre de 5% pour le titane et le fer et supérieure à 10% pour le bore et pour le sodium.

4 Techniques d'étude des inclusions fluides

4.1 Généralités sur les inclusions fluides

Les inclusions fluides sont des cavités intracristallines qui renferment une ou plusieurs phases fluides (liquide, gaz) et parfois des phases solides à température ambiante. La taille des inclusions fluides est généralement comprise entre 2 et 20 µm et peut atteindre plusieurs dizaines voire exceptionnellement quelques centaines de micromètres. Ces inclusions peuvent se former au cours de la croissance du minéral hôte, souvent à la faveur de défauts cristallins (inclusions fluides primaires) et sont le plus souvent disposées suivant les zones de croissance des cristaux. Elles peuvent également se former après la cristallisation du minéral dans des microfractures initiées sous contrainte mécanique ou thermique. Ces inclusions fluides sont dites secondaires.

Les études conventionnelles d'inclusions fluides sont réalisées sur la plupart des minéraux transparents à la lumière visible dont le quartz, la fluorine, la calcite, la barytine, la halite. Deux hypothèses fondamentales (Weisbrod et al., 1976 ; Roedder,1979; Leroy 1979) conditionnent l'étude des inclusions fluides en thermobarométrie :

- Les inclusions fluides sont des échantillons représentatifs du fluide présent lors de la croissance primaire ou de la cicatrisation du minéral hôte,
- Une inclusion fluide est supposée être un réservoir hermétiquement clos et inerte chimiquement ; ceci suggère une constance des caractéristiques physico-chimiques du fluide depuis son piégeage.

Le minéral de choix pour l'étude des inclusions fluides est le quartz. En effet, sa faible solubilité permet de préserver constant le volume de la cavité ainsi que la densité et la composition globale du fluide qu'elle contient. Roedder (1981), Weisbrod et Leroy (1987), et Bodnar et al. (1989) ont montré que, si la température de l'environnement des inclusions ne dépasse pas 500°C et que leur pression interne est inférieure à 0,8 - 1 kbar, ces inclusions sont étanches dans la plupart des cas.

Les inclusions sont d'abord observées au microscope afin de déterminer leurs caractéristiques (taille de l'inclusion, biphasique ou monophasique, taille de la bulle, présence de cristaux ...). Toutes les études des inclusions fluides ont été effectuées au Laboratoire G2R (Géologie et Gestion des ressources minérales et énergétiques) de l'université Henri Poincaré de Nancy.

4.2 Microthermométrie

La microthermométrie consiste en la mesure des températures des changements de phase qui interviennent dans une inclusion fluide lors du refroidissement ou de son chauffage. L'échantillon étudié consiste en un fragment de lame épaisse polie sur les deux faces (épaisseur de l'ordre de 150 µm). Les mesures sont réalisées sur un microscope à transmission équipé d'une platine qui permet de refroidir jusqu'à -190°C et de chauffer jusqu'à 300°C. Le refroidissement est obtenu par la circulation directe d'azote liquide, tandis que le chauffage est assuré par une résistance électrique. Deux modèles de platine ont été utilisés lors de cette thèse, une platine Chaix-Méca conçue à Nancy par l'équipe de B. Poty (Poty et al., 1976) et une platine Linkam MDS600.

La calibration de la platine microthermométrique doit être réalisée régulièrement afin de contrôler la reproductibilité et la précision des mesures. Aux basses températures, elle est effectuée à l'aide d'inclusions standards naturelles à CO_2 pur (Campério, point triple de CO_2 = -56,6°C) et synthétiques (H_2O-NaOH) de composition connue. L'alternance des manipulations de refroidissement et de chauffage sur la même platine accentue les erreurs sur les mesures de température en modifiant la courbe d'étalonnage. Toutes les mesures lors du refroidissement ont d'abord été réalisées sur les échantillons avant les mesures lors du chauffage. Lors du chauffage, la calibration est réalisée par la fusion d'inclusions synthétiques. La précision obtenue aux basses températures (T< 20°C) est de ± 0,2°C, tandis que celle à haute température (100- 300°C) est de ± 2°C.

Le refroidissement des inclusions fluides permet d'accéder à l'estimation de la salinité globale du fluide par la mesure de la température de fusion de la glace ou de gaz, d'identifier des espèces de la phase gazeuse. Le chauffage permet de déterminer la température minimale de piégeage du fluide (température d'homogénéisation) et la densité globale des fluides à H_2O-sels. Les différents paramètres déterminés sont :

- la température de fusion de la glace (fusion à l'équilibre Liquide + Vapeur + Solide ou L+V+S) du dernier glaçon), qui permet d'estimer une salinité exprimée en % poids équivalent NaCl à partir des données expérimentales (Bodnar, 1993), dans le cas des inclusions fluides dépourvues d'espèces volatiles pour des concentrations en sels inférieures à la composition de l'eutectique.
- la température de fusion du CO_2, qui permet d'identifier le CO_2 et d'attester de la présence d'autres gaz notamment pour des températures inférieures au point triple du CO_2 (-56.6°C).

- la température de fusion du clathrate (hydrate de gaz), qui donne des informations sur la salinité et la pureté du CO_2. Cette température augmente avec la quantité de CH_4 et diminue avec la salinité de la phase aqueuse.
- la température d'homogénéisation du CO_2,CH_4 et N_2, qui permet de calculer la densité des constituants. Il est important de noter le mode d'homogénéisation, en phase liquide, en phase vapeur ou critique. La température associée à son mode permet de calculer le volume molaire de la phase gazeuse en utilisant les modélisations des équilibres liquide-vapeur dans les systèmes eau-gaz-sels selon les équations d'états définis par Thiery et al., (1994).
- la température d'homogénéisation totale, qui est la température de passage d'un état biphasique à un état monophasique et correspond à la température minimale de piégeage du fluide.

Ces paramètres n'ont pas pu être déterminés dans toutes les inclusions, notamment à cause de la petite taille de ces inclusions. Ainsi, une seule température de fusion du clathrate a pu être mesurée. La spectroscopie Raman a donc été utilisée afin de compléter les données.

4.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie moléculaire vibrationnelle, qui consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. En général, la lumière incidente est une radiation laser (le plus souvent, laser à argon ionisé à 488 ou 514,5 nm) focalisée sur l'échantillon. La plupart des photons diffusés ont la même fréquence que le rayonnement excitateur. Toutefois, certains photons montrent un changement de fréquence, qui correspond à l'effet Raman. L'interaction d'un rayon incident avec l'échantillon provoque des gains ou des pertes d'énergie qui se traduisent par des écarts aux fréquences de vibrations actives en Raman et caractéristiques de la molécule considérée. Le spectre Raman obtenu oppose l'intensité de la diffusion et la perte d'énergie exprimée en longueur d'onde (cm^{-1}) par rapport à la radiation source. Les pics correspondent au mode de vibration des espèces contenues dans l'échantillon. Des informations supplémentaires concernant la théorie de la diffusion Raman et ses applications dans le domaine des sciences de la terre sont données par Turrell et Corset (1996), McMillan (1985, 1989) et McMillan et al., (1996). Ainsi, la spectroscopie Raman est une technique d'analyse ponctuelle non destructive permettant la détermination de la composition de la phase volatile des inclusions fluides et l'identification de certains solides. Les espèces analysées lors de cette étude sont les gaz majeurs CO_2, CH_4 et N_2, ainsi que certains gaz mineurs tels H_2S. De plus, la chlorinité des

inclusions a aussi pu être déterminée. En effet, l'ion chlorure est un ion briseur de liaison hydrogène, ce qui modifie la forme de la bande de l'eau. La calibration de la modification du spectre Raman de l'eau en fonction de la concentration de la solution en chlorure et du type d'ion (Na, K, Ca, Mg...) permet d'obtenir une quantification de la chlorinité de l'inclusion fluide (Mernagh et al., 1989 ; Dubessy et al., 2002). Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre de type Labram (Horiba-Jobin Yvon) équipé d'un filtre edge. Les analyses Raman ont été réalisées au Laboratoire G_2R. Un spectre Raman typique obtenu sur une inclusion fluide d'un échantillon du groupe d'Onverwacht est présenté ci-dessous (Fig 3.28) :

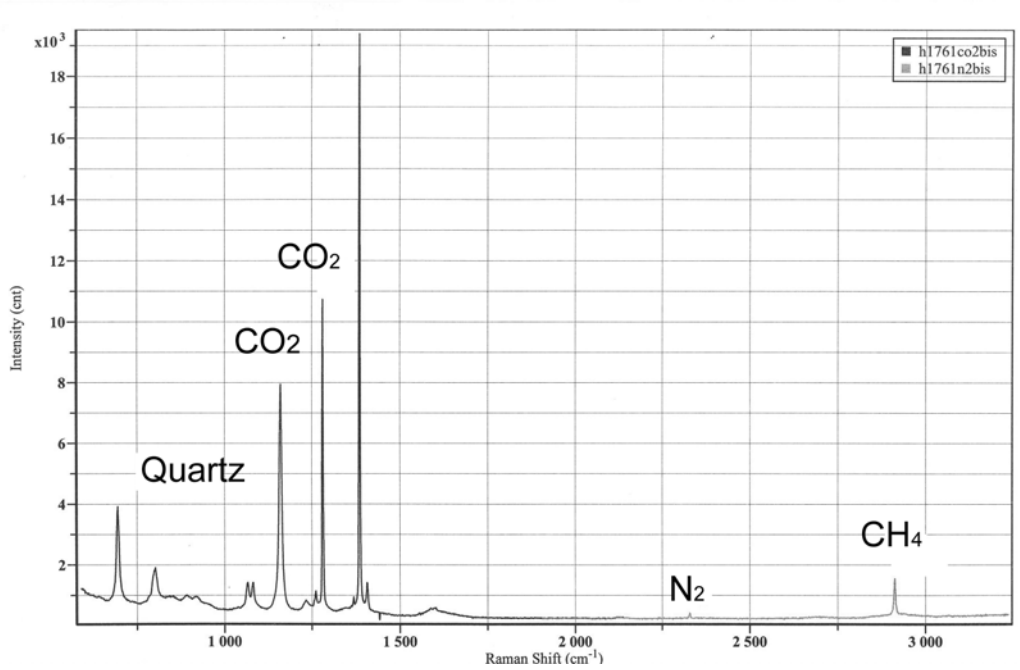


Figure 3.28 : Spectre Raman obtenue dans une inclusion fluide biphasique contenant du CO_2 et des traces de N_2 et de CH_4.

Chapitre 4 :
Présentation et étude pétrographique des cherts : composition, origine et diagenèse

Sommaire

1. Définition et Composition d'un chert ***139***

1.1 Définition d'un chert **139**

1.2 Composition d'un chert **140**

1.2.1 Le quartz fibreux 140

1.2.2 Le mégaquartz 142

1.2.3 Les Opales A, C et CT 143

1.2.4 Le quartz filonien et détritique 146

2. Présentation des divers types de cherts ***147***

2.1 Les cherts d'origine biologique **147**

2.1.1 Les diatomites 147

2.1.2 Les radiolarites et les spiculites 148

2.1.3 Conversion des diatomites et des radiolarites en cherts 148

2.2 Les cherts d'origine évaporitiques **149**

2.2.1 Les cherts évaporitiques 149

2.2.2 Les cherts de type Magadi 149

2.3 Les cherts formés par le remplacement de carbonates **151**

2.4 Les cherts d'origine hydrothermale et volcanique **153**

3. La diagenèse des cherts ***156***

3.1 Un cas d'école : la formation Monterey **156**

3.2 Conditions chimiques et thermodynamiques de la diagenèse des cherts **158**

3.2.1 Un processus de dissolution précipitation 158

3.2.2 La solubilité du quartz et de la silice amorphe 159

3.2.3 La précipitation du quartz 162

3.2.4 L'importance de la présence d'autres éléments en solution. 164

3.3 Conclusions sur la diagenèse des cherts **166**

4. Présentation des cherts Précambriens ***168***

4.1 Le Groupe d'Onverwacht **168**

4.1.1 Localisation et Contexte Géologique 168
4.1.2 Description des échantillons 170
4.1.3 Conclusions sur les échantillons 174

4.2 Les cherts Archéens d'Australie : le groupe de Warawoona et la formation Tumbiana 175
4.2.1 Localisation et contexte géologique 175
4.2.2 Description des échantillons 178
4.2.3 Conclusions sur les échantillons 181

4.3 Les cherts de la formation de Gunflint 181
4.3.1 Localisation et contexte géologique 181
4.3.2 Description des échantillons 184
4.3.3 Conclusions sur les échantillons 188

5. Etude détaillée du microquartz 189

5.1 Description pétrographique 189

5.2 Caractérisation du microquartz par microscopie électronique à balayage 191

5.3 Caractérisation du microquartz par microscopie électronique par transmission 193

5.4 Conclusion sur la caractérisation du microquartz 198

6. Conclusion 198

1. Définition et Composition d'un chert

1.1 Définition d'un chert

Un chert est une roche, précipitée chimiquement, essentiellement composée de silice sous différentes formes; principalement du quartz microcristallin ou microquartz, puis du quartz fibreux ou calcédoine et du mégaquartz, selon la définition de Folk (1980). Cette définition a été complétée ensuite par Knauth (1994) qui a fait une étude détaillée des différentes formes de silice. Un chert contient entre 70 et 100% de silice (Knauth, 1994) ainsi que, dans certains cas, des carbonates (notamment des carbonates de fer tels ankérite ($Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$) et sidérite ($FeCO_3$), Carrigan et Cameron, 1991), des oxydes de fer comme la magnétite, des sulfures de fer de type pyrites, des sulfates (barytine) et enfin des phosphates tels que l'apatite.

Ces roches sont essentiellement composées de quartz α (Fig. 3.1), forme stable à basse pression et basse température de la silice. La transformation du quartz α en quartz β a lieu à 573°C (Heaney, 1994). Les polymorphes stables à hautes températures de la silice sont la tridymite (entre 870°C et 1470°C) et la cristobalite (entre 1470°C et 1723°C ; température de fusion de la silice à 1 atm).

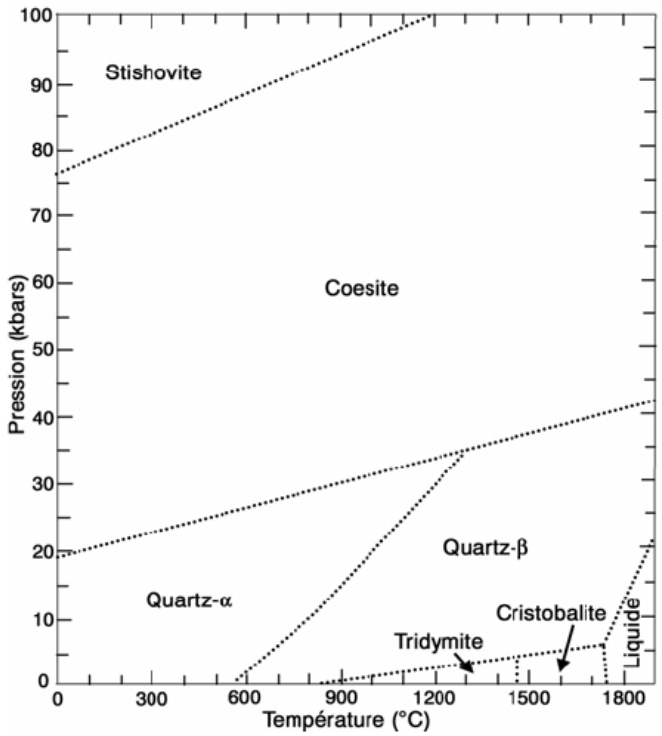


Figure 3.1 : Diagramme de phase de la silice (Heaney, 1994). A basse pression, le quartz α est une forme stable à basse température tandis que la tridymite et la cristobalite sont des formes de hautes températures.

L'autre forme de quartz prédominante dans un chert est une forme de silice hydratée, de type calcédoine (Knauth, 1973). Dans certains cas, ces roches sont recoupées par de grandes veines de quartz et peuvent aussi contenir du quartz détritique sous forme de galets.

Cette définition a depuis été contestée, notamment à cause de l'affirmation de l'origine sédimentaire de cette roche. L'origine de ces roches est traitée en détail par la suite. Les différentes variétés de silice, cristallines ou non cristallines sont constituées de $SiO_2 \cdot n\ H_2O$.

1.2 Composition d'un chert

Les formes de silice, présentes dans les cherts, ont été classées en trois types principaux (Knauth, 1994) : le quartz granulaire microcristallin ou microquartz, le quartz fibreux et le mégaquartz. La description précise du microquartz fait l'objet d'un paragraphe particulier.

1.2.1 Le quartz fibreux

Le quartz fibreux ou calcédoine est une forme hydratée de silice, qui peut contenir entre 1 et 2 % poids d'eau (Knauth, 1994). Cette eau est présente le plus souvent sous la forme d'OH structural et d'H_2O non structurale présente dans des inclusions fluides (Frondel, 1982). Ce quartz est caractérisé par une texture fibro-radiée : les cristaux de quartz sont allongés et rayonnent depuis le centre (Fig. 3.2) et sont appelés sphérolites.

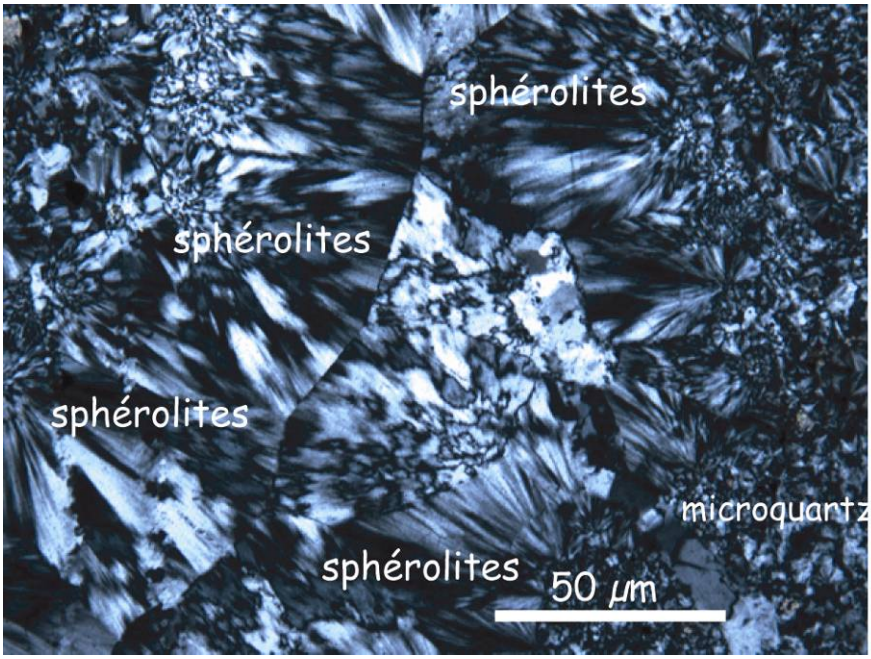


Figure 3.2 : Photo en microscopie optique en LPA du quartz fibreux (échantillon 1c of 06/29/84). La texture typique des sphérolites est clairement observable.

Ce quartz fibreux peut être à longueur lente : "length-slow" ou rapide : "length-fast". Dans le cas du quartz "length-slow", les cristaux de quartz sont orientés parallèlement à l'axe c et perpendiculairement à l'axe a. Dans le cas du quartz length-fast ; les cristaux de quartz sont orientés perpendiculairement à l'axe c. L'orientation de cet axe c permet de différencier les différentes formes de silice fibreuse : calcédoine, quartzine, lutécite et calcédoine zébrée (Fig. 3.3).

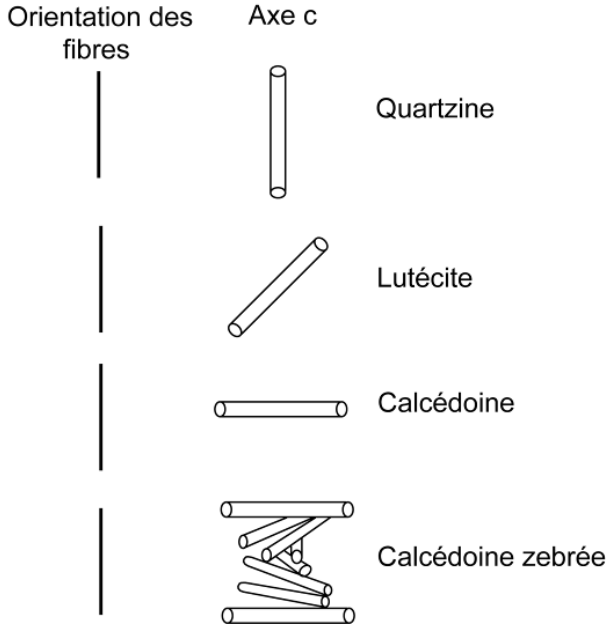


Figure 3.3 : Orientation cristallographique des fibres de silice en fonction de l'axe c et nomenclature associée (d'après Hesse, 1989).

Ainsi, la quartzine est préférentiellement length-slow, tandis que la calcédoine est préférentiellement length-fast. Toutefois, ces formes de silice peuvent aussi être length-fast ou length-slow. La calcédoine "length-slow" montre une élongation des fibres parallèle à l'axe c, qui pourrait provenir du remplacement d'évaporites ou de carbonates (Hesse, 1989). La formation de calcédoine length-slow serait favorisée en présence de sulfate et de magnésium (Kastner et al., 1977; Hesse, 1989). La calcédoine length-fast montre une élongation des fibres perpendiculaire à l'axe c et résulterait de la transformation de silice amorphe (Folk et Pittman, 1971). En effet, les polymères de tétraèdres de silice composant le gel amorphe s'accumuleraient tangentiellement à la surface des sphérulites de calcédoine avec l'axe c perpendiculaire à l'axe des fibres. Néanmoins, cette interprétation de l'orientation cristallographique en fonction des conditions de précipitation a été contestée par Oehler (1976). En effet, la cristallisation de quartz à partir d'un gel siliceux amorphe dans des conditions hydrothermales (3 kbar et entre 100 et 300 °C) a donné des sphérolites de 20 µm de long de calcédoine aussi bien "length-slow" que "length-fast".

Dans la suite de ce travail, le quartz fibreux observé n'a pas précisément étudié et aucune détermination en fonction de cet élongation de l'axe c. Il est difficile donc de trancher entre la quartzine et la calcédoine, même si la calcédoine est plus souvent observée dans les cherts anciens (Hesse, 1989 ; Knauth, 1994). Ce type de quartz se forme le plus souvent dans des environnements sédimentaires ou dans des environnements hydrothermaux de basses températures (Cady et al., 1998). Toutefois, la cristallisation directe de calcédoine est possible dans les conditions hydrothermales (Oehler, 1976). De même, le quartz fibreux est souvent abondant lorsque de la matière organique est présente (Hattori et al., 1996)

Dans les cherts précambriens, le quartz fibreux est souvent associé à des filons ou présent dans des cavités (Fig 3.4). Il peut aussi parfois être remplacé par du mégaquartz.

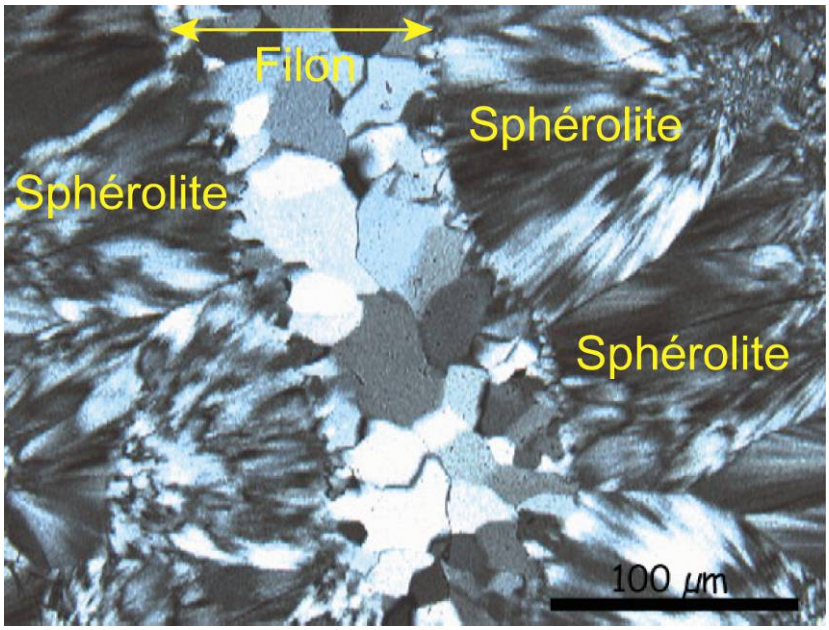


Figure 3.4 : Photo en microscopie optique du quartz fibreux située à proximité immédiate d'un filon. On peut noter la structure typique des sphérolites.

1.2.2 Le mégaquartz

Le mégaquartz est défini comme étant du quartz α grenu authigénétique (Folk et Weaver 1952). Ce mégaquartz peut avoir des tailles de cristaux variables et est caractérisé par une extinction uniforme et des bordures de grains bien définies (Fig 3.5), et souvent subhédrales (Knauth, 1973, 1994).

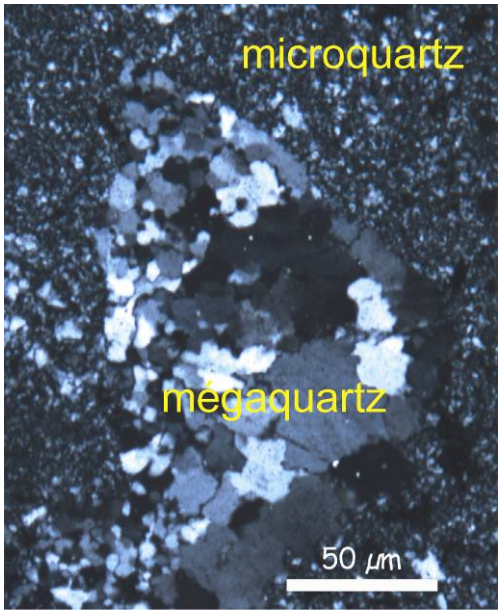


Figure 3.5 : Photo en microscopie optique du mégaquartz (échantillon 4 of 06/30/84). La taille des cristaux de mégaquartzvarie entre 20 et 100 µm.

Le mégaquartz est présent dans les cavités ou associé à du microquartz. L'origine du mégaquartz n'est pas actuellement bien définie. Il peut soit représenter la recristallisation du microquartz, soit avoir précipité directement (Knauth, 1994). La transformation de microquartz en mégaquartz serait due à une diminution de la concentration en silice du fluide et/ou à une croissance cristalline plus faible durant le remplissage de cavités (Folk et Weaver, 1952 ; Heaney et al., 1994). Ainsi, la transformation du microquartz en mégaquartz serait un processus de dissolution-cristallisation.

Le mégaquartz peut aussi se former lorsque le microquartz est altéré par des circulations de fluides hydrothermales ou métamorphiques. Dans ce cas, une texture de point triple apparaît (Keller et al., 1977). Le problème est que dans la majorité des cas, des grains individuels de mégaquartz formés par recristallisation métamorphique ne sont pas distincts pétrographiquement de grains formés par diagenèse. Le mégaquartz reste une forme mineure de silice dans les cherts précambriens.

1.2.3 Les Opales A, C et CT

La forme pseudo-amorphe de silice présente dans les cherts et surtout dans les cherts récents (Miocène) est souvent appelée opale. Jones et Segnit (1971) ont établi une classification des opales fondée sur la diffraction aux rayons X de ces formes de silice : l'opale C, organisée et composée de α-cristobalite, l'opale CT désorganisée et composée de α-cristobalite et α-tridymite et enfin l'opale A, très désorganisée et presque totalement amorphe.

Ces opales peuvent contenir jusqu' à 12% en poids d'eau (Knauth, 1973). Les opales C et CT sont des formes microcristallines de silice, tandis que l'opale A est une forme amorphe de silice. Les opales sont constituées de microsphères de silice (Fig 3.6) appelées lépishères (Fig 3.6) dans le cas de l'opale CT (Gaillou, 2006). Les formes d'opales présentes dans les cherts sont les opales A et CT.

L'opale A est la forme amorphe la plus commune de silice (Fig 3.6), et est précipitée en grande quantité par les organismes silicificateurs modernes tels les diatomées et/ou les radiolaires. La solubilité à 25°C de l'opale A est de l'ordre de 50 à 70 ppm de silice. Les sphères constitutives de l'opale A (Fig 3.6) ont une taille comprise entre 150 et 300 nm (Gaillou, 2006).

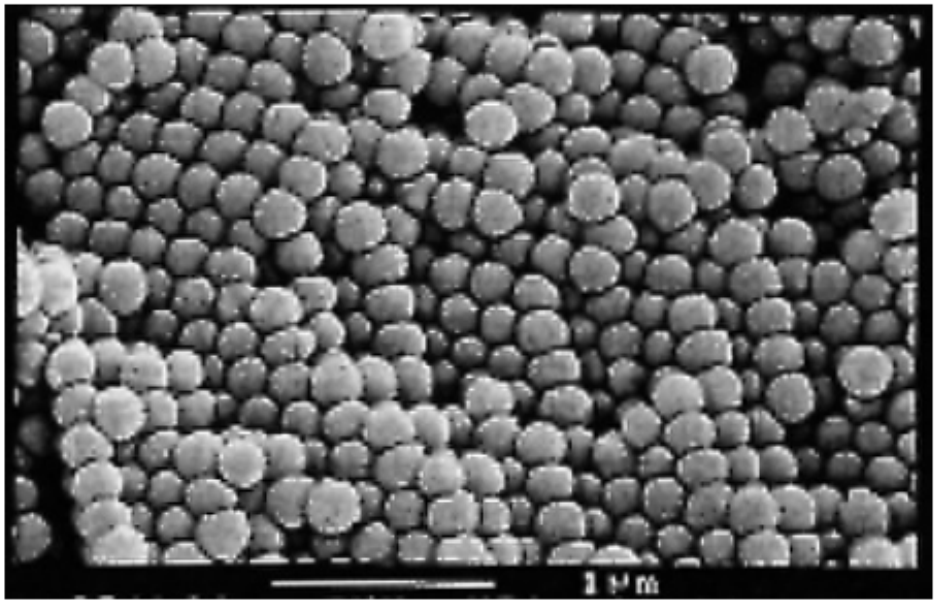


Figure 3.6 : Photo au microscope électronique à balayage des sphères de silice de 200nm dans une opale A d'Australie (Fristch, 2002).

L'opale CT est aussi une variété de silice microcristalline composée de lépisphères de cristobalite qui forment une structure sphérique (Flörke et al., 1975). Les lépisphères sont arrangées entre elles pour former une structure arrondie parfois assez massive (Fig. 3.7). Les grains de silice qui constituent ces lépishères ont une taille comprise entre 30 et 50 nm (Gaillou, 2006).

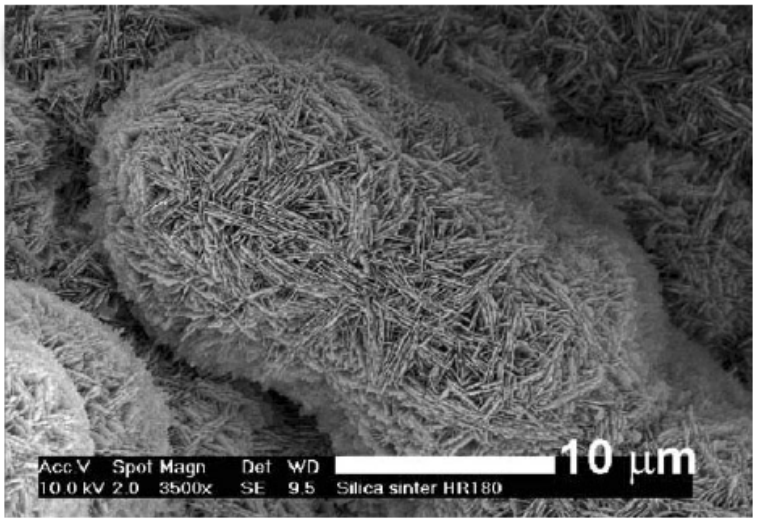


Figure 3.7 : Photo au microscope électronique à balayage des lépishères d'opale CT (Gaillou, 2006)

L'opale CT est souvent trouvée comme produit d'altération diagénétique de sphères d'origine biologique composant l'opale A. Les roches constituées en majorité d'opale CT sont appelées des porcellanites (Murata et Nakata, 1974).

Les opales peuvent contenir entre 4 et 10% d'eau (Gaillou, 2006), qui se trouve soit sous forme d'hydroxyle (groupement OH) soit sous forme d'eau moléculaire (Knauth et Epstein, 1975 ; Keene and Kastner 1974 ; Gaillou, 2006). L'opale A contient aussi bien de l'eau moléculaire et de l'eau hydroxyle tandis que les opales C et CT contiennent en majorité de l'eau moléculaire (Fig. 3.8).

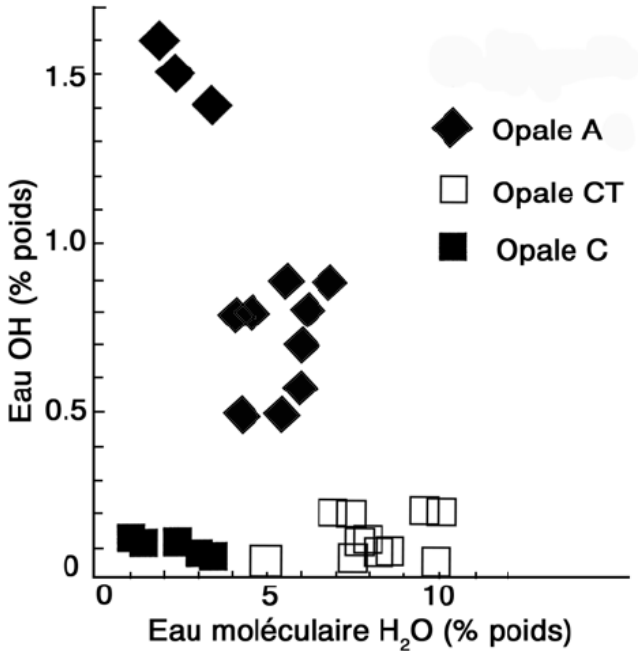


Figure 3.8 : Teneur en eau des différentes opales (Gaillou, 2006) . Les opales C et CT contiennent principalement de l'eau moléculaire, tandis que les opales A contiennent le plus d'eau OH

Les opales A contiennent peu d'eau moléculaire à cause de leur structure compacte et de leur mode de croissance rapide. Les opales C et CT contiennent principalement de l'eau moléculaire, ceci à cause de leur croissance lente. Les opales A et CT sont assez rares dans les cherts, sauf dans ceux de Monterey (Californie).

1.2.4 Le quartz filonien et détritique

Les deux dernières formes de silice présentes dans des cherts sont toutes deux du quartz α Il s'agit du quartz filonien présent dans les veines et filons, et du quartz détritique.

Les veines de quartz ont des largeurs variables, entre 10 et 300µm, et sont constituées de cristaux de quartz souvent de grande taille : >50 µm (Fig 3.9).

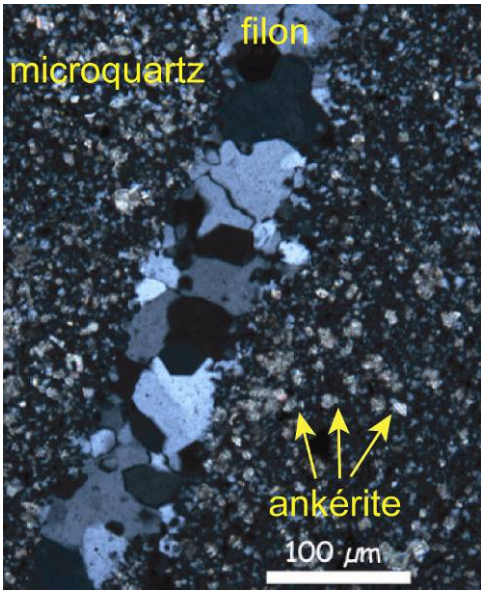


Figure 3.9 : Photo en microscopie optique en LPA d'une veine de quartz de (échantillon 1c of 06/29/84). La taille des cristaux de quartz à l'intérieur d'une veine est variable. A noter, la présence importante de carbonate de fer (ici des ankérites) dans la matrice de microquartz.

Les cherts précambriens présentent peu de quartz détritique. Ce quartz détritique est défini par des grains de quartz de taille importante, en moyenne 100µm mais ils peuvent atteindre jusqu'a 500µm, sous forme de galets avec des bordures de grains érodées suggérant un transport (Fig. 3.10). Ce quartz détritique peut aussi être différencié par sa composition isotopique (Chap. 5).

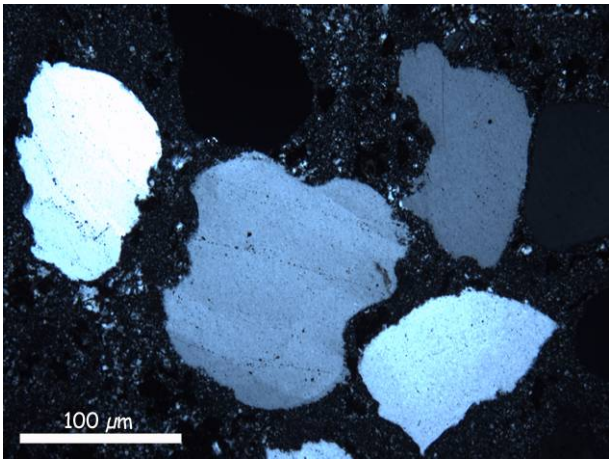


Figure 3.10 : Photo en microscopie optique en LPA du quartz détritique (échantillon 4 of 06/30/84). Ces grains de quartz montrent des formes arrondies et émoussées, témoignant d'un processus d'érosion. On peut aussi noter que ces grains ne montrent pas de fractures ou de fissures.

2. Présentation des divers types de cherts

Les cherts sont des roches essentiellement siliceuses et souvent considérées comme sédimentaires. Ces roches sont présentes depuis l'archéen et dans divers endroits du globe. De ce fait, si leurs caractéristiques pétrographiques sont souvent communes, elles diffèrent par leur origine. Néanmoins, la majorité des cherts se forment en milieu aquatique, la plupart du temps marin. Les cherts peuvent avoir cinq origines distinctes :

- biologique
- évaporitique
- remplacement de carbonate
- hydrothermale ou volcanique
- précipitation directe de silice amorphe

La précipitation directe de silice amorphe est l'un des processus invoqués pour la formation des cherts précambriens et est présenté en détail dans la partie 3.

2.1 Les cherts d'origine biologique

2.1.1 Les diatomites

Actuellement, la majorité des sédiments siliceux déposés dans les océans, les rivières ou les lacs ont une origine biologique. En effet, certains organismes planctoniques ont la

propriété de précipiter la silice (le plus souvent sous la forme d'opale A) : ce sont les diatomées, et les radiolaires. Les éponges ont aussi la faculté de précipiter la silice. Ces organismes précipitent la silice sous la forme d'opale A afin de constituer leur exosquelette, appelé test. Les diatomées représentent aujourd'hui 70 % des organismes utilisant la silice pour construire leur test (Lisitzin, 1972).

Les diatomées sont apparues au Lias et sont devenues abondantes à partir du Crétacé (Lowenstam, 1963, Sylvestre, 2009). Ce sont des algues eucaryotes unicellulaires dont la paroi cellulaire est composée de matière organique et de silice (Hildebrand, 2008) et dont la taille varie entre 2 et 500µm (Sylvestre, 2009). Ces organismes utilisent la silice sous sa forme dissoute d'acide silicique, la transporte dans leur cellule et la polymérise sous la forme de silice. Les structures siliceuses ainsi construites montrent une variété de tailles (du nanomètre au micromètre) et de formes (Hildebrand, 2008). Les diatomées sont par ailleurs classées selon les formes de leur paroi cellulaire. A la mort de la diatomée, son test constitué d'opale tombe au fond de l'océan et est ensuite re-mobilisé puis transformé en microquartz lors de la diagenèse (Ernst et Calvert, 1969). Une roche composée de test de diatomées est appelée diatomite. Les diatomées peuvent aussi vivre dans les rivières et les lacs et sont donc aussi impliquées dans la formation de chert à partir d'eau météorique.

2.1.2 Les radiolarites et les spiculites

Les radiolaires, organismes marins précipitant la silice, sont présents en nombre abondant dans les boues actuelles des fonds océaniques. Les radiolaires sont comme les diatomées, des organismes eucaryotes unicellulaires du groupe des Protistes. Leur test est constitué d'une ou plusieurs coques siliceuses d'où rayonnent des épines. Les radiolaires sont devenues abondantes depuis le début du Phanérozoïque (environ 600 Ma) et sont à l'origine des cherts lités ou "bedded cherts" en anglais. Les éponges sont apparues au Cénozoïque. Les roches formées de tests de radiolaires sont appelées des radiolarites, tandis que celles formées par des spicules d'éponges sont appelées des spiculites.

2.1.3 Conversion des diatomites et des radiolarites en cherts

Les forages réalisés dans des sédiments profonds océaniques riches en silice biologique ont permis de déterminer les différentes transformations diagénétiques subies par ces tests aboutissant à la formation des cherts. Les transformations diagénétiques de l'opale A sont les mêmes pour une opale précipitée par des diatomées, des radiolaires ou des éponges.

Lors de la diagenèse, l'opale A est transformée en opale CT puis en quartz (Kastner et al., 1977; Williams et Crerar, 1985; Hesse, 1989; Knauth, 1994). Ces différentes transformations sont associées à des augmentations de la profondeur ou de la température d'enfouissement (Kastner et al., 1977, DeMaster, 2003). Ces transformations ont été mises en évidence dans la formation de Monterey et sont décrites en détails dans le paragraphe 3.2 de ce chapitre. La paragénèse des cherts biologiques est la mieux connue et peut être retrouvée dans d'autres cherts.

2.2 Les cherts d'origine évaporitiques

2.2.1 Les cherts évaporitiques

Les évaporites sont des sédiments riches en chlorures et sulfates alcalins. La précipitation de ces sédiments est liée à des concentrations importantes de sels associés à une évaporation intense, d'où leur nom d'évaporites. Ces évaporites se déposent dans des milieux hypersalins, souvent dans des lacs. Les cherts provenant du remplacement des évaporites sont souvent nodulaires. Ces cherts sont constitués essentiellement de quartz fibreux de type calcédoine, de mégaquartz et rarement de microquartz (Hesse, 1989). Néanmoins, la présence de calcédoine n'est pas un critère pour déterminer l'origine évaporitique d'un chert. Par contre, la présence d'inclusion d'anhydrite dans le quartz fibreux représente une signature convaincante de l'origine évaporitique du chert (Hesse, 1989). L'étude des compositions isotopiques de l'oxygène dans des cherts évaporitiques (Milliken, 1979) a permis de déterminer la température et la composition des eaux de porosité. Le fluide à l'origine de la précipitation du microquartz serait de l'eau de mer à la température de 35-40°C. Le microquartz recristallise ensuite en calcédoine et mégaquartz à des températures supérieures à 40°C. Le fluide impliqué dans cette recristallisation est souvent un mélange d'eau de mer et d'eau météorique.

2.2.2 Les cherts de type Magadi

Un type particulier de chert d'origine évaporitique a été trouvé dans un lac alcalin du Kenya : le lac Magadi (Eugster, 1967, 1969), ce qui leur a donné le nom de cherts de type Magadi. Ces cherts (Fig 3.11) sont le résultat de la transformation chimique de magadiite ($NaSi_7O_{13}(OH)_3.3H_2O$), silicate hydraté de sodium, en quartz, le plus souvent dans des lacs alcalins sous des climats semi-arides (Eugster, 1967, 1969).

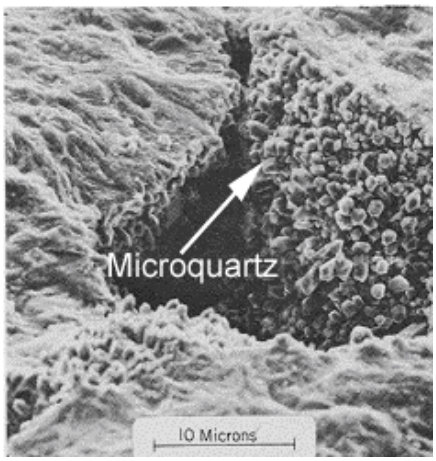


Figure 3.11: Photo au microscope électronique à balayage du microquartz d'un chert de Magadi (O'Neil and Hay, 1973). Le microquartz résultant du remplacement d'évaporite n'est pas pétrographiquement différent de celui résultant de la transformation d'opale.

La magadiite a précipité durant la fin du Pléistocène, dans la vallée du rift Est-africain, lorsque le niveau du lac Magadi était 10 fois supérieur. Actuellement, les saumures de magadiites contiennent 1900 ppm de SiO_2. Cette valeur très élevée implique un processus d'évaporation. Ces saumures restent sous saturées par rapport à la silice amorphe du fait du pH élevé (autour de 10)de l'eau du lac (Hesse, 1989). Ce pH fort provoque la précipitation de natron ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$) et donc la mobilisation de bicarbonate. Ainsi le pH augmente plus rapidement que la concentration en silice dissoute (Jones et al., 1967). Dans un lac stratifié, la précipitation de magadiite a lieu périodiquement lorsque le pH diminue et qu'il atteint la valeur de 9. Le dépôt de ce minéral peut alors se faire sous forme de lits ou de varves (Eugster, 1967).

$$7H_4SiO_4 + Na+ \leftrightarrow NaSi_7O_{13}(OH)_3.3H_2O + 9H_2O + H^+ \qquad [3.1]$$

La conversion de magadiite en silice résulte d'une déshydratation et d'une perte de sodium impliquant parfois une phase intermédiaire; la kenyaite ($NaSi_{11}O_{20.5}(OH)_4.3H_2O$).

$$22NaSi_7O_{13}(OH)_3.3H_2O + 8H^+ \rightarrow 14NaSi_{11}O_{20.5}(OH)_4.3H_2O + 33H_2O \qquad [3.2]$$

magadiite kenyaite

$$NaSi_{11}O_{20.5}(OH)_4.3H_2O + H^+ \rightarrow 11SiO_2 + Na^+ + 11/2H_2O \qquad [3.3]$$

Cette réaction de conversion est favorisée par un pH faible et l'activité du sodium. La conversion de magadiite en silice amorphe à pH 8 requiert 9 ppm de sodium en solution (Eusgter, 1969).

Ces deux paramètres sont souvent liés à une dilution (Hesse, 1989). Les cherts de type Magadi contiennent seulement du microquartz, et parfois des sphérolites de calcédoine. Le modèle de diagenèse proposé pour expliquer la formation de ces cherts implique la précipitation d'un précurseur siliceux de type opale A (Eugster, 1969). En effet, pour des valeurs de pH faibles, autour de 4 à 6, les saumures de magadiites semblent hautement sursaturées par rapport à la silice amorphe. Une fois la silice amorphe convertie en microquartz, la précipitation directe du quartz peut avoir lieu tant que le sodium produit par cette conversion est remobilisé (Eugster, 1969, Hesse, 1989). Eusgter (1969) a estimé que le temps nécessaire à la conversion de magadiite en silice ne devait pas dépasser quelques centaines d'années. D'autres cherts de type Magadi ont été identifiés de part le monde, ceux du Cambrian Officer Basin en Australie, des grès rouges du dévonien au Nord de l'Ecosse, les cherts du Jurassique au Pléistocène de l'ouest des Etats-Unis (Hesse, 1989).

2.3 Les cherts formés par le remplacement de carbonates

Les cherts nodulaires (Knauth, 1973) sont constitués de nodules oblongs de silice à l'intérieur de roches sédimentaires carbonatées. Leur taille est variable de quelques centimètres à un mètre. Certaines roches carbonatées peuvent contenir jusqu'à 50% en volume de silice (Knauth, 1973). Les cherts nodulaires les mieux connus sont les cherts noirs présents dans la craie du nord-ouest de l'Europe. Ils sont aussi appelés "flint" et contiennent de nombreux restes de spicules d'éponges (Knauth, 1973). Ces cherts nodulaires contiennent du microquartz, de la calcédoine, du mégaquartz et très rarement de l'opale A et CT. Le mégaquartz et la calcédoine sont présents dans des cavités. La plupart du temps, le microquartz tend à se transformer en mégaquartz, toutefois les nodules complètement recristallisés sont assez rares. Dans la majorité des cas, l'origine de la silice impliquée dans la formation de ces cherts est biologique. Néanmoins, les environnements de dépôts carbonatés ne sont pas connus pour être riches en organismes silicificateurs. La silice est apportée dans les roches carbonatées par le biais des eaux de porosité qui peuvent parfois percoler et lixivier de grandes épaisseurs de sédiments. Cette circulation de fluide permet la dissolution du quartz et d'autres minéraux silicatés. Ainsi les eaux de porosité peuvent être enrichies en silice dissoute.

Un modèle de formation de ces cherts a été proposé par Knauth en 1979 (Fig. 3.12). La silicification des sédiments carbonatés implique que les eaux de porosité soient sursaturées par rapport au quartz et sous saturées par rapport aux minéraux carbonatés (Knauth, 1979). Des analyses isotopiques d'hydrogène dans des cherts nodulaires du Phanérozoïque prélevés dans des sédiments carbonatés marins (Knauth et Epstein, 1976) ont montré l'implication d'eau météorique dans leur formation. Dans les zones de mélange d'eau météorique et d'eau de mer, comme les zones côtières (Fig 13), les eaux peuvent être sous saturées par rapport à la calcite, notamment lorsque l'eau de mer et l'eau météorique, n'ont pas les mêmes températures initiales et/ou la même pression partielle en CO_2 (Knauth, 1979, Hesse, 1989). Knauth (1979) a proposé un modèle simple de formation de ces nodules de cherts en zone côtière en présence d'un mélange d'eau météorique et d'eau de mer (Fig 3.12).

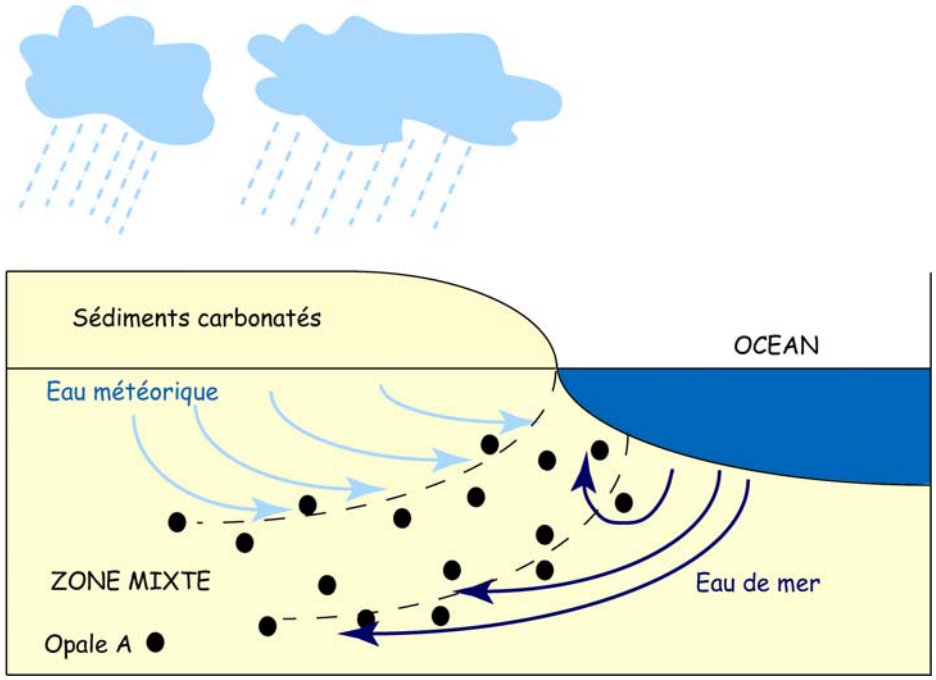


Figure 3.12 : Schéma d'une zone de mélange d'eau météorique et d'eau de mer de type zone côtière (d'après Knauth, 1979). La pile sédimentaire de la zone est considérée comme carbonatée.

La zone de mélange des eaux représente donc un environnement favorable (3.13) à la dissolution de la calcite et à la précipitation de la silice (Hesse, 1989). Cet environnement permet la formation d'opale CT et de quartz dans des conditions de sub-surface et ne requiert pas un enfouissement profond (Hesse, 1989), c'est à dire supérieur à quelques centaines de mètres.

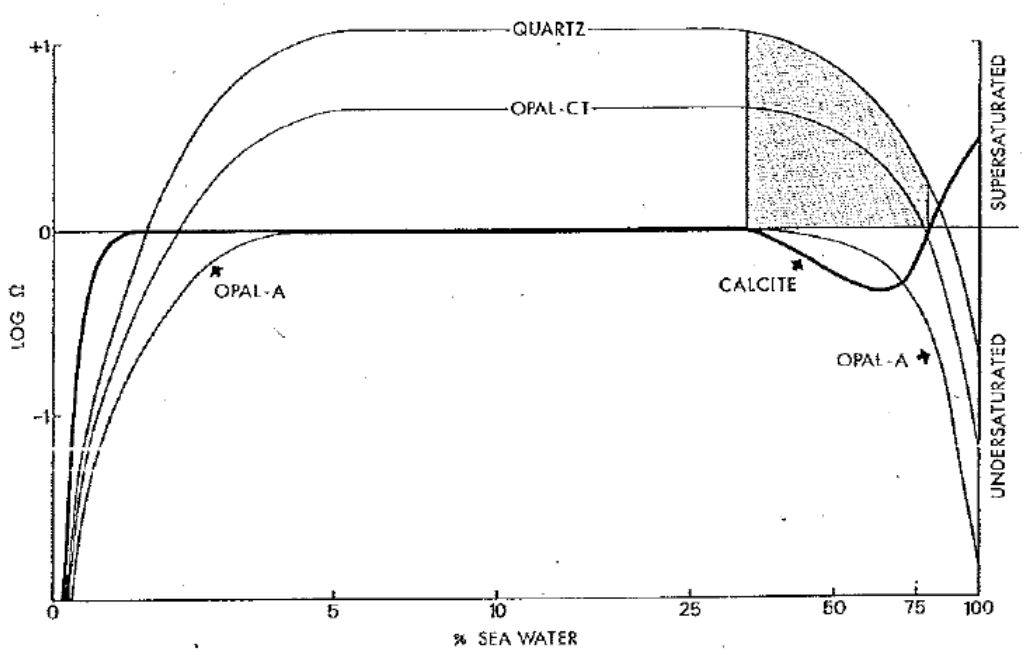


Figure 3.13 : Solubilité de la calcite et de la silice dans des eaux mixtes météoriques-eau de mer (Knauth, 1979). L'état de saturation est exprimé en log Ω avec Ω le produit de l'activité ionique et de la constante d'équilibre du minéral. La solution est saturée quand log Ω = 0 et sursaturée quand log Ω > 0. La zone grise représente les conditions pour lesquelles il est possible thermodynamiquement que la silice remplace les carbonates.

Ainsi l'opale CT est la première forme de silice à remplacer la calcite, suivie par le quartz. Toutefois, la solution peut être sursaturée uniquement par rapport au quartz et non par rapport à l'opale CT. Dans ce cas, si la cinétique permet la nucléation, le quartz précipitera préférentiellement à l'opale CT.

2.4 Les cherts d'origine hydrothermale et volcanique

La silicification associée à une activité hydrothermale est un processus important de l'altération des dépôts volcaniques (Hesse, 1989). Cette silicification se fait à haute température (Hopkinson et al., 1999). Ce processus a lieu aussi bien en milieu marin qu'en milieu continental. Trois zones spécifiques ont pu être distinguées : les zones de circulation de fluides ascendants au sein des édifices volcaniques, les dépressions dans les zones de rift medio-océanique et enfin les zones géothermiques associées aux failles transformantes, arcs d'île volcanique ou volcanisme continental intraplaque (Hesse, 1989). Dans ces trois types de zones, des accumulations importantes de sédiments siliceux ont été observées. De plus, ces environnements de silicification sont souvent des sites riches en fer et métaux de base. Ces

dépôts siliceux sont assez peu connus, les études se focalisant plutôt sur les métaux que sur la silice. Néanmoins, Hutchinson (1982) a suggéré que les fluides responsables de cette silicification soient riches en chlore, hautement réducteurs et peu acides.

Dans les édifices volcaniques, la silicification est associée à l'altération, notamment la pyritisation et la séricitation. La séricitation indique des solutions hydrothermales acides (Meyer and Hemley, 1967). Les zones de fumeurs peuvent aussi produire des processus de silicification de la croûte océanique. Néanmoins le fluide hydrothermal se dilue rapidement dans l'eau de mer et devient sous saturé par rapport à la silice, la précipitation de quartz ne peut donc avoir lieu. La plupart du temps, les sédiments siliceux dans les zones de fumeurs ont une origine biologique et ne sont pas dus à une précipitation chimique.

Toutefois, il existe quelques exemples de cherts d'origine hydrothermale, l'un d'eux est Atlantis II profond en mer Rouge. Cette zone de fumeur est située dans une dépression. Les couches sédimentaires associées contiennent de la goethite et de la nontronite (montmorillonite riche en fer) et jusqu'à 20% de silice amorphe (Hesse, 1989). Un autre site connu pour la présence de sédiments siliceux est le site FAMOUS sur la ride médio-atlantique. Dans ce cas, la précipitation de silice est associée à la précipitation d'oxydes et d'hydroxydes de fer et d'oxydes de manganèse. (Hopkinson et al., 1999).

Enfin, les dépôts siliceux de haute température (>175°C) associés à des zones géothermiques sont souvent associés à une activité de geyser (Lynne et al., 2005). Ces dépôts siliceux contiennent majoritairement de la silice amorphe et sont appelés sinters. Une étude détaillée d'un sinter datant de 1900 ans, situé dans les sources chaudes de Roosevelt en Utah (Etats-Unis), a permis de mettre en évidence les différentes transformations minéralogiques aboutissant à la formation de ces sinters (Fig. 3.14). Cette étude a permis de définir notamment la réorganisation des microsphères d'opale A et d'opale CT.

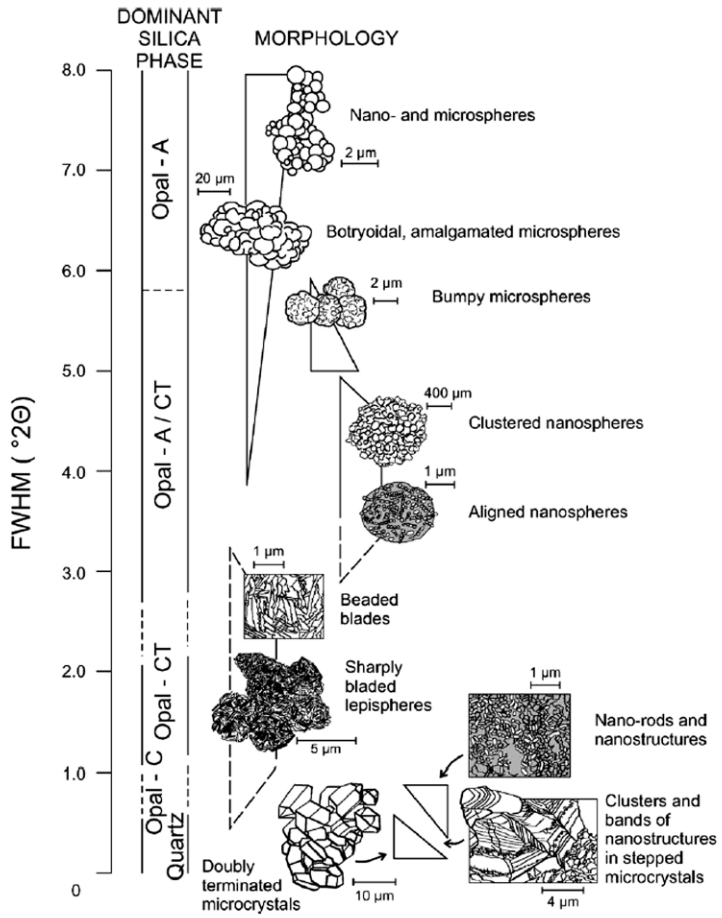


Figure 3.14 : Schéma des transformations minéralogiques ayant lieu dans un champ géothermal (Lynne et al., 2005). L'axe vertical représente la largeur mesurée à mi-hauteur des pics de diffraction aux rayons X sur poudre. La taille des triangles est proportionnelle à l'abondance des phases dans les sinters des sources chaudes de Roosevelt.

Le précurseur de ces dépôts siliceux est l'opale A précipité biologiquement lorsque la température du fluide diminue jusqu'à 100°C (Lynne et al., 2005). La particularité de ces dépôts siliceux est que ces transformations diagénétiques se font quasiment sans enfouissement (Lynne et al., 2005).

2.5 Les cherts formés par précipitation directe de silice amorphe

Les cherts formés par précipitation directe de silice amorphe ou même de quartz n'existent pas actuellement. En effet, actuellement la majorité de la silice est précipitée par des organismes biologiques. Néanmoins, de nombreux auteurs (Hesse, 1989 ; Knauth, 1994 ; Perry et Lefticariu, 2003) ont suggéré que les cherts archéens soient formés par précipitation directe de silice dans les océans. En effet, les analyses en terres rares et en éléments trace

(Sugitani, 1992 ; Sugitani et al., 2006) des cherts archéens montrent une origine marine de ces roches. Il n'existe pas actuellement d'évidence de la précipitation directe de quartz en milieu marin, toutefois dans certains environnements particuliers, il y a précipitation directe de silice sous forme de gel ou sous forme amorphe. C'est le cas de certains lacs acide en Nouvelle-Zélande ou sur l'île de Java (Varekamp et al., 2000). Ainsi, il est suggéré que les cherts Précambriens se sont formés par la recristallisation d'un précurseur siliceux amorphe (Knauth, 1994).

En l'absence d'analogue moderne de ces roches, il est toutefois difficile de déterminer précisément l'origine de ces roches. Un des buts de ce travail de thèse est justement d'essayer de déterminer plus rigoureusement l'origine des cherts étudiés. En effet, l'origine et la formation de ces cherts sont encore largement débattues. Il apparaît que ces roches peuvent aussi être formées par silicification de dépôts volcanoclastiques (Hesse, 1989 ; Hanor et Duchac, 1990) par le remplacement de carbonates (Hesse, 1989; Knauth, 1994) ou par silicification hydrothermale; (Knauth, 1994 ; Perry et Lefticariu, 2003).

En résumé, l'étude des différents dépôts de cherts existants a permis de définir une diagenèse type de ces roches. Cette diagenèse permet la transformation de l'opale A en quartz et fait l'objet de la partie suivante.

3. La diagenèse des cherts

3.1 Un cas d'école : la formation Monterey

L'une des formations siliceuses d'origine biologique les plus étudiées est celle de Monterey, affleurant sur environ 55 km le long de la côte californienne (Malone et al., 1994). Cette formation est constituée d'une séquence de 300 à 500 mètres d'épaisseur de roches sédimentaires hémipélagiques, riches en matière organique, essentiellement composées de microfossiles siliceux et carbonatés, d'argiles et de matière organique (Malone et al., 1994). Ces sédiments se sont déposés sous la forme de boues de diatomées dans différents bassins, au Miocène-Pliocène (Knauth, 1994). Ces boues ont ensuite été enfouies à des profondeurs variables (de l'ordre de la centaine de mètres) puis exhumées lors du soulèvement du Pléistocène (Isaacs, 1982).

Cette formation a été étudiée en détail, car elle présente une séquence diagénétique complexe très bien préservée (Murata et Nakata, 1974 ; Murata et Randall, 1975 ; Murata et

al., 1977; Pisciotto, 1981 ; Isaacs, 1982 ; Behl and Garrison, 1994). La séquence diagénétique est la suivante :

Opale A → Opale CT → Quartz

Ces transitions diagénétiques sont marquées par des transformations cristallographiques, une réduction de la porosité et des modifications des compositions isotopiques. L'opale A est enfouie et se transforme en opale CT (Bramlette, 1946). Enfin, si ces roches sont enfouies à une profondeur supérieure à plusieurs centaines de mètres, alors l'opale CT se transforme en quartz-α.

De nombreuses études ont permis de quantifier les températures de ces transformations. Keller and Isaacs (1985), en utilisant une calibration empirique, ont montré que la transformation de l'opale A en Opale CT avait eu lieu entre 18°C et 56°C et que la transformation de l'opale CT en quartz avait eu lieu entre 30°C et 110°C. L'étude des compositions isotopiques de l'oxygène (Keller et Isaacs, 1985 ; Pisciotto, 1981) a fourni des températures de transition assez faibles : entre 45 et 50°C pour la transition opale A en opale CT et entre 65 et 80 °C pour la transition opale CT en quartz. Ces températures sont cohérentes avec celles trouvées pour certaines opales gemmes (Rondeau et al., 2004). Néanmoins, des températures beaucoup plus basses entre 0 et 4°C ont été trouvées dans des opales CT de sédiments profonds de l'Antarctique (Botz and Bohrmann, 1991).

Ainsi la principale interprétation de la formation des cherts fait intervenir la transformation d'opale A en opale CT puis en quartz (Calvert, 1974). Néanmoins le précurseur de certains cherts peut être un gel amorphe de silice (Perry and Letficariu, 2007), notamment dans le cas des cherts issus de la précipitation directe de silice amorphe. Une étude de cherts datés du Miocène au Japon (Hattori et al., 1996) a en effet mis en évidence la formation de calcédoine à partir de petites balles de silice dans un colloïde. Durant la diagenèse, ces petites balles cristallisent de manière radiaire et se retrouvent alignées. Puis la calcédoine cristallise en expulsant l'eau (Hattori et al., 1996). Une des principales étapes de la diagenèse est donc une déshydratation. Cette déshydratation souvent associée à un enfouissement est liée à une augmentation de la température.

3.2 Conditions chimiques et thermodynamiques de la diagenèse des cherts

3.2.1 Un processus de dissolution précipitation

Les différentes transformations diagénètiques entre l'opale A et le quartz en passant par l'opale CT font intervenir des processus de dissolution précipitation (Williams and Crerar, 1985) plutôt qu'une transition à l'état solide (Calvert, 1983).

Ces processus de dissolution précipitation ont été mis en évidence notamment dans les cherts d'origine biologique (Williams et al., 1985). En effet, les fragments de tests siliceux de radiolaires et de diatomées se dissolvent et reprécipitent sous la forme d'opale A, puis l'opale CT se dépose en cimentant les pores des tests restants (Calvert, 1974, Oehler, 1975). De plus, ces processus de dissolution ont été mis en évidence par les études des compositions isotopiques de l'oxygène des cherts de Monterey (Murata et al., 1977; Pisciotto 1981). Ainsi le $\delta^{18}O$ diminue brutalement de 8 ‰ lors de la transition de l'opale A en opale CT et de 6 ‰ lors de la transition de l'opale CT et quartz se font donc par des processus de dissolution-précipitation associés à des fractionnements isotopiques. Un autre argument en faveur des processus de dissolution-précipitation est donné par la liaison Si-O (Williams et al., 1985). Toutes les transformations de phase impliquent de casser cette liaison et, à l'état solide, l'énergie d'activation nécessaire est égale au moins à la force de la liaison Si-O, c'est à dire de 89 kcal/mole. Cette force de liaison permet d'expliquer la persistance de la cristobalite et de la tridymite à des températures inférieures à celles de leur champ de stabilité (Williams et al., 1985). Les énergies d'activations calculées dans des solutions de KOH pour les transitions opale A-opale CT et opale CT-quartz sont de 17 kcal/mole et 14,3 kcal/mole respectivement (Mizutani, 1977) mais dans de l'eau pure l'énergie d'activation de la transition opale CT-quartz est plus élevée : 23,2 kcal/mole (Ernst and Calvert, 1969). Ces énergies d'activations sont trop faibles pour une transformation à l'état solide de l'opale en quartz et requièrent que l'eau elle-même et les OH^- catalysent la réaction par des processus de dissolution-précipitation.

Ces processus de dissolution-précipitation dépendent des conditions physiques (température) et chimiques (présence de certains cations et activité ionique).

3.2.2 La solubilité du quartz et de la silice amorphe

La relation entre la concentration de silice dissoute en solution et la solubilité des minéraux siliceux est l'aspect le plus important des transformations diagénètiques qui permettent la formation des cherts (Williams et al., 1985; Williams et Crerar, 1985).

La silice se dissout en solution (équation 3.4) à des pH<9 et produit un acide monomérique silicique H_4SiO_4 (Williams et al., 1985)

$$SiO_{2\ sol} + 2H_2O_{\ liq} \rightarrow H_4SiO_{4\ aq} \qquad [3.4]$$

La constante d'équilibre de cette réaction est définie par l'équation 2

$$K = \frac{a_{H4SiO4}}{a_{SiO2} a^2_{H2O}} = a_{H4SiO4} \qquad [3.5]$$

La constante d'équilibre de cette réaction est égale à l'activité de H_4SiO_4, en considérant que l'activité de la silice (solide) et celle de l'eau sont égales à 1. Ainsi chaque polymorphe de silice (silice amorphe, cristobalite, tridymite et quartz) possède sa propre constante d'équilibre.

La solubilité de chacun de ces différents polymorphes est égale la concentration totale de silice dissoute. La concentration en silice dissoute dans les eaux de porosité dépend d'une part de la structure cristalline de la forme solide de la silice mais aussi du pH du fluide, de la température, du type et de la concentration des autres formes de silice présentes dans le fluide, et enfin de la présence de minéraux secondaires (Williams et Crerar, 1985).

Un degré de sursaturation (Ω) a été défini (équation 3)

$$\Omega = \frac{IAP}{K_{Sp}} = a_{H_4SiO_4} \qquad [3.6]$$

avec IAP : le produit d'activité ionique, Ksp le produit de solubilité et aH_4SiO_4 l'activité de l'acide silicique.

Ce degré de sursaturation permet de définir si la dissolution de la silice ou la précipitation d'un de ses polymorphes a lieu. Lorsque Ω>1, la précipitation peut avoir lieu, tandis que si Ω<1, la dissolution peut survenir.

La solubilité des différentes formes de silice augmente avec la température. La solubilité de la silice amorphe est plus importante que celle de la cristobalite et que celle du quartz. Ainsi à 25°C, la solubilité de la silice amorphe est comprise entre 60 et 130 ppm, celle de la cristobalite entre 20 et 30 ppm et celle du quartz entre 6 et 10 ppm (Williams et al., 1985). De nombreuses études (Von Damm et al., 1991, Gunnarsson et Arnorsson, 2000) ont permis d'établir les équations de solubilité des différents polymorphes de silice (Fig 3.15).

Gunnarsson et Arnorsson (2000) ont établi les équations de solubilité de la silice amorphe et du quartz (équations 3.7 et 3.8)

$$\text{Log } K_{\text{Am Si}} = -8{,}476 - 485{,}24 \times T^{-1} - 2{,}268 \times 10^{-6} \times T^{2} + 3{,}068 \times \log T \qquad [3.7]$$

$$\text{Log } K_{\text{quartz}} = -34{,}188 + 197{,}47 \times T^{-1} - 5{,}851 \times 10^{-6} \times T^{2} + 12{,}245 \times \log T \qquad [3.8]$$

avec T la température en Kelvin.

Ces équations ont été définies pour des températures entre 0 et 300°C et des pressions inférieures à 1 bar (Gunnarsson et Anorsson, 2000). La pression permet d'augmenter la solubilité de la silice (Williams et al., 1985). Toutefois, par rapport aux effets de la température, les effets de la pression peuvent être négligés (Fournier et Marshall, 1983). Le principal paramètre contrôlant la solubilité est donc la température (Fig 3.15).

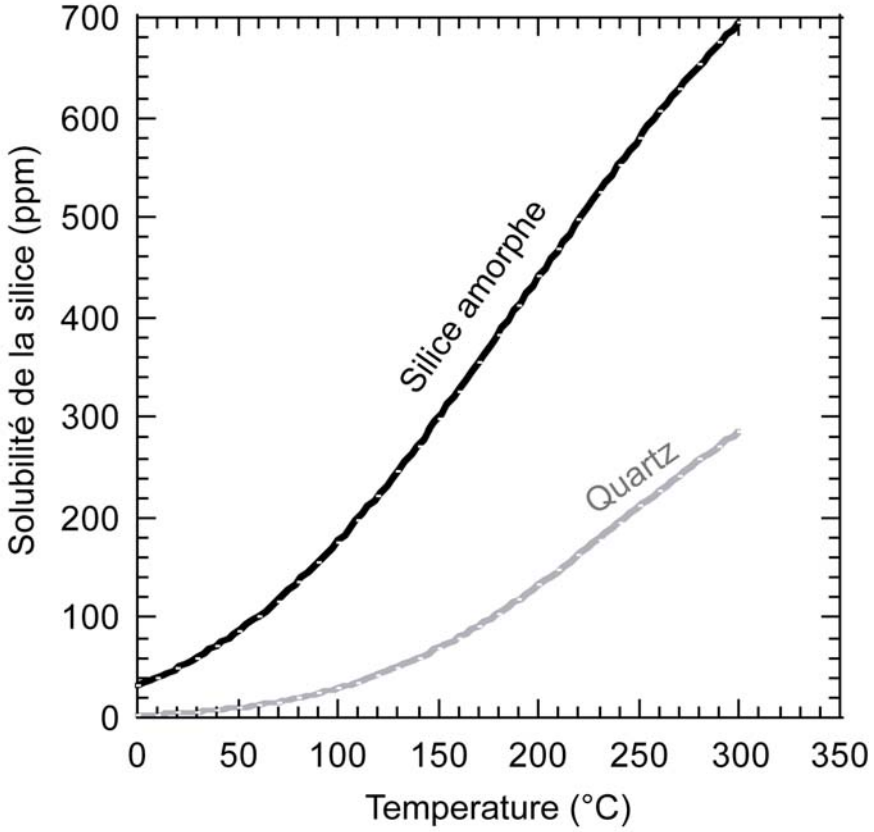


Figure 3.15 : Evolution de la solubilité de la silice amorphe et du quartz en fonction de la température (d'après Gunnarsson et Anorsson, 2000)

La différence de solubilité entre le quartz et la silice amorphe augmente avec la température. D'autres études précédentes ont établi des équations de solubilité. Les différences entre ces équations pour la solubilité du quartz sont reportées sur la figure 3.16.

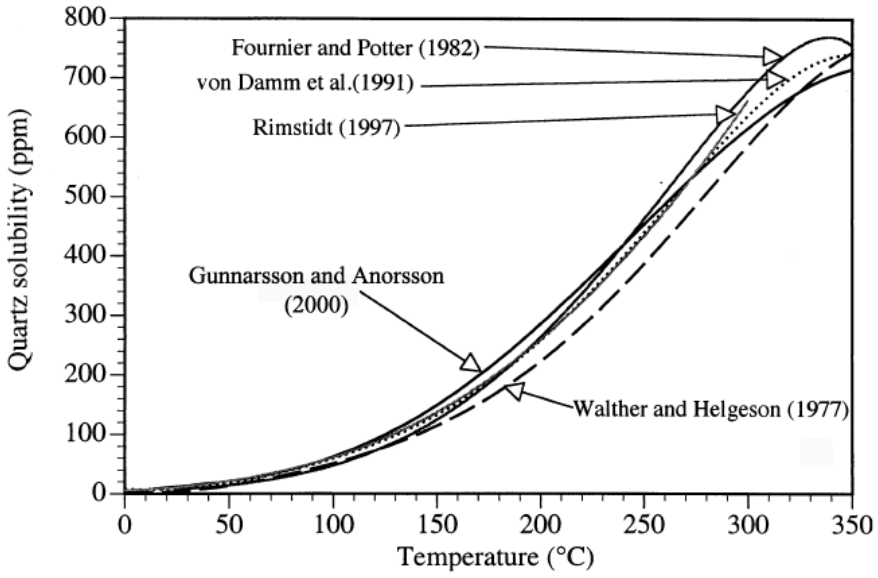


Figure 3.16 : Evolution de la solubilité du quartz selon différentes études. On peut noter que les différences sont peu importantes (Gunnarsson et Arnorsson, 2000).

Au vu des faibles différences entre les différentes équations de solubilité, cette étude utilisera par la suite les équations de Gunnarsson et Arnorsson (2000) afin de calculer la solubilité du quartz et de la silice amorphe.

.Ainsi la température diminue le degré relatif de sursaturation de la solution tout en augmentant la concentration et le taux de réactions des transformations diagénétiques (Ernst et Calvert, 1969; Williams et Crerar, 1985). Ce taux de réaction suit une loi d'Arrhénius :

$$k = A\left(e^{-\left(\frac{Ea}{RT}\right)}\right) \qquad [3.9]$$

Avec k : la constante de réaction, A : le facteur de fréquence, Ea: l'énergie d'activation en $kJ.mol^{-1}$, R : la constante des gaz parfaits et T : la température en Kelvin

La solubilité est contrôlée par la température mais aussi par la structure cristalline et par la taille et la morphologie des particules siliceuses (Williams et al., 1985) et notamment la surface spécifique des cristaux (Fig 3.17). La solubilité peut être influencée par la taille des particules si la dissolution est accompagnée d'un changement significatif de la surface des particules selon la loi de Freundlich-Ostwald.

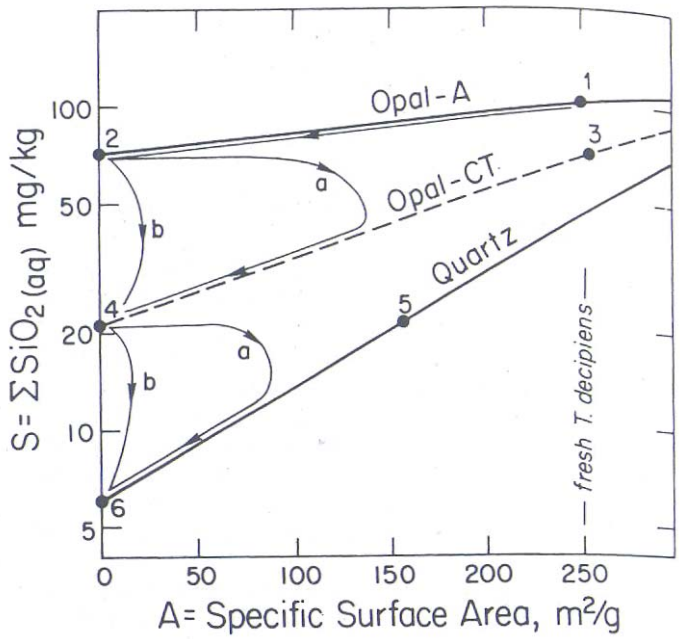


Figure 3.17 : Influence de la surface spécifique des différentes phases de la silice sur la solubilité (Williams, 1985). Les points 1,3 et 5 correspondent à la dissolution de l'opale A, de l'opale C et du quartz respectivement. Les points 2, 4 et 6 correspondent à une surface spécifique trop faible pour influencer la solubilité. Les processus a et b correspondent aux transformations de l'opale A en opale CT et de l'opale CT en quartz selon que la nucléation est prédominante (b) ou non (a).

Au fur à mesure de la dissolution d'une opale A (point 1), la surface spécifique diminue fortement jusqu' à ce que celle-ci n'aie plus d'influence sur la solubilité (point 2). A partir de cet instant, la sursaturation permet de précipiter l'opale CT, avec soit la nucléation comme processus dominant (b), soit une absence de nucléation. Ensuite l'opale CT peut être dissoute (point 3) et permettre la précipitation du quartz. La surface spécifique peut donc jouer un rôle important sur la solubilité des différentes formes de silice.

3.2.3 La précipitation du quartz

Un taux de précipitation du quartz (r) a pu être défini par Rimstidt et Barnes (1980). Ce taux de précipitation dépend de la sursaturation, de la température,

$$r_{H_4SiO_4} = \left(\frac{A}{M}\right) \times \left(\gamma_{H_4SiO_4}\right) \times \left(k_+ a_{SiO_2} a^2_{H_2O}\right) \times \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \qquad [3.10]$$

Avec A la surface de l'interface (m^2), M la masse de l'eau (kg), avec Q le produit des activités, K la constante d'équilibre, γ_{H4SIO4} le coefficient d'activité de l'acide silicique, k_+ la constante de dissolution. Il faut noter que le rapport Q/K est égal au degré de sursaturation

Ω défini par l'équation 3. γ_{H4SIO4} est égal à 1 en solution diluée (Rimstidt et Barnes, 1980). Comme vu précédemment $aSiO_2$ et aH_2O sont égaux à 1, le taux de précipitation du quartz peut être simplifié :

$$r_{H_4SiO_4} = \left(\frac{A}{M}\right) \times k^+ \times \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \qquad [3.11]$$

Ainsi le taux de précipitation du quartz dépend de la sursaturation (Fig. 3.18 et 3.19) et donc de la température (Rimstidt et Barnes, 1980). Si on considère une solution saturée en silice à 280°C, elle contient 500 ppm de Si mais la sursaturation est trop faible pour que le quartz précipite. Si cette solution refroidit alors le taux de précipitation augmente jusqu'à atteindre un pic à 220°C.

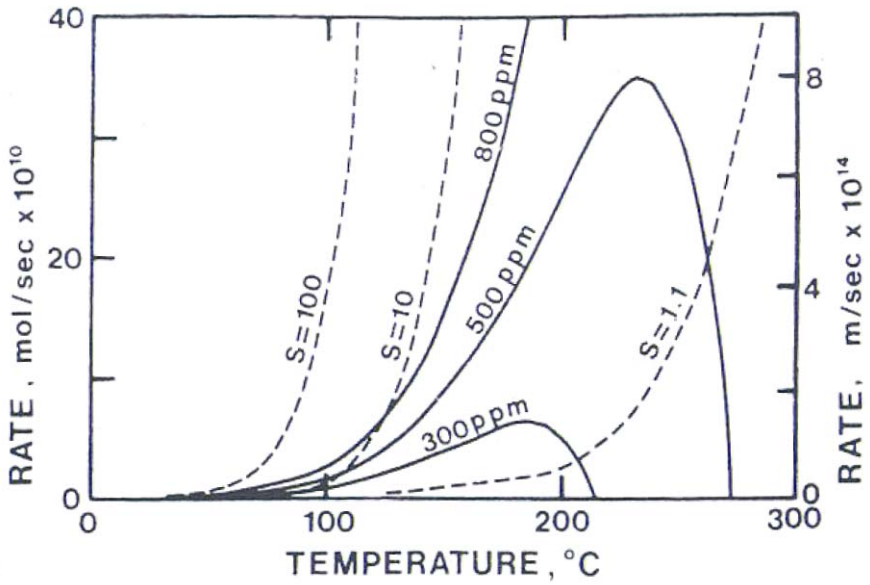


Figure 3.18 : Taux de précipitation du quartz en fonction de la température et de la sursaturation (Rimstidt et Barnes, 1980). Les lignes pleines sont calculées pour des valeurs constantes du produit d'activité, tandis que les lignes en pointillées sont calculées pour une valeur constante de saturation

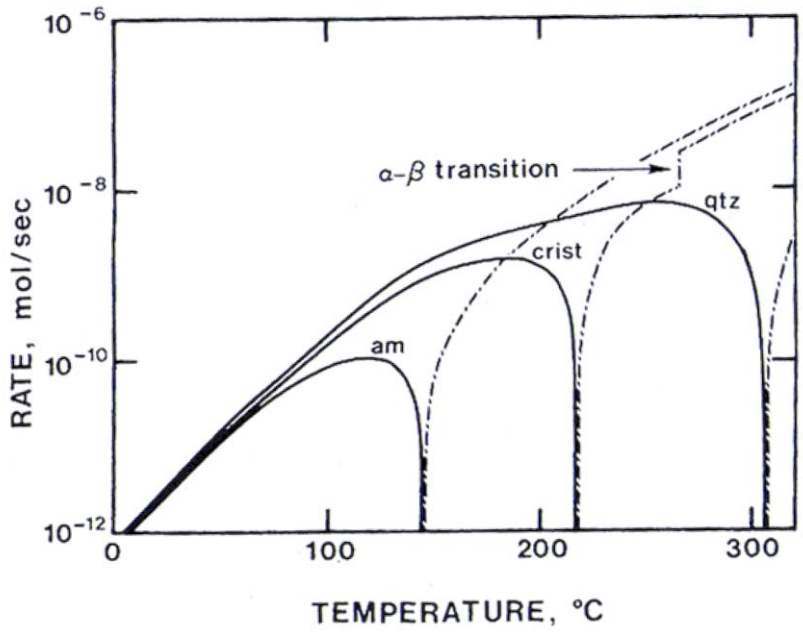


Figure 3.19 : Taux de précipitation des différents polymorphes de silice (am: amorphe, crist: cristobalite et qtz : quartz) en fonction de la température (Rimstidt et Barnes, 1980).

A des températures supérieures à 200°C, le taux de précipitation du quartz est supérieur à celui de la cristobalite et de la silice amorphe. La précipitation du quartz sera donc favorisée.

3.2.4 L'importance de la présence d'autres éléments en solution.

La présence de minéraux détritiques de type argiles a un effet important sur la cinétique des transformations de phase de la silice (Isaacs, 1982). Même si la température augmente au cours de l'enfouissement, la formation d'opale CT peut être retardée aux dépends de la formation du quartz si la concentration en minéraux détritiques est importante. Ainsi en présence de minéraux argileux, l'opale CT est mieux ordonnée (notamment grâce à une réduction de l'espace d, Fig. 3.20) qu'en absence de ces minéraux (Williams et al., 1985). Les minéraux argileux de par leur grande surface spécifique (Fig 3.20) peuvent absorber la silice et donc retarder la transformation d'opale A en opale CT (Williams et al., 1985). Néanmoins, une fois l'opale A dissoute, les minéraux argileux peuvent dissoudre et désorber la silice. Par ce fait, ils tamponnent la concentration en silice dissoute à un niveau proche de celle obtenue par la dissolution de l'opale A (Williams et al., 1985). De plus, la présence de minéraux détritiques sert de support à la nucléation à la croissance cristalline du quartz.

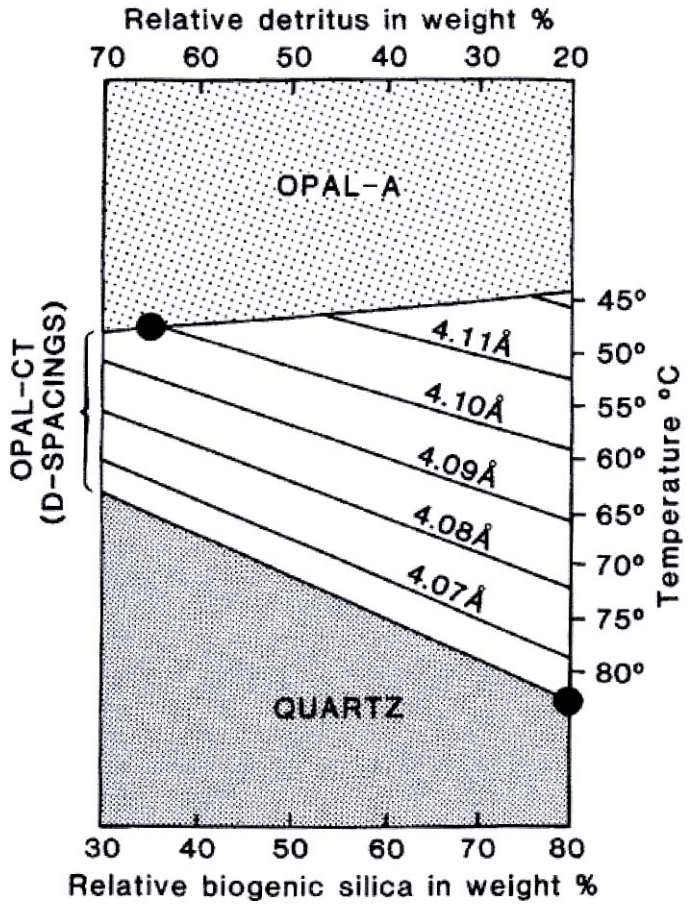


Figure 3.20 : Influence des minéraux détritiques sur la taille de l'espace d de l'opale CT et donc sur la réorganisation de cette opale CT (Keller et al., 1985).

Dans un système sursaturé par rapport au quartz, la transformation de l'opale CT en quartz sera plus rapide si ce système est riche en minéraux détritiques (Williams et al., 1985). Ainsi les minéraux détritiques peuvent être un catalyseur de la formation des cherts, néanmoins d'autres éléments tels la matière organique ou le magnésium ralentissent la formation des cherts.

La présence de matière organique peut aussi influencer la diagenèse de la silice de manière significative (Hinmann, 1997). La maturation de la matière organique et sa dissociation en acide organique diminue le pH de la solution ainsi que son alcalinité et donc diminue le taux de précipitation du quartz (Hinmann, 1997). Ainsi la transformation de l'opale A en opale CT est ralentie en présence de matière organique et l'opale CT formée est mieux organisée qu'en absence de matière organique. Cependant, si des carbonates sont présents, alors cet effet de la matière organique est amoindri.

De même, le magnésium présent dans les eaux de porosité a un effet négatif sur la diagenèse de la silice. La présence de magnésium en solution diminue la sursaturation de la

silice par un processus de complexation (Williams et al., 1985). En effet, le magnésium peut s'associer à l'acide silicique et former un complexe (équation 3.12)

$$Mg^{2+} + H_4SiO_4\,(aq) \rightarrow MgH_3SiO_4^{+} + H^{+} \qquad [3.12]$$

La formation de ce complexe en consommant l'acide silicique diminue la sursaturation et empêche la formation du quartz. La complexation de la silice par des sulfates est aussi un processus important, surtout si le pH et la température augmentent (Fournier et Marshall, 1983).

Ainsi la présence de certains éléments dans les eaux de porosité peut influencer de façon positive ou négative la formation des cherts.

3.3 Conclusions sur la diagenèse des cherts

Le principal facteur déterminant la formation des cherts est la température et notamment son effet sur la solubilité de la silice. Ces roches peuvent donc être de bons paléo-thermomètres. La séquence diagénétique de la silice, déterminée dans les cherts d'origine biologique et dans les sinters est la suivante :

Opale A → Opale CT → quartz fibreux → microquartz

L'opale A est la forme biologique de la silice. L'opale CT doit être ordonnée ou réorganisée avant que le quartz puisse précipiter (Murata et Larson, 1975, Williams et al., 1985). Cette séquence diagénétique a été modifiée et est considérée comme plausible pour expliquer l'origine des cherts Précambriens (Knauth, 1994 ; Maliva et al., 2005). La séquence modifiée est la suivante :

Précurseur amorphe → quartz fibreux → microquartz

Dans ce cas, le précurseur du microquartz n'est pas l'opale A mais un précurseur amorphe de silice. Ce précurseur peut ensuite se transformer en quartz fibreux. Certains auteurs (Calvert, 1977; Knauth, 1994 ; Maliva et al., 2005) ont supposé que ce précurseur amorphe pouvait être l'opale CT mais cela n'a jamais été démontré. La diagenèse type des cherts est bien connue pour les cherts récents mais assez mal définie pour les cherts Précambriens. La figure 3.21 résume les différents processus diagénétiques à l'origine de la formation des cherts.

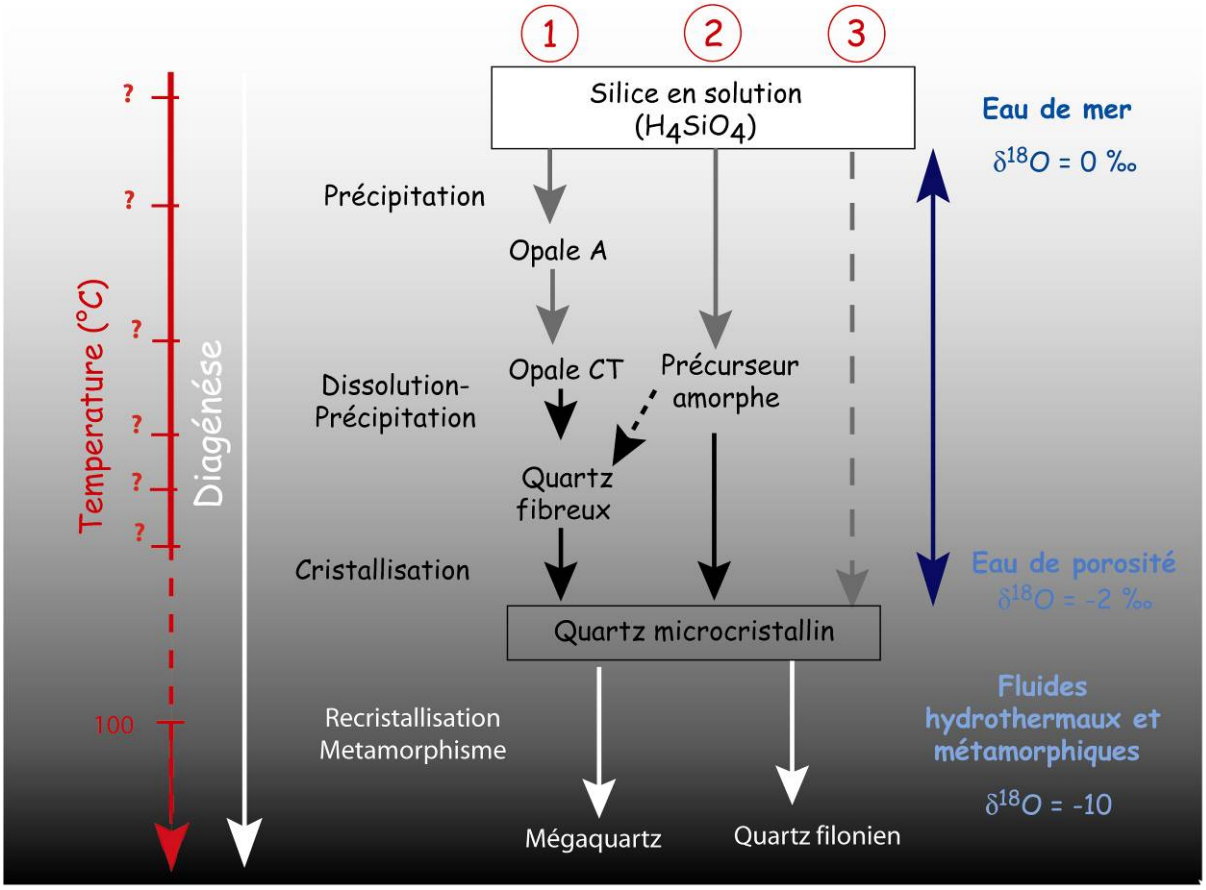


Figure 3.21 : Schéma de diagenèse des cherts. Le processus 1 correspond aux cherts d'origine biologique et aux sinters. Le processus 2 correspond aux cherts Précambriens. Le processus 3 est un processus possible démontré par McKenzie et Gees (1971).

Un troisième processus reporté sur la figure 3.21 a été invoqué pour expliquer la formation d'un chert (Simonson, 1985 ; Knauth, 1994). Il s'agit de la précipitation directe du quartz (processus 3 sur la figure 3.21). La précipitation directe du quartz est une réaction difficile notamment à cause de la forte énergie de la liaison Si-O. Toutefois, à l'issue de deux ans d'expériences, Mackenzie et Gees (1971) ont réussi à précipiter des grains de quartz à 20°C à partir de l'eau de mer. Ces grains de quartz avaient une taille de 10 µm, taille de l'ordre de celle du microquartz. Il est donc possible que certains cherts soient formés par la précipitation directe de quartz (Knauth, 1994).

L'augmentation de l'enfouissement et donc de la diagenèse permet les transformations de phases, néanmoins ces augmentations peuvent aussi influencer la composition isotopique de l'oxygène du fluide diagénétique. Ainsi la silice amorphe précipite au contact de l'eau de mer, tandis que le microquartz précipite à "l'équilibre" avec un fluide diagénétique ou une eau de porosité. Les effets de la diagenèse sur les compositions isotopiques et notamment de celles de l'oxygène sont explorés dans le chapitre 5.

Un chert est donc une roche diagénétique qui peut avoir conservé les caractéristiques environnementales de la précipitation de son précurseur, notamment si l'enfouissement subi a été peu profond. Les formes de silice ayant pu préserver des informations environnementales sont les premières à précipiter après la dissolution du précurseur, à savoir le microquartz et le quartz fibreux. L'étude des échantillons (partie suivante) a mis en évidence la faible présence de quartz radié contrairement au microquartz. Une étude détaillée du microquartz a donc été effectuée afin d'essayer de déterminer un critère pétrographique de préservation.

4. Présentation des cherts Précambriens

Les échantillons analysés proviennent de deux collections particulières, l'une étant celle du PPRG (Precambrian Research Group), décrite par Schopf (1992) et l'autre celle du professeur Awramick. Ces échantillons étant anciens, le choix de ceux étudiés a été déterminé grâce à différents critères : la préservation des échantillons et le nombre d'études antérieures sur ces échantillons et enfin leur âge. Trois formations ont été sélectionnées : une formation paléo-proterozoïque : la formation de Gunflint (Canada) et deux groupes archéens ; le groupe de Warawoona (Australie) et le groupe d'Onverwacht (Afrique du Sud).

4.1 Le Groupe d'Onverwacht

4.1.1 Localisation et Contexte Géologique

Le groupe d'Onverwacht fait partie de la ceinture archéenne de roches vertes de Barberton, située dans le Transvaal, en Afrique du Sud (Fig 3.22). La ceinture de Barberton est constituée d'une succession de roches sédimentaires et supracrustales : le super-groupe de Swaziland (Hofmann, 2005). Ce super-groupe a été daté par U/Pb sur zircons entre 3,55 et 3, 22 Ga (Kröner et al., 1990; Hofmann 2005 ; Hofmann, 2008) et contient de nombreux plutons et dômes intrusifs granitoïdes de composition TTG (De Ronde et De Wit, 1994; Lowe et Byerly, 1999), mis en place lors de différents épisodes magmatiques : à 3,45 Ga, 3,22 Ga et 3,1 Ga (Kamo et Davis, 1994). Les roches de la ceinture de Barberton ont été affectées par une altération associée à un métasomatisme dans des conditions métamorphiques de faible degré : schiste vert (Toulkéridis et al., 1998; Rouchon et al., 2008). Cette altération a donné lieu à une intense silicification et a permis la formation de séricite et de chlorite. Néanmoins, cette altération a conservé les textures sédimentaires et volcaniques primaires (Toulkeridis et al., 1998).

Le super-groupe de Swaziland est divisé en trois grandes unités stratigraphiques : le groupe d'Onverwacht, le groupe de Fig Tree et le groupe de Moodies.

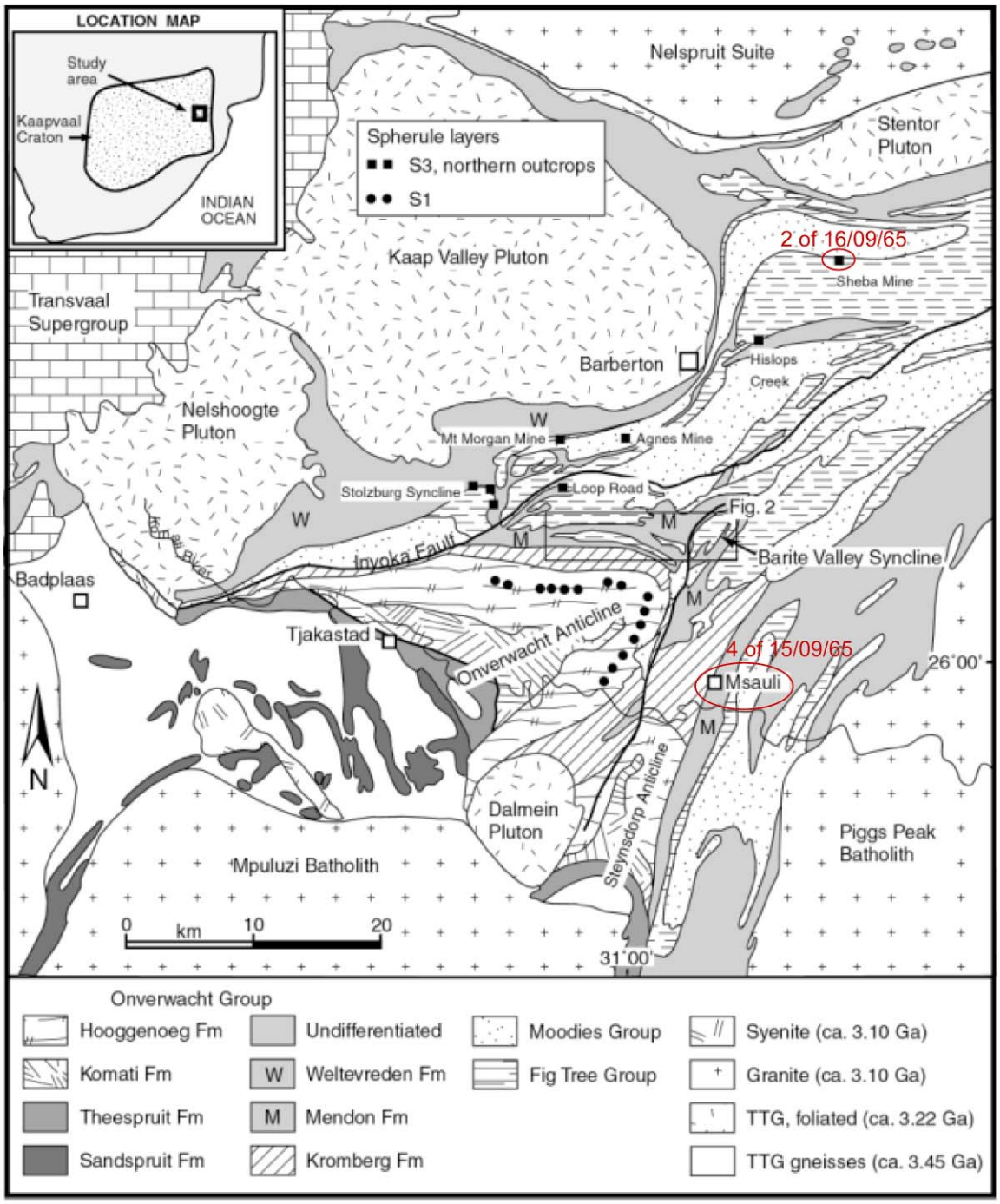


Figure 3.22 : Localisation du groupe d'Onverwacht et de deux des échantillons en rouge (A. Hofmann, com. pers.) Ces échantillons appartiennent à la formation Mendon

Le groupe de Fig Tree a été daté entre 3,260 Ga ± 3 Ma et 3,226 Ga (Hofmann, 2005) et est constitué de roches volcaniques felsiques et silicoclastiques. Les roches sédimentaires de ce groupe ont été déposées dans un environnement de dépôt varié, allant de

l'environnement marin profond à peu profond, du delta jusqu'à l'environnement alluvial (Lowe et Nocita, 1999). Trois événements thermiques majeurs ont affecté le groupe de Fig Tree ; 3,1 Ga, 2,7 Ga et 2,1 Ga (Toulkeridis et al., 1998).

Le Groupe de Moodies est composé essentiellement de roches sédimentaires, notamment des arénites riche en quartz. Ce groupe a été daté à 3,227 Ga (Kamo et Davis, 1994). L'environnement de dépôt de ce groupe serait un environnement marin peu profond ou fluvial (Hofmann, 2005).

Le groupe d'Onverwacht est composé de roches volcaniques et sédimentaires datées entre 3,55 Ga ± 3 Ma et 3,3 Ga ± 3 Ma (Kröner et al., 1996; Byerly et al., 1996). Ce groupe a une épaisseur totale de 14300 m (Lowe et Knauth, 1977) et est constitué de laves mafiques, de tuffs volcaniques, de cherts et de carbonates répartis en 6 formations stratigraphiques. Les formations inférieures, Sandspruit et Threespruit, contiennent des sédiments et sont en contact anormal avec le reste du groupe. Les quatre formations supérieures, Komati, Hoogenoeg, Kromberg et Mendon, forment une séquence complète de sédimentation avec le groupe Fig Tree (Viljoen et Viljoen, 1969; Tice et Lowe, 2004). La formation Mendon a été datée à 3,3 Ga ± 5 Ma (Byerly et al., 1996). Cette formation est constituée de komatiites, de basaltes komatiitiques fortement altérés en une roche verte, composée de cherts, phyllosilicates et de carbonates riches en chrome. Ces roches contiennent de nombreuses veines de cherts noirs (Hofmann et Harris, 2008).

4.1.2 Description des échantillons

Neufs échantillons provenant du groupe Onverwacht ont été étudiés : deux proviennent de la collection du Professeur Awramick : 2 of 16/09/65 et 4 of 15/09/65. Ces deux échantillons ont été récoltés par Preston Cloud (Communication personnelle du Pr. Awramick). L'échantillon 2 of 16/09/65 provient de la mine de Sheba, mine d'or située au Nord-Est de Barberton (Fig 3.22) tandis que l'échantillon 4 of 15/09/65 provient de la région de Msauli, située au Sud de Barberton (Fig 3.22). Ces deux échantillons proviennent de la formation Mendon.

Six échantillons proviennent du groupe PPRG : PPRG 193, PPRG 194, PPRG 196, PRRG 197, PPRG 198, PPRG 199, PPRG 200. Les échantillons PPRG 194, PPRG 196, PPRG 197, PPRG 200 ont été reçus en dernière année de thèse et n'ont pas fait l'objet d'une étude pétrographique détaillée. L'échantillon 2 of 16/09/65 a été plus particulièrement étudié (cf, partie 6). L'échantillon PPRG 193 provient de la formation Kromberg, tandis que les autres échantillons PPRG (194 à 200) proviennent de la Formation Zwartkoppie. Le nom de

cette formation a été abandonné depuis la collecte de ces échantillons. La formation Zwartkoppie correspondait à la formation supérieure du groupe d'Onverwacht. Elle correspond maintenant à la formation Mendon et à une partie du groupe de Fig Tree. Il est donc difficile de localiser ces échantillons. Néanmoins, à partir de Schopf et al., 1992, il paraît probable que ces échantillons proviennent de la région de la Sheba Mine (Fig. 3.22). Ces échantillons doivent donc eux aussi appartenir à la formation Mendon, voire au groupe de Fig Tree, pour l'échantillon PPRG 194.

Ces échantillons contiennent entre 65 % et 92 % de microquartz (Tableau 3.1), en moyenne plus de 15% de quartz filonien et très peu de quartz radié et de mégaquartz (Tableau 3.1). Les veines de quartz ont une taille variable entre quelques microns et plusieurs centaines de microns. Néanmoins les veines de taille supérieure à 100µm sont rares dans ces échantillons. Les veines sont distribuées aléatoirement et montrent souvent des figures de déformations (Fig. 3.23).

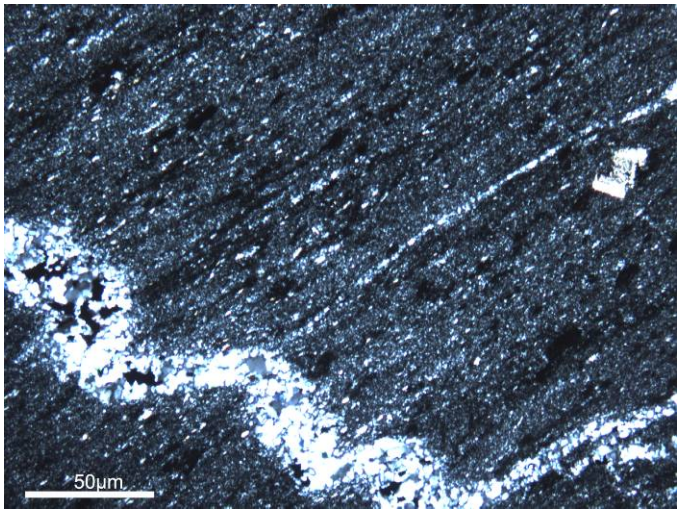


Figure 3.23 : Veine de quartz déformée présente dans l'échantillon 2 of 16/09/65. On peut noter la présence d'une ankérite dans le coin droit de la photo. Les taches sombres représentent des amas de matière organique.

Les grains de quartz présents dans les veines déformées présentent eux aussi des textures de déformation. Il apparaît donc que le remplissage des veines a lieu avant la déformation qui est indicatrice de modifications post-dépôt de ce cherts. Néanmoins, la matrice de microquartz ne montre pas de déformation. Cette matrice présente des laminations (Fig 3.23 et 3.24). Certains échantillons de cherts (2 of 16/09/65) sont finement lités et ces laminations sont soulignées par la présence de pyrites (Fig 3.24).

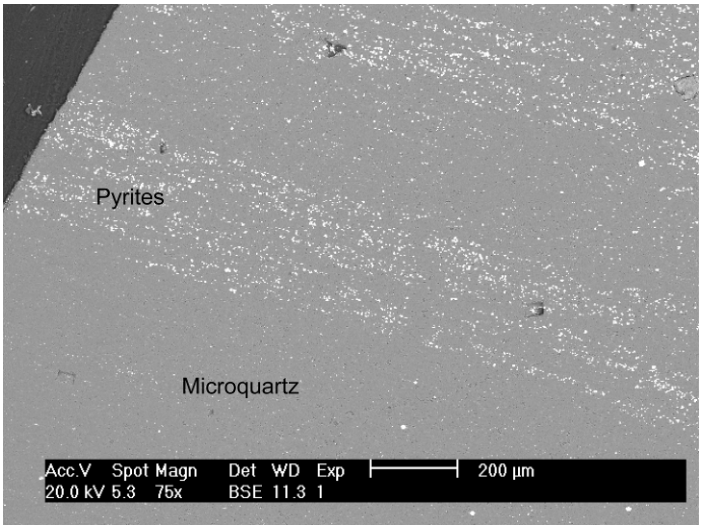


Figure 3.24 : Photo au microscope électronique de l'échantillon 2 of 16/09/65. Les laminations sont représentées par les pyrites (points brillants).

Ces pyrites sont disséminées dans la matrice de microquartz et sont très peu présentes dans les veines de quartz. La taille de ces pyrites ne dépasse pas les 20 µm. Quelques rutiles de tailles <5 µm ont aussi été observés dans les échantillons 4 of 15/09/65, PPRG 198 et PPRG 193.

Les échantillons de chert montrent une porosité importante, visible notamment dans le microquartz. (Fig 3.25)

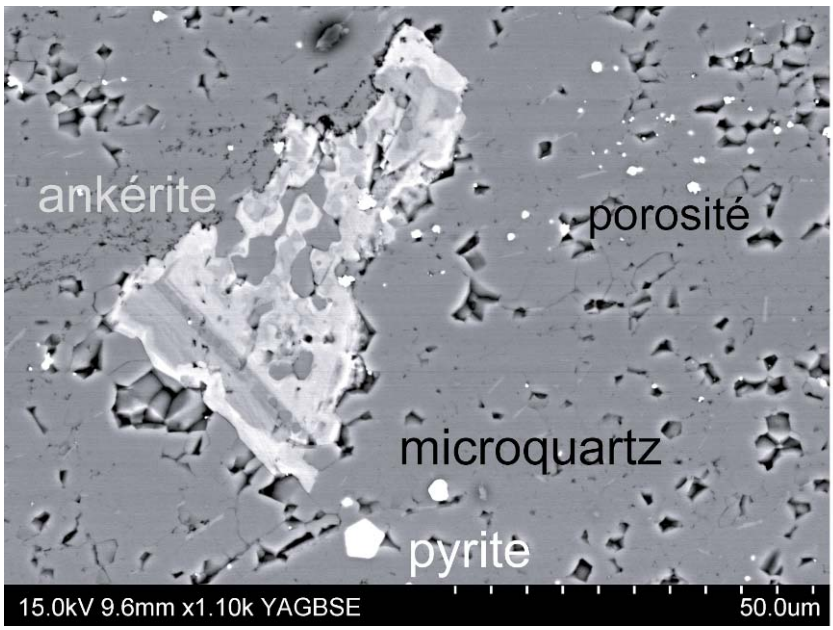


Figure 3.25 : Photo au microscope électronique à balayage de l'échantillon 2 of 16/09/65. On peut noter la présence d'une ankérite zonée et très altérée. A travers la porosité, on peut observer la petite taille des grains de microquartz.

Tous ces échantillons sont très riches en carbonates de fer, ankérites. Certains échantillons présentent des ankérites souvent zonées et altérées tandis que d'autres présentent des ankérites homogènes (Fig 3.26).

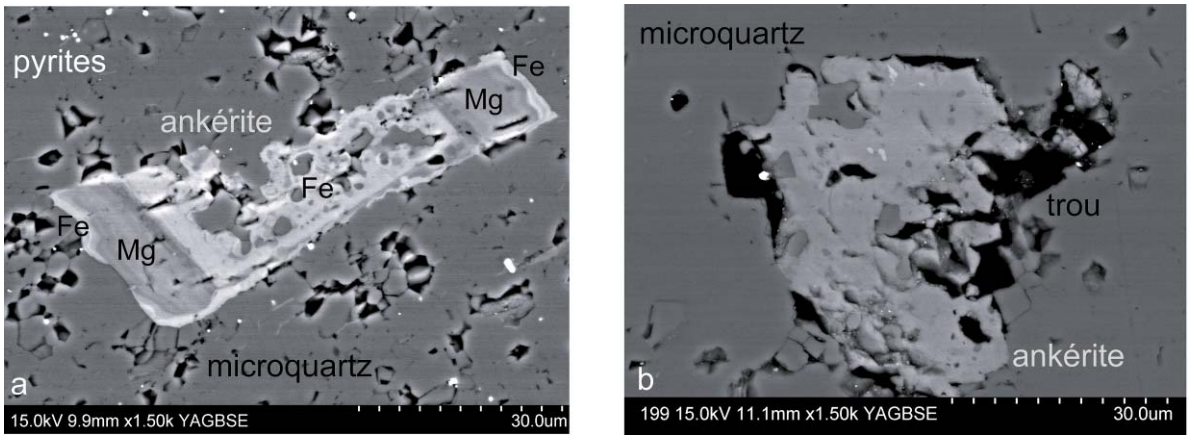


Figure 3.26: Photo en microscopie électronique à balayage d'ankérites de l'échantillon 2 of 16/09/65 (a) et de l'échantillon PPRG 199. L'ankérite (a) est zonée avec un cœur riche en fer et une bordure riche en magnésium et la bordure externe riche en fer, tandis que l'ankérite b est homogène.

Ces ankérites sont aussi bien présentes dans la matrice de microquartz que dans les veines de quartz (Fig 3.27).

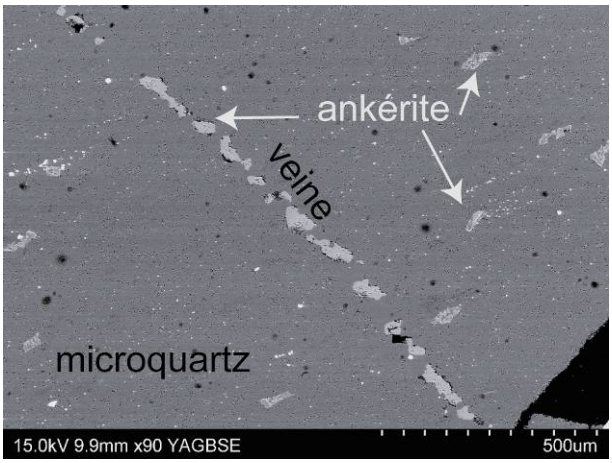


Figure 3.27 : Vue d'ensemble au microscope électronique de l'échantillon 2 of 16/09/65. Les ankérites sont aussi bien présentes dans la matrice de microquartz que dans la veine de quartz.

Néanmoins, les ankérites présentes dans les veines de quartz sont peu zonées contrairement à celles présentes dans la matrice. Les ankérites d'une veine de quartz de l'échantillon 2 of 16/09/65 ont fait l'objet d'une étude détaillée (chapitre 6). Ces ankérites peuvent être considérées comme primaires à la vue des observations pétrographiques et de la littérature. Ces ankérites ont donc pu être altérées lors de la silicification et de la mise en place

du chert. Les analyses isotopiques de l'oxygène nous permettront de discuter de l'origine de ces carbonates.

Enfin, certains échantillons (4 of 15/09/65, PPRG 198, PPRG 199 et PPRG 193) présentent des phases d'altération telles que des chlorites et des feldspaths potassiques (Fig. 3.28)

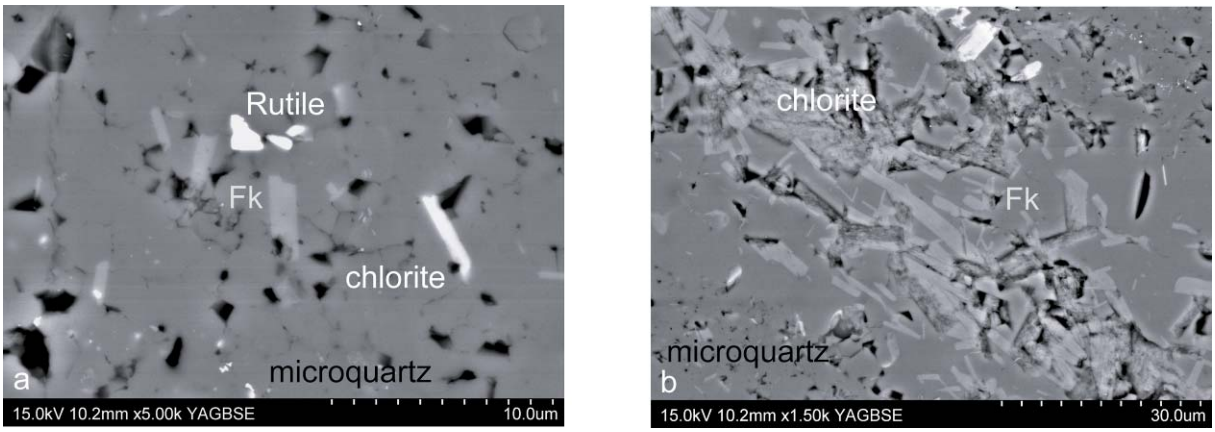


Figure 3.28 : Photo en microscopie électronique à balayage de chlorites (a) et de feldspath potassique Fk (b) dans l'échantillon 4 of 15/09/65. La photo b montre l'abondance des feldspaths potassiques.

La présence de chlorite et de feldspath potassique indique une altération assez importante de cet échantillon. La présence de chlorite dans d'autres cherts du groupe d'Onverwacht a été interprétée comme résultant du métasomatisme subit par ces cherts. Cet échantillon a été analysé avec précautions au vu de l'abondance de feldspaths et de chlorites au sein du microquartz et n'a pas été considéré comme préservé.

Les échantillons PPRG 198 et PPRG 199 présentent de nombreuses phases sulfurés métalliques telles que la galène (PbS), la sphalérite (ZnS) ou encore l'ullmanite (NiSbS). Ces échantillons contiennent aussi de la goethite (FeO(OH)). Il est difficile de déterminer si ces minéraux sont primaires ou secondaires. Ces minéraux témoignent d'une activité hydrothermale à proximité. Ces minéraux étant très petits et disséminés au sein de la matrice de microquartz, ces échantillons n'ont pas été retenus dans la suite de cette étude pour des raisons analytiques.

4.1.3 Conclusions sur les échantillons

La composition des différentes formes de quartz a été déterminée par analyse d'image et est reportée dans le Tableau 3.1. De plus, la présence d'ankérites et de sulfures a été reportée ainsi que la présence de minéraux accessoires.

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif de la composition des échantillons du groupe d'Onverwacht

Echantillons	Microqz (%)	Mégaqz (%)	Qz filonien (%)	Ankérites	Pyrites	Minéraux accessoires
2 of 16/09/65	83	2	15	X	X	-
4 of 15/09/65	88	0	12	-	X	hématite, chlorite, feldspath, rutile
PPRG 193	92	0	8	X	X	
PPRG 198	65	10	25	-	X	hématite, galène, goethite, sphalérite
PPRG 199	65	5	30	-	X	galène, goethite, sphalérite

4.2 Les cherts Archéens d'Australie : le groupe de Warawoona et la formation Tumbiana

4.2.1 Localisation et contexte géologique

Les cherts Archéens étudiés proviennent du craton des Pilbara (Fig 3.29) situé en Australie, qui comprend des terrains magmatiques et granitiques ainsi que des roches vertes datées entre 3,49 et 2,63 Ga Sur ce socle archéen repose le bassin d'Hammersley déposé entre 2,78 et 2,45 Ga (Van Kranendonk et al., 2006). Le groupe de Warawoona repose sur le socle de roches vertes et est constitué d'une succession de roches méta-volcaniques et méta-sédimentaires datés entre 3,52 et 3,43 Ga. Le groupe de Warawoona est surmonté des groupes plus jeunes de Kelly, Sulphur, Spring et Soanesville puis du super-groupe de De Grey et enfin des groupes de Fortescue et Tumbiana (Van Kranendonk et al., 2006).

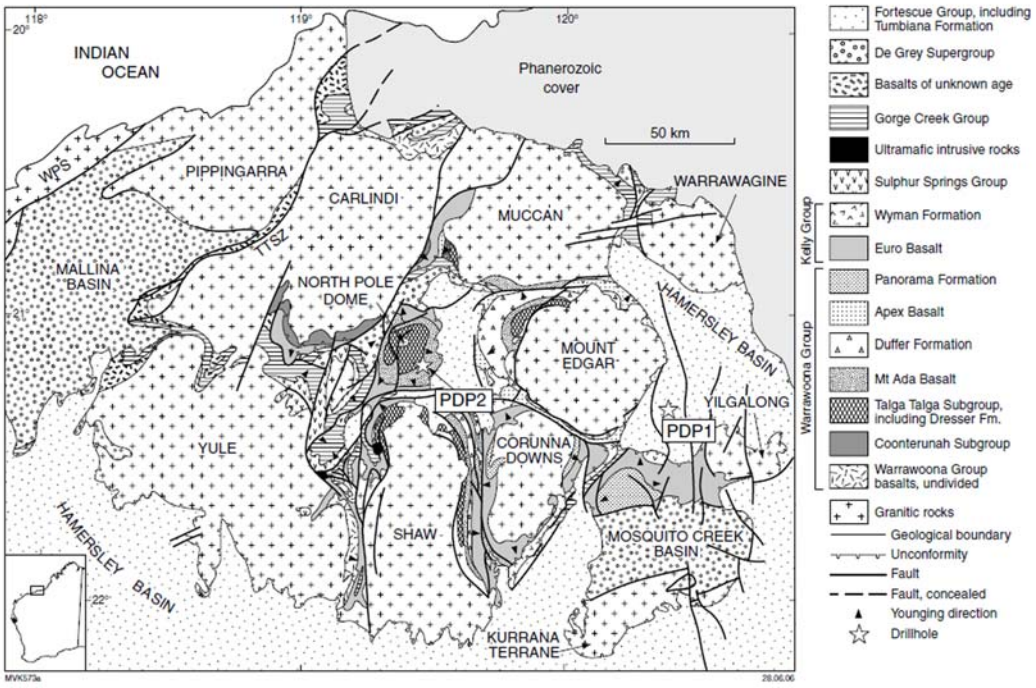


Figure 3.29 : Carte du craton de Pilbara en Australie (Van Kranendonk et al., 2006). Les cherts étudiés proviennent de la formation Dresser (quadrillé) et de la formation de Tumbiana (petites croix)). La formation Meenthena appartient à la formation de Tumbiana.

Le groupe de Warawoona est constitué d'une succession de basaltes et de roches volcaniques intercalées de roches sédimentaires. L'une des formations les plus étudiées parmi celles du groupe de Warawoona est la formation Dresser (Van Kranendonk et al., 2006). Cette formation a été datée à 3,527 ± 47 Ga (Van Kranendonk et al., 2008) et est particulièrement connue pour ses stromatolites (Walter et al., 1980 ; ; Buick et Dunlop, 1990 ; Nijman et al., 1998 ; Van Kranendonk et al., 2004, 2006, 2008). Ces stromatolites ont des formes de stratiforme, de cône ou encore de dôme (Fig. 3.30).



Figure 3.30 : Stromatolite en dôme de la formation Dresser (Van Kranendonk et al., 2006)

De possibles microfossiles ont été décrits dans la formation Dresser (Ueno et al., 2001, 2004). Néanmoins l'origine biologique de ces structures ainsi que celles des microfossiles est encore débattue.

La formation Dresser est composée majoritairement de cherts intercalés avec des roches volcaniques, et recoupés de veines de quartz et de barytine (Van Kranendonk et al., 2006). Les cherts sont souvent lités et contiennent du quartz en remplacement de gypse, d'anhydrite et de barytine (Van Kranendonk et al., 2006). L'origine de cette formation a été interprétées comme étant hydrothermale (Van Kranendonk et al., 2006). Un modèle de dépôt est présenté par la figure 3.31.

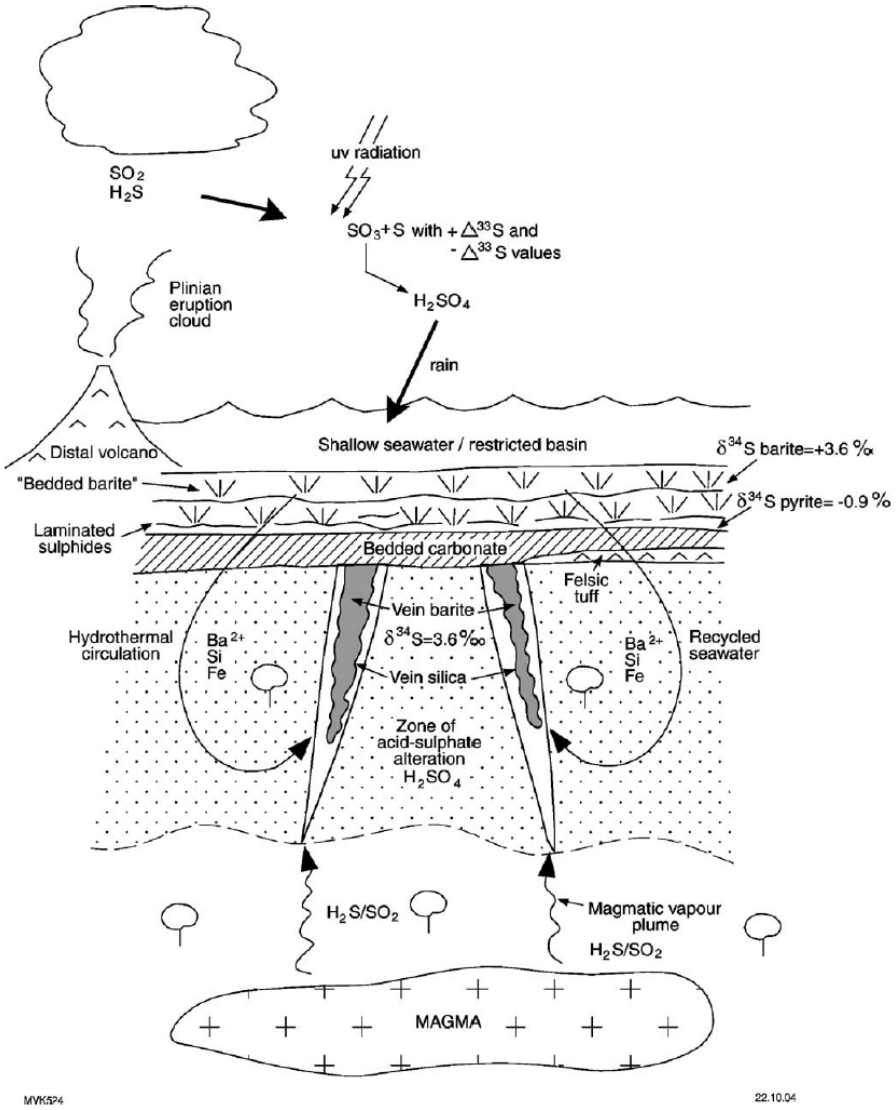


Figure 3.31 : Modèle de dépôt de la formation Dresser (Van Kranendonk et al., 2006). Ce modèle fait intervenir une composante hydrothermale et une composante magmatique. La composante hydrothermale est constituée d'eau de mer recyclée provenant d'une caldera volcanique et circulant à travers des basaltes. La composante magmatique est constituée de fluides réduits riches en H_2S.

Ce modèle (Van Kranendonk et al., 2006) fait intervenir une composante hydrothermale et une composante magmatique. La circulation hydrothermale a permis de libérer en solution Si, Ba et Fe et de transporter ces éléments vers la surface. Le fluide magmatique riche en H_2S peut réagir avec le fer en excès pour former les sulfures. De plus H_2S et SO_2 présents dans le fluide magmatique réagissent avec l'eau et forment H_2SO_4, qui contribue à l'altération intense des roches hôtes. L'excès de SO_4 libéré par cette altération réagit avec Ba et permet la précipitation de barytine à basse température dans les veines et en surface. Enfin, le volcanisme Plinien libére H_2S et SO_2 dans l'atmosphère. L'intense radiation UV associé à une faible pO_2 permet de dissocier ces gaz en SO_3 et S^0 et donc de contribuer au fractionnement indépendant de la masse du soufre ($\Delta^{33}S$). Ces fractionnements sont présents dans les sulfates et dans les sulfures (Farquhar et al., 2000).

Les cherts de la formation Dresser sont donc interprétés comme résultant d'une circulation hydrothermale intense (Van Buick et Dunlop, 1990 ; Ueno, 2004 ; Pirajno et al. 1992 ; Pirajno et Van Kranendonk, 2005 ; Van Kranendonk et al., 2006).

Le groupe de Fortescue est composé de roches volcaniques et sédimentaires et notamment la formation sédimentaire de Tumbiana. Cette formation contient une unité inférieure basaltique surmontée de la formation Meentheena (Van Kranendonk et al., 2006). La formation Meentheena est une formation sédimentaire contenant de nombreux stromatolites (Walter et al., 1980), quelques microfossiles (Schopf et Walter, 1983). Cette formation est surtout connue à cause de son excursion isotopique. En effet, le $\delta^{13}C$ des kérogènes est compris entre -40 et -60 ‰. Ces valeurs record ont été interprétés comme étant une trace de la méthanotrophie (Packer, 1990).

Les cherts provenant d'Australie ayant probablement une origine hydrothermale, peu d'échantillons ont été étudiés.

4.2.2 Description des échantillons

Trois échantillons provenant de la formation Towers (PPRG 006; PPRG 002; PPRG 013), un échantillon provenant de la formation Dresser (4 of 03/08/85) et un échantillon provenant de celle de Meentheena (1 of 07/07/90), ont été étudiés. La formation Towers a été réexaminée par Van Kranendonk et al., (2006) et finalement considérée comme une intercalation stratigraphique. Les roches appartenant à cette formation appartiennent maintenant à trois formations ; Marble Bar, Strelley Pool chert et la formation Duffer. Il apparaît donc difficile de déduire la formation de nos trois échantillons, néanmoins nous

pouvons supposer que ces échantillons appartiennent soit au Marble Bar chert soit à la formation Dresser.

Ces échantillons contiennent majoritairement du microquartz (>80 %), du quartz filonien et rarement du mégaquartz et du quartz fibreux. Ces échantillons montrent une porosité notable mais inférieure à 10 % (cf. partie 5).

Ces échantillons contiennent de nombreuses veines de quartz, notamment les échantillons 4 of 03/08/85 (Fig 3.32) et PPRG 006.

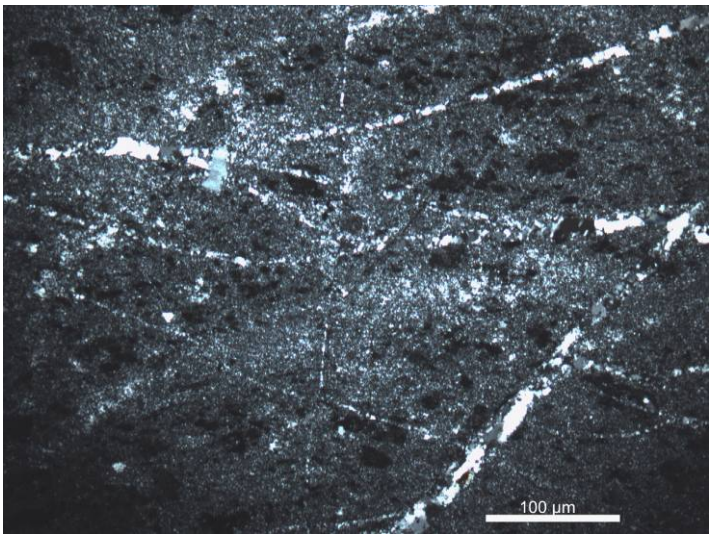


Figure 3.32 : Photo en microscopie optique en lumière LPA des veines de quartz de l'échantillon 4 of 03/08/85. La matrice est constituée de microquartz et de matière organique.

Les veines de quartz des cherts de la formation Dresser et Tumbiana sont généralement plus larges que celles présentes dans les échantillons de cherts d'Onverwacht (Fig 3.33). En effet, un grand nombre de veines de quartz ont des tailles supérieures à 100-150 µm.

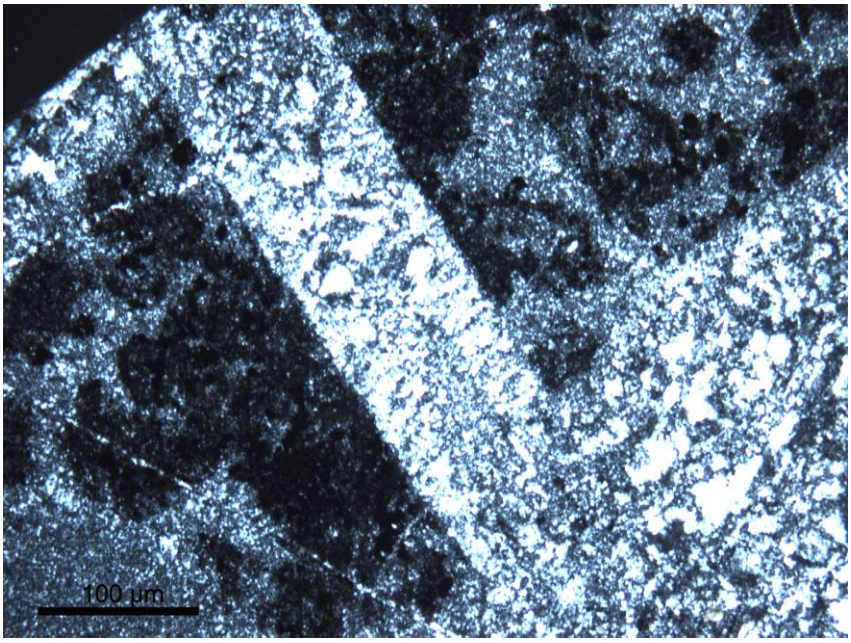


Figure 3.33 : Photo en microscopie optique en lumière polarisée non analysée d'une large veine (>100 µm) de l'échantillon PPRG 013.

Les échantillons de la formation Dresser et Tumbiana ne présentent pas de carbonates de fer. Par contre, ces échantillons sont riches en matière organique et notamment l'échantillon 1 of 06/07/90 (Fig. 3.34). Cette matière organique est souvent située dans les creux ou les fractures de l'échantillon.

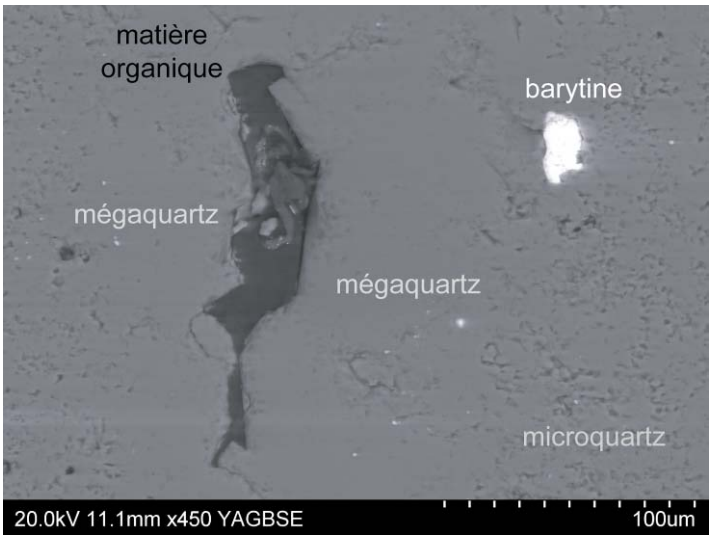


Figure 3.34: Photo en microscopie électronique à balayage de la matière organique présente dans l'échantillon 1 of 06/07/90 de la formation de Tumbiana.

La figure 3.34 permet également d'observer la différence de taille des cristaux de quartz entre la matrice constituée de microquartz et la proximité immédiate de la matière organique constituée de cristaux de grande taille >50µm de mégaquartz.

Ces échantillons contiennent des pyrites. Contrairement aux échantillons d'Afrique du Sud, ces échantillons contiennent peu de minéraux accessoires : quelques oxydes de fer de type hématite et des barytines.

4.2.3 Conclusions sur les échantillons

La composition des différents échantillons est donnée dans le tableau suivant (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : tableau récapitulatif de la composition des échantillons du groupe de Warawoona et de la formation de Meentheena.

Echantillons	Microqz (%)	Mégaqz (%)	Qz filonien (%)	Qz fibreux (%)	Ankérites	Pyrites	Minéraux accessoires
1 of 07/06/90	86	2	8	4	-	X	hématite, barytine
PPRG 006	79	1	20	0	-	X	barytine
PPRG 002	93	5	2	0	-	X	
PPRG 013	53	2	45	0	-	X	hématite

4.3 Les cherts de la formation de Gunflint

4.3.1 Localisation et contexte géologique

La formation ferrifère précambrienne de Gunflint est située au Canada, au nord du lac supérieur. La formation de Gunflint est formée de l'unité médiane du groupe d'Animikie du Nord-Ouest de l'Ontario et s'étend sur 177km environ (Fig 3.35) de Thunder Bay (Ontario, Canada) au Nord du Minnesota (Etats-Unis). Cette formation épaisse de 122 m est recouverte de manière concordante par la formation Rove (Floran et Papike, 1978).

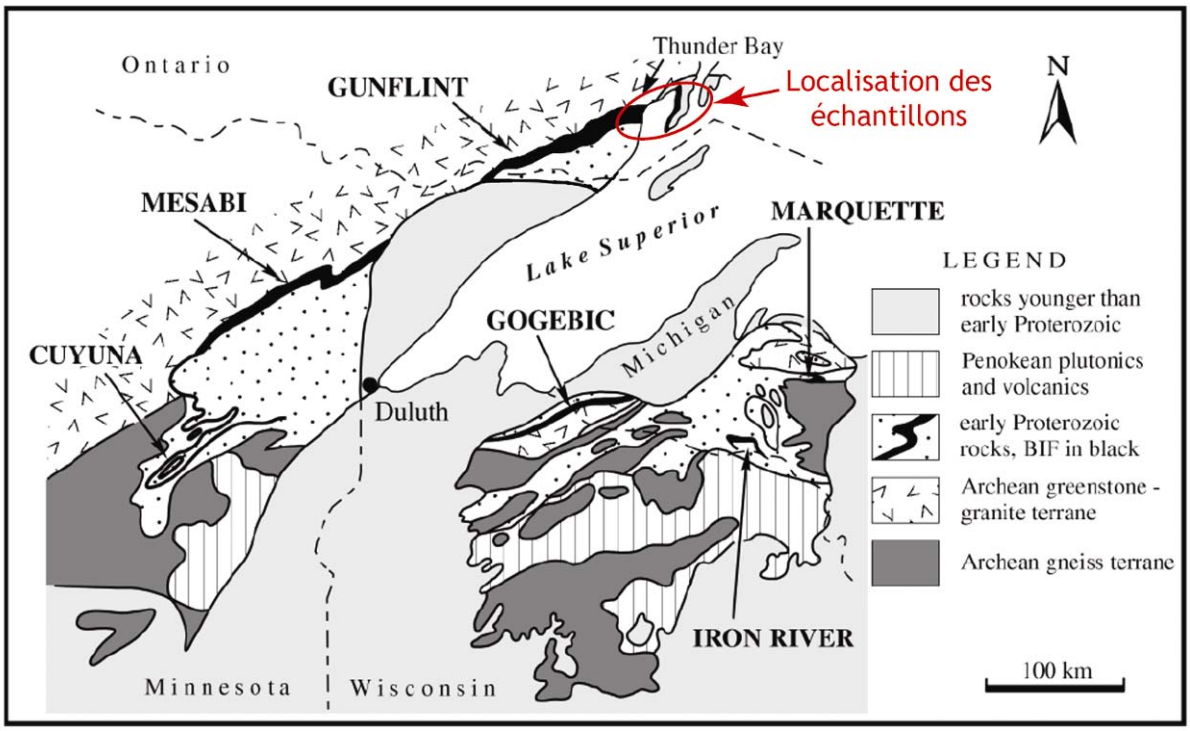


Figure 3.35 : Localisation de la formation de Gunflint et des échantillons étudiés (d'après Fralick et al., 2002). Les formations ferrifères précambriennes (en noir) sont situées majoritairement au Nord du lac Supérieur.

La formation de Gunflint est composée d'une alternance de roches sédimentaires : cherts et roches carbonatées (Carrigan et Cameron, 1992). Vers le Sud-Ouest, les formations Rove et Gunflint sont recoupées par le complexe intrusif de Duluth (en gris sur la figure). Les effets potentiels de ce métamorphisme de contact ont été étudiés dans la formation de Gunflint. Ainsi le silicate de fer prédominant dans cette formation est la greenalite (Fe_2-$_3Si_2(OH)_4$) (Klein, 1974), qui est converti rapidement même dans des conditions de faible métamorphisme en stilpnomelane :

$(Ca,Na,K)_4Ti_{0.1}Al_{2.3}Fe_{35.5}Mn_{0.8}Mg_{9.3}(Si_{63}Al_9)(O,OH)_{216}.nH_20$ (Eggleton, 1972)

et minnesotaite, minéral qui possède une structure similaire à celle du quartz (Klein, 1974). De plus, une étude des compositions isotopiques de l'oxygène des cherts de la formation Gunflint le long d'un profil de 220 km (Winter and Knauth, 1992) a montré l'absence de relation entre les compositions isotopiques et la proximité du complexe métamorphique de Duluth ou de l'orogène Penekoean.

Enfin, l'abondance et la préservation importante des microfossiles (Fig 3.36) trouvés dans cette formation (Barghoorn et Tyler, 1965; Awramick et Barghoorn, 1977) atteste de la faible altération subie par cette formation. C'est en effet dans cette formation que les premiers microfossiles précambriens ont été trouvés et décrits (Schopf, 1980).

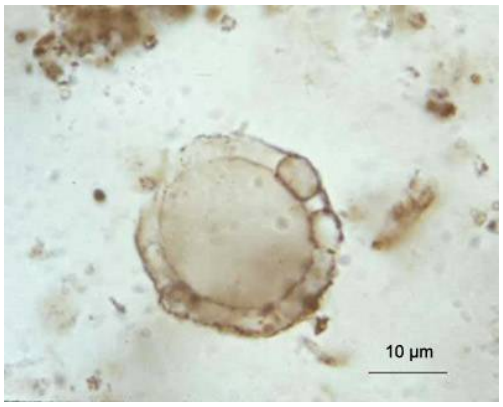


Figure 3.36 : Microfossile Eosphaera de la formation, Gunflint (photo de H. Hofmann, Mg Gill, Univ)

L'abondance de ces microfossiles est un critère de préservation de cette formation. Ainsi la formation de Gunflint a subi un enfouissement peu profond (Winter et Knauth, 1992) et la température maximum atteinte est de l'ordre d'une centaine de degrés entre 100 et 130 °C (Myano, 1987). Cette formation a été datée par la méthode U-Pb dans des zircons de tuff volcaniques situés juste en dessous de la formation de Gunflint à 1878,3 ±1,3 Ma (Falick et al., 2002).

Différents auteurs ont décrit la stratigraphie de cette formation (Goodwin, 1956 ; Simonson, 1987 ; Pufahl 1996). Le nombre de membres et de lithofaciès varie entre 4 et 5 selon les auteurs (Goodwin, 1956; Pufahl, 1996). Selon Goodwin (1956), les quatre membres sont le conglomérat basal, le Gunflint inférieur, le Gunflint supérieur, et le calcaire supérieur. Tous ces membres contiennent une proportion variable de cherts, carbonates et dépôts volcaniques.

D'autres auteurs ont préféré définir des faciès, ainsi Winter et Knauth (1992) ont défini quatre faciès, un faciès lité, un faciès arénitique, un faciès algaire et un faciès argileux.

Le faciès lité consiste en des lits intercalés de 1 à 8 cm de chert lutétique, d'ankérite et de sidérite. Le chert lutétique est défini comme un précipité chimique microcristallin de silice (Winter et Knauth, 1992). Lorsque ce faciès affleure, il présente des horizons de brèches syn-sédimentaires, qui laissent suggérer un dépôt dans un milieu relativement profond (Winter et Knauth, 1992).

Le faciès arénitique comprend des grains de cherts cimentés par du microquartz (Winter et Knauth, 1992 ; Maliva, 2005). Ce type de faciès est un dépôt clastique de grains érodés, qui est interprété comme déposé dans un environnement sub-tidal de haute énergie (Winter et Knauth, 1992; Malia et al. 2005). La porosité intergranulaire est composée d'un ciment microcristallin ou microquartz et peut être très importante, de l'ordre de 35% (Winter et Knauth, 1992). La présence de cette porosité importante indique que la lithification de ce

chert a eu lieu au tout début de la diagenèse (Simonson, 1987; Maliva et al. 2005). De plus, ce faciès montre des cherts très peu compactés avec des grains fracturés. Cette fracturation importante, non associée aux bordures de grains, peut être interprétée comme résultant de la perte d'eau lors de la transformation d'un gel siliceux en quartz (Maliva et al., 2005)

Le faciès algaire affleure sous la forme de monts de quelques centimètres jusqu'à 2 mètres de diamètre (Winter et Knauth, 1992). Ce faciès est souvent finement lité avec quelques oolithes ferrugineux. Ce faciès est particulièrement connu pour son abondance en microfossiles (Awramick et Barghoorn, 1977). L'environnement de dépôt de ce type de faciès est peu connu mais la présence des oolithes indique un environnement tidal avec des courants (Winter et Knauth, 1992). Le faciès algaire inférieur s'est déposé directement sur le membre conglomératique ou sur le socle archéen. Ainsi ce faciès est considéré comme s'étant déposé dans l'environnement de dépôt le plus profond (Winter et Knauth, 1992).

Le faciès argileux est constitué de roches silicoclastiques riches en pyrites, matière organique (jusqu'à 9,3 wt.%, Stille and Clauer, 1986) avec quelques unités de tuff volcaniques (Winter et Knauth, 1992). Les carbonates présents dans ce faciès sont essentiellement des sidérites. Ce faciès est situé au-dessus du faciès algaire et en-dessous du faciès arénitique (Goodwin, 1956). Ainsi la matière organique pourrait provenir de la dégradation des organismes algaires et la source des roches silicoclastiques proviendrait de l'altération continentale.

L'environnement de dépôt de la formation de Gunflint est interprété comme une marge continentale (Simonson, 1985) comprenant un bassin d'avant arc ou lagon permettant le dépôt du faciès argileux, d'une zone péritidale permettant le dépôt du faciès algaire, d'une plage permettant le dépôt du faciès arénitique et enfin d'un environnement profond permettant le dépôt du faciès lité (Winter et Knauth, 1992). Cet environnement est proche des environnements de dépôts carbonatés actuels. L'environnement de dépôt de la formation de Gunflint est clairement marin (Simonson, 1987 ;Carrigan et Cameron, 1992 ; Winter et Knauth, 1992) et aucune évidence claire d'interaction d'eau météorique n'a été mise en évidence lors de la formation des cherts (Winter et Knauth, 1992). Enfin les études géochimiques précédentes ont mis en évidence que la silicification était contemporaine de la diagenèse de ces roches (Carrigan et Cameron, 1992 ; Winter et Knauth, 1992).

4.3.2 Description des échantillons

Cinq échantillons caractéristiques de cette formation ont été étudiés. Trois proviennent du membre du Gunflint inférieur (3 of 06/30/84 ; 4 of 06/30/84 et 5 of 06/28/84) et deux

proviennent du Gunflint supérieur (1a of 06/29/84 et 1c of 06/29/84). Une localisation plus précise de ces échantillons n'a pas pu être obtenue. Il est donc difficile de relier ces échantillons à un type de faciès. Néanmoins, ces échantillons ne proviennent pas du faciès argileux, ni du faciès lité. A l'exception de l'échantillon 4 of 06/30/84, aucun échantillon ne présente les caractéristiques d'un chert granulaire, cet échantillon pourrait donc provenir du faciès arénitique. Les autres échantillons étudiés pourraient provenir du faciès algaire.

Ces échantillons contiennent entre 85 % et 95 % de microquartz, ainsi que du quartz filonien, du quartz radié et du mégaquartz (Tableau 3.3). Aucun de ces échantillons n'a montré la présence de silice amorphe. Deux échantillons (1c of 06/29/84 et 4 of 06/30/84) contiennent des veines de quartz de très petites tailles, de l'ordre de 50 µm.

Ces échantillons contiennent des carbonates de fer; essentiellement des ankérites et des sidérites. Tous ces carbonates sont zonés et très altérés (Fig 3.37).

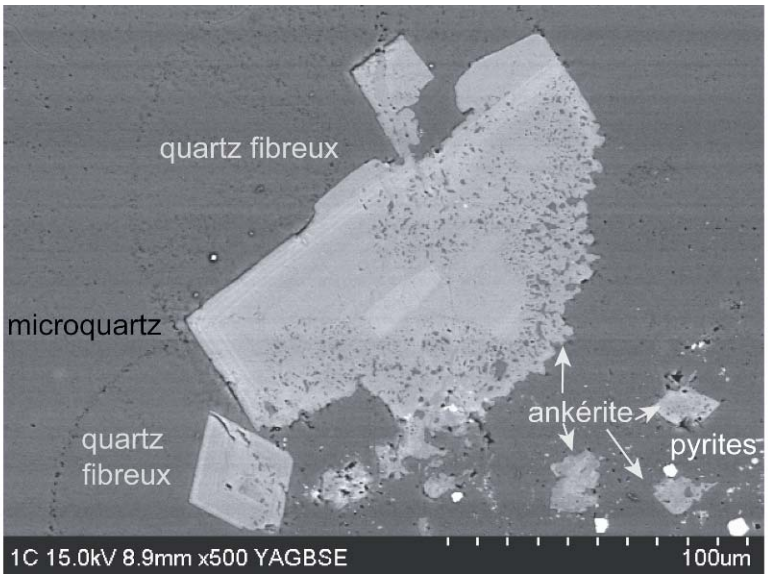


Figure 3.37 : Photo en microscopie électronique d'ankérites altérées dans l'échantillon (1c of 06/29/84). La matrice est constituée de microquartz et de quartz radié, les points brillants correspondent à des pyrites.

De plus, certains échantillons (5 of 06/28/84 et 3 of 06/30/84) contiennent de l'hématite et de la magnétite (Fig. 3.38).

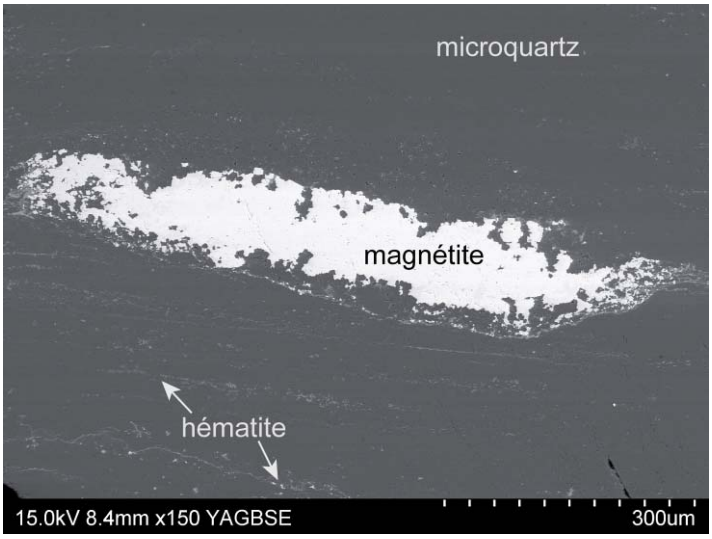


Figure 3.38 : Magnétite et hématite en microscopie électronique à balayage (échantillon 5 of 06/28/84).

L'apatite est aussi présente (Fig. 3.39), en très petite quantité, souvent altérée et associée étroitement à de la matière organique. Cette association rendra par ailleurs impossible toute analyse des compositions isotopiques de l'oxygène à la sonde ionique.

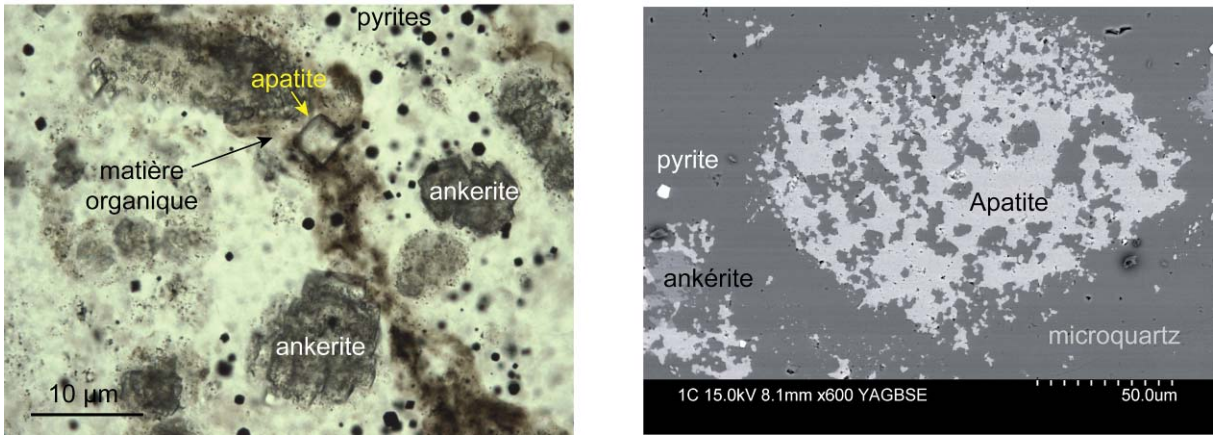


Figure 3.39 : Apatite associée à des ankérites et des pyrites (échantillon Gunflint 1c of 06/29/84) en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage. Ce n'est pas la même apatite dans les deux photos. On peut noter la présence importante de matière organique sous la forme de filaments marron.

Ces échantillons contiennent également beaucoup de sulfures de fer de type pyrites (Fig. 3.40), disséminés aléatoirement dans la matrice. Ces pyrites sont peu altérées, de très petites tailles et parfois associées à de l'apatite.

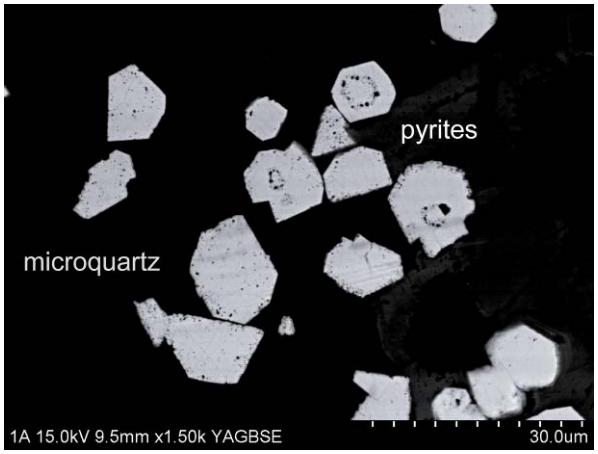


Figure 3.40 : Pyrites en microscopie électronique à balayage (échantillon 1a of 06/29/84).

Enfin deux échantillons (3 of 06/30/84 et 5 of 06/28/84) présentent des oolithes ferrugineuses (Fig. 3.41).

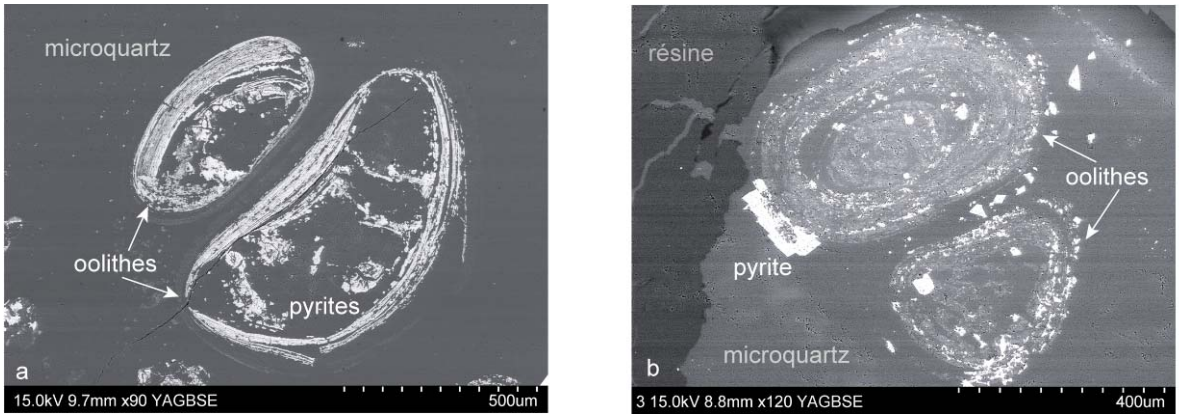


Figure 3.41 : Oolithes ferrugineuses en microscopie électronique à balayage (a: échantillon 5 of 06/28/84 et b: échantillon 3 of 06/30/84)

Un échantillon (4 of 06/30/84) présente des phases d'altération de type chlorites (Fig. 3.42)

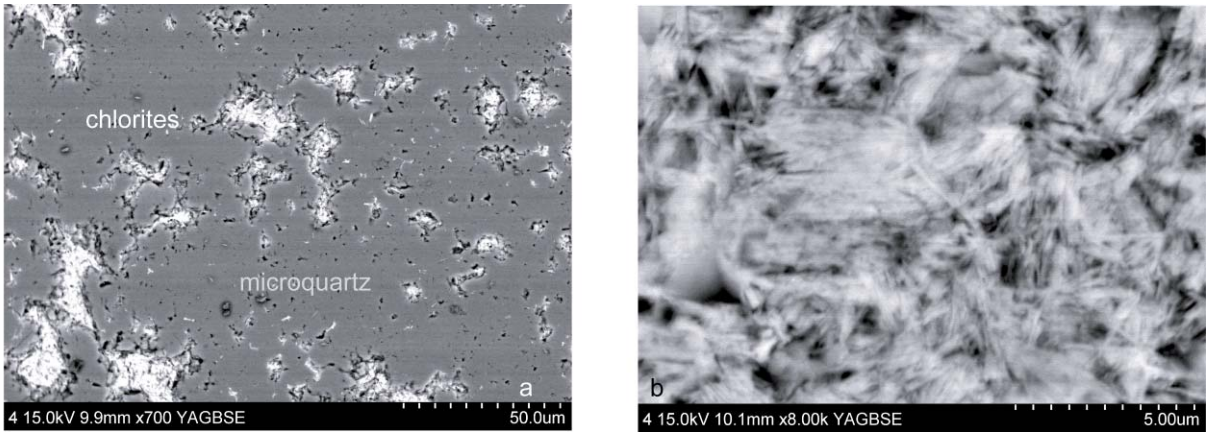


Figure 3.32 : Chlorites présentes dans la porosité de l'échantillon 4 of 06/30/84 en vue large (a) et en détail (b)

Cet échantillon a donc été analysé avec précaution à la sonde ionique afin d'éviter toute mesure de la composition isotopique des chlorites et non du microquartz. Les échantillons de la formation de Gunflint apparaissent être les mieux préservés. De plus, ce sont ceux qui contiennent le plus de formes de silice différentes.

4.3.3 Conclusions sur les échantillons

La composition des échantillons étudiés est donnée dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : tableau récapitulatif de la composition des échantillons de la formation de Gunflint

Echantillons	Microqz (%)	Mégaqz (%)	Qz filonien (%)	Qz fibreux (%)	Qz détrital (%)	Carbonates	Pyrites	Minéraux accessoires
1a of 06/29/84	100	-	-	-	-	dolomite, ankerite	X	
1c of 06/29/84	88	< 1	2	10	-	dolomite, ankerite	X	apatite
3 of 06/30/84	100	-	-	-	-	sidérite	X	
4 of 06/30/84	92	-	2	6	-	sidérite	X	chlorites
5 of 06/28/84	100	-	-	-		sidérite	X	magnétite

Les échantillons de Gunflint contiennent peu de minéraux accessoires à l'exception de l'échantillon 4 of 06/30/84. Tous les échantillons de Gunflint contiennent des pyrites et des carbonates de fer. Ces échantillons ne montrent pas la même répartition des formes de silice. Trois échantillons ne contiennent que du microquartz. La proportion de mégaquartz dans l'échantillon 1c of 06/29/84 n'a pas pu être déterminée avec précision.

5. Etude détaillée du microquartz

Le microquartz est l'un des constituants majeurs des cherts, contrairement aux autres formes de silice. Le microquartz est considéré comme étant l'une des premières formes de silice à apparaître lors de la formation d'un chert (Knauth, 1994). Dans les cherts récents, le microquartz provient de la transformation de l'opale CT.

Il est donc apparu important d'étudier précisément ce microquartz en microscopie optique et électronique. La caractérisation du microquartz a essentiellement été réalisée dans deux échantillons, l'échantillon 1c of 06/29/84 daté du Protérozoïque et provenant de la formation de Gunflint (1,9 Ga, Canada) et l'échantillon PPRG 006 daté de l'Archéen et provenant de la formation Dresser (3,5 Ga, Australie). En effet, la formation de Gunflint est considérée comme préservée tandis que la formation Dresser est considérée comme hydrothermale. Afin d'observer si le microquartz peut être diffèrent pétrographiquement selon son origine, une étude microscopique de ce microquartz a été réalisée.

5.1 Description pétrographique

Le quartz microcristallin est la forme majoritaire de silice présente dans les cherts (Knauth, 1973, 1994). Ce microquartz constitue 80% en moyenne des échantillons. Une diffraction aux rayons X (fig 3.33) sur poudre a été réalisée dans le microquartz des deux échantillons choisis. Cette diffraction aux rayons X a été réalisée au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) à Nancy.

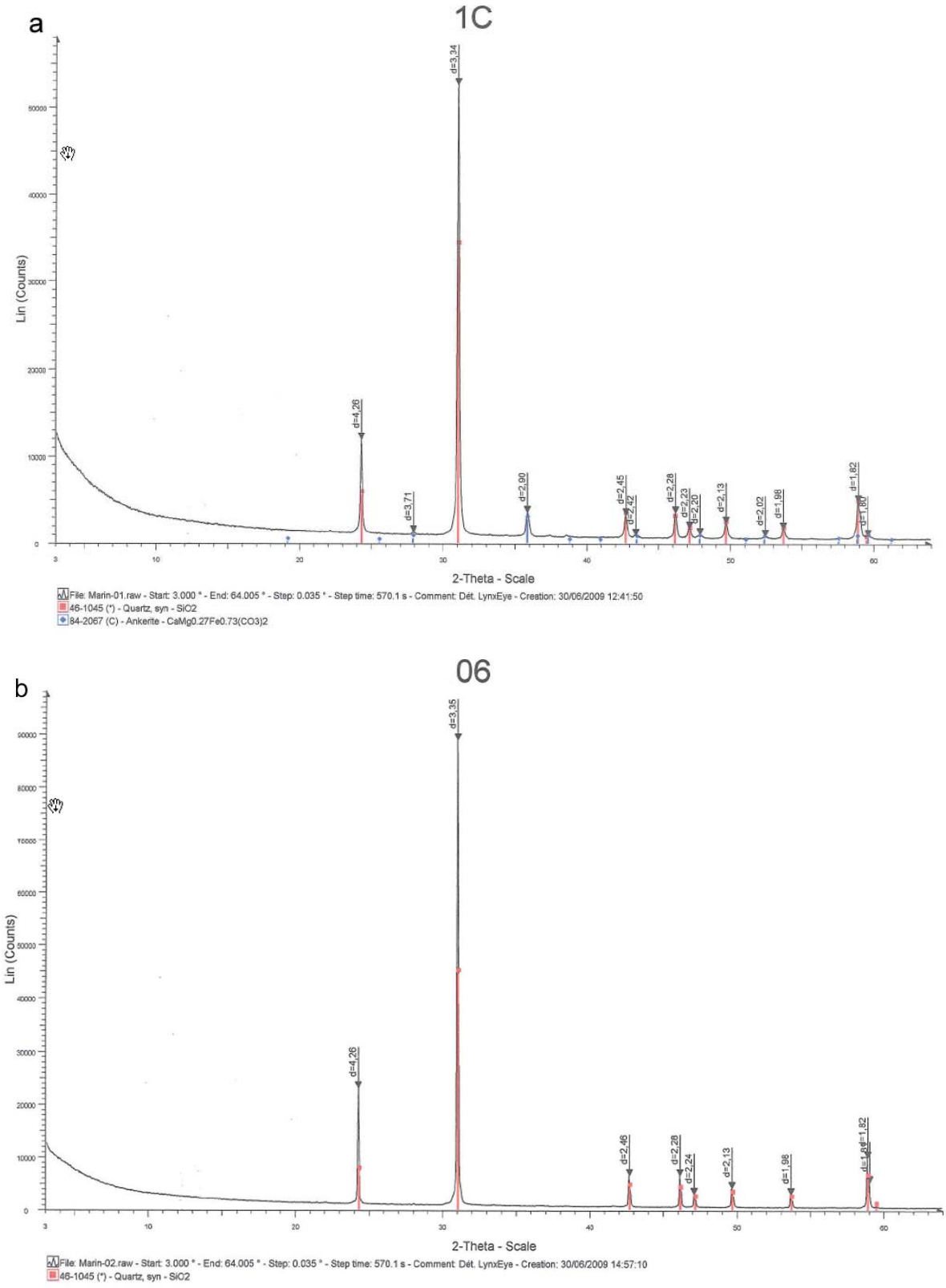


Figure 3.33 : Spectres de diffraction aux rayons X de l'échantillon 1c of 06/29/84 (a) et de l'échantillon PPRG 006 (b). Les pics rouges correspondent au quartz α tandis que les pics bleus (a) correspondent à l'ankérite.

Les clichés de diffractions aux rayons X sont identiques pour l'échantillon 1c of 06/29/84 et l'échantillon PPRG 006. Le microquartz de ces deux échantillons est donc constitué de quartz α. Ces échantillons ne montrent pas de trace importante de silice amorphe, (le seuil de détection est de 5%). La seule différence notable est la présence d'ankérite dans le spectre de diffraction de l'échantillon 1c of 06/29/84.

L'observation microscopique optique a mis en évidence que le microquartz est constitué de cristaux engrenés de taille micrométrique entre 2 et 30 µm de quartz α (Fig. 3.34). Ces cristaux ont des bordures de grains diffuses et une extinction ondulante (Knauth, 1994).

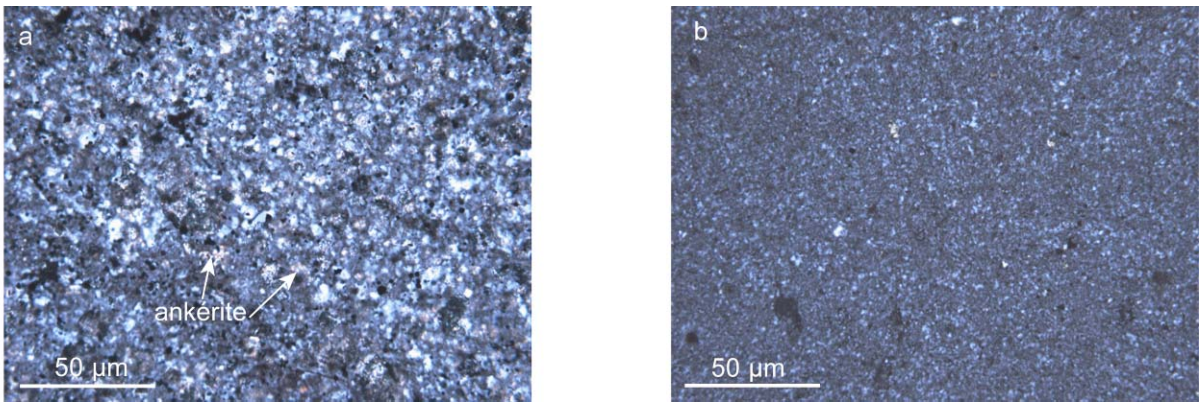


Figure 3.34 : Photo en microscopie optique du microquartz de l'échantillon 1c of 06/29/84 (a) et de l'échantillon PPRG 006 (b). On peut noter la petite taille des cristaux de microquartz.

L'observation microscopique montre que la taille des cristaux de microquartz est similaire dans les deux échantillons. Toutefois, l'échantillon PPRG 006 montre une taille de cristaux homogènes et supérieure à 20µm tandis que l'échantillon 1c of 06/29/84 présente une plus grande variation de taille de cristaux. On peut noter la présence importante d'ankérites de petite taille (>20µm) disséminées dans la matrice de microquartz de l'échantillon 1c of 06/29/84.

5.2 Caractérisation du microquartz par microscopie électronique à balayage

L'observation du microquartz au microscope électronique à balayage a permis de mieux détailler les caractéristiques de ce type de quartz (Fig. 3.35)

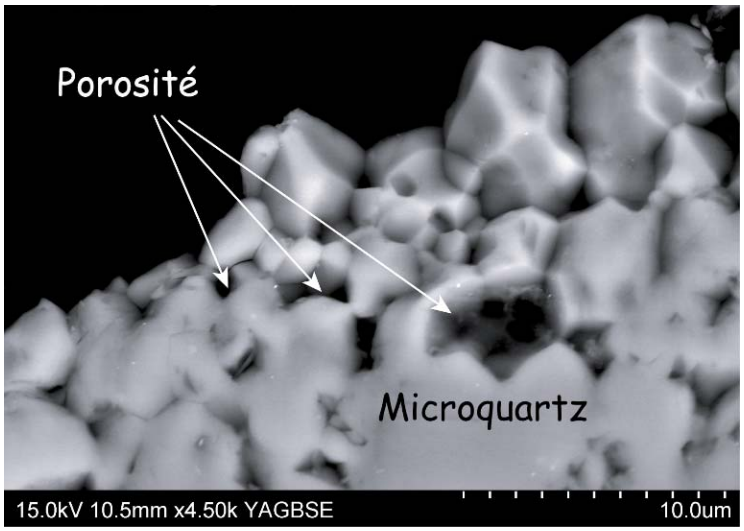


Figure 3.35 : Photo au microscope à balayage du microquartz de l'échantillon archéen PPRG 006. On peut noter la porosité importante.

Une des principales caractéristiques définies par cette observation est la présence d'une porosité dans le microquartz des échantillons (Fig. 3.36).

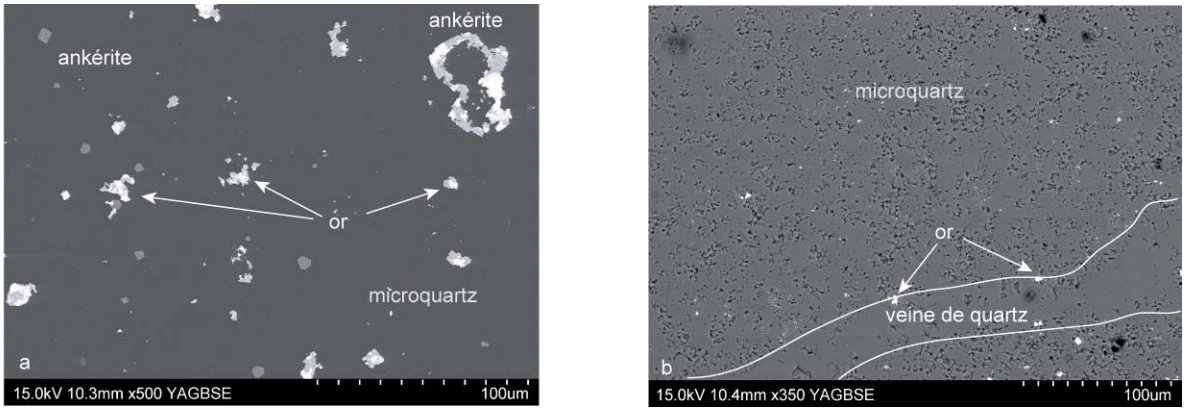


Figure 3.36 : Photo en microscopie électronique à balayage du microquartz de 1c of 06/29/84 (a) et de PPRG 006 (b). On peut noter la présence de nombreux grains d'or dus à la métallisation à l'or réalisée pour les analyses à la sonde ionique.

La figure 3.36 montre la porosité importante dans l'échantillon PPRG 006 et quasi inexistante dans l'échantillon 1c of 06/29/84. La porosité existe aussi dans cet échantillon mais elle est constituée de pores plus gros (>30µm) et moins disséminés dans la matrice.

De plus, l'observation MEB a permis de préciser la taille des cristaux de microquartz, entre 1 et 30µm, avec un grand nombre de grains qui possèdent une taille inférieure à 20µm. La taille moyenne des grains de microquartz dans l'échantillon 1c of 06/29/84 a été déterminée par analyse d'image. Dans cet échantillon, la taille moyenne des grains est de l'ordre de 5-6 µm. Cette taille caractéristique a été retrouvée dans les échantillons d'Onverwacht ainsi que dans l'échantillon 1 of 06/07/90 (Fig 3.37). La présence de pores de

grande taille dans cet échantillon a permis d'observer la taille et la morphologie des cristaux de microquartz.

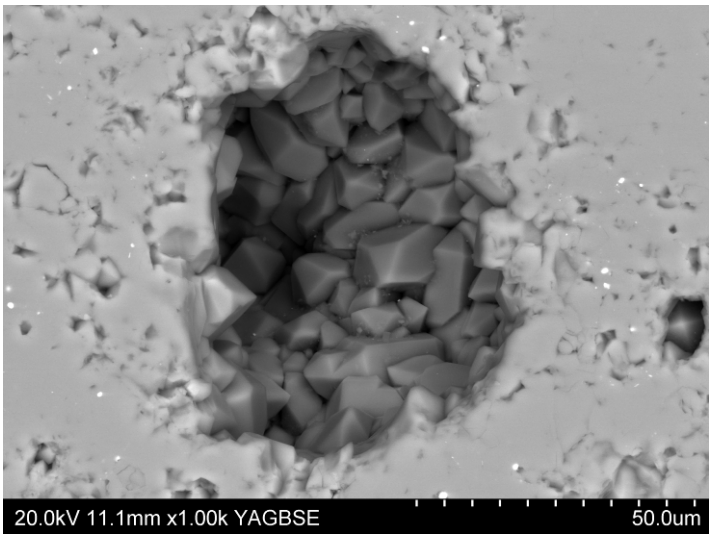


Figure 3.37 : Photo en microscopie électronique à balayage de cristaux de microquartz de l'échantillon 1 of 06/07/90 de la formation de Tumbiana (Australie). On peut noter la forme quasi-automorphe des cristaux de quartz et la porosité importante.

La taille des cristaux n'est donc pas homogène entre les deux échantillons, et de même la taille et la répartition des pores n'est pas non plus homogène entre ces deux échantillons. La taille des pores n'a pas été précisément déterminée. Au vu des observations, il apparaît que la taille et la répartition des pores sont homogènes dans l'échantillon PPRG 006 avec une taille moyenne autour 5 µm. L'échantillon 1c of 06/29/84 présente une plus grande variété de taille de pores, de 50µm à 3µm et une moins grande dispersion de ces pores dans la matrice.

En conclusion, le microquartz apparaît homogène en taille et en forme dans l'échantillon PPRG 006 tandis qu'il présente une plus grande variété de taille dans l'échantillon 1c of 06/29/84.

5.3 Caractérisation du microquartz par microscopie électronique par transmission

Afin de mieux caractériser ce microquartz, une étude au microscope électronique à transmission a été réalisée au LSPES de Lille, en collaboration avec Damien Jacob. Cette étude a permis de mettre en évidence un certain nombre de différences entre le microquartz de l'échantillon de Gunflint et le microquartz de l'échantillon de Warawoona.

Contrairement à l'observation MEB, en microscopie électronique à transmission, l'échantillon 1c of 06/29/84 présente une porosité plus importante que dans l'échantillon PPRG 006 (Fig 3.38).

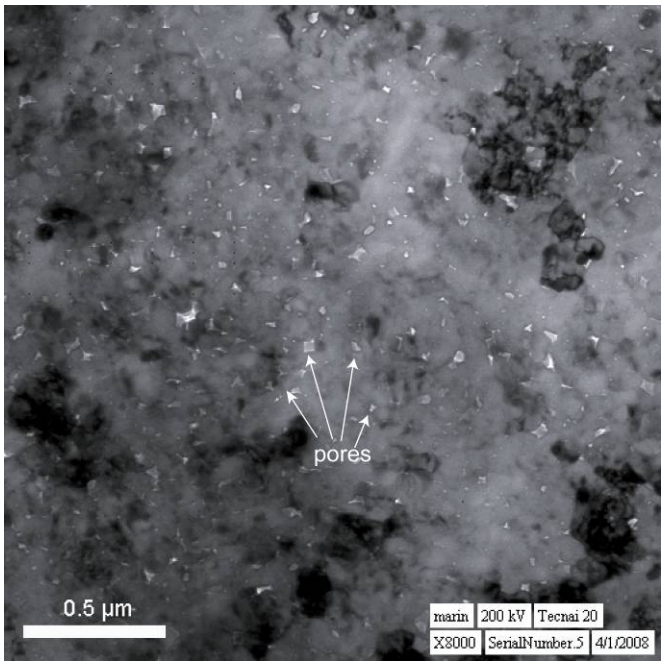


Figure 3.38 : Photo au microscope électronique par transmission du microquartz de l'échantillon 1c of 06/30/84. Les grains de microquartz sont en gris et noir selon leur position de diffraction. On peut noter la petite taille <0,5 µm des cristaux de quartz

La taille des pores observés au MET est aussi plus petite, de l'ordre du nm. Ces pores sont donc trop petits pour avoir pu être observés au MEB. Toutefois, ces échantillons ont été préparés par amincissement ionique pour l'observation MET. Ce type de préparation tend à amincir préférentiellement au niveau des pores.

La porosité présente dans l'échantillon 1c est importante et a pu être quantifiée par analyse d'images. Cette porosité est de l'ordre de 15 à 20% dans l'échantillon 1c of 06/29/84 et est inférieure à 10% dans l'échantillon PPRG 006 (après étude des clichés MET). Ainsi l'échantillon 1c of 06/29/84 montre une grande variété dans la taille des pores, de la dizaine de microns à une centaine de nanomètres.

De plus, l'étude MET montre aussi une grande différence dans la taille des cristaux de microquartz. Dans l'échantillon de Gunflint, la taille des cristaux est variable de la centaine de nanomètres à une vingtaine de microns (Fig. 3.38 et 3.39), tandis que l'échantillon PPRG 006 présente seulement des cristaux de taille micrométrique avec une taille souvent > 5 µm. A cause de leur petite taille, il est difficile d'observer la morphologie des cristaux de quartz présents dans l'échantillon 1c of 06/29/84. L'échantillon PPRG 006 présente des cristaux bien cristallisés avec des formes polygonales bien dessinées et des facettes bien formées. (Fig. 3.39 b).

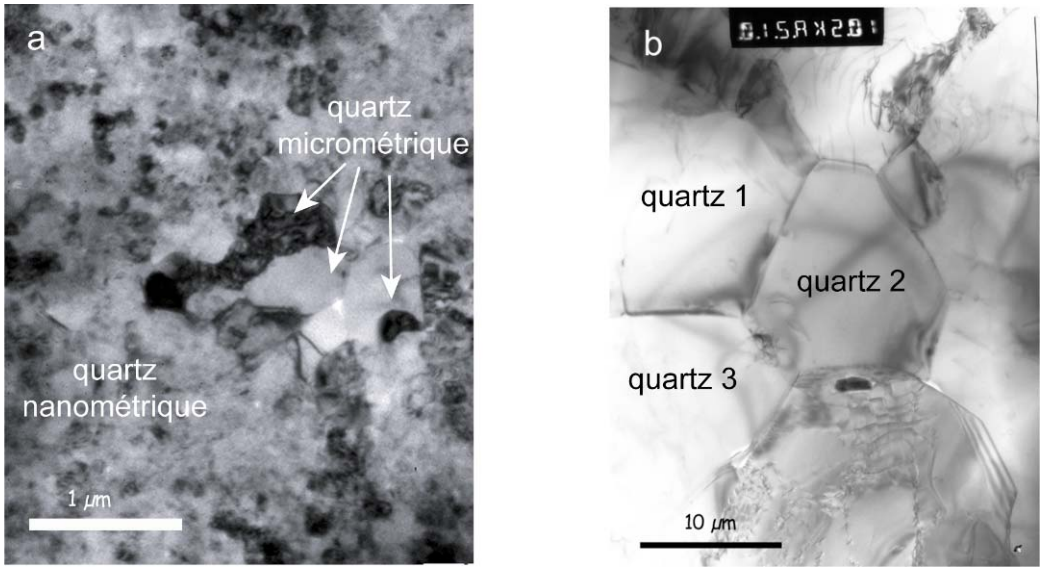


Figure 3.39 : Photo au microscope électronique à transmission des cristaux de microquartz des échantillons 1c of 06/29/84 (a) et de PPRG 006 (b). La différence de taille est importante entre les deux photos. L'échantillon 1c of 06/29/84 présente des quartz micrométriques et des quartz nanométriques.

La forme des quartz micrométriques de l'échantillon 1c of 06/20/84 est moins nette que celle des quartz de l'échantillon PPRG 006. On peut observer sur la figure 3.39 b, la présence d'un joint triple entre les quartz 1, 2 et 3. Néanmoins, on ne peut conclure sur la morphologie des cristaux nanométriques de l'échantillon 1c of 06/29/84.

L'échantillon PPRG 006 présente aussi souvent des inclusions, ainsi que des parois de macles apparentes à l'intérieur des cristaux de quartz (Fig. 3.40).

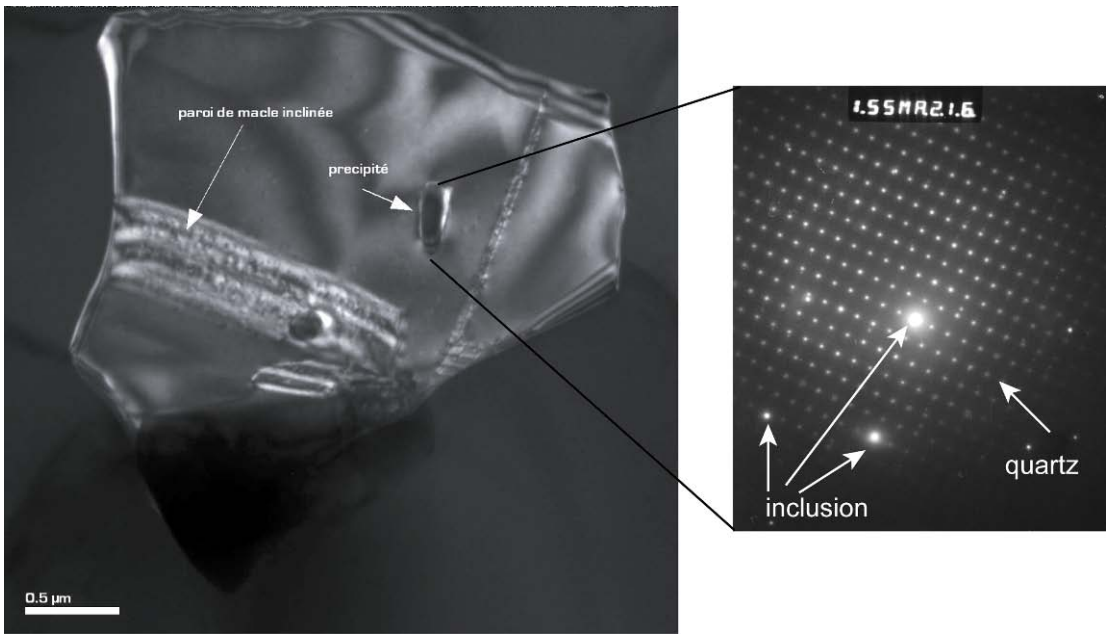


Figure 3.40 : Photo au microscope électronique par transmission d'un cristal de microquartz de l'échantillon PPRG 006 et cliché de diffraction associé. On peut observer que l'inclusion est diffractée sur cette photo.

Un cliché de diffraction a été réalisé sur cette inclusion (Fig. 3.40). Ce cliché est un cliché "point" sur lequel la structure de l'inclusion est superposée à celle du quartz. Ce cliché a mis en évidence que cette inclusion était cristallisée. La composition chimique de cette inclusion a aussi été déterminée. Cette inclusion serait un précipité de silice, aluminium et titane. Toutefois, une composition chimique et minéralogique plus précise n'a pas été déterminée.

Les cristaux de microquartz de l'échantillon PPRG 006 présentent peu d'inclusions fluides, tandis que la taille des cristaux de l'échantillon 1c of 06/29/84 empêche toute observation de ces inclusions. Par contre, ces deux échantillons présentent des inclusions cristallisées d'oxydes de fer (Fig. 3.41). Les inclusions d'oxydes de fer ne sont visibles que dans les cristaux de taille micrométrique de l'échantillon 1c of 06/29/84.

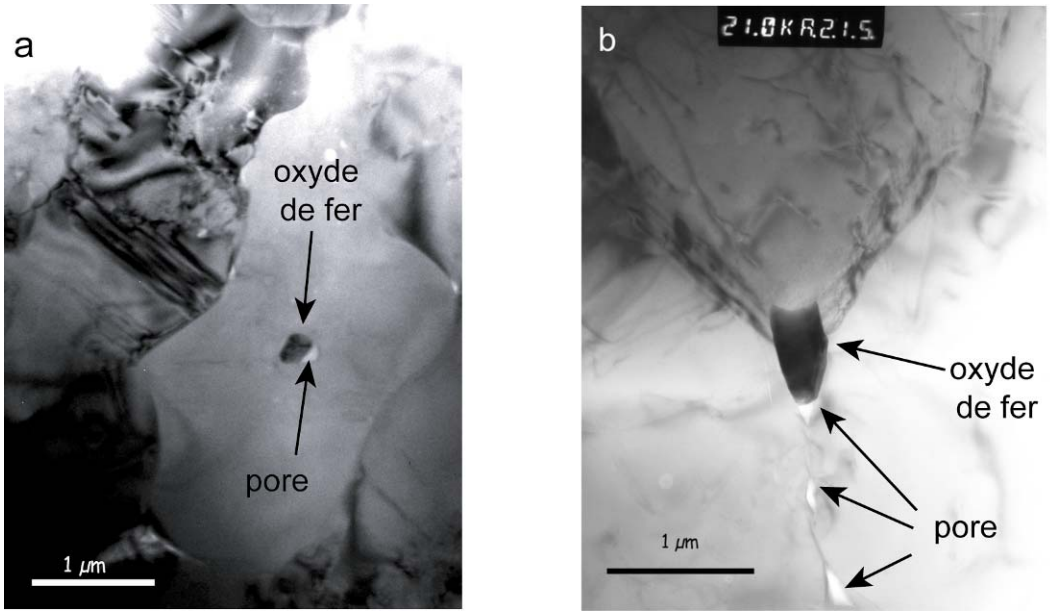


Figure 3.41 : Photo MET d'oxyde de fer en inclusion dans du microquartz des échantillons 1c of 06/29/84 (a) et PPRG 006 (b).

Ces inclusions sont situées soit en plein centre d'un cristal de quartz (Fig. 3.41 a) soit en bordure de joints de grains (Fig. 3.41 b). L'oxyde de fer de la figure 3.41-a est situé dans un pore. Il a donc pu être englobé lors de la cristallisation du quartz et ne représente pas un site de nucléation. L'oxyde de fer situé en bordure de joint de grains peut avoir servi à la nucléation, tout comme il peut aussi représenter une trace de liquide résiduel de cristallisation de ce quartz.

Les clichés de diffraction réalisés dans ces deux échantillons sont très différents (Fig 3.42).

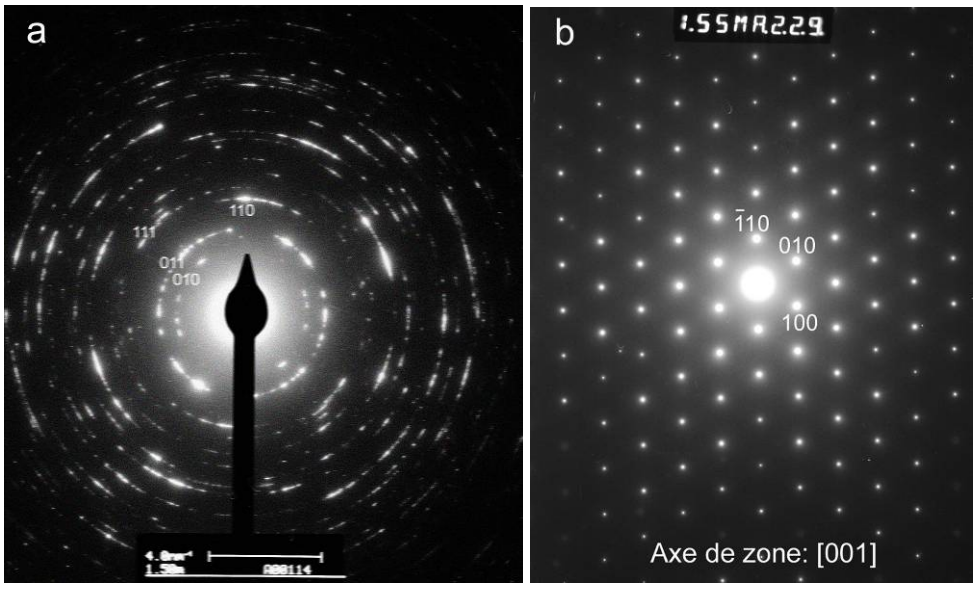


Figure 3.42 : Clichés de diffractions indexés des échantillons 1c of 06/29/84 (a) et PPRG 006 (b). Le cliché de diffraction de l'échantillon 1c of 06/29/84 montre des anneaux diffus, tandis que le cliché de l'échantillon PPRG 006 montre des points.

Le cliché de diffraction de 1c of 09/29/84 (Fig 3.42a) ressemble à un cliché de poudre avec des anneaux diffus tandis que le cliché de PPRG 006 (Fig 31b) est un cliché typique du quartz. Ainsi le cliché de l'échantillon PPRG 006 est caractéristique de cristaux de quartz bien formé et d'assez grande taille. Le cliché de l'échantillon 1c of 06/29/84 représente de petits cristaux non orientés. Ces clichés peuvent donc être interprétés en termes de croissance et de nucléation. Le microquartz de l'échantillon 1c of 06/29/84 peut avoir été formé grâce à une forte nucléation et à une croissance faible tandis que celui de l'échantillon PPRG 006 peut avoir été formé grâce à une faible nucléation et à une forte croissance. Il est intéressant de constater que la recristallisation du microquartz de l'échantillon 1c of 06/29/84 donnerait des quartz de plus grande taille et mieux formés, comme ceux de l'échantillon PPRG 006.

5.4 Conclusion sur la caractérisation du microquartz

En conclusion, le microquartz a pu être caractérisé par différentes observations microscopiques. Une interprétation possible de l'étude microscopique optique et électronique du microquartz des échantillons 1c of 06/29/84 et PPRG 006 est l'histoire différente de ces cherts. Même si le microquartz de ces deux échantillons ne montre pas de réelle différence en microscopie optique et électronique à balayage. L'observation MET de ces mêmes microquartz permet de les différencier. Le microquartz de l'échantillon 1c of 06/29/84 est constitué de nanograins et de quartz micrométriques, cristallisés mais non orientés qui n'ont pas subi de croissance importante. Ce microquartz peut donc avoir une origine sédimentaire. Le microquartz de l'échantillon PPRG 006 est constitué de cristaux de quartz de taille micrométrique, bien formés, avec la présence de joints triples. Si ce microquartz a eu une origine sédimentaire, il a depuis subi un épisode de recristallisation.

Ainsi, l'observation au microscope électronique par transmission est un critère de différenciation du microquartz des échantillons de cherts. Ces observations permettent ainsi de d'identifier une recristallisation liée à des circulations fluides hydrothermales ou métamorphiques.

6. Conclusion

Cette étude pétrographique des différents échantillons a permis de caractériser les différentes formes de silice présentes dans les cherts ainsi que les processus permettant leur formation. Le microquartz, étant l'une des formes de silice les plus abondantes, a donc été étudié avec minutie. Il apparaît que l'étude MEB et MET du microquartz apporte de nouvelles informations quant à la recristallisation du microquartz et permet donc de définir un critère de préservation des cherts. Ainsi parmi les trois formations étudiées, une semble être très bien préservée et avoir probablement une origine sédimentaire, il s'agit de la formation la plus jeune, celle de Gunflint. Une formation semble clairement hydrothermale, il s'agit de la formation Towers. Et enfin une formation a une origine discutée, il s'agit de la formation Onverwacht. La formation de Tumbiana a aussi une origine controversée. Malheureusement nous n'avons qu'un seul échantillon de cette formation, ce qui n'est donc pas suffisant pour pouvoir discuter de son origine et de sa préservation. L'étude des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium des différentes formes de silice présentes dans ces échantillons permettra de mieux comprendre leur histoire diagénétique et de tester leur préservation.

Chapitre 5 :
Effets de la diagenèse et implications pour la reconstruction des paléo-températures océaniques : exemple des cherts de Gunflint (1,9 Ga, Canada)

Résumé de l'article accepté à *Geochimica and Cosmochimca Acta*

Les variations du $\delta^{18}O$ de cinq échantillons provenant de la formation ferrifère de Gunflint âgée de 1,9 Ga et située au Canada ont été étudiés à l'échelle micrométrique à l'aide de la sonde ionique Caméca 1270 (CRPG, Nancy) afin de mieux comprendre quels processus contrôlent les valeurs de $\delta^{18}O$ dans les cherts et d'essayer d'améliorer les reconstructions de paléo-temperatures de l'eau de mer. Cette formation a été choisie car elle est considérée comme faisant partie des formations ferrifères précambrienne les mieux préservées. Les mesures de $\delta^{18}O$ ont été réalisées grâce à la sonde ionique Caméca 1270 avec deux tailles de spot de sonde, l'un de 20 µm et l'autre de 2 µm, correspondant à la taille moyenne d'un grain de microquartz.

Les échantillons étudiés présentent différentes valeurs de $\delta^{18}O$ selon les formes de silice (microquartz, quartz filonien, quartz détritique, quartz radié), par exemple le quartz détritique a une valeur de $\delta^{18}O$ inférieure de ~15 ‰ par rapport au microquartz. Le microquartz des cinq échantillons est caractérisé par une grande variation du $\delta^{18}O$ entre 4,6 ‰ et 6,6 ‰ à l'échelle de 20 µm et entre 12 ‰ et 14 ‰ à l'échelle de 2 µm. Des profils isotopiques de l'oxygène ont été réalisés dans le microquartz de part et d'autre des veines de quartz. Ces profils montrent qu'à plus de 200 µm de la veine de quartz, le microquartz a conservé sa valeur de $\delta^{18}O$ originelle.

A l'échelle micrométrique, le microquartz a conservé une hétérogénéité importante du $\delta^{18}O$ qui peut être considérée comme une signature héritée de son histoire diagénétique. La modélisation des variations de $\delta^{18}O$ produites par la diagenèse lors de la transformation d'un précurseur de silice amorphe en microquartz nous a permis de calculer la température de l'eau de mer (à laquelle ce précurseur amorphe a précipité) et la température de diagenèse (à laquelle le microquartz a été formé). Cette modélisation reproduit les distributions de $\delta^{18}O$ mesurées à l'échelle micrométrique dans le microquartz Les deux paramètres limitants dans cette modélisation sont la valeur de $\delta^{18}O$ et la fraction du fluide. Nous avons fait l'hypothèse que ce fluide soit de l'eau de mer (avec un $\delta^{18}O$=- 1‰) et la fraction de ce fluide est de 30%, ce qui correspond environ à la porosité du microquartz. Les températures calculées par ce modèle pour les cinq échantillons sont comprises entre 37 et 52°C pour la température de l'eau de mer et entre 130°C et 170°C pour la température de diagenèse.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Geochimica et Cosmochimica Acta 74 (2010) 116–130
Geochimica et Cosmochimica Acta
www.elsevier.com/locate/gca

Microscale oxygen isotope variations in 1.9 Ga Gunflint cherts: Assessments of diagenesis effects and implications for oceanic paleotemperature reconstructions

Johanna Marin [a,*], Marc Chaussidon [a], François Robert [b]

[a] CRPG-CNRS, Nancy-Université, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
[b] Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum, CNRS, UMR 7202 (LMCM), Case Postale 52, 57 rue Cuvier, 75005 Paris, France

Received 20 January 2009; accepted in revised form 17 September 2009; available online 23 September 2009

Abstract

Variations in the oxygen isotope composition ($\delta^{18}O$) of five cherts from the 1.9 Ga Gunflint iron formation (Canada) were studied at the micrometer scale by ion microprobe to try to better understand the processes that control $\delta^{18}O$ values in cherts and to improve seawater paleotemperature reconstructions. Gunflint cherts show clearly different $\delta^{18}O$ values for different types of silica with for instance a difference of ≈15‰ between detrital quartz and microquartz. Microquartz in the five samples is characterized by large intra sample variations in $\delta^{18}O$ values, ($\delta^{18}O$ of quartz varies from 4.6‰ to 6.6‰ at the 20 μm scale and from ≈12‰ to 14‰ at 2 μm scale). Isotopic profiles in microquartz adjacent to hydrothermal quartz veins demonstrate that microquartz more than ≈200 μm away from the veins has preserved its original $\delta^{18}O$ value.

At the micrometer spatial resolution of the ion probe, data reveal that microquartz has preserved a considerable $\delta^{18}O$ heterogeneity that must be regarded as a signature inherited from its diagenetic history. Modelling of the $\delta^{18}O$ variations produced during the diagenetic transformation of sedimentary amorphous silica precursors into microquartz allows us to calculate seawater temperature (T_{sw} at which the amorphous silica precipitated) and diagenesis temperature ($T_{diagenesis}$ at which microquartz formed) that reproduce the $\delta^{18}O$ distributions (mean, range and shape) measured at micrometer scale in microquartz. The two critical parameters in this modelling are the $\delta^{18}O$ value and the mass fraction of the diagenetic fluid. Under these assumptions, the most likely ranges for T_{sw} and $T_{diagenesis}$ are from 37 to 52 °C and from 130 to 170 °C, respectively.
© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

Oxygen and silicon isotope compositions (hereafter reported as $\delta^{18}O$ and $\delta^{30}Si$ notations) of Precambrian cherts have been used to reconstruct variations in the temperature of the oceans over time (Knauth and Epstein, 1976; Knauth and Lowe, 1978, 2003; Karhu and Epstein, 1986; Robert and Chaussidon, 2006). Cherts are complex siliceous rocks, finely crystallized with different forms silica (e.g. microquartz, megaquartz, ...), often interpreted as sedimentary rocks. They show a regular decrease in $\delta^{18}O$ values through geological times from +36‰ in modern-day cherts to +21.5‰ 3.5 Ga ago (Knauth and Lowe, 2003) which would be indicative of a ≈50 °C change in seawater temperature. When available, "recent" samples (<500 Ma old) allow detailed resolution with time that shows departures from this secular isotopic trend. For example, Triassic samples have $\delta^{18}O$ values up to +36‰ deviating by ≈6‰ from the secular trend which reflects strong changes in seawater temperature. In the case of Precambrian samples two major factors may obscure the relationship between seawater temperature and chert $\delta^{18}O$: (i) seawater $\delta^{18}O$ may have

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 59 42 44.
E-mail address: jmarin@crpg.cnrs-nancy.fr (J. Marin).

0016-7037/$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.gca.2009. 09.016

changed with geological times since 3.5 Ga (Perry, 1967; Perry and Tan, 1972; Kastings, 2006; Jaffrés et al., 2007; Shields and Kastings, 2007) and/or (ii) part of the $\delta^{18}O$ variability may be secondary or not directly related to seawater temperature (Becker and Clayton, 1976; Perry and Lefticariu, 2007).

The first factor, large secular variations (by ≈15‰) of seawater $\delta^{18}O$, seems now quite unlikely. As recently revisited by Muelhenbachs (2008) and already shown by previous measurements (Muehlenbachs and Clayton, 1976; Karhu and Epstein, 1986; Holmden and Muelhenbachs, 1993), no trace has been found for departure of seawater $\delta^{18}O$ value $> \pm 2$‰ from the present day value in Precambrian samples. Such a constant value of seawater $\delta^{18}O$ is interpreted as resulting from a buffering process taking place through the hydrothermal interaction between seawater and oceanic crust (Muehlenbachs and Clayton, 1976; Gregory and Taylor, 1981; Muelhenbachs, 1998; Lécuyer and Allemand, 1999; Gregory et al., 2008).

Two issues are involved in the second factor: the possible non-sedimentary origin of cherts and the preservation of their isotope composition after deposition. In the non-sedimentary scenario, cherts are deposited at high temperature from hydrothermal fluids saturated with silica (Hesse, 1989; Sugitani, 1992; Van Kranendonk and Pirajno, 2004; Hofmann, 2005). Moreover, even if cherts are on sedimentary origin, diagenesis and post-depositional fluids circulation may have reset their primary $\delta^{18}O$ values (Longinelli et al., 2002). Although quartz is resistant to isotopic exchange (Jones and Knauth, 1979; Matheney and Knauth, 1993) and is apparently not affected by late re-dissolution processes, this question of the resetting of quartz $\delta^{18}O$ values remains an open issue. The recently observed correlation between $\delta^{18}O$ and $\delta^{30}Si$ (Robert and Chaussidon, 2006) indicates that, at a global scale, the original $\delta^{18}O$ values were preserved through geological times. At a local scale – i.e. for an individual sample – no quantitative criteria exist to recognize the degree of preservation of pristine $\delta^{18}O$ values. Because meteoric waters have low $\delta^{18}O$ values and because quartz–water isotopic fractionations decrease with temperature, it has been proposed that the highest $\delta^{18}O$ values of cherts at a given age are the closest ones to isotopic equilibrium with seawater and thus give access to seawater temperature (Knauth and Lowe, 2003). All these different processes (hydrothermal precipitation, diagenesis, secondary exchange with fluids, ...) should result in contrasting $\delta^{18}O$ distribution at the micrometer scale in cherts. Because of technical limitations the $\delta^{18}O$ values have never been studied at this scale up to now.

In the following we report the first detailed study of micrometer scale $\delta^{18}O$ variations in Precambrian cherts in order to address questions of their sedimentary origin, the preservation of $\delta^{18}O$ values through hydrothermal activity and, more importantly of the effects of diagenesis on their $\delta^{18}O$ values. The study focuses on the 1.9 Ga Gunflint iron formation (Fralick et al., 2002) because it is widely considered to be the best preserved Precambrian iron formation. It is also one of the most ^{18}O-enriched Paleoproterozoic chert formations with a maximum $\delta^{18}O$ value of +24.7‰, which has been used to estimate a seawater paleotemperature between 55 and 75 °C at 1.9 Ga (Winter and Knauth, 1992; Perry and Lefticariu, 2007).

2. GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLES DESCRIPTION

2.1. Geological setting

The Gunflint iron formation is the middle unit of the Animikie group of Northwestern Ontario and extends NE–SW for approximately 177 km from Thunder Bay (Ontario) to northern Minnesota. This formation, 122 m thick, is conformably overlain by the Rove Formation (Floran and Papike, 1978). A recent study (Fralick et al., 2002) found an age of 1878 ± 2 Ma for the Gunflint iron formation using U–Pb dating of zircons in the lapilli tuff at the Kaministikwia River gorge.

To the southwest, the Gunflint and the Rove formations are cross-cut by the Duluth intrusive complex but, aside from contact metamorphism near the intrusive complex, the Gunflint formation is relatively little deformed and metamorphosed. The predominant iron silicate mineral is greenalite ($Fe_{2-3}Si_2(OH)_4$) (Klein, 1974), which is converted to higher-grade silicates even during low-temperature metamorphism. In addition, oxygen isotope analysis of 97 samples of cherts along a 220 km transect through the Gunflint iron formation (Winter and Knauth, 1992) have shown no regional isotopic variation related to the Duluth intrusive complex or the Penokean orogeny. Thus, the Gunflint cherts are considered to be unmetamorphosed (Winter and Knauth, 1992).

The abundance and high degree of preservation of microfossils in the Gunflint formation (Barghoom and Tyler, 1965; Awramik and Barghoorn, 1977) is also indicative of the pristine nature of the formation. The exposed Gunflint iron formation has experienced conditions only slightly above burial diagenesis (Winter and Knauth, 1992) and a maximum burial temperature of 100–130 °C was estimated (Miyano and Klein, 1986).

The stratigraphy of the Gunflint iron formation was determined by several authors (Goodwin, 1956; Simonson, 1985; Simonson, 1987; Pufahl, 1996), who defined several members and lithofacies. Their number varies between four to five (Goodwin, 1956; Pufahl, 1996) and each member contains cherts and carbonates. The four members (Goodwin, 1956) are: Basal Conglomerate, Lower Gunflint, Upper Gunflint and Upper Limestone. Winter and Knauth (1992) defined five facies: banded, arenite, algal chert and shale. The banded facies contains lutitic chert, which is a chemical precipitate essentially composed of silica with ankerite ($CaFe(CO_3)_2$) and siderite ($FeCO_3$). This facies would be deposited in relatively deep quiet water. The arenite facies comprises arenitic chert and sand-sized chert cemented by microcrystalline quartz. This facies corresponds to a shallow and high-energy depositional environment. The algal chert facies contains chert interlayered on a fine scale with siliceous oolites and organic microfossils. This facies represents the shallowest water environment. The shale facies contains fine-grained cherts with abundant pyrites, organic matter and thick

bed of siderite. This facies was deposited shoreward of the banded and arenite facies.

Two different models of deposition have been proposed for the Gunflint formation: (i) a shallow marine platform and shelf, similar to modern carbonate environments (Simonson, 1987; Winter and Knauth, 1992) or (ii) a depositional basin with restricted communication with open ocean (Carrigan and Cameron, 1991). In both cases, the models consider that cherts are formed from seawater and not by a mixing of seawater and meteoric water (Carrigan and Cameron, 1991; Winter and Knauth, 1992).

Previous geochemical studies (Carrigan and Cameron, 1991; Winter and Knauth, 1992) showed that cherts from this formation were not metamorphosed and that the silification was contemporaneous with the diagenesis. Simonson (1987) concluded, that chert of the Gunflint iron formation is a primary or a very early diagenetic precipitate. Five samples from the Gunflint iron formation were selected from the collection of Professor Awramick. Three samples (3 of 06/30/84, 4 of 06/30/84 and 5 of 06/28/84) come from the Lower Gunflint Formation, the others (1a of 06/29/84 and 1c of 06/29/84) from the Upper Gunflint Formation.

2.2. Silica diagenesis in cherts

According to Knauth (1994), cherts are composed of about ~90% silica under various crystalline forms: microcrystalline quartz or microquartz, fibrous chalcedonic silica, megaquartz and detrital quartz (pictures in annex EA1). In the following the main characteristics of the various crystalline forms presents in the Gunflint cherts are summarized.

The dominant silica phase is microquartz, commonly defined by a crystal size on the order of 2–20 μm (Folk and Weaver, 1952; Hattori et al., 1996; Maliva et al., 2005) and by a pale brown colour. Microquartz is composed mainly of α-quartz grains with equigranular texture. Individual quartz crystals are characterized by irregular and crenulate crystal boundaries and a sweeping extinction.

Megaquartz, defined by a crystal size greater than 20 μm, occurs both as carbonate replacement and as void-filling cement. Megaquartz, composed of α-quartz grains, have unit extinction and planar crystal boundaries. Megaquartz formed by replacement processes typically contains carbonates inclusions, whereas megaquartz cement is typically clear. The majority of megaquartz present in the studied samples corresponds to void-filling cement.

Chalcedonic silica consists of thin radiating brown fibers of SiO_2 and spherolitic textures. Fibrous silica has a pale yellow-brown colour in thin section due to the abundance of fluid inclusions and impurities (Knauth, 1994). Chalcedonic quartz occurs in cavities and is commonly associated with megaquartz. The boundaries between domains of brown drusy quartz and megaquartz are gradational; suggesting that the ripening of drusy quartz can lead to the formation of megaquartz.

Quartz veins comprise quartz grains with sizes between 10 and 80 μm. The quartz is associated with organic matter, graphite and in some cases carbonates like ankerite and dolomite. Boundaries of quartz veins are sharp.

Microquartz and chalcedonic quartz are considered the first forms of silica precipitated during chert formation. They can be transformed into megaquartz and quartz veins during burial diagenesis and associated temperature increase or fluid circulation (Knauth, 1994). The formation of chert involves water supersaturated with respect to silica. This was most probably the case for Precambrian seawater in the absence of silica-secreting organisms (Siever 1992; Maliva, 2005). Alteration of continental crust, of volcanic glasses and hydrothermal sources, could provide the necessary amount of dissolved silica to supersaturate seawater.

The paragenesis of Precambrian chert is not very well constrained. The most important point is the existence and the nature of the silica precursor of microquartz. It is generally considered that cherts would have formed initially as amorphous silica (Folk and Weaver, 1952; Calvert, 1977; Kastner et al., 1977; Hesse, 1989; Knauth, 1994; Hattori et al., 1996). In recent cherts, this amorphous precursor is opal CT (Hesse, 1989). However, Precambrian cherts show no evidence of opal CT as a precursor of microquartz. Therefore, it has been proposed that the precursor of Precambrian chert could have been amorphous silica gel (Hesse, 1989; Knauth, 1994), which totally dissolved and reprecipitated in the form of microquartz, thus leaving no visible trace in the rock. It has also been argued that cherts can precipitate directly as quartz (Simonson, 1987; Winter and Knauth, 1992; Knauth, 1994). Indeed, in 2-year experiments, Mackenzie and Gees (1971) have precipitated 10 μm subhedral quartz grains from seawater at 20 °C without any silica precursor. These grains have the same size as quartz grains in cherts. Another way to form cherts is the replacement of primary carbonates by silica (Walker, 1960; Knauth, 1979; Lougheed, 1983). Nevertheless, in this case, the first silica forms precipitated is opal CT (Knauth, 1979; Hesse, 1989; Knauth, 1994). Microquartz would be formed by dissolution of opal CT in mixed waters, supersaturated with respect to quartz and undersaturated with respect to carbonate (Knauth, 1979).

In conclusion, the most common way to form chert is to precipitate amorphous silica precursor from water and to transform this precursor into microquartz during burial diagenesis. These diagenetic transformations involve dissolution–precipitation of silica (Knauth, 1994) and produce changes in oxygen isotope composition of quartz (Murata et al., 1977; Kolodny and Epstein, 1976; Jones and Knauth, 1979; Knauth, 1979).

2.3. Petrography and mineralogy of Gunflint cherts

The petrography and mineralogy of the Gunflint iron formation were previously studied in details by Floran and Papike (1978). Here we give details on the petrography of the five samples investigated in the present study for their oxygen isotope compositions. Optical microscopy and backscattered electron imaging (BSE) show that these five samples contain predominantly quartz along with minor carbonates minerals, apatites, pyrites, iron oxide and oolitic intraclasts associated with stromatolites.

Silica minerals are microquartz (85–95%), megaquartz, fibrous quartz, quartz veins and detrital quartz (see in

EA2). Fibrous silica and megaquartz are present as void filling. We observed fibrous rim cements with euhedral crystal boundaries, spherulitic fans and drusy textures as void filling. There is no evidence of amorphous silica so that petrographical observations cannot be used to prove or disprove amorphous silica as the silica precursor.

The five cherts samples studied do not present the characteristics of granular cherts (as defined by Maliva et al., 2005) except possibly sample 4 of 06/30/84. Granular cherts are highly porous and permeable, and have tangential grains contacts (Maliva et al., 2005) with fracturing grains and cracks. These cherts are interpreted as resulting of dewatering at shallow depths (Maliva et al., 2005). The cherts analysed in this study show no evidence of this dewatering process.

Some iron-bearing carbonates including ferroan dolomite, ankerite and siderite are present in the five cherts. These iron carbonates are altered and their textures indicate that they predate microquartz. However in some cases, carbonates are clearly secondary, filling void spaces and veins. Textural studies of microquartz and carbonates cannot demonstrate unambiguously whether the Gunflint cherts are the result of carbonate replacement or direct silica precipitation. Barghoorn and Tyler (1965), Simonson (1987) and Winter and Knauth (1992) argued that Gunflint cherts are formed by direct precipitation of amorphous silica precursors and their diagenetic transformation rather than by the replacement of carbonates.

Hematite and magnetite are the most important oxides. These minerals are strongly altered. Apatite is rhombohedral and often associated with organic matter.

The proportion of each population of quartz was established for each sample by image analysis from the images acquired by optical microscopy. The proportion of megaquartz is too low to be determined. Three samples (1a of 06/29/84, 3 of 06/30/84 and 5 of 06/28/84) contain only microquartz and no other type of quartz. Sample 1c of 06/29/84 contains about 88% of microquartz, 10% of chalcedonic quartz and 2% of quartz veins. Sample 4 of 06/30/84 contains around 92% of microquartz, 2% of quartz veins and 6% of detrital quartz. Samples 1a and 1c of 06/29/84 are very rich in carbonates (dolomites and ankerites), samples 3 of 06/30/84 and 5 of 06/28/84 contain some oolithes and siderites and sample 4 of 06/30/84 contains some chlorites in quartz veins and matrix (see EA2). All the samples except 3 and 5 of 06/28/84 contain quartz veins of different sizes. The sample 4 of 06/30/84 contains some detrital minerals, primarily quartz and feldspar. These detrital minerals have a size around 100 μm and a texture suggestive of an abrasion during transport. They are surrounded by microcrystalline quartz.

3. ANALYTICAL TECHNIQUES

3.1. Analytical settings

The oxygen isotope compositions of the five Gunflint cherts were determined using the CAMECA IMS 1270 ion microprobe at CRPG (Nancy, France) using classical procedures previously described (Gurenko et al., 2002; Rollion-Bard et al., 2003, 2007). Oxygen isotope compositions are reported here as per mil deviations from the SMOW standard (Standard Mean Ocean Water), using the conventional notation:

$$\delta^{18}O = [(^{18}O/^{16}O_{sample})/(^{18}O/^{16}O_{SMOW}) - 1] \times 1000.$$

Chert fragments, selected to represent the various quartz occurrences (e.g. quartz vein, microquartz, megaquartz and chalcedonic quartz), were embedded in epoxy, polished to 1 μm with diamond paste and coated with gold. Fragments of quartz standards (NL615 or QZCRWU) were included with the samples in each mount to determine instrumental mass fractionation. The samples were sputtered with a 20–30 μm size Cs^+ primary beam of ~8–10 nA intensity and 10 kV acceleration voltage. Secondary ions were accelerated at 10 kV. $^{16}O^-$ and $^{18}O^-$ secondary ions were detected in multicollection mode using two Faraday cups on L'2 trolley for $^{16}O^-$ (using a 10^{10} Ω resistor) and on H1 trolley for $^{18}O^-$ (using a 10^{11} Ω resistor). Typical count rates on $^{16}O^-$ and $^{18}O^-$ were of 3×10^9 counts/second (cps) and 6×10^6 cps, respectively. The mass resolving power was set at ≈4000, the H_2O^- interference on $^{18}O^-$ being resolved at 1579. Charge compensation was obtained by normal incidence electron flooding. The centering of the secondary beam in the field diaphragm and the magnetic field were done automatically during the analyses. With such conditions, a counting statistic better than ±0.1‰ is obtained after a few minutes of counting (40 cycles of 5 s acquisition time) after 60 s of presputtering. During one session of 24 h, the external reproducibility obtained on the three quartz standards (NL 615 quartz having $\delta^{18}O_{SMOW} = +18.4 \pm 0.2$‰, BOG1 quartz having $\delta^{18}O_{SMOW} = +12.3 \pm 0.2$‰ and QZCWRU quartz having a $\delta^{18}O_{SMOW} = +24.5 \pm 0.2$‰) over the course of this study (Fig. 1a) is of ±0.07‰ (1σ) for QZCWRU (24 analyses). Over 1 year of analyses (Fig. 1b), the external reproducibility is of ±0.17‰, ±0.24‰ and ±0.20‰ (1σ) for QZCWRU (76 analyses), BOG1 (13 analyses) and NL615 (60 analyses), respectively. The precision on the analyses (typically ±0.40‰ at 1σ) was calculated by summing in a quadratic way the external reproducibility obtained on the quartz standards during a given analytical session (varying for instance for QZCWRU from ±0.08‰ to ±0.40‰ at 1σ from session to session) and the internal counting error obtained on each analytical spot (typically ±0.1‰, $2\sigma_n$).

One sample (1c of 06/29/84) was sputtered with a Cs beam focused at 2 μm (0.1 nA intensity) to test the heterogeneity at small scale of the oxygen isotope composition. The spot size was checked by microscopic observation after the analyses. $^{16}O^-$ and $^{18}O^-$ were detected in multicollection mode using one Faraday cup and one electron multiplier (EM) on the L'2 trolley for $^{16}O^-$ (using a 10^{11} Ω resistor) and on the H2 trolley for $^{18}O^-$. The dead time of the electron multiplier is adjusted electronically to 63 ns. Typical count rates on $^{16}O^-$ and $^{18}O^-$ were of 2×10^7 and 4×10^5 cps, respectively. Total analytical time was 15 min including a presputtering (5 min) of 100 μm^2 to remove possible surface contamination. Under these analytical conditions, the external reproducibility obtained on quartz standard (QZCRWU) was of ±0.70‰ (1σ).

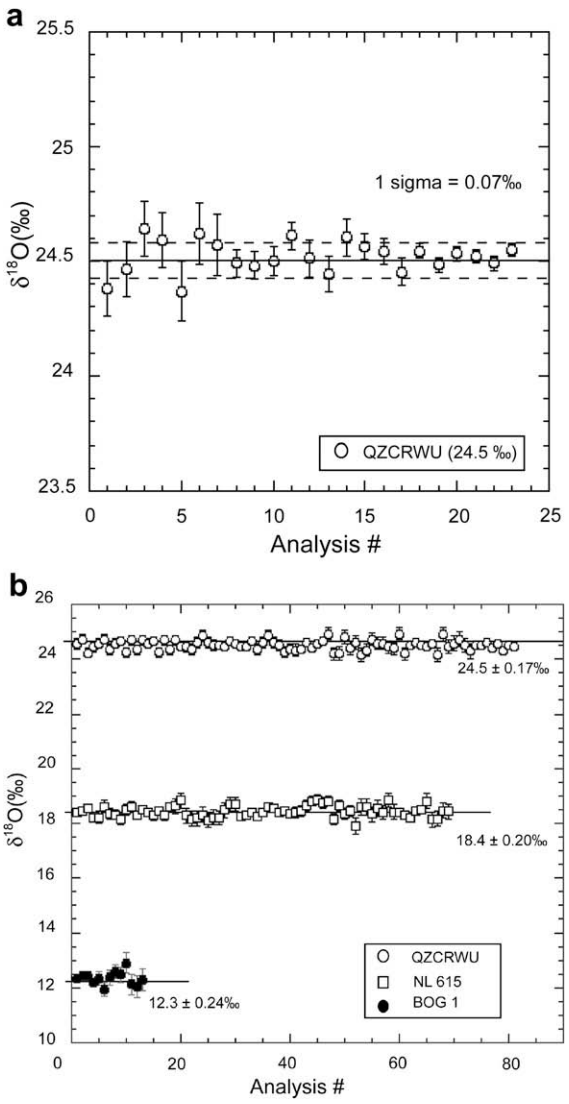


Fig. 1. Reproducibility of ion microprobe $\delta^{18}O$ analyses on quartz standards during one session of 24 h (1a) and over 1 year (1b). Three internal standards of quartz were analysed: QZCRWU ($\delta^{18}O = +24.5 \pm 0.2‰$), NL 615 ($\delta^{18}O = +18.4 \pm 0.2‰$) and BOG1 ($\delta^{18}O = +12.3 \pm 0.2‰$).

3.2. Assessments of possible limitations

Two major limitations can be anticipated for the ion microprobe analysis of $\delta^{18}O$ in cherts: (i) variations of instrumental mass fractionation due to matrix effects may arise from variations in the crystallinity and the grain size of quartz (e.g. between microquartz and chalcedonic quartz) and (ii) ion probe spots may sample various accessory mineral phases present in cherts (carbonates, phosphates mostly).

To assess the magnitude of matrix effects on instrumental fractionation, two Archean (3.5 Ga) cherts from the Warawoona (Australia) and Onverwacht (South Africa) formations, which were previously analysed by the bulk BrF_5 extraction technique (Beaumont, 1994), were analysed by ion microprobe (this study). These two samples were chosen because the ion microprobe analyses showed that they were quite homogeneous (at ±2‰ level) for their $\delta^{18}O$ values. Fig. 2 shows that these two chert samples show the same instrumental mass fractionation than that determined from the three quartz standards: the average ion microprobe $\delta^{18}O$ values corrected for instrumental mass fractionation with the quartz standards are undistinguishable within the analytical uncertainty from the bulk BrF_5 $\delta^{18}O$ values. This demonstrates that instrumental mass fractionation related to quartz crystallinity and grain size is negligible.

To make sure that only quartz was analysed by ion microprobe, the mineralogical composition in the analytical spots was examined microscopically before and after ion microprobe analyses (Fig. 3). Ion probe spots touching another phase than quartz were systematically discarded. Moreover, a few samples were leached with 2% HCl for 30 min at 60 °C in order to dissolve the carbonates. After cleaning and drying out in incubator, these samples were embedded in epoxy and analysed under the same conditions as normal samples. No isotopic difference outside analytical uncertainty was found between leached and un-leached samples (Table 1). This demonstrates that any variability in the $\delta^{18}O$ values measured by ion microprobe in quartz cannot be attributed to a fraction of carbonates in analysed spot.

In addition, standards of different minerals (calcite, ankerite, dolomite, magnesite, magnetite, apatite) were analysed to determine the oxygen emissivity (i.e. the ratio between the secondary oxygen ion intensity normalised to the primary beam intensity and the oxygen molar content) and the instrumental mass fractionation for each mineral species. Because these different mineral phases have differ-

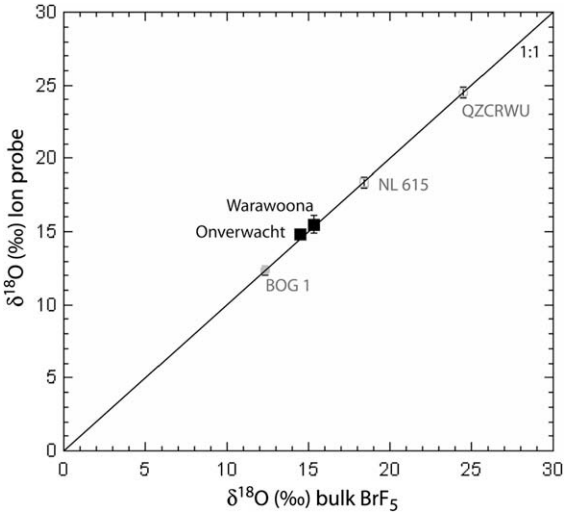


Fig. 2. $\delta^{18}O$ values measured by ion microprobe versus bulk $\delta^{18}O$ values measured by the BrF_5 extraction technique. The fact that the three quartz standards (see Fig. 1) and the two archean cherts (see text) chosen for their homogeneity in $\delta^{18}O$ values stands on 1:1 line demonstrates that there is no significant matrix effect on instrumental mass fractionation for oxygen isotopes between quartz and silica in cherts.

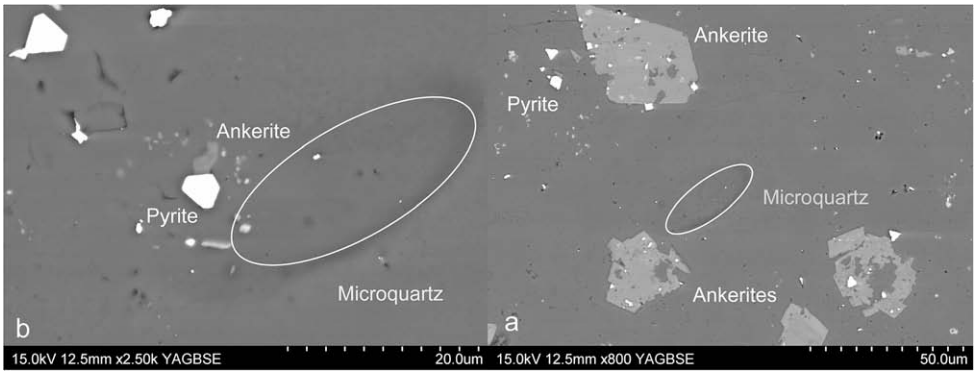


Fig. 3. Images (backscattered electrons) of ion spots in microquartz: (a) spot in microquartz with minor pyrite and dolomite, (b) spot in microquartz surrounded by ankerite. These two images show typical examples of how the ion microprobe spot was inspected to discard spots in which another phase than quartz was sputtered.

Table 1
Mean oxygen isotope compositions of microquartz determined by ion microprobe in un-leached and leached Gunflint cherts.

$\delta^{18}O$ values in microquartz (‰)	1c of 06/29/84	1a of 06/29/84	3 of 06/30/84	4of 06/30/84	5 of 06/28/84
Un-leached sample	$+23.9 \pm 1.0$ ($n = 175$)	$+23.7 \pm 0.9$ ($n = 107$)	$+23.3 \pm 0.7$ ($n = 55$)	$+24.4 \pm 1.5$ ($n = 141$)	$+21.6 \pm 1.1$ ($n = 103$)
Leached sample	$+24.2 \pm 0.4$ ($n = 7$)		$+23.2 \pm 0.4$ ($n = 6$)	$+24.2 \pm 0.3$ ($n = 6$)	$+22.4 \pm 0.2$ ($n = 5$)

n, number of analyses.

ent oxygen emissivities, it should in theory be possible to assess the amount of these phases under the ion probe beam from variations in the observed oxygen ion intensity relative to that obtained for pure quartz. Using the instrumental mass fractionation determined for these various minerals and their supposed oxygen isotope compositions (cf. EA3); their potential contributions to the measured $\delta^{18}O$ values can be calculated (Fig. 4). The variability observed for the oxygen emissivity in microquartz from sample 1c of 06/29/84 (normalized to the average value in 1c of 06/29/84) is from 0.97 to 1.03 which implies from the mixing lines drawn in Fig. 4 that no $\delta^{18}O$ deviation from +23.9‰ (average $\delta^{18}O$ value of microquartz in 1c of 06/29/84) in excess of ≈1‰ can be attributed to mixing with an accessory mineral phase.

4. RESULTS

Ion probe micrometer scale $\delta^{18}O$ analyses of Gunflint cherts allow us to identify several important features of the isotopic systematic: (i) the various forms of silica (detrital quartz, quartz vein, megaquartz, fibrous quartz and microquartz) have different $\delta^{18}O$ values, (ii) the $\delta^{18}O$ values of microquartz vary significantly within each sample and (iii) there is no significant oxygen isotope perturbation in microquartz adjacent to quartz hydrothermal veins.

4.1. $\delta^{18}O$ values of the different forms of silica in cherts

Ion probe data show that different forms of silica in cherts (namely detrital quartz, quartz vein, megaquartz, fibrous quartz and microquartz) have significantly different oxygen isotopic compositions. Sample 4 of 06/30/84 has a large range of $\delta^{18}O$ values between +8‰ and +27‰ with three peaks in the $\delta^{18}O$ distribution at +10‰, +22‰ and +25.5‰ (Fig. 5). A more restricted range between +17‰ and +27‰ with two peaks at +18‰ and +24‰ is observed for sample 1c of 06/29/84, while sample 3 of 06/30/84 contains only microquartz and, therefore, has a smaller range in $\delta^{18}O$ values from +20‰ and +25.5‰ with a single peak in the $\delta^{18}O$ distribution at +24.5‰. All samples have in common a major peak in the $\delta^{18}O$ distribution between ≈ +22‰ and ≈ +26‰ representative of the mean $\delta^{18}O$ value of microquartz.

Petrographic observations in samples 4 of 06/30/84 and 1c of 06/29/84 show clearly that the lowest $\delta^{18}O$ peaks at ≈ +10‰ and ≈ +19‰ (Fig. 5) correspond to detrital quartz and vein quartz, respectively. Shoulders on these major $\delta^{18}O$ peaks result likely from mixing under the ion probe beam between the different quartz components: mixing between microquartz and quartz vein at ≈ +22‰ in 4 of 06/30/84 and mixing between microquartz, fibrous quartz and megaquartz at ≈ +24‰ in 1c of 06/29/84. Note that because we tried to avoid as much as possible such mixing, the $\delta^{18}O$ peaks corresponding to the different forms of silica are quite sharp contrary to what would be obtained in case of random sampling.

Megaquartz is rare in these samples and was just analysed in sample 1c of 06/29/84 (for clarity these data, $n = 8$, are not reported in Fig. 5). Megaquartz shows two different $\delta^{18}O$ values: ≈ +18‰ and ≈ +26‰ (Table 2). These two different values may correspond to two different origins: microquartz recrystallization at high temperature and primary formation at lower temperature, respectively.

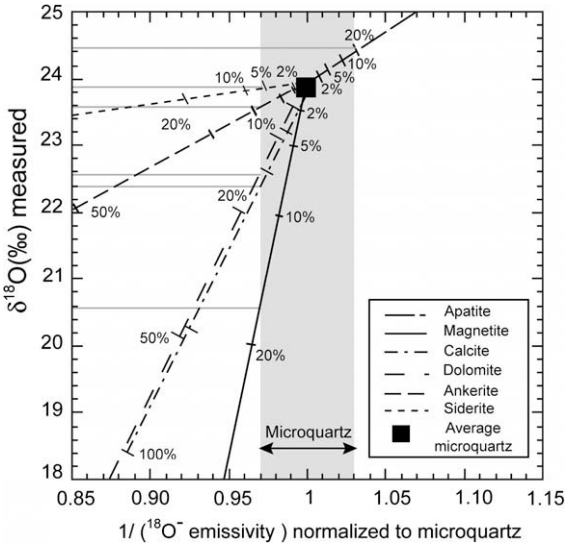


Fig. 4. Theoretical effects on the measured $\delta^{18}O$ values in microquartz of mixing under the ion probe beam with accessory phases (apatite, magnesite, calcite, dolomite, ankerite, siderite). The *X*-axis (1/oxygen emissivity, see text) is a measurement of the maximum fraction of the accessory phase present in the spot (part of the variability may also be due to voids between microquartz grains) because these accessory phases have oxygen emissivities different than quartz (emissivities, instrumental mass fractionation and $\delta^{18}O$ values used for the accessory phases are given in EA3). The grey field represents the range of oxygen emissivity (normalized to the average) measured in microquartz from sample 1c of 06/29/84. A maximum deviation of $\delta^{18}O$ values of $<0.7‰$ could be attributed to the presence of $<10\%$ of most accessory phases (as submicron grains not visible under microscopic examination). The only exception is magnetite for which 10% under the ion probe would induce a change of 1.7‰, but magnetite is fortunately easily detectable in reflected light.

4.2. Comparison between ion probe $\delta^{18}O$ values and bulk cherts $\delta^{18}O$ values

Bulk $\delta^{18}O$ values were previously determined for the five Gunflint cherts examined in the present study (Table 1) after crushing, elimination of the non-silica components visible under binocular observation and classical BrF_5 extraction technique (Beaumont, 1994). These bulk $\delta^{18}O$ values can be compared with the mean $\delta^{18}O$ values obtained by mass balance using the relative proportions of the different forms of silica (microquartz, quartz vein, fibrous and detrital quartz) determined by image analysis (see Section 2) and their $\delta^{18}O$ values determined by ion microprobe. The mean $\delta^{18}O$ values are identical, within errors, to the bulk $\delta^{18}O$ values showing that (i) there is no bias (such as matrix effects and/or instrumental mass fractionation) in the ion probe approach and that (ii) that relative proportions of the different forms of silica present in the sample were correctly estimated (along with their $\delta^{18}O$ values). It is clear from this comparison that there is no reason for the bulk $\delta^{18}O$ value of a chert sample to be that of microquartz, if this sample contains different forms of silica. This is the motivation for studies attempting to determine the $\delta^{18}O$ values of the microquartz component in

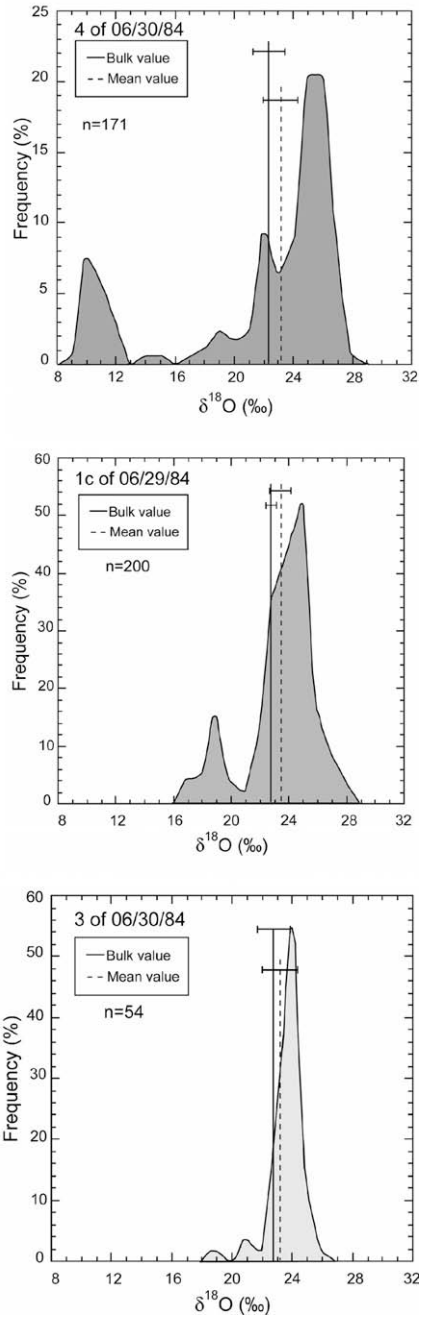


Fig. 5. $\delta^{18}O$ distributions of three cherts samples (4 of 06/30/84, 1c of 06/29/84 and 3 of 06/30/84). The curves show frequency distributions of $\delta^{18}O$ values, *n* stands for the number of analyses. Sample 3 of 06/30/84 contains only microquartz and shows only one peak in the distribution at +24‰. Sample 4 of 06/30/84 and 1c of 06/29/84 contain different quartz components (see text) and their $\delta^{18}O$ distributions show several peaks. The peaks at $\approx$+24‰ correspond to the mean value of microquartz in each sample. The peaks at $\approx$+10‰ and $\approx$+18‰ were identified after microscopic examination to correspond to megaquartz and vein quartz, respectively. The solid lines represent the bulk $\delta^{18}O$ values measured with the BrF_5 extraction technique (Beaumont, 1994). The dashed lines are the mean $\delta^{18}O$ values calculated from the proportions of the various quartz components and their average individual $\delta^{18}O$ values. Note that the bulk measured value and the mean calculated value are the same within errors.

Table 2
Average $\delta^{18}O$ values measured by ion microprobe in the different quartz types present in the five Gunflint samples, mean $\delta^{18}O$ values[a] and bulk $\delta^{18}O$ values[b] (Beaumont, 1994) of Gunflint cherts.

	$\delta^{18}O$ Microquartz (‰)	$\delta^{18}O$ Megaquartz (‰)	$\delta^{18}O$ Quartz vein (‰)	$\delta^{18}O$ Detrital quartz (‰)	$\delta^{18}O$ Fibrous quartz (‰)	Mean $\delta^{18}O$ value[a] (‰)	Bulk $\delta^{18}O$ value[b] (‰)
1c of 06/29/84	$+23.9 \pm 1.0$ ($n = 111$)	$+18.6 \pm 1.0$ $+26.2 \pm 1.5$ ($n = 8$)	$+16.5 \pm 2.0$ ($n = 24$)		$+23.6 \pm 1.6$ ($n = 57$)	$+23.8 \pm 1.5$	+22.3
1a of 06/29/84	$+23.7 \pm 0.9$ ($n = 106$)					$+23.9 \pm 1$	
3 of 06/30/84	$+23.3 \pm 1$ ($n = 54$)					$+23.3 \pm 1$	+23.3
4of 06/30/84	$+24.4 \pm 1.5$ ($n = 124$)		$+20.7 \pm 2.4$ ($n = 16$)	$+10.1 \pm 0.8$ ($n = 29$)	$+26 \pm 0.1$ ($n = 2$)	$+23.5 \pm 0.8$	+22.7
5 of 06/28/84	$+21.6 \pm 1.1$ ($n = 94$)				$+23.9 \pm 1.3$ ($n = 12$)	$+21.7 \pm 0.7$	+21.9

n, number of analyses.
[a] The mean $\delta^{18}O$ values were calculated by mass balance from the average $\delta^{18}O$ of each form of silica and their fractions determined by image analysis.
[b] The bulk $\delta^{18}O$ were measured by BrF_5 extraction by Beaumont (1994).

sample containing multiple forms of silica (Winter and Knauth, 1992).

4.3. Range of $\delta^{18}O$ variations in microquartz at the micrometer scale

Numerous ion probe $\delta^{18}O$ determinations (from 54 to 204) were systematically performed in microquartz with a primary beam size of 20 μm for the five Gunflint samples. Each sample shows, at this scale, a large $\delta^{18}O$ range of 5.0‰ up to 6.6‰ (Table 2 and annex EA4). In the following, the $\delta^{18}O$ distributions in microquartz are shown as probability density functions which, contrary to histograms, take into account the errors on each datum. Each $\delta^{18}O$ measurement on a given sample ($\delta^{18}O_i \pm \sigma_i$) is replaced by a probability density function $f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x)$, which is gaussian curve, according to:

$$f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x) = \frac{1}{\sigma_i \times \sqrt{2\pi}} \times \exp\left[\frac{-(x-\delta^{18}O_i)^2}{2\sigma_i^2}\right]. \quad (1)$$

The probability that the $\delta^{18}O$ value is in the interval x_1 to x_2 is given by the integral of $f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x)$ between x_1 and x_2. The distribution describing N $\delta^{18}O$ measurements on a given sample is obtained by summing the probability density functions of each measurement according to:

$$F(x) = \sum_{i=1}^{N} \frac{f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x)}{N}. \quad (2)$$

The integral of $F(x)$ between x_1 and x_2 gives the probability that the $\delta^{18}O$ of microquartz in this given sample (after N measurements) is between x_1 and x_2. $F(x)$ obeys:

$$P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \times dx = 1. \quad (3)$$

In the case of sample 1c of 06/29/84 for example (see Fig. 7), according to Eq. (2), the probability for a zone of microquartz of 20 μm size to have a $\delta^{18}O$ lying between +20‰ and +22‰ is ≈0.1.

The probability density functions are reported for each sample in Fig. 6 for analyses made with a primary ion beam of 20 μm size: most of the $\delta^{18}O$ values for microquartz range from +20‰ to +26‰. Three samples (3 of 06/30/84, 1c of 06/29/84 and 1a of 06/29/84) have a more restricted $\delta^{18}O$ range from 4.6‰ to 5‰ with a peak of distribution around +24‰. Two samples show a wider range from 6.2‰ to 6.6‰ with a peak of distribution around +22‰ for 5 of 06/28/84 and two peaks around +22‰

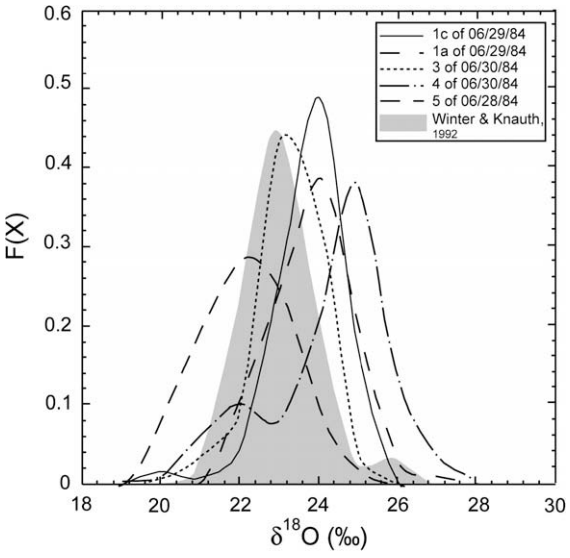


Fig. 6. Range of $\delta^{18}O$ variations in microquartz from the five present Gunflint cherts (each shown as a probability density function) compared to the range for bulk $\delta^{18}O$ values of microquartz (grey field) in 97 Gunflint cherts previously studied (Winter and Knauth, 1992). Our five samples have mean $\delta^{18}O$ values for microquartz in perfect agreement with bulk microquartz data from Winter and Knauth (1992). However, the ion probe data show that the whole range of $\delta^{18}O$ variations (up to 14‰ at the 2 μm scale, see text) is present in microquartz from each sample.

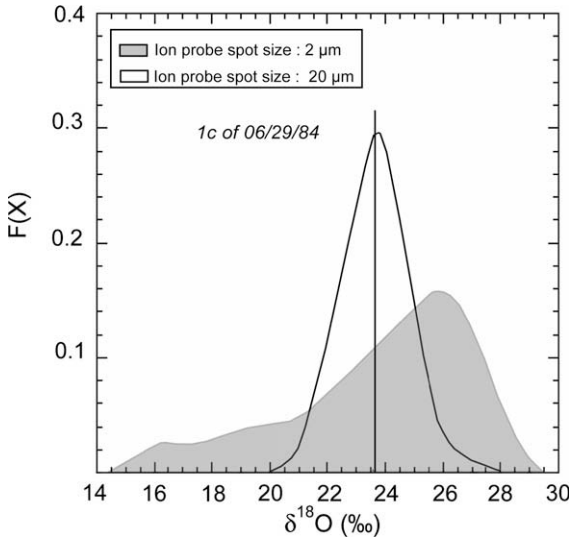


Fig. 7. Differences in the $\delta^{18}O$ ranges measured at a scale of 20 µm (light field) and 2 µm (dark field) in the sample 1c of 06/29/84, shown as probability density functions. The strong difference between the two distributions (5.0‰ range between +21.6‰ and +26.6‰ measured at 20 µm scale and 12.2‰ range between +15.9‰ and +28.1‰ measured at 2 µm scale) demonstrates that the oxygen isotopic variability is present at the micrometer scale to sub micrometer scale and is analytically reduced using a 20-µm size ion probe spot.

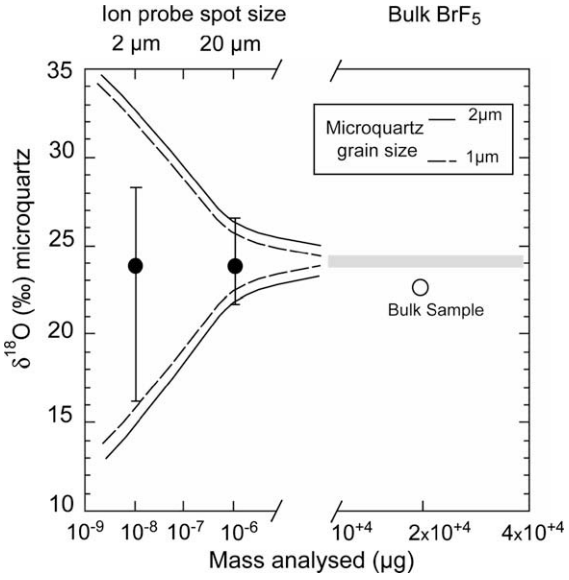


Fig. 8. $\delta^{18}O$ ranges found in microquartz (sample 1c of 06/29/84) for different masses of sample analysed (i.e. for different ion probe primary beam spot sizes). The curves show the theoretical ranges which would be observed at different scales assuming that (i) microquartz is heterogeneous in $\delta^{18}O$ values (assuming a gaussian distribution with mean $\delta^{18}O = +23.9‰$) and that (i) it is made of either ≈1 µm size grains (dashed curve) or 2 µm (solid curve) size grains. The imperfect fit between the theoretical curves and the data is due to the fact that microquartz grains have in fact a range of size and thus cannot be modelled perfectly with a unique grain size. Note that the mean $\delta^{18}O$ value of microquartz (+23.9‰) is higher than the bulk $\delta^{18}O$ value (+22.3‰) because other forms of silica are present (see text and Table 2).

and +25‰ for 4 of 06/30/84. The small but significant differences between the peak $\delta^{18}O$ values of the five samples are not correlated with the stratigraphic level of the samples or any other differences in their conditions of deposition.

However, because the typical grain size of microquartz in the present samples is from ≈2 to ≈10 µm, an ion probe spots of 20 µm diameter averages between ≈200 and ≈2 individual microquartz grains. Thus, if each microquartz grain has a $\delta^{18}O$ value different from its neighbour, it is conceivable that the true $\delta^{18}O$ range at the grain scale is much larger than the one observed at the scale of 20 µm.

In order to test this hypothesis, the microquartz was analysed using a 2 µm spot size in sample 1c of 06/29/84: a $\delta^{18}O$ range of 12.2‰ was found at the 2 µm scale whereas the range found with a 20 µm spot size was only 5.0‰ (Fig. 7). Note that the two sets of data give the same mean $\delta^{18}O$ values of $+23.9 \pm 1.2‰$ and $+23.9 \pm 1.5‰$, respectively. Because of technical limitations in ion probe analysis (mainly limitation in the size of primary beam and decrease in precision along with sputtered volume), it is not possible to document precisely the $\delta^{18}O$ range at a smaller scale. However, assuming a Gaussian distribution of $\delta^{18}O$ values in microquartz (mean $\delta^{18}O = +23.9‰$), statistical modelling (Fig. 8) indicates that in order to fit the observations the scale of isotopic variations in sample 1c of 06/29/84 must be $< \approx 25‰$ for a grain size of ≈1 µm. The reason why this theoretical exercise does not fit perfectly the data (Fig. 8) is obviously that the grain sizes are variable, apparently quite randomly, within microquartz (nanometer size grains can be observed in some cases by transmission electron microscopy). From the data shown in Fig. 8 it is possible to determine empirically a relationship between the scale of analysis (ion probe beam size or mass analysed) of microquartz and the range of $\delta^{18}O$ observed (12.2‰ for 2 µm, 5‰ for 20 µm and 0.2‰ for 10 mg) for sample 1c of 06/29/84. This relationship is:

$$\Delta_{\delta^{18}O} = -3.07 \times \ln(x) + 14.30 \quad (4)$$

with $\Delta_{\delta^{18}O}$ being the $\delta^{18}O$ range and x the scale of analysis in µm. By definition, if the scale of analysis is the same than the scale of isotopic variation in the sample, the $\delta^{18}O$ range found is the real one. Applying this empirical relationship to the other Gunflint samples predicts that the real range of $\delta^{18}O$ variation within them is from 11.8‰ to 13.9‰ (Table 3).

4.4. Comparison between ion probe $\delta^{18}O$ values and bulk $\delta^{18}O$ values for microquartz

The present micrometer scale $\delta^{18}O$ values measured in microquartz can be directly compared with the bulk $\delta^{18}O$ values previously measured in microquartz in Gunflint samples by Winter and Knauth (1992) who carefully hand-picked in the crushed 100–200 mesh fraction (150–75 µm) fragments of apparently pure microquartz. They found that $\delta^{18}O$ values range from +21.3‰ to +24.7‰ for all but three of 97 Gunflint samples (Winter and Knauth, 1992). This range is the same than that of the mean $\delta^{18}O$ values found

Table 3
Mean $\delta^{18}O$ values and range of $\delta^{18}O$ values in microquartz for the five Gunflint samples.

Samples	Mean $\delta^{18}O$ value of microquartz (‰)	Range of $\delta^{18}O$ value in microquartz at 20 μm scale (‰)	Range of $\delta^{18}O$ value in microquartz at 2 μm scale (‰)
1c of 06/29/84	$+23.9 \pm 1.0$	$+5.0 \pm 0.5$[a]	$+12.2 \pm 1.0$[b]
1a of 06/29/84	$+23.7 \pm 0.9$	$+5.1 \pm 0.7$[a]	$+12.4 \pm 1.4$[c]
3 of 06/30/84	$+23.3 \pm 1.0$	$+4.6 \pm 0.7$[a]	$+11.8 \pm 1.4$[c]
4 of 06/30/84	$+24.4 \pm 1.5$	$+6.6 \pm 0.5$[a]	$+13.9 \pm 1.0$[c]
5 of 06/28/84	$+21.6 \pm 1.1$	$+6.2 \pm 0.2$[a]	$+13.4 \pm 0.4$[c]

[a] Measured with an ion microprobe spot of 20 μm size.
[b] Measured with an ion microprobe spot of 2 μm size.
[c] Calculated from the $\delta^{18}O$ range measured with a 20-μm size beam and the relationship deduced from the difference of the two $\delta^{18}O$ ranges measured with a ion beam spot of 2 μm and 20 μm in sample 1c of 06/30/84 (see text).

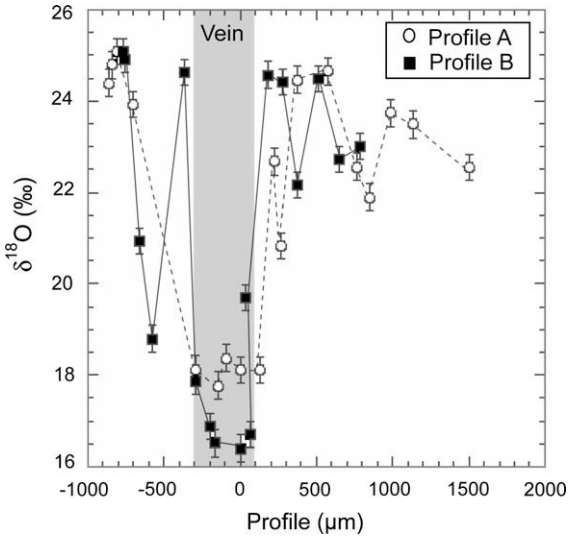


Fig. 9. $\delta^{18}O$ variations versus distance (μm) in a quartz vein in sample 1c of 06/29/84. Two profiles were made in the same quartz vein (grey box) at ≈1 mm distance. The $\delta^{18}O$ value in the center of the quartz vein is between +16‰ to +18‰, approximately 10‰ lower than the mean value of surrounding microquartz (≈+24‰). The isotopic profiles show clearly that there is no significant oxygen isotopic exchange between microquartz and the hydrothermal fluid responsible of the vein at distance greater than ≈200 μm from the vein.

for microquartz in the five samples of our study, from +21.6‰ to +24.4‰ (Fig. 6 and Table 3). However, the present ion probe data demonstrate that in fact the true $\delta^{18}O$ variation of microquartz is much larger than anticipated from bulk microquartz analyses: varying from ≈12‰ to 14‰ for a given sample while individual $\delta^{18}O$ values vary randomly at the scale of ≈2 μm.

4.5. Lack of oxygen isotope exchange between microquartz and hydrothermal quartz veins

The high proportion of quartz veins in two samples (up to 2% in mass in 1c of 06/29/84 and in 4 of 06/30/84) indicates significant circulations of hydrothermal fluid that could have resulted in a partial isotopic resetting of the $\delta^{18}O$ values of pre-existing microquartz. To evaluate this possibility two isotopic profiles were made in sample 1c of 06/29/84 in microquartz adjacent to quartz veins and through the quartz veins (Fig. 9). The two quartz veins have lower $\delta^{18}O$ values (from +16‰ to +18‰) than the surrounding microquartz (from +21‰ to +25‰). From the sharpness of the isotopic profiles (Fig. 9) it is obvious that isotopic exchange between microquartz and the hydrothermal fluid was restricted to <200 μm and therefore that the isotopic composition of most microquartz in the sample was not significantly affected by the fluids responsible for the formation of hydrothermal veins.

5. DISCUSSION

5.1. Possible origins of the large $\delta^{18}O$ variations present in microquartz at the micrometer scale

The $\delta^{18}O$ range (from 4.6‰ to 6.6‰ at the 20 μm scale and up to ≈14‰ at the 2 μm scale) found for microquartz in the five present samples is much larger than that those found (i) within all the Gunflint iron formation from bulk microquartz $\delta^{18}O$ values (3.4‰ range, Winter and Knauth, 1992) or (ii) in chert bulk microquartz (maximum range of 7‰, Jones and Knauth, 1979). Because the ion probe analyses demonstrate that the oxygen isotope composition of microquartz has not been significantly perturbed by secondary processes such as hydrothermal activity, the large $\delta^{18}O$ range of microquartz must be inherited from the formation of the chert. Namely, two different types of processes can be called for to explain this large $\delta^{18}O$ range in microquartz: (i) open system processes in which large variations in the temperature and/or the $\delta^{18}O$ value of the diagenetic fluids (e.g. involvement of meteoric waters with low $\delta^{18}O$ values) occur during diagenesis and (ii) closed system processes in which the $\delta^{18}O$ range of microquartz results either from a variability in the $\delta^{18}O$ values of its precursors or from reservoir effects during its formation from the diagenetic fluid.

Open system processes seem ruled out by the fact that the $\delta^{18}O$ variations are randomly distributed at the micrometer scale in microquartz. Any open system type of model for diagenesis in which either the $\delta^{18}O$ or the temperature of the fluid changes with time would be expected to show some systematic spatial distribution in the $\delta^{18}O$ values of microquartz: the fluid with a given $\delta^{18}O$ value or a given temperature should percolate through the rock and form isotopically distinctive microquartz grains that are interconnected in some way. This is at odds with what is observed at a micrometer scale with the ion microprobe, even if no systematic mapping of $\delta^{18}O$ was performed in our sample. In addition, other arguments such as the lack

of variability in δD values or the lack of systematic variation of $\delta^{18}O$ values with lithostratigraphy have been developed in previous studies (Winter and Knauth, 1992) to rule out a dominant role of meteoric waters in the control of $\delta^{18}O$ values of microquartz.

Closed system processes, on the other hand, predict an isotopic variation in the diagenetic rock at the micrometer scale. In theory, the observed 12–14‰ $\delta^{18}O$ range for microquartz could result from a similar $\delta^{18}O$ range of microquartz precursors. In closed system, the $\delta^{18}O$ value of the pore fluid can be controlled by the $\delta^{18}O$ value of the precursors minerals which are dissolved. It is not possible from the petrographic observations of the five present samples to ascertain the nature of the precursors of microquartz. A hydrous silica (amorphous silica) precursor is generally considered to be the most likely (Winter and Knauth, 1992) and the fact that we could not find in our five samples any relict amorphous silica cannot be used as an argument against it being the precursor of microquartz. In fact studies of modern deep sea cherts (Kolodny and Epstein, 1976; Knauth, 1994; Maliva et al., 2005) have shown that amorphous silica can be totally transformed into microquartz during diagenesis. Evidence also exists in our samples of relict, partially corroded, siderite and ankerite grains (see Section 2.3). If the large $\delta^{18}O$ range of microquartz was inherited from the silicification of such precursors, then these putative carbonate precursors should show at least the same $\delta^{18}O$ variability than that shown by microquartz; this has never been demonstrated. There is no definitive argument from our ion microprobe data against such a scenario, but if that were the case, there is no direct way to constrain the temperature of seawater from the $\delta^{18}O$ value of microquartz. In the following we explore quantitatively the most likely scenario (formation of microquartz from amorphous silica precursors) and see if, our ion microprobe data can be used to better constrain the temperatures of seawater and of diagenesis.

5.2. $\delta^{18}O$ variations resulting from closed system formation of microquartz from an amorphous silica precursor

As pointed out previously (Winter and Knauth, 1992), transformation of an amorphous silica precursor to microquartz at a higher temperature than that of the initial formation of amorphous silica would result in a large $\delta^{18}O$ range in microquartz. Because the diffusivity of O in quartz at low temperature is extremely slow, microquartz crystals formed during the process of diagenesis will retain their original $\delta^{18}O$ values and "fossilize" the $\delta^{18}O$ variability produced during diagenesis. The ion microprobe data allow for the first time to test quantitatively this scenario by comparing the $\delta^{18}O$ distributions observed in microquartz to the predictions of a diagenetic model. The model, if correct, must reproduce the different parameters which characterize the $\delta^{18}O$ distributions measured in microquartz, namely (i) the range of $\delta^{18}O$ values in a given sample, (ii) the mean $\delta^{18}O$ value for a given sample and (iii) the shapes of the $\delta^{18}O$ distributions.

We consider for this modelling the simplest case in which (i) an amorphous silica precursor formed at equilibrium with seawater is dissolved in a diagenetic fluid and (ii) microquartz crystallizes from this diagenetic fluid. Amorphous silica was assumed to contain a large fraction of pore water (hereafter noted X_{fluid}), the fraction of silica being written $X_{\text{am-Si}}$. Most likely values of X_{fluid} and of $X_{\text{am-Si}}$ are of 30 and 70 wt.%, respectively (Simonsons, 1985; Knauth, 1994), but a range of values was tested in the model. Microquartz was considered to be devoid of water. In the calculation, the complete dissolution of amorphous silica takes place through 1000 discrete increments "i" corresponding each to the dissolution of a fraction of 10^{-3} of the initial amorphous silica. This fraction of 10^{-3} was chosen to match realistic values for the over-saturation of the diagenetic fluid relative to quartz. At a temperature of 150 °C, dissolution of a fraction of 10^{-3} of amorphous silica results in a Si concentration in the diagenetic fluid of ≈1100 ppm implying an over-saturation of the diagenetic fluid relative to quartz of a factor of ≈15 at 150 °C (quartz solubility at 150 °C = 69 ppm Si; Gunnarsson and Anorsson, 2000). Such an over-saturation for Si is in the range considered in models for hydrothermal quartz precipitation (Rimstidt and Barnes, 1980). In addition, taking in the model a fraction of 10^{-4} (instead 10^{-3} and corresponding to an over-saturation factor to a factor of ≈2) does not change significantly the $\delta^{18}O$ of microquartz. At each increment, quartz is considered to form in order to consume all the Si atoms released by the dissolution of amorphous silica.

Mass balance for oxygen isotopes at each of the 1000 increments considered for the dissolution/precipitation process is written:

$$\delta^{18}O^{i}_{\text{fluid}} = \frac{(X_{\text{fluid}} - X_{\text{am-Si}} \times 0.001) \times \delta^{18}O^{i-1}_{\text{fluid}} + 0.001 \times X_{\text{am-Si}} \times (\delta^{18}O_{\text{am-Si}} - \Delta_{\text{quartz-water}})}{X_{\text{fluid}}} \quad (5)$$

with $\delta^{18}O^{i}_{\text{fluid}}$ being the $\delta^{18}O$ value of the fluid at increment i (i.e. after $i-1$ increments of dissolution/precipitation) and $\delta^{18}O_{\text{am-Si}}$ the $\delta^{18}O$ of amorphous silica which was assumed to be constant during all the process and given by the isotopic equilibrium with seawater at the temperature of seawater (T_{sw}). Before the dissolution of amorphous silica starts, the initial $\delta^{18}O$ value of pore water ($\delta^{18}O^{0}_{\text{fluid}}$) is taken identical to that of seawater. The oxygen isotopic fractionation between quartz and water was taken from Knauth and Epstein (1976):

$$\Delta_{\text{quartz-water}} = 3.09 \times \left(\frac{10^{6}}{T^{2}_{\text{diagenesis}}}\right) - 3.29 \quad (6)$$

with $T_{diagenesis}$ being the temperature of diagenesis at which quartz is formed. The $\delta^{18}O$ of microquartz ($\delta^{18}O^{i}_{\mu Q}$) formed during increment "*i*" is simply given by:

$$\delta^{18}O^{i}_{\mu Q} = \delta^{18}O^{i}_{fluid} + \Delta_{quartz\text{–}water}. \quad (7)$$

The bulk $\delta^{18}O$ value of microquartz ($\delta^{18}O^{bulk}_{\mu Q}$) after completion of the dissolution/precipitation process is the arithmetic mean of all the microquartz formed during the 1000 increments:

$$\delta^{18}O^{bulk}_{\mu Q} = \frac{1}{1000} \times \sum_{i=1}^{1000} \delta^{18}O^{i}_{\mu Q}. \quad (8)$$

Fig. 10 shows the $\delta^{18}O$ changes of microquartz predicted by the model during the dissolution/precipitation process for a given set of parameters ($X_{fluid} = 0.3$, $X_{am\text{-}Si} = 0.7$, $T_{sw} = 41$ °C, $T_{diagenesis} = 130$ °C). For these conditions (chosen to match the $\delta^{18}O$ distribution observed in sample 1c of 06/29/84, see Fig. 7) the lowest $\delta^{18}O$ value is of +14.8‰, the highest $\delta^{18}O$ value is of +26.7‰ (giving a $\delta^{18}O$ range of 11.9‰) and the bulk $\delta^{18}O$ value is of +23.9‰. The $\delta^{18}O$ value of microquartz is predicted by the model to increase continuously during the dissolution/precipitation process (Fig. 10). The $\delta^{18}O$ of the diagenetic fluid increases because the microquartz which is formed has a lower $\delta^{18}O$ value than the amorphous silica which is dissolved (this is due to the fact that $T_{diagenesis}$ is higher than T_{sw}). At the end of the process the steady state is reached i.e.: the $\delta^{18}O$ of microquartz formed is the same than that of amorphous silica dissolved (Fig. 10).

The predicted $\delta^{18}O$ distribution is compared in Fig. 11 with the $\delta^{18}O$ distribution observed for sample 1c of 06/29/84 with the two ion probe beams of 2 and 20 μm diameter (see Fig. 7). The parameters chosen

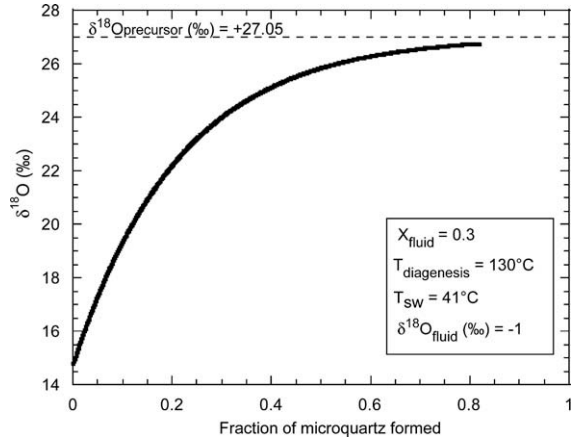


Fig. 10. $\delta^{18}O$ calculated for microquartz formed after the dissolution of precursor amorphous silica at each of the 1000 increments considered in the diagenesis model for $X_{fluid} = 0.3$, $X_{am\text{-}Si} = 0.7$, $T_{sw} = 41$ °C, $T_{diagenesis} = 130$ °C (see text). The difference of 11.9‰ in $\delta^{18}O$ value between the first microquartz formed (+14.8‰) and the last microquartz formed (+26.7‰) is due to the difference between T_{sw} and $T_{diagenesis}$. Note that the bulk microquartz $\delta^{18}O$ predicted for this sample is +23.9‰, i.e. 2.8‰ lower than the maximum $\delta^{18}O$ value present in microquartz.

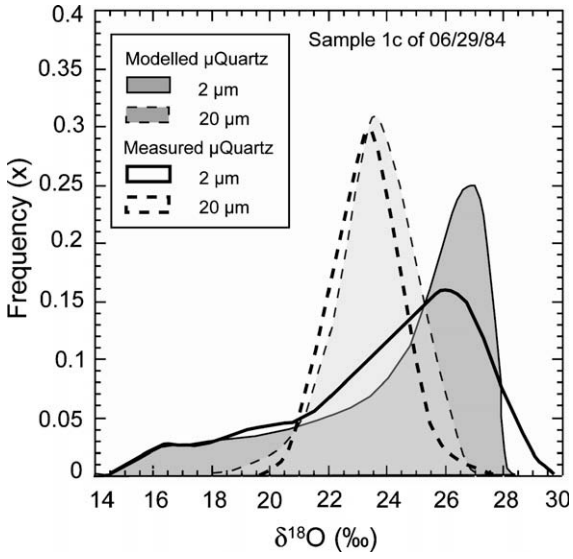


Fig. 11. Comparison for sample 1c of 06/29/84 between the measured $\delta^{18}O$ distributions (with an ion probe beam of 2 μm and of 20 μm, in grey) and the $\delta^{18}O$ distributions predicted by the present diagenesis model (at either a 2 μm or 20 μm scale, in white). The parameters used in the model are the same than in Fig. 10. Note the quite perfect match (shapes and mean) between the measurements and the model (the differences in height of the distributions is probably due to the fact that the microquartz grain size is variable in the sample which is not taken into account in the model).

($X_{fluid} = 0.3$, $X_{am\text{-}Si} = 0.7$, $T_{sw} = 41$ °C, $T_{diagenesis} = 130$ °C, $\delta^{18}O_{seawater} = -1$‰) allow to predict quite perfectly (i) the $\delta^{18}O$ range (12.2‰ observed and 11.9‰ modelled) and the dissymmetric shape of the $\delta^{18}O$ distribution (Fig. 11). Another test of the good fit between the observed and modelled $\delta^{18}O$ distribution can be made by comparing the $\delta^{18}O$ distribution measured at the scale of 20 μm and the distribution calculated from the modelled distribution assuming that in average 6 microquartz grains are sampled by an ion probe beam of 20 μm (i.e. the microquartz grains have an average size of 4–5 μm). The agreement between observed and modelled distributions is also quite satisfactory.

The two most important outcomes of this model are thus that (i) a large range of $\delta^{18}O$ values, depending mostly on the difference between T_{sw} and $T_{diagenesis}$, is produced in microquartz and (ii) the bulk $\delta^{18}O$ of microquartz is not the best proxy for T_{sw} (in the example of Fig. 10 the bulk $\delta^{18}O$ of microquartz is of +23.9‰ which would imply a T_{sw} of 58 °C though the "real" T_{sw} derived from the calculation is of 41 °C).

5.3. Implications on diagenetic and seawater temperatures

The above described model can be used to constrain the range of diagenetic temperatures and of seawater temperatures compatible with the five present Gunflint cherts. Obviously, this can only be done quantitatively under the assumption that the observed range of $\delta^{18}O$ values in microquartz is due to the diagenetic transformation of

precursor amorphous silica. Though we believe this scenario provides the best explanation for the observed random variation of $\delta^{18}O$ values at the micrometer scale in microquartz, an amorphous silica precursor cannot be demonstrated definitely from the present data set.

Fig. 12 shows the $\delta^{18}O$ range (at the 2 μm scale) and the bulk $\delta^{18}O$ value for microquartz predicted by the model for variable T_{sw} and $T_{diagenesis}$ (with $X_{fluid} = 0.3$ and $\delta^{18}O_{fluid} = -1‰$, i.e. that of seawater). The values of T_{sw} and $T_{diagenesis}$ calculated for each of the five Gunflint samples range from ≈37 to ≈52 °C for T_{sw} and from ≈130 to ≈170 °C for $T_{diagenesis}$ (Fig. 12). These estimates depend on the two free parameters of the model: X_{fluid} and $\delta^{18}O_{fluid}$. The changes in modelled T_{sw} and $T_{diagenesis}$ for possible variations of X_{fluid} and $\delta^{18}O_{fluid}$ are examined in the following for sample 1c of 06/29/84 as an example. The water content of amorphous silica (X_{fluid}) is of 0.3 ± 0.1 (Simonsons, 1985; Knauth, 1994). Diagenetic fluids have $\delta^{18}O$ values generally within $\approx \pm 1‰$ that of seawater down to burial depths of 200 m, the $\delta^{18}O$ values being possibly depleted by ≈3‰ below that depth (Lawrence et al., 1975). Taking $\delta^{18}O_{fluid} = +2‰$ instead of $-1‰$, the values calculated by the model to reproduce the $\delta^{18}O$ range and bulk $\delta^{18}O$ of microquartz change from 41 to 58 °C and from 130 to 165 °C for T_{sw} and $T_{diagenesis}$, respectively. They change from 41 to 30 °C and from 130 to 95 °C taking $\delta^{18}O_{fluid} = -4‰$ instead of $-1‰$. The effect of changing X_{fluid} is smaller: for $X_{fluid} = 0.2$, T_{sw} changes from 41 to 48 °C and $T_{diagenesis}$ changes from 130 to 140 °C while, for $X_{fluid} = 0.4$, T_{sw} changes from 41 to 27 °C and $T_{diagenesis}$ changes from 130 to 104 °C.

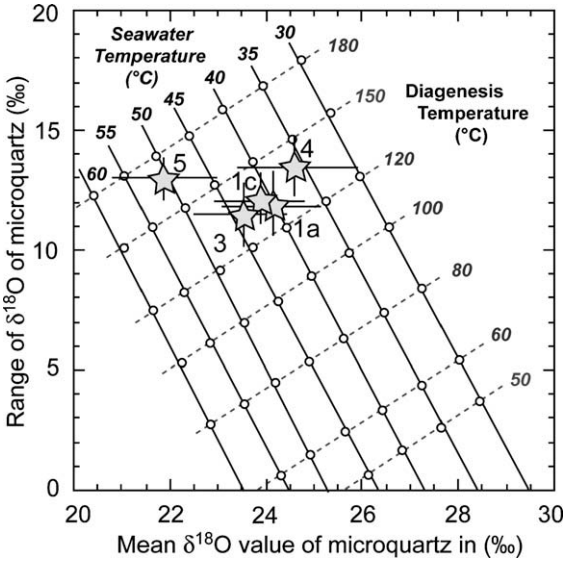


Fig. 12. Relationships between the bulk $\delta^{18}O$ value and the $\delta^{18}O$ range (at the 2 μm scale) for microquartz predicted by the diagenesis model (see text) for different T_{sw} (solid lines) and $T_{diagenesis}$ (dashed lines). The oxygen isotope compositions measured in microquartz from the five Gunflint are reported (for four over five samples the $\delta^{18}O$ range at 2 μm was calculated from that measured at 20 μm using the relationship established from sample 1c of 06/29/84). In the framework of the present diagenesis model the oxygen isotope systematics of five Gunflint samples can be explained with $130\ °C < T_{diagenesis} < 170\ °C$ and $37\ °C < T_{sw} < 52\ °C$.

In conclusion, the modelled diagenesis temperatures, always <170 °C (4 samples out of 5 giving a $T_{diagenesis}$ of ≈130 °C), are in good agreement with the fact the maximum burial temperature for Gunflint cherts was estimated at 130 °C (Miyano and Klein, 1986). The temperature estimated for seawater ($37\ °C < T_{sw} < 52\ °C$), in the frame of the present model (with $\delta^{18}O_{fluid} = \delta^{18}O_{seawater} = -1‰$) is 15–20 °C lower than that which would be estimated from bulk microquartz $\delta^{18}O$ values of 97 Gunflint cherts ($55\ °C < T_{sw} < 76\ °C$; Winter and Kauth, 1992) with $\delta^{18}O_{seawater} = -1‰$ and using the approach of Knauth and Epstein (1976). This difference can be ascribed to the fact that in the approach of Knauth and Epstein (1976) the bulk microquartz $\delta^{18}O$ value is used instead of the true $\delta^{18}O$ range. For sample 1c of 06/29/84 for instance, the bulk microquartz $\delta^{18}O$ values calculated from our ion microprobe analyses is of 23.9‰ which would translate in T_{sw} of 58 °C and not 41 °C as predicted from the model. Even if our estimate ($37\ °C < T_{sw} < 52\ °C$) is ≈15 °C lower than previous ones, it confirms the general conclusion of Winter and Knauth (1992) and Knauth (2005) that Precambrian oceans had much higher temperatures than present day oceans (e.g. from 1.5 to 4 °C on the seafloor bottom, Shackleton, 1987; Martin et al., 2002; Schrag et al. 2002). This conclusion, like that of Winter and Knauth (1992) relies however on the supposition that Gunflint cherts formed in an open ocean.

6. CONCLUSIONS

The fact that large $\delta^{18}O$ variations (up to 6.6‰ at 20 μm scale and up to ≈14‰ at 2 μm scale) are randomly distributed in microquartz from the five Gunflint cherts studied demonstrates that microquartz has preserved the isotopic heterogeneity acquired during its formation through diagenesis. Assuming that microquartz is formed by a dissolution/precipitation process from an amorphous silica precursor (precipitated at equilibrium with seawater), it is possible to build a diagenetic model which reproduces the $\delta^{18}O$ distributions observed in microquartz for given T_{sw} and $T_{diagenesis}$. The most likely temperatures predicted under these assumptions are: $37\ °C < T_{sw} < 52\ °C$ and $130\ °C < T_{diagenesis} < 170\ °C$.

It is important to stress that even if our approach (micrometer scale $\delta^{18}O$ study) does not allow us to reduce the uncertainty on seawater temperature reconstructions due to possible variations of the seawater $\delta^{18}O$ value in the past, our data do demonstrate the preservation in microquartz of the oxygen isotopic compositions acquired during the diagenetic formation of chert. The $\delta^{18}O$ range in microquartz at the micrometer scale can probably be used as a criteria to test the preservation of the oxygen isotopic signal in early archean cherts. If the temperature of seawater in the Archean was 20–30 °C higher than at 1.9 Ga one would anticipate that the $\delta^{18}O$ range in microquartz (due to the difference between T_{sw} and $T_{diagenesis}$) would be reduced but still present.

ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully thank Claire Rollion-Bard for all her advices on analysis improvement and fruitful discussion. Denis Mangin and Michel Champenois are thanked for their implications in the ion probe technique. Gaston Giuliani is thanked for providing carbonate standards. We thank Caroline Guilmette for oxygen analysis on carbonates standards. Alain Kohler is thanked for his help with SEM analysis and Pr. Awramick for the samples and information on theses. We thank E. Perry and the associate editor T. Chacko for their constructive comments and discussions. We thanks P.Knauth for his detailed review and helpful comments, although he does not agree with our conclusions. This work was supported by a grant from CNRS-PID OPV.

This is a CRPG-CNRS contribution number 2008.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.gca.2009.09.016.

REFERENCES

Awramik S. M. and Barghoorn E. S. (1977) Gunflint Microbiota. *Precambrian Res.* **5**, 121–142.

Barghoorn E. S. and Tyler S. A. (1965) Microorganisms from the Gunflint chert: these structurally preserved Precambrian fossils from Ontario are the most ancient organisms known. *Science* **147**, 563–575.

Beaumont V. (1994) Compositions isotopiques de l'azote et du carbone de la matière organique sédimentaire: une étude des silex précambriens. Ph.D. Thesis, Université Paris 7.

Becker R. H. and Clayton R. N. (1976) Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hammersley Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1153–1165.

Calvert S. E. (1977) Mineralogy of silica phases in Deep-Sea cherts and Porcelanites. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **286**, 239.

Carrigan W. J. and Cameron E. M. (1991) Petrological and stable isotope studies of carbonate and sulfide minerals from the Gunflint formation, Ontario – evidence for the origin of early Proterozoic iron-formation. *Precambrian Res.* **52**, 347–380.

Floran R. J. and Papike J. J. (1978) Mineralogy and petrology of Gunflint iron formation, Minnesota, Ontario – correlation of compositional and assemblage variations at low to moderate grade. *J. Petrol.* **19**, 215–288.

Folk R. L. and Weaver C. E. (1952) A study of the texture and composition of chert. *Am. J. Sci.* **250**, 498–510.

Fralick P., Davis D. W. and Kissin S. A. (2002) The age of the Gunflint Formation, Ontario, Canada: single zircon U–Pb age determinations from reworked volcanic ash. *Can. J. Earth Sci.* **39**, 1085–1091.

Goodwin A. M. (1956) Facies relations in the Gunflint iron formation. *Ont. Ecol. Geol.* **51**, 565–595.

Gregory R. T. and Taylor H. P. (1981) An oxygen isotope profile in a section of cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite, Oman: evidence for $\delta^{18}O$ buffering of the oceans by deep (5 km) seawater hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* **86**, 2737–2755.

Gregory R. T., Richards I. J., Fergusson K. M. and Banerjee S. (2008) Coupled oxygen and hydrogen isotope exchange in Archean igneous rocks: constraints on the seawater and the hydrosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, A327.

Gunnarsson I. and Anorsson S. (2000) Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of $H_4SiO_4^0$ in the range of 0 °C to 350 °C at P_{sat}. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2295–2307.

Gurenko A. A. and Chaussidon M. (2002) Oxygen isotope variations in primitive tholeiites of Iceland: evidence from a SIMS study of glass inclusions, olivine phenocrysts and pillow rim glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* **205**, 63–79.

Hattori I., Umeda M., Nakagawa T. and Yamamoto H. (1996) From chalcedonic chert to quartz chert: diagenesis of chert hosted in a Miocene volcanic sedimentary succession, central Japan. *J. Sedim. Res.* **66**, 163–174.

Hesse R. (1989) Silica diagenesis – origin of inorganic and replacement cherts. *Earth Sci. Rev.* **26**, 253–284.

Hofmann A. (2005) The geochemistry of sedimentary rocks from the Fig Tree Group, Barberton greenstone belt: implications for tectonic, hydrothermal and surface processes during mid-Archean times. *Precambrian Res.* **143**, 23–49.

Holmden C. and Muehlenbachs K. (1993) The $^{18}O/^{16}O$ ratio of 2-billion-year-old seawater inferred from ancient oceanic crust. *Science* **259**, 1733–1736.

Jaffrès J. B. D., Shields J. G. A. and 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 Sci. Rev.* **83**, 83–122.

Jones D. L. and Knauth L. P. (1979) Oxygen isotopic and petrographic evidence relevant to the origin of the Arkansas Novaculite. *J. Sedim. Res.* **49**, 581–598.

Karhu J. and Epstein S. (1986) The implication of the oxygen isotope records in coexisting cherts and phosphates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1745–1756.

Kastings J. F., Howards M. T., Wallmann K., Veizer J., Shields G. and Jaffres J. (2006) Paleoclimates, ocean depth and the oxygen isotopic composition of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **252**, 82–93.

Kastner M., Keene J. B. and Gieskes J. M. (1977) Diagenesis of siliceous oozes – I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation – an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1041–1059.

Klein C. (1974) Greenalite, stilpnomelane, minnesotaite, crocidolite and carbonate in a very low grade metamorphic Precambrian iron formation. *Can. Mineral.* **12**, 475–498.

Knauth L. P. (1979) A model for the origin of chert in limestone. *Geology* **7**, 274–277.

Knauth L. P. (1994) Petrogenesis of chert. In silica: physical behavior. *Geochem. Mater. Appl.* **29**, 233–258.

Knauth L. P. (2005) Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **219**, 53–69.

Knauth L. P. and Epstein S. (1976) Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1095–1108.

Knauth L. P. and Lowe D. R. (1978) Oxygen isotope geochemistry of cherts from Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South-Africa, with implications for secular variations in isotopic composition of cherts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **41**, 209–222.

Knauth L. P. and Lowe D. R. (2003) High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of chert in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup. *Geol. Soc. Am. Bull.* **115**, 566–580.

Kolodny Y. and Epstein S. (1976) Stable isotope geochemistry of Deep-Sea cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1195–1209.

Lawrence J. R., Gieskes J. M. and Broecker W. S. (1975) Oxygen isotope and cation composition of DSDP pore waters and alteration of layers II basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **27**, 1–10.

Lecuyer C. and Allemand P. (1999) Modelling of the oxygen isotopes evolution of seawater: implications for the climate interpretation of the $\delta^{18}O$ of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 351–361.

Longinelli A., Iacumin P. and Ramigni M. (2002) $\delta^{18}O$ of carbonate, quartz and phosphate from belemnites guards: implications for the isotopic record of old fossils and the isotopic composition of ancient seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 445–459.

Lougheed M. S. (1983) Origin of Precambrian iron-formations in the Lake Superior region. *Geol. Soc. Am. Bull.* **94**, 325–340.

Mackenzie F. T. and Gees R. (1971) Quartz: synthesis at Earth-surface conditions. *Science* **173**, 533–534.

Maliva R. G., Knoll A. H. and Simonson B. M. (2005) Secular change in the Precambrian silica cycle: insights from chert petrology. *Geol. Soc. Am. Bull.* **117**, 835–845.

Martin P. A., Lea D. W., Rosenthal Y., Shackleton N. J., Sarnthein M. and Papenfuss T. (2002) Quaternary deep sea temperature histories derived from benthic foraminifera Mg/Ca. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 275–283.

Matheney R. K. and Knauth L. P. (1993) New isotopic temperature estimates for early silica diagenesis in bedded cherts. *Geology* **21**, 519–522.

Miyano T. and Klein C. (1986) Fluid behavior and phase relations in the system Fe–Mg–Si–C–O–H: applications to high grade metamorphism of iron formation. *Am. J. Sci.* **286**, 540–575.

Muehlenbachs K. (1998) The oxygen isotope composition of the oceans, sediments and seafloor. *Chem. Geol.* **145**, 263–273.

Muehlenbachs K. (2008) Revisiting the oxygen isotopic composition of Archean ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, A659.

Muehlenbachs K. and Clayton R. N. (1976) Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. *J. Geophys. Res.* **81**, 4365–4369.

Murata K. J., Friedman I. and Gleason J. D. (1977) Oxygen isotope relations between diagenetic silica minerals in Monterey Shale, Temblor Range, California. *Am. J. Sci.* **277**, 259–272.

Perry E. C. (1967) The oxygen isotopes chemistry of ancient cherts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **3**, 62–66.

Perry E. C. and Lefticariu L. (2007) Formation and geochemistry of Precambrian cherts. In *Treatise of geochemistry V 7 Sediments* (eds. H. Holland and K. Turekian). In *Diagenesis and Sedimentary Rocks* (ed. F. T. MacKenzie) (second ed., Published online). Elsevier, pp. 99–113.

Perry E. C. and Tan F. C. (1972) Significance of oxygen and carbon isotope variations in early Precambrian cherts and carbonates rocks of Southern Africa. *Geol. Soc. Am. Bull.* **83**, 647–664.

Pufahl K. (1996) Stratigraphic architecture of a Paleoproterozoic iron formation depositional system: the Gunflint, Mesabi, and Cuyuna iron ranges. Ph.D. Thesis, Lakehead University.

Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica–water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1683–1699.

Robert F. and Chaussidon M. (2006) A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature* **443**, 969–972.

Rollion-Bard C., Chaussidon M. and France-Lanord C. (2003) pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**, 275–288.

Rollion-Bard C., Mangin D. and Champenois M. (2007) Development and applications of carbon and oxygen isotopic measurements of biogenic carbonate by ion microprobe. *Geostand. Geoanall. Res.* **31**, 39–59.

Schrag D. P., Adkins J. F., McIntyre K., Alexander J. L., Hodell D. A., Charles C. D. and McManus J. F. (2002) The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. *Quat. Sci. Rev.* **21**, 331–342.

Shackleton N. (1987) Oxygen isotopes, ice volume, and sea level. *Quat. Sci. Rev.* **6**, 183–190.

Shields G. A. and Kastings J. F. (2007) Paleoclimatology: evidence for hot early oceans? *Nature* **447**, 3.

Siever R. (1992) The silica cycle in the Precambrian. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3265–3272.

Simonson B. M. (1985) Sedimentological constraints on the origins of Precambrian iron-formations. *Geol. Soc. Am. Bull.* **96**, 244–252.

Simonson B. M. (1987) Early silica cementation and subsequent diagenesis in arenites from four early Proterozoic iron formations of North America. *J. Sedim. Petrol.* **57**, 494–511.

Sugitani K. (1992) Geochemical characteristics of Archean cherts and others sedimentary rocks in the Pilbara block, Western Australia: evidence for Archean seawater enriched in hydrothermally-derived iron and silica. *Precambrian Res.* **57**, 21–47.

Van Kranendonk M. J. and Pirajno F. (2004) Geochemistry of metabasalts and hydrothermal alteration zones associated with 3.45 Ga cherts and barite deposits; implications for the geological settings of the Warawoona Group, Pilbara craton, Australia. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* **4**, 253–278.

Walker T. R. (1960) Carbonate replacement of detrital crystalline silicate minerals as a source of authigenic silica in sedimentary rocks. *Bull. Geol. Soc. Am.* **71**, 145–157.

Winter B. L. and Knauth L. P. (1992) Stable isotope geochemistry of cherts and carbonates from the 2.0-Ga Gunflint iron formation – implications for the depositional setting, and the effects of diagenesis and metamorphism. *Precambrian Res.* **59**, 283–313.

Associate editor: Thomas Chacko

Chapitre 6 :
Effet des circulations fluides dans un chert archéen : exemple d'un échantillon du groupe d'Onverwacht (3,5 Ga, Afrique du Sud).

Résumé de l'article sur l'échantillon du groupe d'Onverwacht

Les cherts du groupe d'Onverwacht (3,5 -3,3 Ga, Afrique du Sud) ont fait l'objet de nombreuses études, notamment afin de reconstituer les températures océaniques à l'Archéen. Ces études sont fondées sur l'analyse des compositions isotopiques de l'oxygène. Toutefois, ces cherts montrent des évidences importantes de circulations fluides (taille et nombre desveines de quartz). Un échantillon du groupe d'Onverwacht, appartenant à la formation Mendon, a été étudié en détail afin de comprendre les effets de ces circulations fluides sur les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium. Ces compositions isotopiques ont été mesurées in situ à l'échelle micrométrique grâce à la sonde ionique Caméca ims 1270 (CRPG-CNRS, Nancy). De plus, les inclusions fluides contenues dans les cristaux de quartz des veines hydrothermales ont été étudiés afin de déterminer l'origine et les conditions de ces circulations fluides.

Les caractéristiques optiques et microthermomètriques des trois types d'inclusions fluides observées : carboniques (Lc), aquo-carboniques (Lc-w) et aqueuses (Lw, indiquent une homogénéité du fluide au moment du piégeage. Le gaz dominant de la phase volatile de ce fluide est du CO_2. Les températures de la circulation de ce fluide ont été déterminées d'une part, par microthermométrie et d'autre part, par la mesure du fractionnement isotopique entre les paires minérales quartz et carbonates. Ces températures sont comprises entre 200°C et 300°C. La pression a été calculée à l'aide des isochores des différentes inclusions et varie entre 100 MPa et 30 MPa, ce qui correspond à une profondeur d'enfouissement variant entre 4 et 1 km. Cette évolution des températures et des pressions a été interprétée comme résultant d'un processus d'exhumation des cherts associé à une dilution et un refroidissement.

Les résultats isotopiques montrent que la circulation de ce fluide a homogénéisé les compositions isotopiques de l'oxygène mais seulement en partie celles du silicium. La valeur de $\delta^{18}O$ calculée pour ce fluide indique qu'il a été équilibré avec des roches carbonatées. La composition isotopique du silicium du microquartz nous permet de déterminer la valeur initiale de $\delta^{30}Si$ du précurseur du microquartz. Ce précurseur a vraisemblablement été précipité à partir d'un fluide hydrothermal. Ainsi, l'étude combinée des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium associée à l'étude des inclusions fluides nous permet de mieux comprendre l'effet et l'origine de la circulation des fluides et nous permet de déterminer l'origine de ce chert.

Constraints on fluid circulation in the Onverwacht chert (3.3 Ga, South-Africa) from oxygen and silicon isotopes and fluid inclusion study.

Johanna Marin[*1], Marc Chaussidon[1], Marie-Christine Boiron[2] and François Robert[3]

[1]CRPG-CNRS, Nancy-Université, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

[2]G2R-CNRS, Nancy-Université, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 70239, 54506 Vandœuvre lès Nancy, France

[3]Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie et de Cosmochimie du Museum UMR 7202 (LMCM-CNRS), Case Postale 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

* corresponding author: jmarin@crpg.cnrs-nancy.fr. Tel. 33 3 83 59 42

Abstract

Cherts have been extensively used as a proxy of Precambrian environmental conditions of the Earth. Cherts from the Onverwacht group (3,5-3,3 Ga, South Africa) are considered as well-preserved and have been used as a palaeo-oceanic thermometer, especially using the oxygen isotope composition the chert. Nevertheless, there are several lines of evidence (size and number of the quartz veins) that fluids circulated through these cherts after their deposition. These cherts are composed mainly of microquartz with large quartz veins (~ 100 µm) and iron carbonates as ankerites.

One chert sample from the Onverwacht group has been studied here in order to assess the effect of these fluid circulations on the chert oxygen and silicon isotopic composition. In-situ study of the oxygen and silicon isotopic compositions of microquartz and vein quartz were measured at high spatial resolution using the multicollector Cameca 1270 ion probe (CRPG-CNRS, Nancy). Moreover, fluid inclusions present in the quartz veins are considered to determine the origin and conditions of the fluid circulation. Three types of primary fluid inclusions, carbonic (Lc), aqueous carbonic fluids (Lc-w) and aqueous fluid (Lw) have been observed. The temperatures of this fluid circulation were determined by microthermometry and using quartz-carbonate pairs thermometery at between +200°C to +300°C. Fluid pressures range from 100 MPa to 30 MPa, which correspond to depths ranging from 4 to 1 km. This evolution could be related to an exhumation associated with a dilution and cooling process.

Results of the isotopic study show that these fluid circulations homogenised the oxygen isotope composition but not the entire silicon isotope composition of the microquartz. The $\delta^{18}O$ calculated for the fluid show that it equilibrated with carbonate rocks. The silicon isotope composition of the microquartz allows determination of the initial $\delta^{30}Si$ of the microquartz precursor. This precursor has been precipitated from a hydrothermal fluid.

A combined $\delta^{18}O$, $\delta^{30}Si$ and fluid inclusion study allows the conditions of the fluid circulation to be constrained and the origins of chert to be determined.

1.Introduction

The oxygen isotopic composition of Archean cherts has been considered as a possible proxy for palaeo-ocean thermometry. Numerous studies (Barghoorn and Schopf, 1966; Perry, 1967; Knauth and Lowe, 1978; Paris et al., 1985; Lowe and Byerly, 1986; Weiss and Wasserburg, 1987; Knauth and Lowe, 2003; Robert and Chaussidon, 2006) have focused on cherts from the Onverwacht group to provide information on Archean environmental conditions. The oxygen isotopic composition of cherts from Onverwacht has been taken as evidence for an early hot ocean (Perry, 1967; Knauth and Lowe, 1978; Knauth and Lowe, 2003). In fact, these cherts have very low $\delta^{18}O$ values, never higher than +22‰ (Knauth and Lowe, 2003), compared to modern cherts, e. g. typical Miocene cherts have $\delta^{18}O \approx +32‰$ (Kolodny and Espstein, 1976). Knauth and Lowe (1978, 2003) have interpreted these low $\delta^{18}O$ values as reflecting extremely high temperatures of 55-85°C for the Archean ocean, while Perry (1967) suggested that the $\delta^{18}O$ value of the ocean was lower during the Archean. Recent reinvestigations of possible strong seawater $\delta^{18}O$ variations in the Precambrian show that the $\delta^{18}O$ of seawater has most likely been constant at $\approx \pm 2‰$ around the present day value (Muehlenbachs, 1998).

The first $\delta^{18}O$ study of Precambrian cherts (the 1.9 Ga Gunflint cherts) at a micrometer scale (Marin et al., 2010) has revealed that a large range of $\delta^{18}O$ values of 12-14‰ was present at a scale of only 2 µm in microquartz. This range was interpreted as due to oxygen isotopic fractionation taking place during burial diagenesis due to the dissolution of the microquartz precursor (likely amorphous silica in the case of the Gunflint cherts) and the formation of microquartz from the diagenetic fluid (Marin et al., 2010). This range of $\delta^{18}O$ values can be used both as a criteria for isotopic preservation (if the range inherited from

diagenesis is still present) and to allow a calculation of seawater temperature after correction for the effect of diagenesis on the $\delta^{18}O$ values (Marin et al., 2010).

Because the Onverwacht group is an emblematic Archean chert formation with low $\delta^{18}O$ values, we chose to study in detail a single chert sample from this formation, selected for the presence of both quartz veins and low $\delta^{18}O$ values. Some cherts from the Onverwacht group show evidence for hydrothermal fluid circulation, such as quartz veins and very low bulk $\delta^{18}O$ values in microquartz (from +16‰ to +19‰, Knauth and Lowe, 1978), suggesting resetting of the original $\delta^{18}O$ values at temperatures below 300°C during either hydrothermal or metamorphic activity (Knauth and Lowe, 1978). Our goal was to better decipher the origin of these low $\delta^{18}O$ values with the hope of finding, through micrometer scale isotopic analysis, criteria allowing to reconstruct hydrothermal/metamorphic isotopic resetting of $\delta^{18}O$ values. We performed a micrometer scale study of oxygen and silicon isotope compositions in microquartz, vein quartz and relict carbonates, to determine (i) the origin of the fluid responsible of the formation of quartz and (ii) whether part of the isotopic signal survived from precursors formed before the hydrothermal/metamorphic events. In addition, we combined this micrometer scale isotopic study with a fluid inclusion study in the quartz veins in order to better constrain the origin and temperatures of fluid circulation in the chert.

2. Materials

2.1 Geological Context

The Barberton greenstone belt (South Africa) contains some of the oldest and well-preserved Archean cherts. The Barberton greenstone belt consists of a succession of mafic-ultramafic, felsic, metavolcanic rocks and metasediments: the Swaziland Supergroup, whose ages range from 3.55 Ga to 3.22 Ga (Krüner et al., 1991; Hofmann 2005; Hofmann and Harris

2008). The Swaziland Supergroup consists of rocks of greenschist facies, locally amphibolite facies near granitoid intrusions (Hoffmann and Harris, 2008). These intrusive granitoid plutons of tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG) composition (De Ronde, 1994; Lowe, 1999) were intruded during several episodes of magmatism at 3.45 Ga, 3.22 Ga and 3.1 Ga (Kamo and Davis, 1994). The Swaziland Supergroup consists of three stratigraphic units: the Onverwacht Group representing an initial volcanic phase, the Fig Tree Group and the Moodies Group, which are sedimentary units (Weis and Wasserburg, 1987).

The Onverwacht Group is about 14 300 m thick (Lowe et Knauth, 1977) and consists of mafic lavas, felsic tuffs, cherts and carbonate rocks divided in six stratigraphic formations: the Sandspruit, Theespruit, Komati, Hoogenoeg, Kromberg, and Mendon Formations The metamorphic grade of the Onverwacht group is mainly greenschist facies (Hofmann, 2005). Several U-Pb studies on zircon from the trondhjemitic plutons at the base of the Onverwacht Group give ages in the range of 3.55 and 3.30 Ga (Kröner et al., 1996; Byerly et al., 1996). A Rb-Sr isochron of 3.355 ±0.07 Ga has been obtained on chert from the Middle Marker chert bar, the predominant chert unit of the Onverwacht group (Hurley et al., 1972) and would represent the age of the silicification. The chert sample analysed here belongs to the Mendon Formation and was collected in the Sheba Mine. The Mendon Formation is composed of cyclic accumulation of komatiitic volcanic rocks and cherty sediments of 1km.

The origin and type of sedimentation is a controversial issue in the Onverwacht Group. Different models of chert formation have been proposed: (1) the silicification of carbonates and evaporites such as gyspsum (Knauth and Lowe, 1978; Lowe and Byerly 1986; Weis and Wasserburg, 1987), (2) silicification of volcanoclastic debris (Lowe and Knauth, 1977; Paris et al., 1985), (3) primary silica precipitation (Knauth and Lowe, 1978). Lowe and Knauth (1977) conclude that the sedimentation of the Onverwacht group occurred in an oceanic environment and was isolated from continental influence but the composition of the water,

marine or fresh, is unknown. The silicification of these protoliths was the result of convective fluid circulation during hydrothermal activity (De Wit, 1982; Paris et al., 1985; Duchac and Hanor, 1987) or due to lower temperature seawater-sediment interaction close to the sediment-water interface (Knauth and Lowe, 1978; Lowe, 1999). De Wit (1982) proposed that the fluid circulation was driven by igneous intrusion while Paris et al. (1985) thought that the hydrothermal circulation was driven by volcanic sources. In addition, the origin of the silica is not clear. De Wit (1982) suggested that the silicification is due to serpentinisation. However, Paris et al., (1985) interpreted the origin of the silica as the result of devitrification of volcanoclastic accumulations.

2.2 Description of the studied chert

This sample of chert (2 of 16/09/65) consists of anhedral grains of quartz ranging between 2 and 20µm in size, irregular extinction and diffuse grain boundaries, called microquartz by Knauth, (1994). Irregular extinction results from the disordered crystallographic structure of individual grains. These microquartz grains produce highly porous chert. This sample is crosscut by quartz veins with large (1mm) quartz crystals.

Rhombs of iron carbonates occur both in the chert matrix and in the quartz vein (Fig 1 a, b and c). The size of these iron carbonate crystals ranges between 20 and 100µm. Their chemical compositions (Fe/Mg), analysed by electron microprobe, are consistent with ankerite composition. These ankerites are altered and partially silicified with SiO_2 ranging from 4 to 43% of SiO_2 (Fig 1.d). Some ankerites are chemically zoned (Fig d) with the core enriched in iron and the rim enriched in Mg. The petrographic textures in figure 1.d show irregular ankerite crystal boundaries and evidence of dissolution process. These ankerites were deposited prior to the crystallisation of microquartz.

The chert contains some laminae of pyrite and organic matter (Fig 1a), and some sericites. These laminations and the presence of ankerites are representative of a chert type defined by Knauth and Lowe (1978) as a "silicified carbonate". In this case, the protolith would have been a carbonate rock; silicification of these carbonates would have interrupted dolomitization of the calcite (Knauth and Lowe, 1978). However, these laminations are also characteristic of silicified volcaniclastic debris (Knauth and Lowe, 1978).

3. Methods

3.1 Oxygen and silicon isotopes

The oxygen and silicon isotopic composition of the chert sample were determined using the CAMECA IMS 1270 ion microprobe at CRPG (Nancy, France) using classical procedures previously described (Rollion-Bard et al., 2007; Robert and Chaussidon, 2006, Marin et al., 2010). Oxygen and silicon isotopic compositions are reported here as per mil deviations from SMOW standard (Standard Mean Ocean Water) and NBS 28 respectively, using the conventional notation:

$$\delta^{18}O = [(^{18}O/^{16}O_{sample})/(^{18}O/^{16}O_{SMOW})\text{-}1] \times 1000.$$

$$\delta^{30}Si = [(^{30}Si/^{28}Si_{sample})/(^{30}Si/^{28}Si_{NBS28})\text{-}1] \times 1000.$$

For oxygen isotope measurements, the sample was analysed with two different primary ion beam diameters; 20µm and 4 µm during two different analytical sessions. For silicon isotope measurements, the sample was analysed only with a 20µm primary ion beam.

For the first measurements, the sample was sputtered with a 20 to 30µm diameter Cs^+ primary beam of ~ 8-10 nA for oxygen measurements and of ~ 20-25 nA for silicon measurements and 10 kV acceleration voltage. Secondary ions were accelerated at 10 kV and detected in multicollection mode using two faraday cups on L'2 trolley for ^{16}O and for ^{28}Si (using a 10^{10} Ω resistor) and on H1 trolley for ^{18}O and for ^{30}Si (using a 10^{11} Ω resistor). The

mass resolving power was set at ≈4000, the H_2O^- interference on $^{18}O^-$ being resolved at 1579. Total analytical time was 4 min including a presputtering (60 sec), the centering of the magnetic field and analyses (500 sec) for oxygen and silicon measurements.

During the second session of oxygen isotope measurement, the sample was sputtered with an ion beam spot focused to 4µm of 0.1nA and 10 kV acceleration voltage. $^{16}O^-$ and $^{18}O^-$ were detected in multicollection mode using one faraday cup and one electron multiplier (EM) in multicollection mode; on L'2 trolley for $^{16}O^-$ (using a 10^{11} Ω resistor) and on H2 trolley for $^{18}O^-$. The dead time of the detector is adjusted electronically to 63 ns. Total analytical time was 15 min including a presputtering (300 sec), the centering of the magnetic field and analyses (500 sec).

The external reproducibility of the $\delta^{18}O$ measurement was determined using the quartz standard QZCWRU ($\delta^{18}O_{SMOW}$= +24.5 ± 0.20‰) and the ankerite standard DPA ($\delta^{18}O_{SMOW}$= +23.66 ± 0.2‰). Over the course of this study (Fig.3a) this was ± 0.12‰ (1σ) for QZCWRU (8 analyses) and ± 0.16‰ (1 σ) for DPA (8 analyses) during the first session and (for QZCRWU) ± 0.45‰ (1 σ) during the second session. The external reproducibility of $\delta^{30}Si$ measurements was determined using the quartz standard QZCWRU ($\delta^{30}Si_{NBS28}$= -0.16 ± 0.18‰); over the course of this study (Fig.3b) this was ± 0.30‰ (1σ) for QZCWRU (45 analyses)

3.2. *Microthermometry and Raman Spectroscopy*

Microthermometry was carried out on fluid inclusions using a Linkam® MDS600 heating-cooling stage connected to an Olympus® optical microscope. Fluid inclusions used for the calibration were a pure CO_2 natural standard fluid inclusion from Camperio (triple point at -56.6°C) and H_2O-NaOH synthetic fluid inclusions (ice melting temperature at -0.4°C). The rate of heating was monitored in order to obtain an accuracy of ±0.2°C during

freezing. The accuracy at high temperatures (200°- 400°C) is ±2°C. The observed temperatures of phase changes are the followings: CO_2 melting (Tm CO_2), ice melting (Tm ice), clathrate melting (Tm cl), CO_2 homogenisation (Th CO_2) and total homogenisation (Th). Due to the small size of the inclusions, it was difficult to obtain Tm ice and /or Tm cl measurements for most of the fluid inclusions. Thus, the chlorinity (expressed in mole per kg of H_2O) of the aqueous phase has also been determined by Raman spectroscopy. The method is based on the modification of the Raman band of stretching vibrations of water produced by the chloride ion (Dubessy et al., 2002). Molar fractions of CO_2, CH_4, N_2 and H_2S were determined in individual fluid inclusions using a DILOR - LABRAM Raman spectrometer at G2R, Nancy. Molar fraction of NaCl, molar volume, bulk composition and P-T parameters were determined by combining results from microthermometry and Raman analyses.

For aqueous fluid inclusions, salinity was estimated, in weight percent equivalent NaCl (wt.% eq. NaCl), using the equations of Bodnar (1993). For aqueous carbonic inclusions, the bulk composition and molar volumes were computed using the P-V-T-X properties of individual inclusions in the C-O-H-N-S system (Dubessy, 1984; Dubessy et al., 1989; Thiéry et al., 1994; Bakker, 1997). Isochores were calculated using the Zhang and Frantz (1987) equation of state for aqueous fluid inclusions, and using the program of Bakker (1999) based on the Bowers and Helgeson (1983) equation of state for the C-H-O-N-NaCl system.

4. Results

4.1. Microquartz and quartz vein oxygen isotope composition

Numerous $\delta^{18}O$ measurements were made in the microquartz: 25 analyses with an ion beam spot size of 20µm and 20 measurements with an ion beam spot size of 4µm. Because of the difference in terms of precision of the two analytical sessions, meaningful comparison of

the $\delta^{18}O$ values measured with the two different ion spot sizes requires calculation of a probability density distribution. This distribution is the sum of the gaussian distribution $f_{\delta^{18}O,\sigma}$ for each data point The probability density distribution of the two sessions is reported in the figure 4. The $\delta^{18}O$ values of the microquartz range from +12.9‰ to +16.5‰ (with 4µm ion spot size) and from +13.9‰ to +15.4‰ (with an ion spot size of 20µm). The two different ion spot sizes give the same mean $\delta^{18}O$ value, within error: +14.7‰ (20µm) and +14.6‰ (4µm). These values are in the range of the $\delta^{18}O$ compositions measured in previous studies (Perry, 1967; Knauth and Lowe, 1978; Knauth and Lowe, 2003). Knauth and Lowe (1978) found a range of oxygen isotopic composition between +9.4‰ to +22.1‰. Silicified volcaniclastic cherts have $\delta^{18}O$ values between +9‰ to +17‰, while silicified chemical and possible biogenic cherts have a range of $\delta^{18}O$ values between +15‰ to +22‰ (Knauth and Lowe, 1978). The $\delta^{18}O$ values of our sample do not distinguish between silicified volcanic or chemical silicification origins for the chert. However, we note that the presence of ankerite rhombs is an evidence for an origin by replacement of carbonate by quartz. With an ion spot size of 20µm, microquartz show a range of $\delta^{18}O$ variation of 1.5‰, while with an ion spot size of 4µm, microquartz show a range of $\delta^{18}O$ variation of 3.4‰, much lower than for the Gunflint cherts, which are the only ones at present extensively studied for $\delta^{18}O$ at the micrometer scale (Marin et al., 2010).

The high proportion of quartz veins in the sample (up to 15% by mass) is indicative of significant hydrothermal circulation that could have resulted in a partial isotopic resetting of pre-existing microquartz. To evaluate this possibility, two isotopic profiles were performed in microquartz adjacent to three quartz veins, and through the quartz veins themselves (Fig. 5). The quartz veins have the same $\delta^{18}O$ values as the adjacent microquartz. The isotopic measurements fall in the narrow range between +14.7‰ to +15.2‰ and measurements in vein

and microquartz are indistinguishable within the uncertainties, which demonstrates that the hydrothermal circulation likely homogenized oxygen isotopes within this sample. Moreover, the mean $\delta^{18}O$ of the three quartz veins are very close; +15.2 ± 0.1‰ for the quartz vein 1 (Fig 5a), +15.0 ± 0.05‰ for the quartz vein 2 and +15.1 ± 0.1‰ for the quartz vein 3 (Fig 5b). The tight grouping of these values indicates that the hydrothermal circulation may have occurred as a single event with similar oxygen isotopic composition.

4.2 Silicon isotope composition of microquartz and vein quartz

Systematic analyses of $\delta^{30}Si$ were performed in microquartz (19 measurements) and in quartz veins (10 measurements). The location of the ion probe spot of silicon analysis was always close to the location of the oxygen analysis spot. As for oxygen measurements, the $\delta^{30}Si$ values are represented as a probability density function (Fig 6).

The probability density distribution of silicon isotopes is reported in Figure 6. The microquartz of the chert sample shows a range of $\delta^{30}Si$ values from -2.66‰ to +0.85‰, with a mean value of -1.25‰ and a total range of 3.5‰. This range of $\delta^{30}Si$ values is quite different from the $\delta^{30}Si$ variations found in cherts samples from the Pilbara craton (Van den Boorn et al., 2007), which range from -1.59‰ to +1.08‰, and from those found in Isua metacherts ranging from -1.99‰ to -0.25 ‰ (André et al., 2006). The $\delta^{30}Si$ distribution shows two peaks at -2.2‰ and at -0.5‰.

To evaluate the effect of hydrothermal circulation on silicon isotope composition of microquartz, the same profiles as for oxygen measurements were measured. (Fig 7). Quartz veins have $\delta^{30}Si$ between -2.5‰ to +0.3‰ with a mean value of -0.90‰. There is no clear systematic for $\delta^{30}Si$ between quartz veins and microquartz (Fig 7). Therefore, considering the large range in $\delta^{30}Si$ observed in these profiles, fluid circulation does not appeared to have influenced $\delta^{30}Si$ of the microquartz.

Moreover, two of the veins quartz have similar mean δ^{30}Si values: -0.95‰ for quartz vein 1 (Fig 7a) and -1.05‰ for quartz vein 3 (Fig 7b). Vein 2 has a different mean δ^{30}Si value of -0.02‰.

These differences imply that the silicon isotope composition of the fluid is not the same for all quartz veins, in contrast to the homogeneity of oxygen isotopes in the different veins.

4.3 Quartz-carbonates pairs $\delta^{18}O$

Ten ankerites have been analysed in this study. These ankerites are partially replaced and contain some microquartz. Considering the size of the ion beam spot, it is possible that the δ^{18}O measurement of ankerite was contaminated by a small fraction of quartz. Moreover, instrumental mass fractionation during ion probe analysis is different for quartz and ankerites. Therefore, the presence of quartz induces a bias in the measurement of the δ^{18}O of ankerites. The amount of quartz in these ankerites was determined by a combination of image analysis and electron microprobe analysis. On average, there is 15% SiO_2 in these ankerites with a maximum of 43% in the most altered grain. An average instrumental mass fractionation was calculated from the proportion of SiO_2 in each carbonate grain analysed (Table 1). For example, for a carbonate which contains ~ 20% of SiO_2, the instrumental mass fractionation calculated is 0.8 x 9.8 + 0.2 x 8.8 = 9.6 with 9.8 and 8.8 the average of instrumental mass fractionation for ankerite and quartz respectively and corrected from the ankerite standard, the recalculated oxygen isotopic composition of this carbonate is 12.9‰ (Table 1). The oxygen isotopic compositions of carbonates range from +12.5‰ to +13.26‰. Microquartz grains adjacent to these carbonates have also been measured and the results are plotted on Figure 8, which shows the variation of equilibrium oxygen isotopic fractionation between quartz and ankerite at various temperatures (Karhu and Epstein, 1986). Hence, ankerites and adjacent

microquartz that have been equilibrated with the same fluid can be used as a paleo-thermometer. There is no reported relationship for isotopic fractionation between ankerite and water. As dolomite and ankerite belong to the same solid solution, we decided to use the isotopic fractionation between dolomite and water (Northrop and Clayton, 1996). Isotopic fractionation between quartz and water and between dolomite and water is temperature dependant as described by the following equations (1, 2):

$$\Delta_{\text{quartz-water}} = 10^3 \times \text{Ln}\ \alpha_{quartz-water} = 3.34 \times \left(\frac{10^6}{T^2}\right) - 3.31 \qquad [1]$$

$$\Delta_{\text{quartz-dolomite}} = 10^3 \times \text{Ln}\ \alpha_{quartz-dolomite} = 0.42 \times \left(\frac{10^6}{T^2}\right) + 0.4 \qquad [2]$$

with α the isotopic fractionation factor between quartz and water (equation 1, Matsuhisa et al., 1979). The isotopic fractionation factor between dolomite and quartz (equation 2) is obtained by a combination of the equations of the isotopic fractionation between quartz-calcite (Sharp and Kirschner, 1994) and between dolomite-calcite (Sheppard and Schwarcz, 1970). At high temperatures (>700°C), the difference between $\delta^{18}O$ values of quartz and carbonate would be close to 0. The Δ–value of each quartz-carbonate pairs is reported in Table 1. The mean value of the difference between $\delta^{18}O$ quartz and $\delta^{18}O$ carbonate ($\Delta_{\text{quartz-ankerite}}$) is +2.02. This Δ–value corresponds to a mean temperature of 236°C ± 65°C. The range of temperatures predicted by this quartz-carbonate thermometer is between 186°C and 301°C.

4.4 Fluid inclusion results

4.4.1 Quartz Vein and fluid inclusion description

A large quartz vein with 1mm crystals was selected for the fluid inclusion study (Fig 1e, 1f and Fig 2). Most of the fluid inclusions analysed in this sample are very small (<15µm),

the average size of fluid inclusion being 5µm. According to the criteria of Roedder (1984), primary and pseudo-secondary fluid inclusions are present. These are scattered or present in small groups randomly distributed in the quartz crystals.

Three types of fluid inclusions (aqueous, aqueous-carbonic and carbonic fluid inclusions) were distinguished and their notation follows the nomenclature of Boiron et al. (1992), which takes into account the nature of the dominant chemical phases and the type of phase transition (Fig 2). This is based on the type of bulk homogenisation Th (L-V to the vapor noted V, L-V to the liquid noted L) and on the quantity of C-H-O-(N-S) species detectable by Raman spectroscopy (subscript c-w when water and homogenisation of carbonic phase are observable, w-(c) when both water, CO_2, CH_4 and N_2 species are present but are detected only by Raman spectroscopy; and w when C-H-O-(N-S) species are not detected by any methods). The subscripts consist of a combination of the letters related to the abundance of the various species in the fluid.

4.4.2 Microthermometry

Aqueous-carbonic fluids (Lc-w): Primary aqueous-carbonic fluid inclusions are small (7 to 15 µm) and scattered throughout the quartz crystals (Fig 2c). Lc-w inclusions display three phases at room temperature, liquid CO_2, vapour CO_2 and liquid H_2O. The CO_2 vapour fraction is homogenous at around 30% volume. The melting temperature of CO_2 (Tm CO_2) is rather constant at -56.8 ± 0.2°C and indicates the other gas species are practically absent. The homogenisation temperature of CO_2 (Th CO_2) is in the range 24.8 to 25.5°C and always occurs to the vapor phase. As the melting temperatures of clathrate and ice were difficult to measure in such small fluid inclusions, chlorinity was determined using Raman spectroscopy (Dubessy et al., 2002) and ranges from 2 to 3 mole per kg H_2O. The homogenisation temperature (Th) to the liquid phase varies between 295°C and 300°C.

Rare carbonic inclusions (Lc) are observed together with Lc-w inclusions (Fig 2b). These have two phases, liquid CO_2 and vapour CO_2; H_2O is not visible (Fig 2b). Tm CO_2 ranges from -56.9 to -57°C. Th CO_2 (to the liquid phase) is observed between 22.8 and 25.8°C.

Aqueous fluids with traces of gas (Lw-(c)) and aqueous fluids (Lw): Most of the fluid inclusions observed in these quartz veins are two phase aqueous inclusions (Fig 2b and 2d). Part of these inclusions shows traces of gas detected by Raman spectroscopy. The volumetric volatile fraction ranges from 10 to 20%. Only one Tm cl could be measured which was 2.5°C. Tm ice range from -5.0 to -6.6°C. Estimated salinity either from Tm ice measurements or from Raman spectroscopy (chlorine content) is in the range of 0.5 to 3 mole per kg H_2O. Th is observed between 191 and 280°C (Fig 9). These homogenisation temperatures are similar to the temperatures (minimal trapping temperatures) found by quartz-carbonate thermometer.

The homogenisation temperatures are reported as a function of salinity in Fig 10 for the Lc-w, Lw-(c) and Lw fluid inclusions. These data show that high salinity fluids have higher homogenisation temperatures.

4.4.2 Raman results and bulk compositions

The volatile composition of individual selected fluid inclusions was analysed by Raman spectroscopy (Table 2). The gas content of the different types of fluids trapped in these quartz veins is very similar for Lc, Lc-w and Lw-(c) inclusions. CO_2 is the dominant gas species and ranges from 90.5 to 99.5 mol.%. N_2 can reach 9 mol. % but is generally between 0.8 and 4 mol.%. CH_4 has been detected but at low concentrations, up to 1.6 mol. %. H_2S was detected in some fluid inclusions.

The bulk composition (in mol .%) for individual fluid inclusions was calculated using microthermometric data, and the composition of the gas phase obtained by Raman

spectroscopy (Table 2). The data show that water is the main component (>87 mol.% in Lc-w inclusions and > 95 mol.% in Lw-(c) inclusions). CO_2 accounts for 7 mol.% and the other gases are present in trace quantities (0.1 to 0.6 mol.%) in the Lc-w inclusions whereas in the Lw-(c) inclusions CO_2 content is very low, ranging from 2 to 3 mol.%. Dilution processes seem probable as shown by the increase in H_2O content and decrease in salinity of the fluids from aqueous carbonic to pure aqueous fluids.

5. Discussion

5.1 Fluid immiscibility and P-T estimations

Fluid immiscibility is a process frequently invoked to explain two different fluid inclusion populations. Different observations, following the criteria defined by Ramboz et al. (1982), allow identification of a fluid immiscibility process.

The three types of fluid inclusions observed, carbonic (Lc), aqueous carbonic fluids (Lc-w) and aqueous fluid all co-exist in close proximity in the quartz crystal. The aqueous fluid inclusions are the most abundant fluid inclusions. The gas composition of Lc and Lc-w is consistent with an immiscibility process considering Lc-w as the parental fluid. In the case of an immiscibility process, two fluids should be present, a carbonic fluid and a high salinity fluid. The carbonic fluid could be represented by Lc, but there is little evidence for a high salinity fluid. This fluid could be represented by the OC8 fluid inclusion (Table 1) with a Th of 295°C and a salinity of 14 wt.% eq. NaCl, and containing some traces of gas. It is difficult to define in our dataset the high salinity fluid end member. The primary aqueous-carbonic fluid displays higher homogenisation temperatures than aqueous inclusions, which is also consistent with fluid immiscibility (Roedder, 1984). At room temperature, the carbonic fluid inclusions (Lc) do not show a visible H_2O phase even with Raman spectroscopy, indicating

that these inclusions could represent a CO_2-rich, H_2O-poor end-member. This end-member could be the result of phase separation of a H_2O-NaCl-CO_2 fluid.

We can consider that the carbonic fluid is the result of an immiscibility process affecting a parental fluid (the aqueous carbonic fluid, Lc-w). The carbonic fluids and the aqueous carbonic fluid are synchronous and were trapped under the same P-T conditions around the immiscibility curve of a fluid having similar composition as the Lc-w fluid. The relatively constant proportion of the volatile phase for the Lc-w, Lc and Lw-c fluid inclusions further imply that they result from homogenous trapping.

A P-T reconstruction carried out using the v-X properties of each fluid inclusion allows the isochores to be drawn for the different types of fluid inclusion (Fig 11). The range of temperatures estimated from quartz-carbonate mineral pairs has been reported in Figure 11 and is in good agreement with the homogenisation temperatures determined by microthermometry. Estimated pressures and temperatures from this fluid inclusion study and quartz-carbonate thermometer are in the range 30 to 100 MPa and 200°C to 300°C respectively. Such pressures could be interpreted as corresponding to the transition between lithostatic and hydrostatic regimes at depths ranging from 1 to 4 km. Most previous temperature estimates for Onverwacht chert formation are based on fluid inclusion studies in cherts or in ironstone pods (DeRonde et al., 1997, Channer et al., 1997; Toulkeridis et al., 1998; De Vries and Touret, 2007), which have been interpreted as relict hydrothermal vents. The maximum temperature found in these ironstone pods from the Onverwacht Group is 220°C (De Ronde et al., 1997). Note that the mean value found in this study by both microthermometry and by the quartz-carbonate oxygen isotope thermometer is around 240°C, not different from the temperatures found in previous studies given the uncertainties involved.

The P-T diagram (Fig 11) shows that isochores of Lw-c and of Lc intersect the H_2O-CO_2-NaCl fluid isopleth around 300°C and between 80 to 100 MPa. The estimated pressures

and temperatures of entrapment from Lw and Lw-c isochores range from 30 to 50 MPa and 200 to 280°C. Thus, the P-T evolution of the quartz vein shows two different stages of fluid trapping. The first stage corresponds to the immiscibility process and trapping of Lc and Lc-w at 300°C and 80-100 MPa. Fluid inclusions with lower volatile phase density corresponds to a pressure and temperature decrease and an increase in water content from Lc-w to Lw. Dilution is associated with this cooling. This P-T path could be interpreted as a result of an exhumation process through a transition from lithostatic to hydrostatic pressure. Low temperature aqueous fluids were likely circulating during the chert exhumation.

Previous estimations of the burial depth of cherts from the Onverwacht group are based on stratigraphic observations (Hanor and Duchac, 1990) or fluid inclusion studies (De Ronde et al., 1997). These studies suggest a maximum burial depth at the time of silicification deeper than 1 km. However, if we calculate the liquid-vapor equilibrium of CO_2 saturated aqueous fluids under pressure in the range of 10 to 20 MPa and at 250°C, the calculated fluid compositions are not compatible with the compositions measured in our fluid inclusions. The calculated compositions do not contain sufficient CO_2 to match the fluids trapped in the quartz vein. Moreover, these conditions cannot explain the presence of Lc carbonic fluid inclusions.

Therefore, we conclude that the P-T conditions of these fluid inclusions correspond to a pressure ranging from 100 MPa to 30 MPa (3.8 km to 1 km) and a temperature from 300°C to 200°C. These conditions are consistent with the metamorphic conditions of greenschist facies observed in the Onverwacht Group (Hoffman, 2005). The fluid trapping can be linked with one of the numerous metamorphic events associated with magmatic intrusions.

5.2 Origin of the fluid

The oxygen and silicon isotope composition of the quartz vein and the chemical composition of the fluid inclusions can constrain the origin of the fluid. The oxygen isotope

composition of the fluid can be deduced from the range of temperatures found with the quartz-carbonate thermometer and from the $\delta^{18}O$ values of the quartz vein (Table 1 and Figure 10); fluid - mineral isotopic fractionation is not pressure dependent. The $\delta^{18}O$ value calculated for the fluid assuming isotopic equilibrium ranges between +2.4‰ at 200 °C and +10.4‰ at 300°C, with a mean value at +6.3 ±0.4‰ (Fig 10). This range of $\delta^{18}O$ value corresponds to typical compositions of fluids equilibrated with metamorphic rocks (Sheppard, 1986). This $\delta^{18}O$ value for the fluid is much higher than the $\delta^{18}O$ value calculated from the microthermometry data and the $\delta^{18}O$ value of the host quartz in previous studies on fluid inclusions: between +0.4‰ to +2.1‰ (De Ronde et al., 1994) or between +0.9 ‰ to +1.6 ‰ (Channer et al., 1997). All previous fluid inclusion studies on the Barberton greenstone belt concluded that these inclusion trapped fluids are the result of hydrothermal circulation of seawater derived fluids. However, Lecuyer et al. (1994) measured the $\delta^{18}O$ values of komatiites from the Onverwacht Group and suggested that these komatiites were altered by a metamorphic fluid: $\delta^{18}O$ values calculated for this metamorphic fluid range from +5.5‰ to +7‰. They suggested that the low $\delta^{18}O$ values of cherts and carbonates could be explained by the circulation of a magmatic-metamorphic fluid with a $\delta^{18}O$ value of +6‰ at various temperatures between 200°C and 500°C in an open system. Hydrothermal vent fluids could have similar $\delta^{18}O$ values than metamorphic fluids (Shanks, 2001). The pressure determined from fluid inclusions is higher than expected for hydrothermal vent fluids (between 20 to 30 MPa for a depth of 2000-3000 meters of water, Koschinsky et al., 2008) but is in the range of metamorphic pressure conditions.

The $\delta^{18}O$ value implied for the fluid from the quartz carbonate equilibrium determined in this study is consistent with a metamorphic origin. It seems probable that silicification occurred together with a partial dissolution of carbonates. The $\delta^{18}O$ value of the silicified rhomb of ankerites has been equilibrated with the silicification fluid.

Further evidence of the origin of the fluid responsible for quartz precipitation comes from the silicon isotopic composition. Some studies of Archean cherts suggest that the $\delta^{30}Si$ value of these cherts can be interpreted as imprint of the fluid (André et al., 2006; Van den Boorn et al., 2007). The $\delta^{30}Si$ value of the bulk Earth is -0.3‰ (Douthitt, 1982; Ding et al., 1996). Crust extraction and high-grade metamorphism have minor effects on silicon isotopes, therefore the crust has the same $\delta^{30}Si$ value than the mantle (Douthitt et al., 1982; Ding et al., 1996). The $\delta^{30}Si$ of a hydrothermal fluid is likely controlled by the $\delta^{30}Si$ of the rocks through which this fluid percolates. If hydrothermal fluids are in equilibrium with mafic rocks as komatiites, the mean $\delta^{30}Si$ value of this fluid will be around 0‰ (De la Rocha et al., 2000; André et al., 2006). The $\delta^{30}Si$ value of Archean seawater was probably higher than that of hydrothermal fluids, due to the fact that the seawater $\delta^{30}Si$ value is likely controlled during the Archean by fraction of Si lost during silicification of the oceanic crust (with a negative $\delta^{30}Si$ value) (Siever, 1992; Robert and Chaussidon, 2006; André et al., 2006). The Archean seawater $\delta^{30}Si$ value would be positive and calculated at +2‰ (Robert and Chaussidon, 2006). The mean $\delta^{30}Si$ value of the two quartz veins is around -1‰. Taking into account the isotopic fractionation between dissolved and precipitated silica: $\Delta^{30}Si_{\text{dissolved silica- precipitated silica}}$ = -1‰ (De la Rocha et al. 1997; Ding et al., 2004), the mean $\delta^{30}Si$ value of the fluid is around 0‰. The $\delta^{30}Si$ value found in this study is closer to a metamorphic composition than to seawater composition.

Furthermore, the gas composition measured in the fluid inclusions can be used to determine the origin of this fluid. CO_2 is the main gas present in the fluid inclusions and its concentration is between 2 and 7 mol%. These concentrations are also higher than those found in previous fluid inclusions studies (De Ronde et al., 1997). This CO_2 content is higher than that measured in modern hydrothermal vents (De Ronde et al., 1997). The high CO_2 content

probably originated from decarbonation processes by percolation through carbonate rocks such as ankerites.

The salinity of all the fluid inclusions falls between 0.5 to 3 mole per kg H_2O (3 to 15 wt.% equivalent NaCl), similar to the salinity measured in ironstone pod inclusions, 3.1 to 15.8 wt.% equivalent NaCl by De Ronde et al. (1994). Modern seawater has a salinity of 3.5 wt.% equivalent NaCl. The estimated salinity of Archean seawater, based on mass balance of salt deposits during the Archean, has been proposed at 1.2 to 2 times the modern value (Holland, 1978; Knauth, 2005), which corresponds to a maximum of 7-8 wt.% equivalent NaCl. The origin of the additional chlorine in the inclusion trapped fluids of the Onverwacht formation could be attributed to metamorphic reactions which could contribute chlorine (Richard., 2000; Yardley et al., 2000; Yardley 2002). The high salinity fluid could also result from the dissolution of evaporites. However, the absence of any evidence of evaporite deposits is not consistent with such an origin. Finally, chlorine could also originate from the circulation of evaporitic brines (De Ronde et al., 1994, 1997). Some evidence for evaporitic brine comes from $\delta^{11}B$ measured in sedimentary tourmalines (Byerly and Palmer, 1991). These isotopic compositions have been interpreted as the result of low temperature process with mixing of hydrothermal fluids with a major evaporative marine brine (Byerly and Palmer, 1991). Measurement of the Cl/Br ratio for example by crushing pieces of quartz, or determination of detailed fluid chemistry on individual fluid inclusion using LA-ICP-MS techniques could allow us to determine the origin of the fluid. Unfortunately, the availability of quartz veins and the size of the fluid inclusions (too small and too rare in the samples) rule out such analyses.

5.3 Origin of the range of $\delta^{30}Si$ and $\delta^{18}O$

The $\delta^{18}O$ in the microquartz varies between 12.9‰ and 16.5‰. This variation of 3.4‰ is restricted compared with those attributed to chert diagenesis (see for example, the 12‰ variation reported in Gunflint cherts, Marin et al, 2010). In these diagenetic cherts, the formation of microquartz is interpreted to follow the dissolution of a silica precursor made of amorphous silica. The precipitation of this precursor is supposed to take place in seawater at low temperature <45°C with precipitation of the microquartz during burial at higher temperatures (130-150°C). For the Gunflint cherts, it has been proposed that two different temperatures of 45°C and 130-150°C can account for the entire $\delta^{18}O$ range (Marin et al., 2010). In the present case of the Onverwacht chert, the small range of $\delta^{18}O$ values precludes such a diagenetic process. Therefore, it seems likely that fluid circulation must have altered the initial microquartz isotopic composition. Quantifying this process results in a calculated temperature range of 200°C to 278°C in order to account for the measured 3.4‰ variation. An estimate of the mean $\delta^{18}O$ value for the fluid (+6‰) can be obtained by calculating the $\delta^{18}O$ for the fluid for each $\delta^{18}O$ value defined by the quartz histogram (cf. Figure 4) and for the two minimum and maximum isotopic equilibrium temperatures (200°C and 300°C).

In contrast, microquartz $\delta^{30}Si$ values show a large variation of 3.5‰ with two peaks, one at -2.2‰ and one at -0.5‰. These two peaks likely reflect two silicon sources. One source could be the metamorphic fluid evidenced by the fluid inclusions and having $\delta^{18}O$ = +6‰ as calculated above. This fluid could account for the $\delta^{30}Si$ peak at -0.5‰ in Fig 6. The $\delta^{30}Si$ range around the mode of -0.5‰ could be explained by a Rayleigh distillation in which an exponential enrichment in ^{30}Si in the residual fluids occurs when microquartz is precipitated. The distillation stops when the quartz saturation reached. The origin of the dissolved silicon present in this fluid could be dissolution of a microquartz precursor or an amorphous silica precursor which was not identified in the present samples. In this model, numerical

simulations show that the peak distribution at -0.5‰ requires an initial $\delta^{30}Si$ of the fluid of ~0‰ (the range of $\delta^{30}Si$ is reproduced by a distillation of this fluid between 0‰ and +4‰ and for $\Delta^{30}Si_{\text{dissolved silica- precipitated silica}}$ = -1‰). This $\delta^{30}Si$ is consistent with the composition of the metamorphic fluid that produced the veins. The second source of silica which could explain the $\delta^{30}Si$ peak at -2.2‰ (fig 6) must be a quartz with a negative $\delta^{30}Si$. There are two possible explanations for this ^{30}Si depleted signature in the quartz precursor: (i) it can be formed by successive dissolution-precipitation from a hydrothermal fluid having a $\delta^{30}Si$ value at -0.3‰ or slightly lower or (ii) it acquired its $\delta^{30}Si$ signature from continental alteration and weathering processes (Basile-Doelsch, 2006), but this explanation implies numerous dissolution precipitation steps of silica in surface environment.

The coexistence of two peaks in the $\delta^{30}Si$ distribution imply that the microquartz is the result of a process of dissolution and reprecipitation. The $\delta^{30}Si$ of the fluid from which microquartz formed was controlled by percolates rocks. This could be the case in a situation where silica bearing metamorphic fluid percolates a rock composed of silica and carbonates. The microquartz - or its precursor - existed prior to metamorphic fluid circulation. The $\delta^{30}Si$ of the fluid varied (possibly with time) between ~0‰ (metamorphic fluid) and -2.2‰, when controlled at the micrometer scale by the dissolution of silica precursor. These two $\delta^{30}Si$ values reflect two different sources of silica in solution: during dissolution of carbonates, the fluid $\delta^{30}Si$ is unchanged whereas when the quartz precursor is dissolved by the fluid, then its $\delta^{30}Si$ is dominated by the composition of the quartz precursor.

To summarize our observations on silicon isotopes: a fluid dissolves and reprecipitates the quartz within the chert matrix while in the veins $\delta^{30}Si$ is not influenced by this dissolution and therefore reflects $\delta^{30}Si$ of the circulating fluid. Consequently, the silicon isotope composition of a chert is an access to the $\delta^{30}Si$ of the quartz precursor, provided analyses are

performed on the microquartz, even if high-temperature fluids have percolated in the chert. This quartz precursor has a strong negative $\delta^{30}Si$ signature more consistent with a hydrothermal origin than a sedimentary origin.

Conclusion

This combined study of fluid inclusions, oxygen and silicon isotopic composition on the micrometer scale in one chert sample from the Onverwacht Group provides new constraints on the history of this chert. This chert must be considered as essentially formed during the circulation of fluids of hydrothermal/metamorphic origin which percolated through a precursor rock consisting of microquartz and/or amorphous silica and of ankeritic carbonates.

These fluids partly dissolved and isotopically reequilibrated the precursor minerals before precipitating vein quartz and most of the microquartz. The large range in silicon isotopic composition in microquartz implies that two sources of silicon contributed to the formation of microquartz. During the dissolution of precursor carbonates and microquartz, the fluid became enriched in CO_2 and in ^{18}O. The fluid inclusion study shows that this fluid was initially an homogenous CO_2-NaCl bearing aqueous fluid. The three types of fluid inclusions trapped in vein quartz are likely the result of immiscible separation of this parental H_2O-CO_2-NaCl fluid. This separation occurred at ≈ 300 °C and between 80 to 100 MPa. The fluid subsequently evolved by dilution and cooling until ≈ 200 °C and 30 MPa, possibly linked to an exhumation process. The low $\delta^{18}O$ values of microquartz were acquired during the formation or the isotopic re-equilibration of microquartz with this hydrothermal/metamorphic fluid in the 200-300 °C temperature range. This is demonstrated by the small range of $\delta^{18}O$ variations of ≈ 3‰ present on the micrometer scale in microquartz, which contrasts with the much larger range (of up to ≈ 15 ‰, Marin et al., 2010) which would be present in case of a

sedimentary/diagenetic microquartz origin. Fluid inclusion morphology and microthermometry, $\delta^{18}O$ and $\delta^{30}Si$ arguments demonstrate that this Onverwacht sample bears little or no information on seawater temperatures at that time. This approach can be extended to other Onverwacht and Archean samples to better identify those which contain potential archives of Archean seawater temperatures.

References

André L., Cardinal D., Alleman L. Y., and Moorbath S. (2006) Silicon isotopes in 3.8 Ga West Greenland rocks as clues to the Eoarchaean supracrustal Si cycle. Earth and Planetary Science Letters 245(1-2), 162-173.

Bakker R. J. (1997) Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures. Computers & Geosciences 23, 1-18.

Bakker R. J. (1999) Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the H_2O-CO_2-CH_4-N-2-NaCl system. Chemical Geology 154(1-4), 225-236.

Barghoorn E. S. and William Schopf J. (1966) Microorganisms three billion years old from the Precambrian of South Africa. Science 152, 763-764.

Basile-Doelsch I., Meunier J. D., and Parron C. (2006) Another continental pool in the terrestrial silicon cycle. Nature 433, 399-402.

Bodnar R. J. (1993) Revised Equation and Table for Determining the Freezing-Point Depression of H_2O-NaCl Solutions. Geochimica Et Cosmochimica Acta 57, 683-684.

Boiron M. C., Essarraj S., Sellier E., Cathelineau M., Lespinasse M., and Poty B. (1992) Identification of Fluid Inclusions in Relation to Their Host Microstructural Domains in Quartz by Cathodoluminescence. Geochimica Et Cosmochimica Acta 56, 175-185.

Bowers T. S. and Helgeson H. C. (1983) Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of non ideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic systems: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. American Mineralogist 6, 1059-1075.

Byerly G. R. and Palmer M. R. (1991) Tourmaline mineralization in the Barberton greenstone belt, South Africa: early Archean metasomatism by evaporite-derived boron. Contributions to Mineralogy and Petrology 107(3), 387-402.

Byerly G. R., Kroner A., Lowe D. R., Todt W., and Walsh M. M. (1996) Prolonged magmatism and time constraints for sediment deposition in the early Archean Barberton greenstone belt: Evidence from the Upper Onverwacht and Fig Tree groups. Precambrian Research 78(1-3), 125-138.

Channer D. M. D., deRonde C. E. J., and Spooner E. T. C. (1997) The Cl--Br--I- composition of similar to 3.23 Ga modified seawater: implications for the geological evolution of ocean halide chemistry. Earth and Planetary Science Letters 150(3-4), 325-335.

De La Rocha C. L., Brzezinski M. A., and DeNiro M. J. (1997) Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation. Geochimica Et Cosmochimica Acta 61(23), 5051-5056.

De la Rocha C. L., Brzezinski M. A., and DeNiro M. J. (2000) A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters. Geochimica Et Cosmochimica Acta 64(14), 2467-2477.

De Ronde C. E. J. (1994) Early Archean (>3.2 Ga) Fe-oxide-rich, hydrothermal discharge vents in the Barberton Greenstone Belt, South Africa. Geological Society of America Bulletin 106(1), 86-104.

De Ronde C. E. J., Channer D. M. D., Faure K., Bray C. J., and Spooner E. T. C. (1997) Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta 61(19), 4025-4042.

De Vries S.T. andTouret J.L.R. (2007) Early archaean hydrothermal fluids ; a study of inclusions from the 3.4 Buck Ridge Chert, Baberton Greenstone Belt, South Africa. Chemical Geology 237, 289-302.

De Wit M. J. (1982) Archean abiogenic and probable biogenic structures associated with mineralized hydrothermal vent systems and regional metasomatism, with implications for greenstone belt studies. Economic Geology 77(8), 1783-1802.

Ding T. J. S., Wan D., Li Y., Song H., Liu Z., and Yao X.,. (1996) Silicon Isotopes Geochemistry. Geological Publishing House.

Ding T., Wan D., Wang C., and Zhang F. (2004) Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China. Geochimica et Cosmochimica Acta 68(2), 205-216.

Douthitt C. B. (1982) The geochemistry of the stable isotopes of silicon. Geochimica et Cosmochimica Acta 46(8), 1449-1458.

Dubessy J. (1984) Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences méthodologiques pour les inclusions fluides. Bull. Mineral. 107, 157-168.

Dubessy J., Poty B., and Ramboz C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. European Journal of Mineralogy 1(4), 517-534.

Dubessy J., Lhomme T., Boiron M.-C., and Rull F. (2002) Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: Application to fluid inclusions. Applied Spectroscopy 56(1), 99-106.

Duchac K. C. and Hanor J. S. (1987) Origin and timing of the metasomatic silicification of an early archean komatiite sequence, barberton mountain land, South Africa. Precambrian Research 37(2), 125-146.

Hanor J. S. and Duchac K. C. (1990) Isovolumetric silicification of early Archean komatiites: geochemical mass balances and constraints on origin. Journal of Geology 98(6), 863-877.

Hofmann A. and Harris C. (2008) Silica alteration zones in the Barberton greenstone belt: A window into subseafloor processes 3.5-3.3Â Ga ago. Chemical Geology 257(3-4), 224-242.

Hofmann A. (2005) The geochemistry of sedimentary rocks from the Fig Tree Group, Barberton greenstone belt: Implications for tectonic, hydrothermal and surface processes during mid-Archaean times. Precambrian Research 143(1-4), 23-49.

Holland H.D. (1978) The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton University Press.

Hurley P. M., Pinson Jr. W. H., Nagy B., and Teska T. M. (1972) Ancient age of the Middle Marker Horizon, Onverwacht Group, Swaziland Sequence, South Africa. Earth and Planetary Science Letters 14(3), 360-366.

Kamo S.L. and Davis D.W. (1994) Reassessment of Archean crustal development in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on U-Pb dating. Tectonics 13(1), 167-192.

Karhu J. and Epstein S. (1986) The Implication of the Oxygen Isotope Records in Coexisting Cherts and Phosphates. Geochimica and Cosmochimica Acta 50(8), 1745-1756.

Knauth L. P. (1994) Petrogenesis of Chert. In Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications, Vol. 29, pp. 233-258.

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

Knauth L. P.and Lowe D. R. (1978) Oxygen Isotope Geochemistry of Cherts from Onverwacht Group (3.4 Billion Years), Transvaal, South-Africa, with Implications for Secular Variations in Isotopic Composition of Cherts. Earth and Planetary Science Letters 41(2), 209-222.

Knauth L.P.and Lowe D.R. (2003) High archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of chert in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup. Geological Society of America Bulletin 115(5), 566-580.

Kolodny Y.and Epstein S. (1976) Stable Isotope Geochemistry of Deep-Sea Cherts. Geochimica and Cosmochimica Acta 40(10), 1195-1209.

Koschinsky A., Garbe-Schänberg D., Sander S., Schmidt K., Gennerich H.-H., and Strauss H. (2008) Hydrothermal venting at pressure-temperature conditions above the critical point of seawater, 5Â°S on the Mid-Atlantic Ridge. Geology 36(8), 615-618.

Kröner A., Hegner E., Wendt J. I., and Byerly G. R. (1996) The oldest part of the Barberton granitoid-greenstone terrain, South Africa: Evidence for crust formation between 3.5 and 3.7 Ga. Precambrian Research 78(1-3), 105-124.

Krüner A., Byerly G. R., and Lowe D. R. (1991) Chronology of early Archaean granite-greenstone evolution in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on precise dating by single zircon evaporation. Earth and Planetary Science Letters 103, 41-54.

Lécuyer C., gruau G., Anhaeusser C. R., and Fourcade S. (1994) The origin of fluids and the effects of metamorphism on the primary chemical compositions of Barberton komatiites: New evidence from geochemical (REE) and isotopic (Nd, O, H,) data. Geochimica et Cosmochimica Acta 58(2), 969-984.

Lowe D. R. and Knauth L. P. (1977) Sedimentology of the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, and its bearing on the characteristics and evolution of the early earth. J. Geol. 85(6), 699-723.

Lowe D. (1999) Geologic evolution of the Barberton greenstone belt, South Africa.

Marin J., Chaussidon M., and Robert F. (2010) Microscale oxygen isotope variations in 1.9 Ga Gunflint cherts: Assessments of diagenesis effects and implications for oceanic paleotemperature reconstructions. Geochimica et Cosmochimica Acta 74(1), 116-130.

Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., and Clayton R. N. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. Geochimica et Cosmochimica Acta 43(7), 1131-1140.

Muehlenbachs K. and Clayton R.N., (1976) Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. Journal of Geophysical Research 81, 5365-5369.

Northrop D.A. and Clayton R.N. (1966) Oxygen-istotope fractionations in system containing dolomite. J. Geol. 74, 174-196.

Paris I., Stanistreet I. G., and Hughes M. J. (1985) Cherts of the Barberton greenstone belt interpreted as products of submarine exhalative activity. Journal of Geology 93, 111-129.

Perry E.C. (1967) The oxygen isotopes chemistry of ancient cherts. Earth and Planetary Science Letters 3, 62-66.

Ramboz C., Pichavant M., and Weisbrod A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data. II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. Chemical Geology 37(1-2), 29-48.

Richard L. (2000) Sur l'origine des ions chlorure dans les eaux salines des massifs granitiquesA dual origin for the chloride ions of saline waters from crystalline rocks. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Earth and Planetary Science 331, 783-788.

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

Roedder E. (1984) Fluid inclusions. In Reviews in Mineralogy, Vol. 12, pp. 644. Mineralogical Society of America.

Rollion-Bard C., Mangin D., and Champenois M. (2007) Development and application of oxygen and carbon isotopic measurements of biogenic carbonates by ion microprobe. Geostandards and Geoanalytical Research 31(1), 39-50.

Shanks W.C. (2001) Stable Isotopes in Seafloor Hydrothermal systems: vents fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration and microbial process. In Reviews in

mineralogy and geochemistry : Stable Isotopes Geochemistry, Vol. 43 (ed. Valley J.W and Cole D.R.), pp. 469-526. Mineralogical Society of America.

Sharp Z.D. and Kirschner L.D. (1994) Quartz-calcite isotope thermometry : a calibration based on natural isotopic variations. Geochimica and Cosmochimica Acta 58(21), 4491-4501.

Sheppard S. M. F. and Schwarcz H. P. (1970) Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. Contributions to Mineralogy and Petrology 26(3), 161-198.

Sheppard S. M. F. (1986) Igneous rocks: III. Isotopic case studies of magmatism in Africa, Eurasia and oceanic islands. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, 319-371.

Siever R. (1992) The silica cycle in the Precambrian. Geochimica et Cosmochimica Acta 56(8), 3265-3272.

Thiery R., Vidal J., and Dubessy J. (1994) Phase equilibria modelling applied to fluid inclusions: Liquid-vapour equilibria and calculation of the molar volume in the CO2CH4N2 system. Geochimica et Cosmochimica Acta 58(3), 1073-1082.

Toulkeridis T., Goldstein S. L., Clauer N., KroÌˆner A., Todt W., and Schidlowski M. (1998) Sm-Nd, Rb-Sr and Pb-Pb dating of silicic carbonates from the early Archaean Barberton Greenstone Belt, South Africa: Evidence for post-depositional isotopic resetting at low temperature. Precambrian Research 92(2), 129-144.

Van den Boorn S., Van Bergen M. J., Nijman W. and Vroon P. Z. (2007) Dual role of seawater and hydrothermal fluids in Early Archean chert formation: Evidence from silicon isotopes. Geology 35(10), 939-942.

Weis D. and Wasserburg G. J. (1987) RbSr and SmNd isotope geochemistry and chronology of cherts from the Onverwacht Group (3.5 AE), South Africa. Geochimica et Cosmochimica Acta 51(4), 973-984.

Weisbrod A. (1984) Utilisation des inclusions fluides en geothermobarométrie. I. In Thermométrie et barométrie géologiques., Vol. 2 (ed. L. M.), pp. 415-459. Soc. Fr. Min. Cristallogr.

Yardley B. W. D. and Graham J. T. (2002) The origins of salinity in metamorphic fluids. Geofluids 2(4), 249-256.

Yardley B.W.D., Banks D.A. and Barnicoat A.C. (2000) The chemistry of crustal brines: tracking their origins. I. In Hydrothermal iron oxide copper gold and related deposits, a global perspective (Porter T.M. Ed), pp. 61-70.

Zhang Y.-G. and Frantz J. D. (1987) Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaClKClCaCl2H2O using synthetic fluid inclusions. Chemical Geology 64(3-4), 335-350.

Figures Captions

Figure 1: Photomicrographs of sample 2 of 16/09/65. (a) Microquartz (grey) with rhombs of iron carbonate (white) and organic matter (black). A thin quartz vein is visible in the top left quadrant. (b) SEM-photograph of the chert. The matrix contains microquartz (grey); rhombs of iron carbonate (white) are present both in the chert matrix and in quartz veins; small (<5µm) pyrite grains (white) are disseminated in the matrix. (c) Details of ankerite rhombs and microquartz under crossed polars. Laminations of organic matter and a thin quartz vein can be observed. Quartz grains of the quartz vein are larger than those of the microquartz. (d) SEM photograph of ankerite. This ankerite is zoned and highly altered with irregular crystal boundaries and dissolution evidences. The microquartz is extremely porous here. Some pyrites (white) and a stick of sericite (grey) are noticeable. (e) Numerous pseudo-parallels quartz veins show apparent movement. The size of these quartz veins range between 2µm to 25µm. (f) Large quartz vein with quartz crystals. Fluid inclusions can be observed and have been studied in this quartz vein.

Figure 2: Photomicrographs of quartz vein crystals (a) and of fluid inclusions (b,c,d). (a) Typical vein quartz crystals between 100µm and 1mm in size. The fluid inclusions studied are from the largest quartz crystals. (b) Lc-w fluid inclusion (c) Lw-(c) and Lc fluid inclusions (d) and Lw-(c) fluid inclusions, the small disseminated inclusions are aqueous fluid inclusions (Lw). These inclusions are too small (size <3µm) to be studied by microthermometry.

Figure 3: Reproducibility of $\delta^{18}O$ (4a) and $\delta^{30}Si$ (4b) on quartz and ankerite standards during one session. Horizontal line represents the mean value of the quartz standard, grey lines represent 1 sigma error. The internal quartz and ankerite standards that were analysed were

QZCRWU ($\delta^{18}O$ = + 24.52 ±0.20 ‰ and $\delta^{30}Si$=-0.16 ± 0.18 ‰) and DPA (($\delta^{18}O$ = 23.6 ±0.20‰).

Figure 4: Range of $\delta^{18}O$ in microquartz from this Onverwacht sample. The curves show probability density functions (n=numbers of data points in distribution) of the micrometer scale $\delta^{18}O$ variations in microquartz for the chert sample analysed with two different ion beam spot size: 20µm (grey curve) and 4µm (white curve). The differences in the distributions demonstrate that oxygen isotopic variability is present at the micrometer scale and is analytically reduced using a 20-µm size ion probe spot.

Figure 5: $\delta^{18}O$ profiles in quartz veins versus analysis number, each points are separated of approximately 100 µm. The grey boxes represent the position of the quartz veins. Note the restricted range in $\delta^{18}O$ values between +14.7 ‰ to +15.2 ‰ for the microquartz and the quartz vein.

Figure 6: Distribution of $\delta^{30}Si$ in microquartz. As for oxygen measurements, the distribution of the $\delta^{30}Si$ is reported as a probability density function. Note the large and bimodal distribution with two peaks, one at -2.2 ‰ and one at -0.5 ‰.

Figure 7: $\delta^{30}Si$ profiles in quartz veins versus the analysis number, each points are separated of about 100 µm. The profiles are exactly the same as for oxygen measurements. The grey boxes represent the localization of the quartz veins. These profiles show that $\delta^{30}Si$ values are variable between veins and adjacent microquartz (up to ~1 ‰ in difference) and between different microquartz each side of a quartz vein (up to ~2 ‰ in difference).

Figure 8: $\delta^{18}O$ of carbonates versus $\delta^{18}O$ of adjacent microquartz. The data are considered to be equilibrium pairs. The $\delta^{18}O$ values of the pairs plot close to the Δ=2 line, corresponding of temperature of ~ 240°C. Other Δ lines are plotted for comparison (for example, Δ lines of +5 and 0 correspond to a temperature of ~ 30°C and ~ 570°C respectively).

Figure 9: Homogenisation temperature histogram determined by microthermometry for Lw and Lw-(c) inclusions. The range of Th is between 191°C and 300°C with most inclusions (~ 70%) having Th of 210°C.to 240°C.

Figure 10: Homogenisation temperatures against salinity for aqueous-carbonic and aqueous fluid inclusions. The salinity ranges between 4 wt. % eq. NaCl to 14.7 wt. % eq. NaCl. Note the fluid inclusions with the lower salinity have a low homogenisation temperature.

Figure 11: Pressure-Temperature diagram. The isochores of the different fluid inclusions are plotted in solid grey (Lw-(c) and Lw), solid black (Lc-w) and dashed (Lc) lines. The temperature field determined by quartz carbonate pairs is reported in grey. Two geotherms are also reported, the 40°C geothermal line calculated for lithostatic and hydrostatic regimes. The right hand side vertical scale corresponds to depths calculated for a lithostatic regime, for hydrostatic regime the pressure needs to be decreased by a factor of 2.6. The black curve corresponds to fluid isopleths with 10 mole % CO_2 and 6 wt.% eq. NaCl (Weisbrod, 1984). This curve cut the isochore of Lc-w at 300°C and ~ 100 MPa, which represent the first stage of fluid entrapment. The arrow describes the evolution of the fluid between the two stages, the last stage is described by the tiny group of isochore of Lw and Lw (c).

Figure 12: Fluid oxygen isotopic composition estimated from fluid inclusion temperatures, from the temperature of quartz-carbonate and the $\delta^{18}O$ values of cherts.

The first histogram shows the distribution of the homogenisation temperature (mimimal trapping temperature) determined in fluid inclusions. Note the horizontal scale is not the same as that of figure 9. The second histogram shows the oxygen isotope fractionation between the quartz-carbonate pairs and the corresponding equilibrium temperatures (the error bars on each point are large).

The third plot shows the distribution of $\delta^{18}O$ compositions between +12.9‰ to +16.5‰, measured in cherts at a 4µm scale. The right hand side vertical scale represents the $\delta^{18}O$ calculated for the fluid responsible of the microquartz crystallisation. This $\delta^{18}O$ of the fluid is calculated from $\delta^{18}O$ of cherts and their implied temperatures. If the temperatures vary, the $\delta^{18}O$ of the fluid also varies. For example, the black curve is calculated at 200°C and for a $\delta^{18}O$ chert value = +12.9‰ and for 300°C with $\delta^{18}O$ chert value = +16.5‰. If we consider that the mean temperature (240°) is representative of the fluid circulations conditions, we can calculate a mean $\delta^{18}O$ of the fluid at +6.3 ‰ (black point) for a mean $\delta^{18}O$ value for cherts of 15‰.

Figure 13: Modelled $\delta^{30}Si$ composition of the fluid and microquartz by Rayleigh distillation. The dissolution of some amorphous silica precursor brings dissolved silicon to the fluid which is then precipitated as microquartz. Because the solubility of quartz at a given temperature is always lower that of amorphous silica, formation of quartz from the fluid will remove a large fraction of Si. This process produces an exponential ^{30}Si enrichment in the residual dissolved silicon reservoir. The initial $\delta^{30}Si$ value of the fluid is 0‰ and the final $\delta^{30}Si$ value is +4‰ for f = 0.04 (For a $\Delta_{\text{precipitated silica-dissolved silica}}$ = -1‰). The $\delta^{30}Si$ fluid evolution is reported in grey and the quartz $\delta^{30}Si$ values evolution, between -1‰ and +3‰ is reported in black.

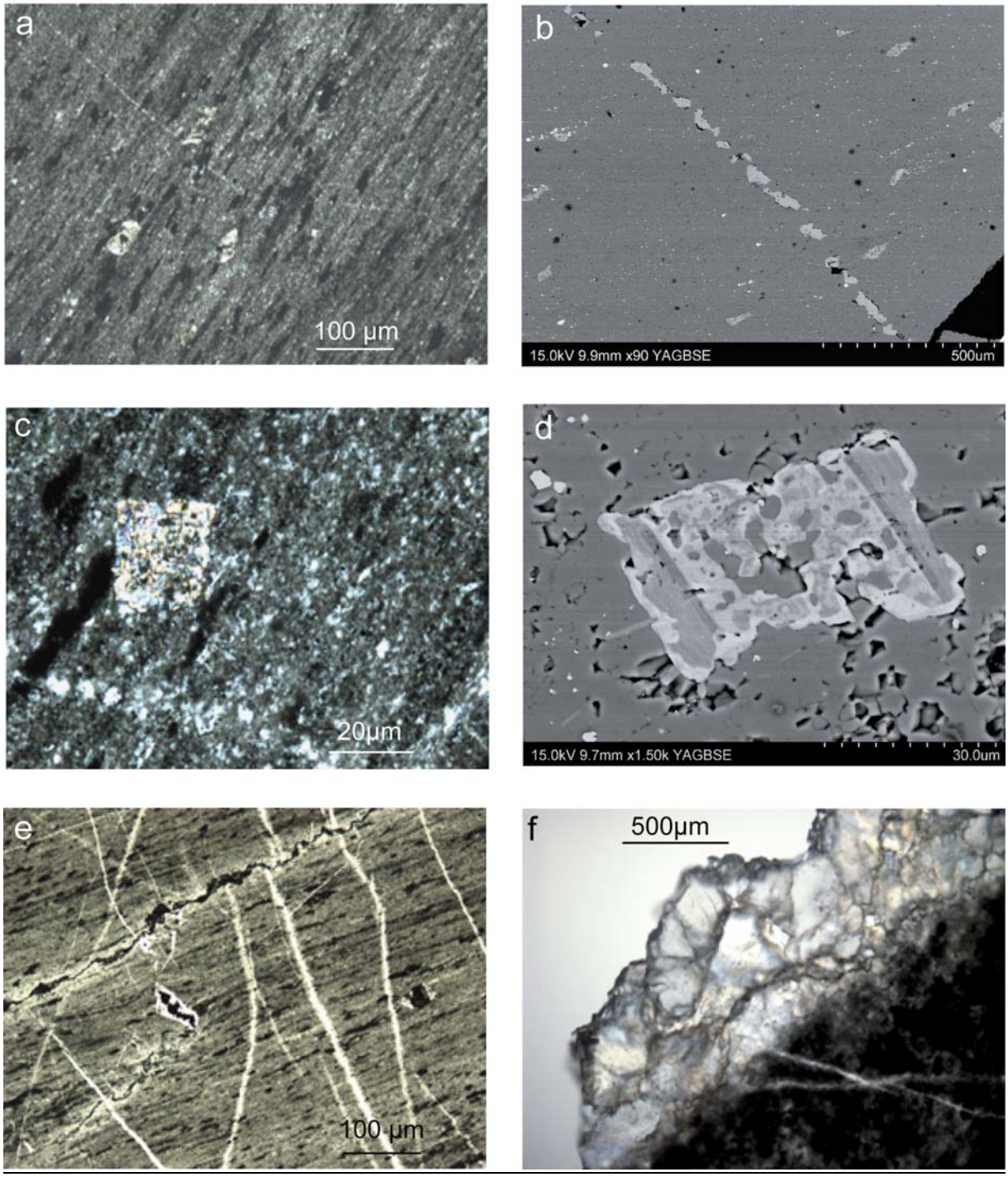
Figure 14: $\delta^{30}Si$ distribution measured in microquartz (in dark) on a 20µm scale and modelled by Rayleigh distillation for an initial fluid $\delta^{30}Si$ composition of 0‰ (in white). The $\delta^{30}Si$ distribution modelled by Rayleigh distillation is similar to a gaussian curve. This distribution fits quite well one of the peaks of the $\delta^{30}Si$ distribution measured in the microquartz. Note that this model of Rayleigh distillation cannot explain the whole range of $\delta^{30}Si$ measured in microquartz and that another source of Si is required (see text).

Table 1: Correction of the $\delta^{18}O$ value of carbonates and determination of the $\Delta_{quartz\text{-}dolomite}$ and temperatures for the different carbonates.

	Amount of quartz (%)	**$\delta^{18}O$ measured (‰)**	**$\delta^{18}O$ corrected (‰)**	**$\Delta_{quartz\text{-}dolomite}$**	**Temperature (°C)**
CARB 1	21.2	9.60 ± 0.17	13.18	2.22	208
CARB 2	7.06	9.79 ± 0.17	13.26	1.67	301
CARB 3	0.03	9.68 ± 0.17	13.03	1.79	277
CARB 4	19.48	9.77 ± 0.17	12.98	1.99	241
CARB 5	30.82	9.04 ± 0.17	12.80	1.99	241
CARB 6	22.50	8.05 ± 0.17	13.00	2.09	225
CARB 7	14.06	9.11 ± 0.17	12.63	2.14	217
CARB 8	0.33	9.15 ± 0.17	12.50	2.39	186
CARB 9	4.08	9.66 ± 0.17	13.07	1.95	245
Mean value				2.02	236

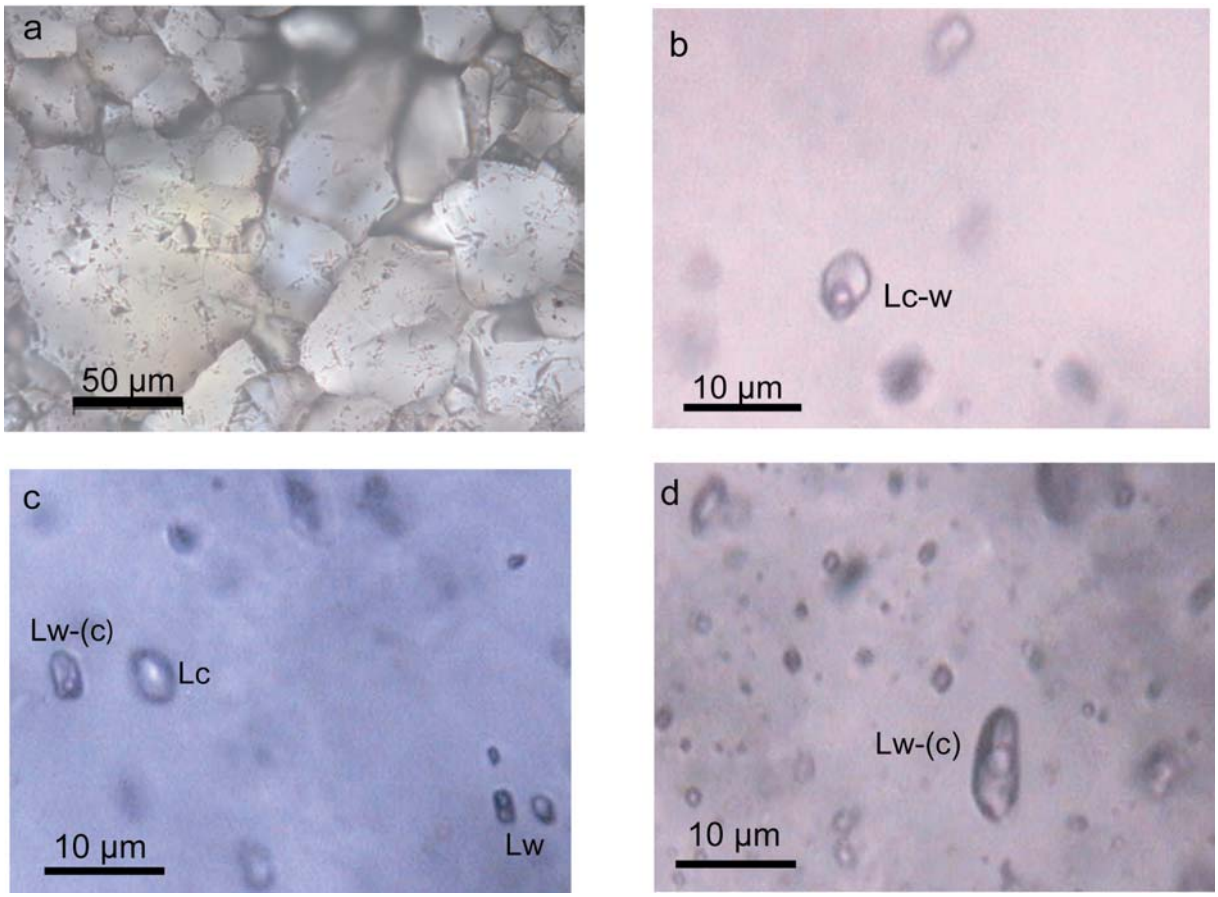
Table 2: Microthermometry data and chemical composition of fluid inclusions. Chemical compositions for Lc, Lc-w and Lw-(c) fluid inclusions obtained by Raman spectroscopy of selected fluid inclusions and corresponding microthermometric data. Compositions are given in mol %. $TmCO_2$: melting temperature of solid CO_2.. Th CO_2: homogenization temperature of CO_2. Homogenization mode: L–liquid. V– vapor. Tm cl: melting temperature of clathrate. Tm ice: melting temperature of ice. Th: bulk homogenization temperature. All values are in °C.

			Microthermometry					Raman data					Bulk composition				
Type	**Inclusion N°**	**Size (µm)**	**Tm CO_2**	**Th CO_2**	**Tm ice**	**Tm cl**	**Th**	**CO_2**	**CH_4**	**N_2**	**H_2S**	**Cl**	**H_2O**	**CO_2**	**CH_4**	**N_2**	**NaCl**
Carbonic fluids																	
Lc	OC5	5	-56.9	25.8 (L)				97.6	0.6	1.8				97.6	0.6	1.8	
Aqueous carbonic fluids																	
Lc-w	OC10	7		25 (V)			300	93.5	1.0	5.5	< 0.1	~ 3	82.4	11.4	0.1	0.6	5.5
	OC11	8		24 (V)				96	1	3			81	13.3	0.1	0.4	5.2
Aqueous fluids with traces of gas																	
Lw-(c)	OA 1	10			-5.3	2.5	221	96.1	1	2.8	< 0.1		96.1	2.1	traces	traces	1.8
	OA 2	15					214	90.5	nd	9	0.5	2.3	96.2	2.1		0.03	1.7
	OA 4	6			-5.2		214	98	0.7	1.3		0.8	96	2.3	traces	traces	1.7
	OA 5	6					238	99.4	0.6	nd		1.5< < 2	96.1	2.3	traces	traces	1.6
	OA 6	5					230	98	1	1	< 0.1	0.5 < <1	96.9	2.4	traces	traces	0.7
	OA 7	15					230	98.8	0.4	0. 8							
	OA 8	10						99.5	0.5	nd		1.5< < 2	95.5	3	traces		1.5
	OC1	5					295	95.3	0.6	4	0.1						
	OC2	7					232.5	99	< 1	< 1	0.1						
	OC3	10						95	1.6	3.4		~ 2	95.9	2.4	0.01	0.02	1.7
	OC7	3					211.7	98.5	1.0	< 1		2 < < 2.5	95.7	2.4	traces	traces	1.9
	OC8	5					295	95.5	1.0	3.5	< 0.1	~ 3	95.5	2.7	traces	traces	2.1



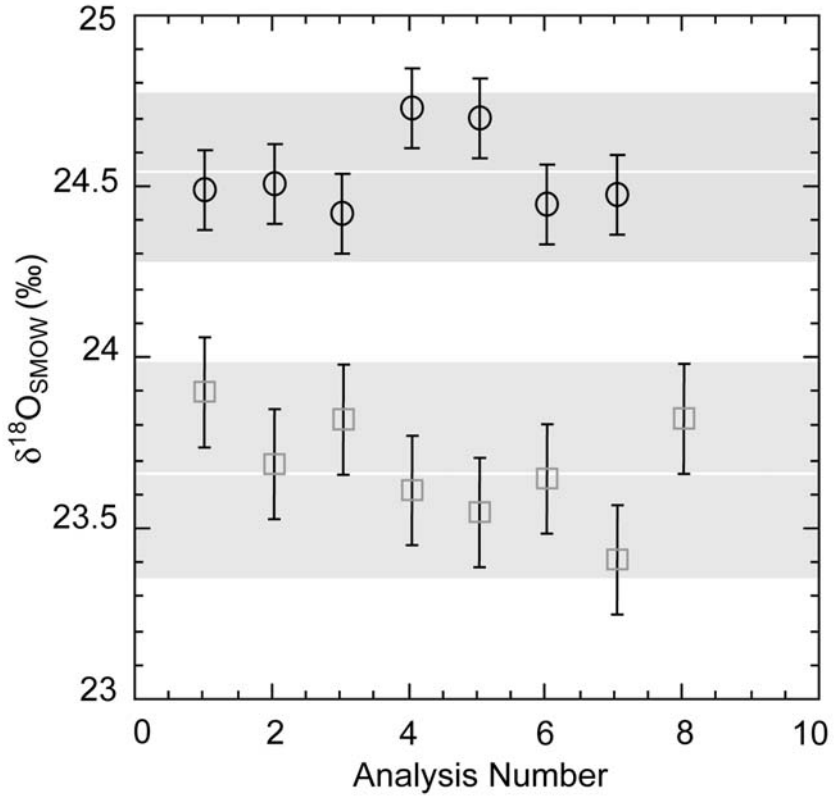
Marin et al

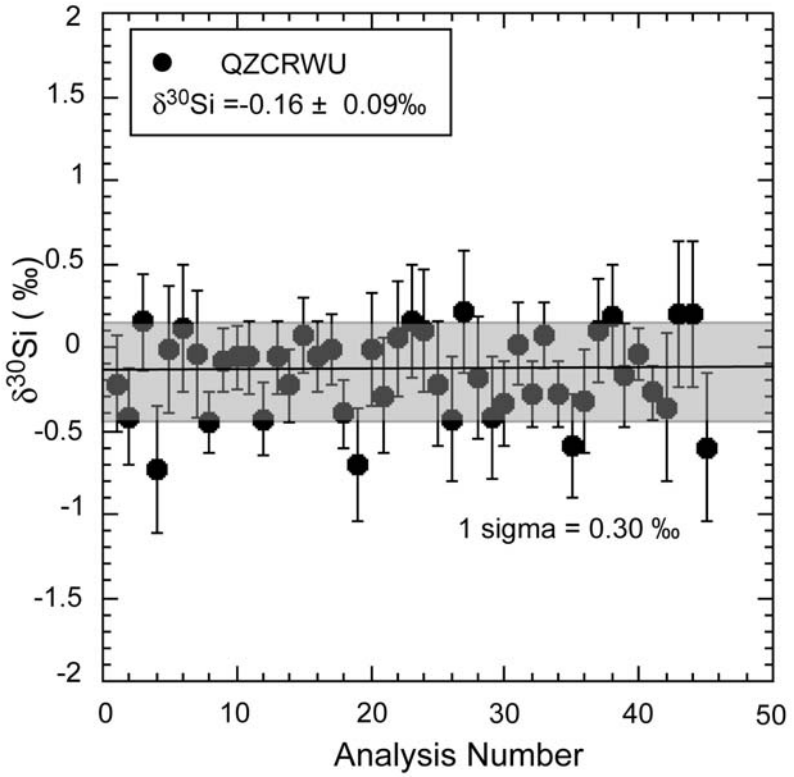
Figure 1



Marin et al

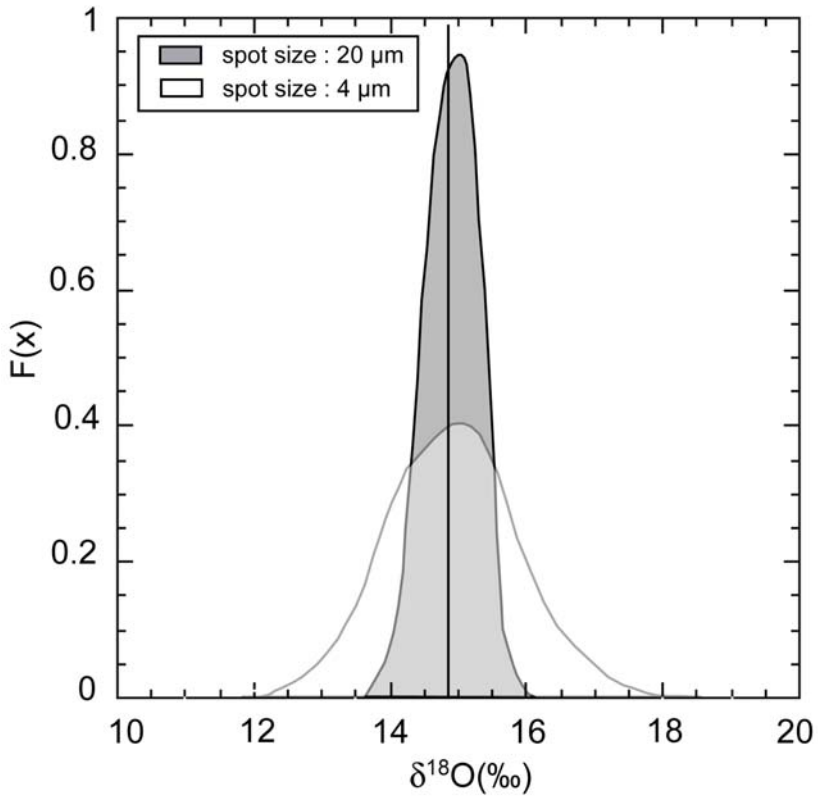
Figure 2





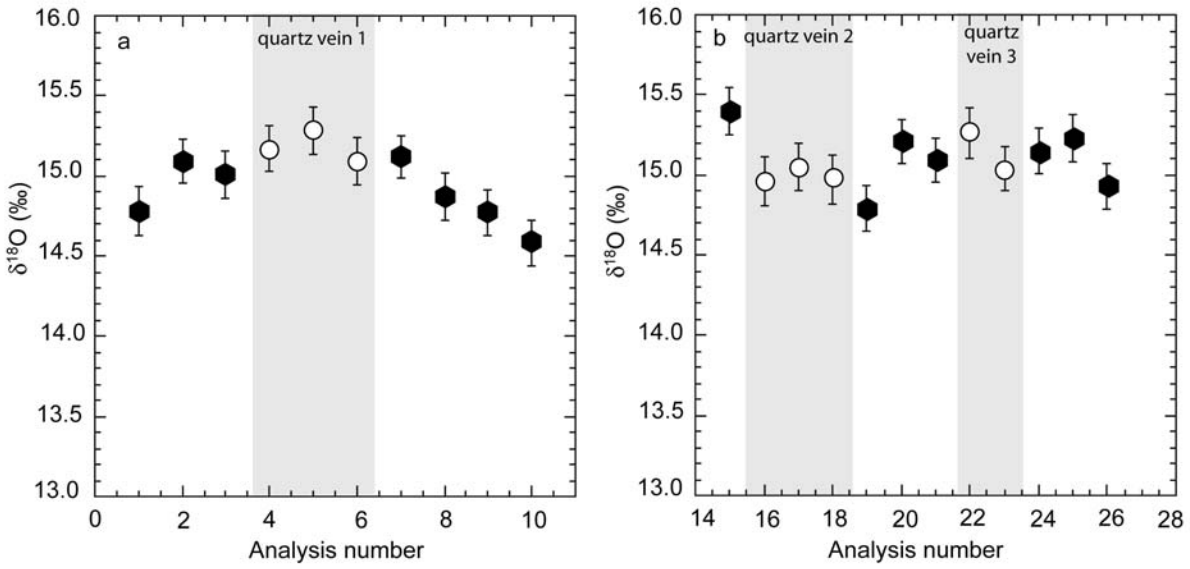
Marin et al.

Figure 3



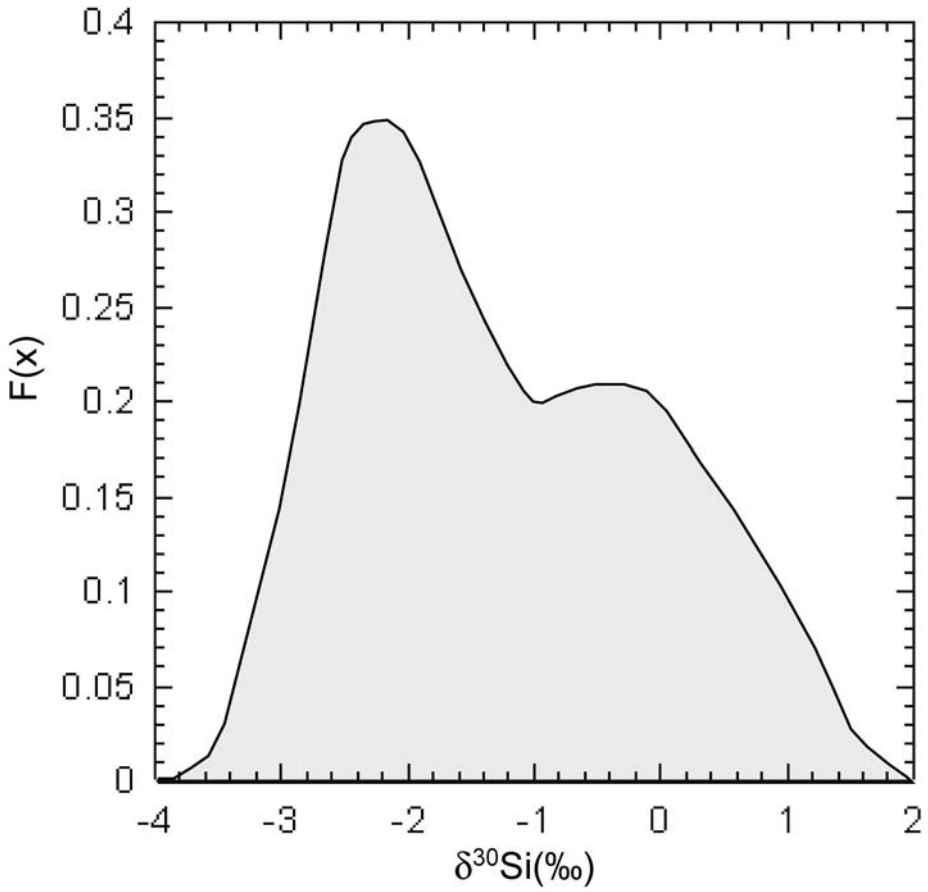
Marin et al.

Figure 4



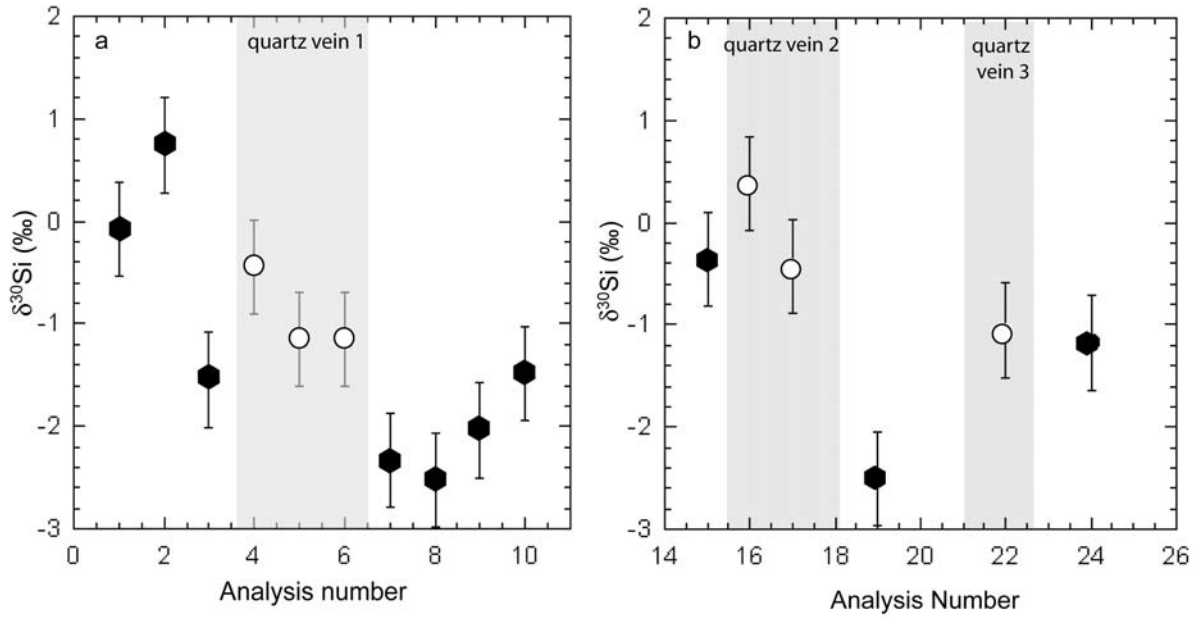
Marin et al

Figure 5



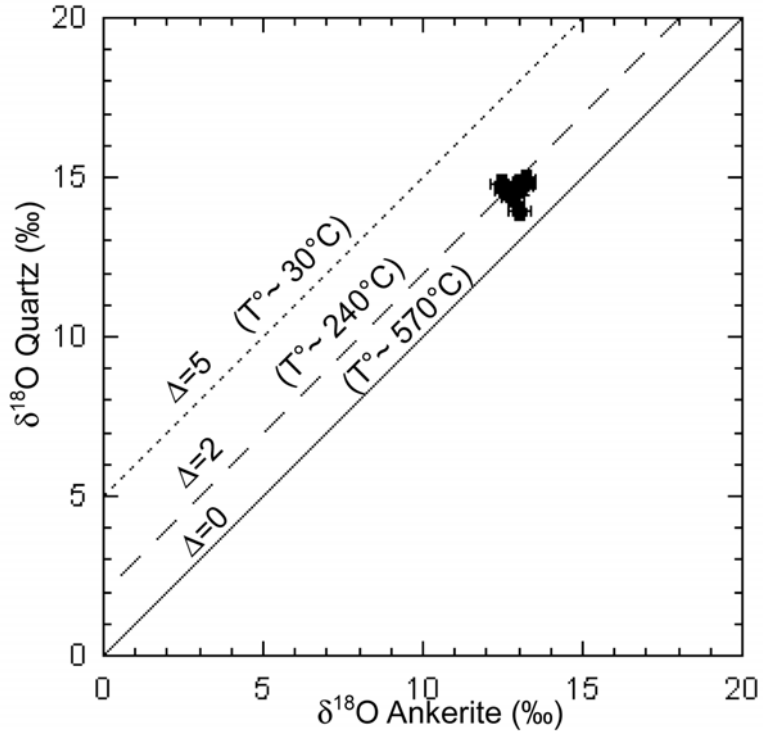
Marin et al.

Figure 6



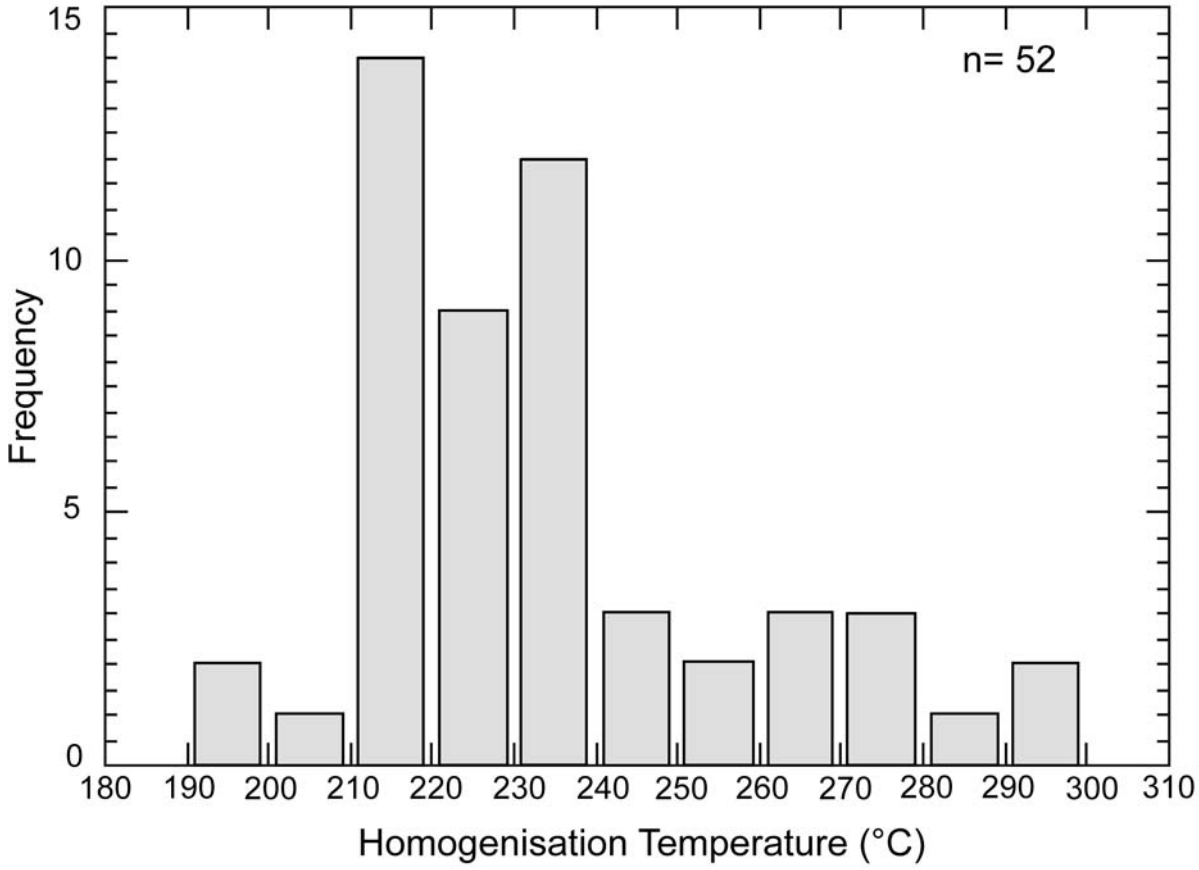
Marin et al

Figure 7



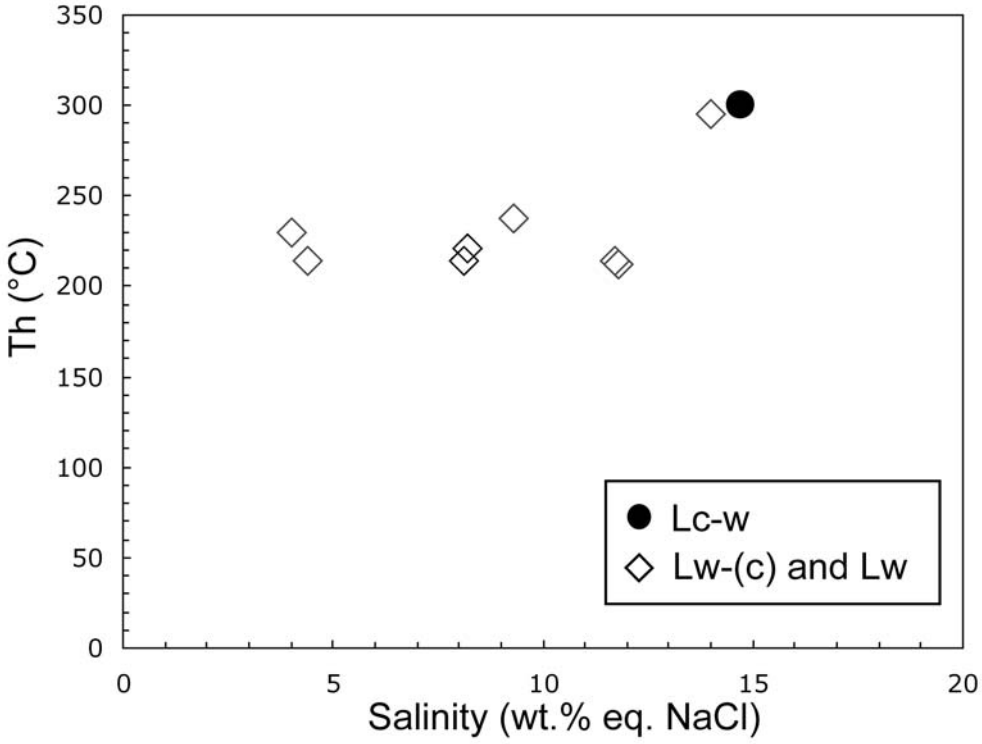
Marin et al.

Figure 8



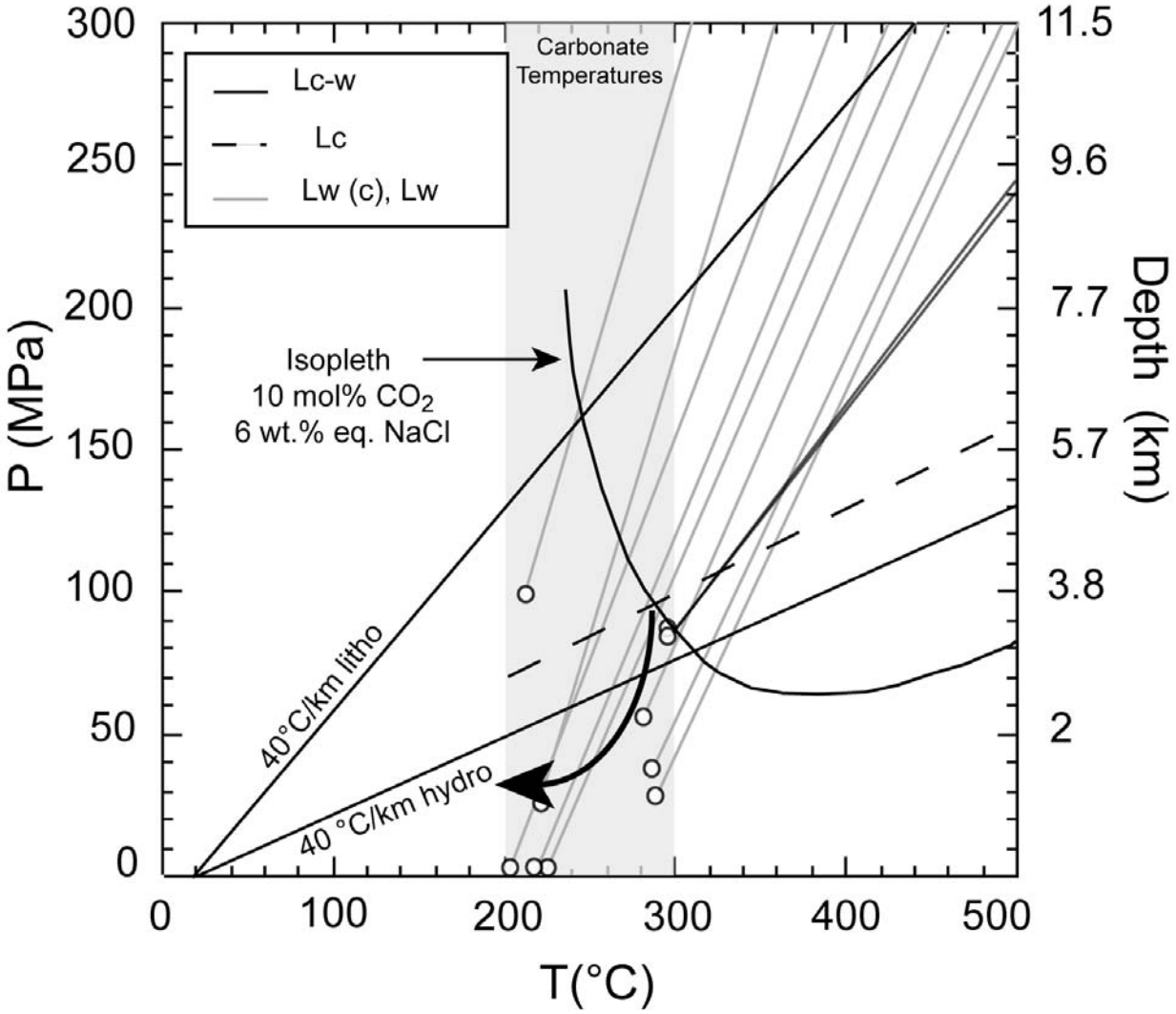
Marin et al

Figure 9



Marin et al

Figure 10



Marin et al.

Figure 11

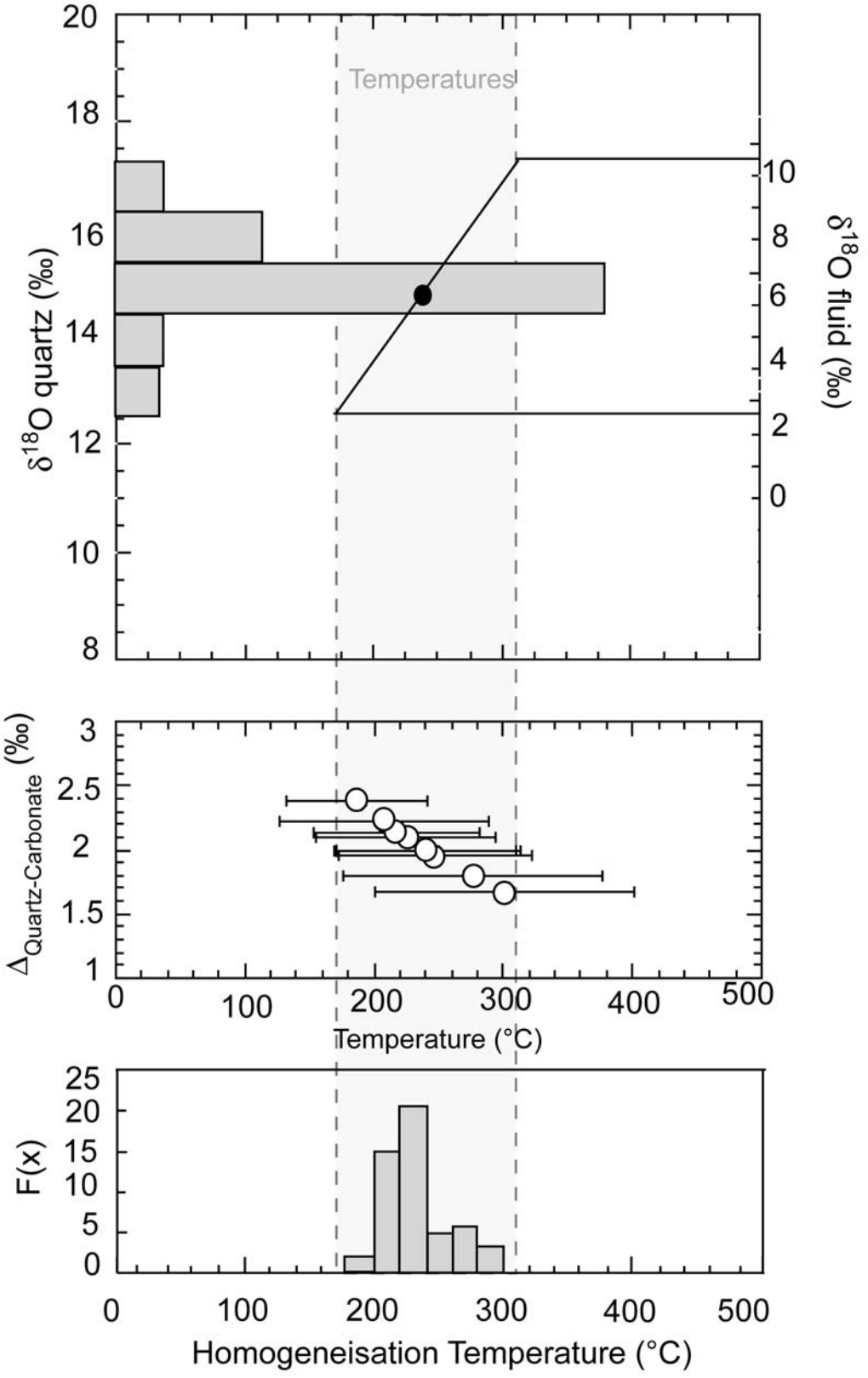
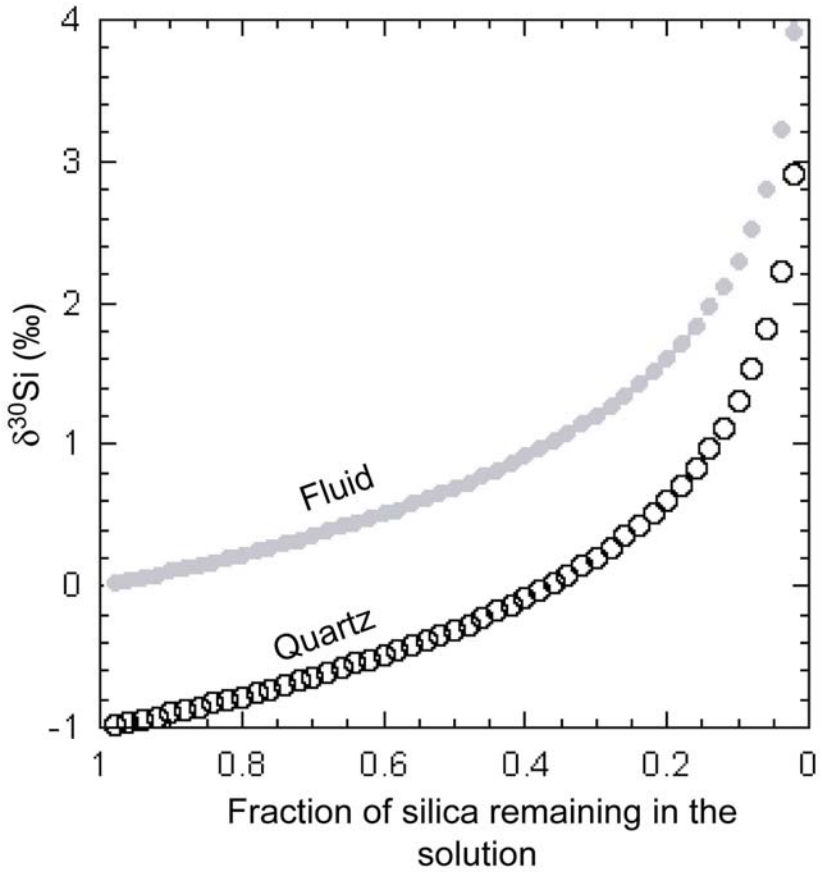
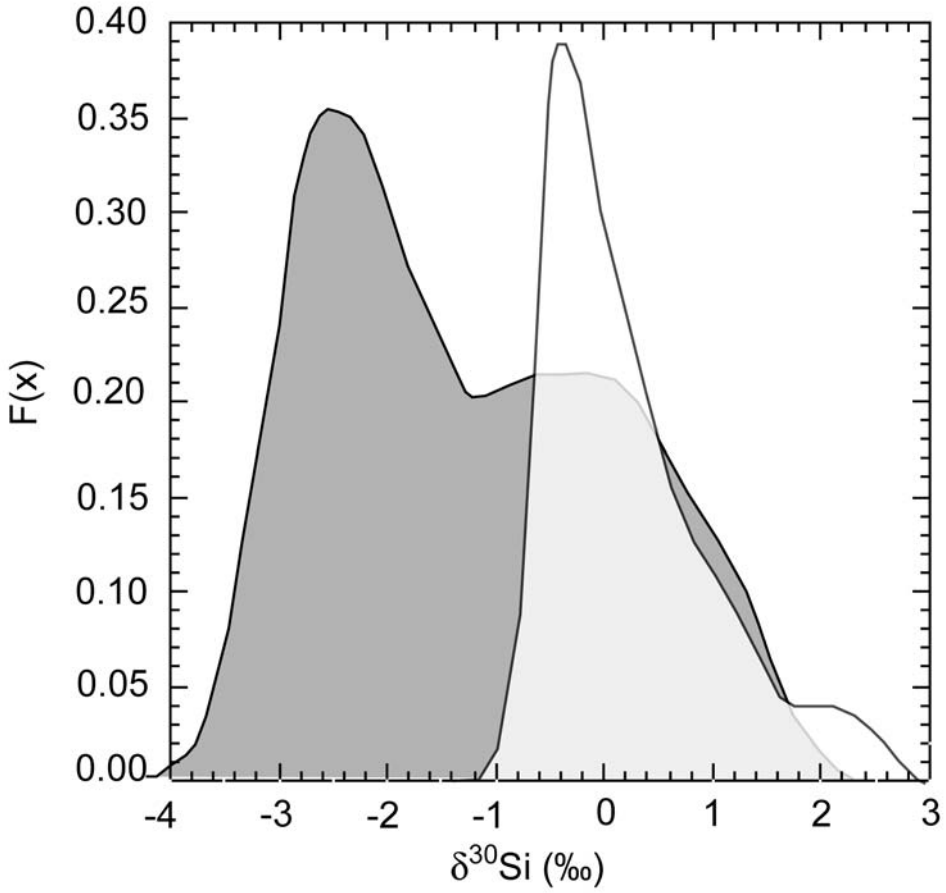

Temperatures
δ18O quartz (‰)
δ18O fluid (‰)
ΔQuartz-Carbonate (‰)
Temperature (°C)
F(x)
Homogeneisation Temperature (°C)

Figure 12



Marin et al

Figure 13



Marin et al

Figure 14

Chapitre 7 :
Compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium et concentrations en éléments traces des cherts précambriens : implications sur les origines du microquartz

1 Composition isotopique de l'oxygène et du silicium ___ *283*

1.1 Composition isotopique de l'oxygène des cherts Archéens ___ **284**

1.1.1 Le $\delta^{18}O$ du microquartz ___ 284

1.1.2 $\delta^{18}O$ des veines de quartz et du microquartz adjacent ___ 286

1.1.3 Récapitulatif des $\delta^{18}O$ des cherts Archéens ___ 288

1.2 Composition isotopique du silicium des échantillons ___ **288**

1.2.1 Le $\delta^{30}Si$ du microquartz ___ 288

1.2.2 Le $\delta^{30}Si$ des veines de quartz et du microquartz adjacent ___ 291

1.2.3 Récapitulatif des compositions isotopiques du silicium des échantillons ___ 293

1.3 Composition isotopique de l'oxygène et du silicium ___ **294**

1.3.1 Composition moyenne des échantillons en fonction de l'âge ___ 294

1.3.2 $\delta^{18}O$-$\delta^{30}Si$ des échantillons ___ 294

2 Concentration des éléments traces ___ *297*

2.1 Rappels sur les éléments traces (B, Na, Mg, K, Ca, Ti, Fe) ___ **297**

2.2 Concentration des différents éléments ___ **298**

2.3 $\delta^{30}Si$ et composition en éléments traces ___ **302**

3 Interprétation et discussion ___ *303*

3.1 Origines possibles du microquartz ___ **303**

3.1.1 Silicification des carbonates ___ 304

3.1.2 Précipitation directe de précurseur siliceux amorphes ___ 305

3.1.3 Silicification de dépôts volcanoclastiques ou de komatiites ___ 306

3.2 Effet des circulations fluides sur les compositions isotopiques ___ **307**

3.2.1 Composition des fluides ___ 307

3.2.2 Effet des circulations fluides sur le $\delta^{18}O$ du microquartz ___ 307

3.2.3 Effet des circulations fluides sur le $\delta^{30}Si$ du microquartz ___ 309

3.3 Origine des gammes de $\delta^{30}Si$ du microquartz ___ **309**

3.3.1 Distillation de Rayleigh du fluide ___ 309

3.3.2 Mélange de fluides de compositions isotopiques de $\delta^{30}Si$ différents ___ 312

4 Conclusion sur les compositions isotopiques ___ *314*

Un chert peut avoir différentes origines, déjà détaillées dans le chapitre 4. Ces origines, silicifications de roches carbonatées, de dépôts évaporitiques, de dépôts silicoclastiques, silicifications hydrothermales ou précipitation de silice amorphe ont des signatures en éléments traces et en $\delta^{30}Si$ qui peuvent être différentes (Sugitani et al., 1992, 1996, 2006, Zhou et al., 1994 ; Murray et al., 1991, 1992 ; Murray, 1990 ; Dasgupta et al., 1999 ; André et al., 2006 ; Van den Boorn et al., 2007, 2009). Ce chapitre présente les résultats des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium et des concentrations en éléments traces des échantillons de cherts précambriens. Ces résultats vont permettre d'identifier les origines possibles des cherts. Les réflexions entreprises dans ce chapitre ne sont pas complètement abouties et seront poursuivies lors de la rédaction de l'article correspondant.

1 Composition isotopique de l'oxygène et du silicium

Les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium ont été déterminées dans les échantillons de cherts lors de différentes sessions analytiques. Afin de comparer au mieux les données, il est important de tenir compte de l'erreur analytique de chaque donnée. L'utilisation de simples histogrammes avec des classes prédéfinies ne permet pas de faire une telle comparaison. Ainsi, chaque mesure ($\delta^{18}O_i$, σ_i ou $\delta^{30}Si_i$, σ_i) est remplacée par une fonction de de densité de probabilité ($f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x)$), qui est une courbe gaussienne. L'équation d'une telle fonction est donnée par :

$$f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x) = \frac{1}{\sigma_i \times \sqrt{2\pi}} \times \exp\left[\frac{-\left(x - \delta^{18}O_i\right)^2}{2\sigma_i^2}\right]$$

avec $\delta^{18}O_i$ la composition isotopique d'oxygène mesurée et σ_i l'erreur associée à cette mesure.

La probabilité (Px) que la composition isotopique en oxygène (ou en silicium) soit comprise dans l'intervalle x_1-x_2 est donné par l'intégrale de $f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x)$ entre x_1 et x_2. La distribution de la description de N$\delta^{18}O$ mesures (Fx) dans un échantillon donné est obtenue par la somme des fonctions de densité de probabilités de chaque mesure.

$$F(x) = \sum_{i=1}^{N} \frac{f_{\delta^{18}O_i,\sigma_i}(x)}{N} \qquad P(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \times dx = 1$$

Ainsi toutes les mesures isotopiques présentées dans ce chapitre sont données sous la forme de fonctions de densité de probabilités.

1.1 Composition isotopique de l'oxygène des cherts Archéens

Les cherts archéens contiennent majoritairement du microquartz et du quartz filonien et très peu d'autres formes de quartz, aucun échantillon ne contient par exemple de quartz détritique.

1.1.1 Le $\delta^{18}O$ du microquartz

Dix échantillons de cherts datés entre 3,5 Ga et 3,35 Ga ont été analysés au cours de cette thèse. Trois échantillons proviennent d'Australie (PPRG 006, PPRG 013 et 4 of 03/08/85) et sept proviennent d'Afrique du Sud (PPRG 194, PPRG196, PPRG 197, PPRG 198, PPRG 200, 2 of 16/09/65 et 4 of 15/09/65). Les compositions isotopiques du microquartz des échantillons de Gunflint ont déjà été traitées en détails dans le chapitre 5. Elles sont de nouveau présentées ici à titre de comparaison.

Les échantillons provenant d'Australie sont présentés en jaune et orange, tandis que les échantillons provenant d'Afrique du Sud sont présentés dans un dégradé de rouge et de violet. Un échantillon de chert est daté de 2,7 Ga et provient de la formation de Meentheena (Australie). Cette formation est connue pour avoir des $\delta^{13}C$ extrêmes de -60 ‰ et des $\delta^{15}N$ de +35‰ (Hayes, 1994 ; Thomazo et al., 2009). Cet échantillon est donc traité à part.

Les $\delta^{18}O$ du microquartz des échantillons mesuré avec un faisceau de sonde ionique de taille de 20 µm sont reportés sur la figure suivante (Fig 7.1).

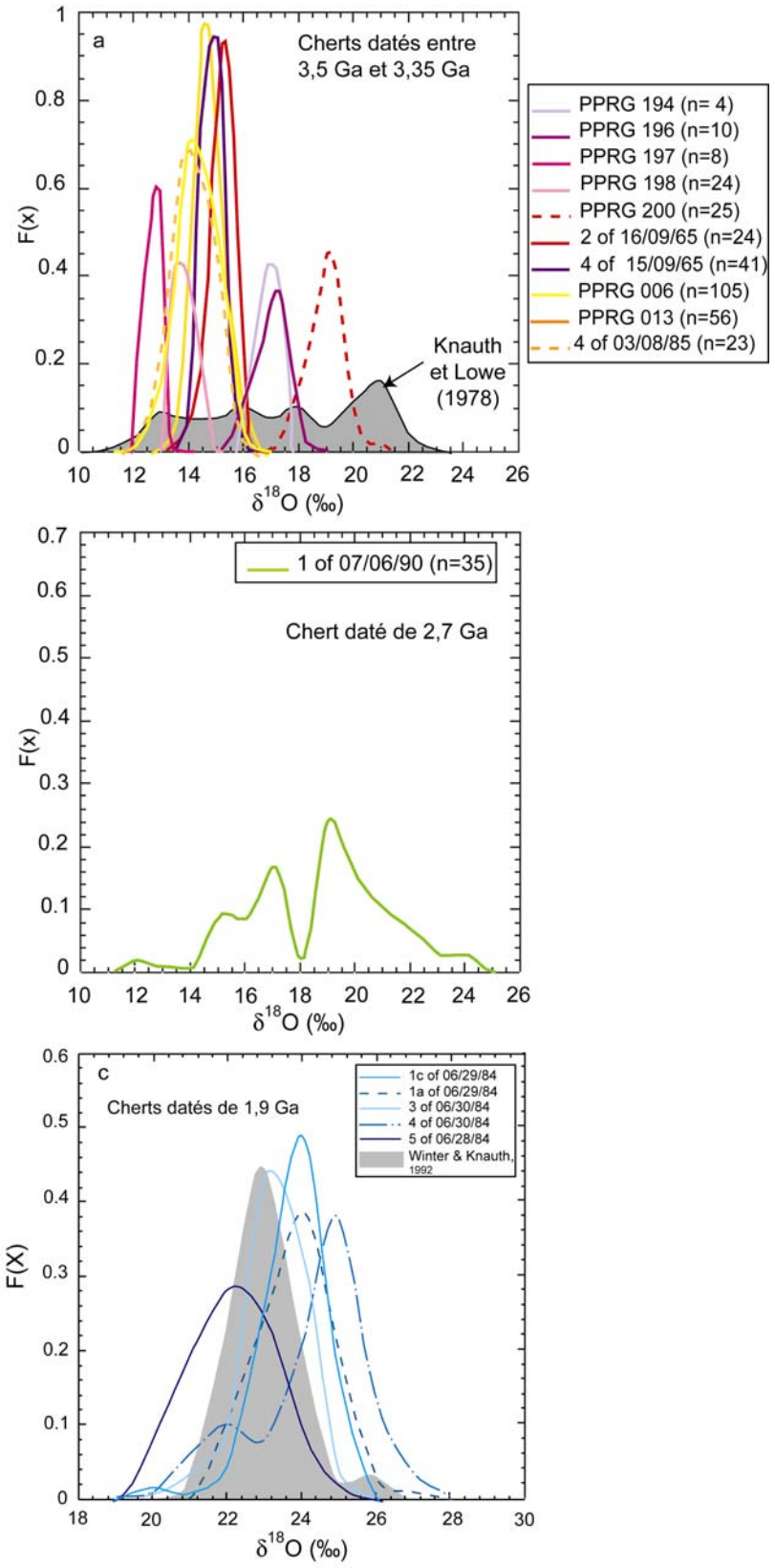


Figure 7.1 : Distribution des $\delta^{18}O$ des cherts datés entre 3,5 et 3,35 Ga (a) à 2,7 Ga (b) et à 1,9 Ga (c). Les figures a et b ont la même échelle horizontale. Les données de la littérature sont reportées en gris. (a) 85 cherts d'Afrique du Sud (Knauth et Lowe, 1978), (c) 97 cherts de la formation de Gunflint (Winter et Knauth, 1992).

La distribution des $\delta^{18}O$ des cherts datés entre 3,5 et 3,35 Ga (Fig 7.1) est similaire pour les échantillons d'Afrique du Sud et d'Australie. Le microquartz de la majorité des échantillons a un $\delta^{18}O$ compris entre +13 et +17 ‰. Seulement un échantillon (PPRG 200) présente un $\delta^{18}O$ élevé avec une valeur moyenne à +19 ‰. Ces valeurs moyennes de $\delta^{18}O$ correspondent aux valeurs inférieures des $\delta^{18}O$ trouvées dans les études précédentes (Becker et Clayton, 1976 ; Knauth et Lowe, 1978 ; Kaufmann et al., 1990 ; Knauth et Lowe, 2003 et Hayashi et al., 2008). Les valeurs de $\delta^{18}O$ des échantillons sont inférieures de 4 à 6 ‰ par rapport aux valeurs maximum de $\delta^{18}O$ trouvées aussi bien dans les cherts d'Australie que dans les cherts d'Afrique du Sud. Ainsi les échantillons étudiés dans cette thèse ne correspondent pas aux échantillons de cherts archéens sédimentaires considérés comme les mieux préservés. De plus, les gammes de variations de $\delta^{18}O$ de ces échantillons sont comprises entre 1,5 ‰ et 3,20 ‰. Par comparaison avec l'étude des échantillons de la formation de Gunflint (Chap. 5), ces gammes de variations sont très étroites.

Le microquartz de l'échantillon daté à 2,7 Ga (Fig 7.1 b) présente une large distribution de $\delta^{18}O$ avec différents modes. La valeur moyenne de $\delta^{18}O$ du microquartz de cet échantillon est de +18 ‰ et sa gamme de variation de $\delta^{18}O$ est de près de 12 ‰.

1.1.2 $\delta^{18}O$ des veines de quartz et du microquartz adjacent

L'effet de la circulation de fluide hydrothermale dans ces échantillons, visible par la présence de veines de quartz, a été testé en réalisant des profils isotopiques d'oxygène dans ces échantillons. Quatre profils ont déjà été présentés, ceux réalisés dans les échantillons de Gunflint (Chap 5) et ceux réalisés dans un échantillon d'Onverwacht (2 of 15/09/65, Chap 6). Les deux profils réalisés dans les échantillons de cherts du craton de Pilbara (PPRG 006 et PPRG 013) sont présentés dans la figure 7.2

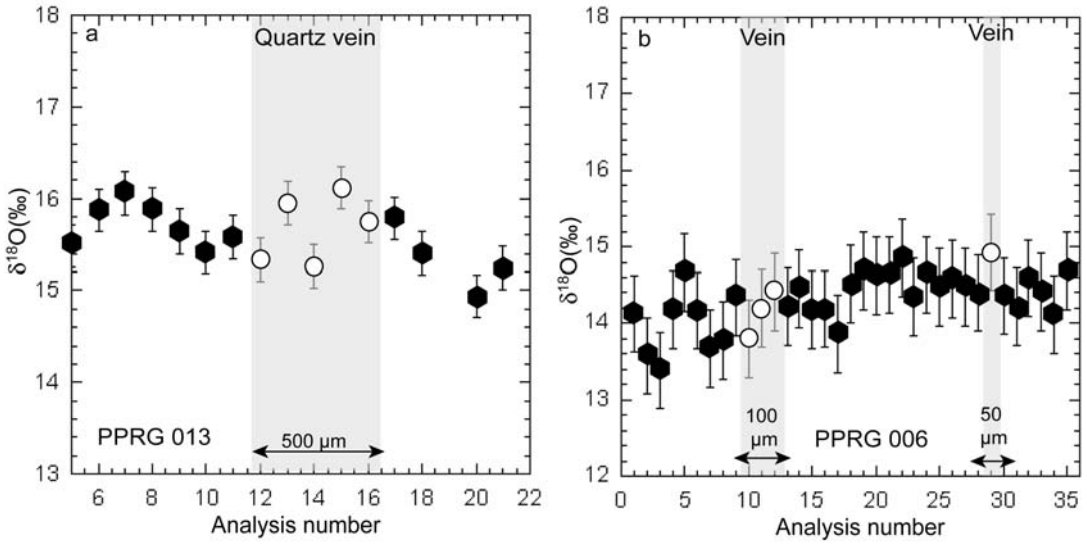


Figure 7.2 : Profils isotopiques réalisés dans deux échantillons Archéens d'Australie (a) PPRG 013 et (b) PPRG 006. Les veines de quartz sont représentées en grisé.

Les profils isotopiques de l'oxygène réalisés dans les échantillons archéens d'Australie montrent des $\delta^{18}O$ homogènes entre les veines de quartz et le microquartz. En effet, la moyenne des $\delta^{18}O$ du microquartz est de +15,1 ± 0,3 ‰ pour l'échantillon PPRG 013 et de +14,30 ± 0,5 ‰ pour l'échantillon PPRG 006, et la moyenne des $\delta^{18}O$ des veines de quartz est de +15,7 ± 0,3 ‰ pour PPRG 013 et de +14,7 ± 0,5 ‰ pour PPRG 006. Les valeurs des $\delta^{18}O$ du microquartz et des veines de quartz sont donc similaires, si on tient compte des erreurs analytiques. Les profils réalisés dans un échantillon d'Afrique du Sud (Chap. 6) montraient aussi des $\delta^{18}O$ homogènes entre les veines de quartz et le microquartz, contrairement aux profils isotopiques réalisés dans les échantillons de la formation de Gunflint.

Il est donc possible que les circulations de fluides responsables de la formation des veines de quartz aient homogénéisé la composition isotopique du microquartz environnant dans les cherts archéens. Si tel n'était pas le cas, alors il faudrait admettre une coïncidence improbable entre les conditions (température et $\delta^{18}O$) de circulation de ce fluide et celles de la précipitation du microquartz. Ainsi le $\delta^{18}O$ d'une veine de quartz à +14,7 ‰ peut être expliqué par la circulation à 200°C d'un fluide de $\delta^{18}O$ à + 4,2 ‰. Si le microquartz est précipité à partir d'eau de mer ($\delta^{18}O$ =-1‰), le $\delta^{18}O$ du microquartz implique une température de précipitation de 130°C, ce qui est improbable dans un environnement sédimentaire.

1.1.3 Récapitulatif des $\delta^{18}O$ des cherts Archéens

Les résultats détaillés des $\delta^{18}O$ cherts archéens sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 7.1). Les mesures présentées sont celles réalisées avec un faisceau de sonde ionique de taille de 20 µm.

Tableau 7.1 : Composition isotopique de l'oxygène du microquartz et du quartz filonien des échantillons de cherts archéens. Les erreurs sur la moyenne sont calculées à 1 σ.

Age (Ga)	Echantillons	Microquartz				Quartz filonien
		$\delta^{18}O$ min (‰)	$\delta^{18}O$ max (‰)	$\delta^{18}O$ moy (‰)	Gamme (‰)	$\delta^{18}O$ moy (‰)
3,5	PPRG 006	12,7 ± 0,5	15,7± 0,5	14,3± 0,5	3,0	14,7± 0,5
	PPRG 013	13,5 ± 0,2	16,0 ± 0,2	15,1 ± 0,5	2,5	15,7 ± 0,4
	4 of 03/08/85	11,6 ± 0,1	14,7 ± 0,1	13,9 ± 0,6	3,1	13,4 ± 0,3
2,7	1 of 07/06/90	12,1 ± 0,3	23,8 ± 0,3	18,6 ± 1,1	11,7	18,6± 0,3
3,35	PPRG 194	13,2 ± 0,2	14,0 ± 0,2	13,6 ± 0,3	0,8	-
	PPRG 196	15,9 ± 0,2	16,8 ± 0,2	16,3 ± 0,4	0,9	-
	PPRG 197	12,3 ± 0,2	12,7 ± 0,2	12,5 ± 0,4	0,4	-
	PPRG 198	16,0 ± 0,2	17,6 ± 0,2	16,7 ± 0,7	1,6	-
	PPRG 200	17,7 ± 0,2	20,6 ± 0,2	19,1± 0,9	2,9	-
	2 of 15/09/65	13,9 ± 0,1	15,4 ± 0,1	14,8 ± 0,7	1,4	15,0± 0,3
	4 of 16/09/65	14,0 ± 0,2	15,6 ± 0,2	14,8 ± 0,7	1,6	-

Les échantillons ne contenant pas de veine de quartz sont représentés par un tiret dans la colonne du quartz filonien.

1.2 Composition isotopique du silicium des échantillons

1.2.1 Le $\delta^{30}Si$ du microquartz

Les analyses de composition isotopique du silicium n'ont pas pu être effectuées dans tous les échantillons de cherts, essentiellement à cause d'une raison de disponibilité de temps de sonde ionique. Les mesures isotopiques du silicium ont été réalisées à proximité immédiate (entre 5 et 10µm) des mesures isotopiques de l'oxygène avec un faisceau de sonde ionique de taille comprise entre 20µm et 30µm.

Trois échantillons de Gunflint ont été analysés (1c of 06/29/84, 3 of 06/30/84 et 5 of 06/28/84), deux échantillons d'Australie (PPRG 006, 1 of 07/06/90) et trois d'Afrique du Sud (PPRG 198, PPRG 200 et 2 of 15/09/65). Les compositions isotopiques du silicium des différents cherts archéens analysés sont présentés dans la figure 7.3.

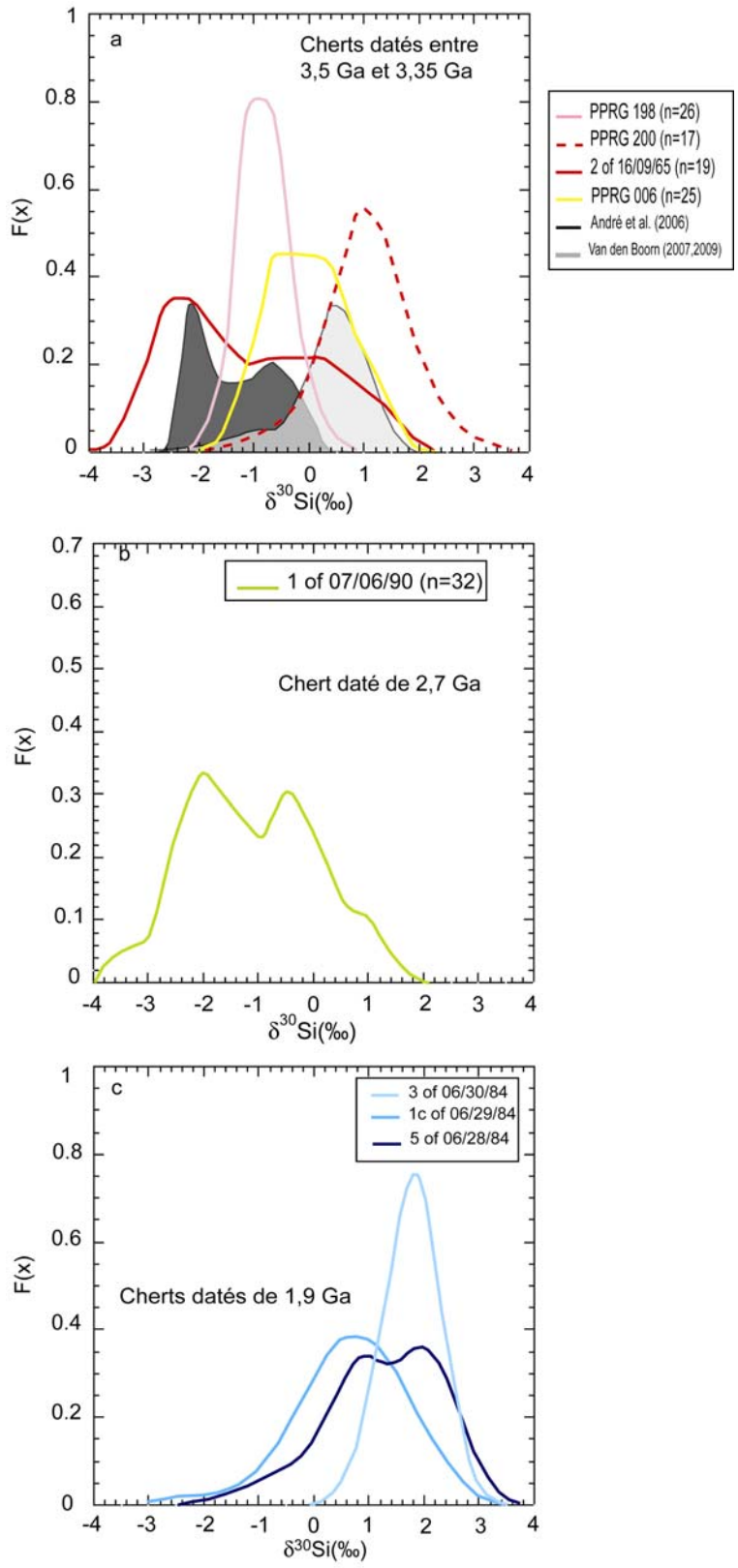


Figure 7.3 : Distribution des $\delta^{30}Si$ du microquartz des échantillons de cherts datés entre 3,5 et 3,35 Ga (a), à 2,7 Ga (b) et à 1,9 Ga (c). (a) Les distribution des $\delta^{30}Si$ des métacherts d'Isua (André et al., 2006) sont représentées en blanc, et celles des cherts d'Australie (Van den Boorn et al., 2007; 2009) sont représentées en gris.

Les compositions isotopiques du silicium du microquartz des cherts datés entre 3,5 et 3,35 Ga (Fig 7.3 a) sont très variables d'un échantillon à l'autre et vont de -3,6‰ à +2,9‰. Deux échantillons (PPRG 198, et 2 of 15/09/65) présentent des $\delta^{30}Si$ moyens négatifs, un échantillon (PPRG 006) présente un $\delta^{30}Si$ moyen proche de 0‰ et un échantillon (PPRG 200) présente un $\delta^{30}Si$ moyen positif. On peut constater que nos échantillons décrivent des gammes de variations de $\delta^{30}Si$ aussi larges (de ≈2 à ≈5 ‰) que celles trouvées précédemment dans les métacherts d'Isua (André et al., 2006) et dans les cherts du craton des Pilbara (Van den Boorn et al., 2007, 2009). Un seul échantillon (2 of 15/09/65) présente deux modes de distribution des $\delta^{30}Si$. Tous les autres échantillons (PPRG 006, PPRG 198 et PPRG 200) présentent un seul mode de distribution de $\delta^{30}Si$ avec des gammes de variations de $\delta^{30}Si$ similaires, autour de 2 ‰.

Le microquartz de l'échantillon daté à 2,7 Ga (Fig 7.3 b) présente un $\delta^{30}Si$ moyen négatif (-1,1‰) et deux modes de distribution de $\delta^{30}Si$ avec une très large gamme de variation de près de 5‰. Il n'existe pas de données de comparaison pour cet échantillon. Le microquartz de cet échantillon présente les plus grandes variations de $\delta^{30}Si$ trouvées dans un chert.

Le microquartz des échantillons de Gunflint (Fig 7.3 c) présente des $\delta^{30}Si$ moyens positifs, entre 0,4‰ et 1,8‰. Deux échantillons (1c of 06/29/84 et 3 of 06/30/84) présentent un seul mode de distribution de $\delta^{30}Si$ avec des gammes de variations très différentes, 4,5‰ pour l'échantillon 1c of 06/29/84 et 1,7 ‰ pour l'échantillon 3 of 06/30/84. Un échantillon présente deux modes de distribution de $\delta^{30}Si$ (même si ces deux modes ne sont pas très marqués) avec une gamme de distribution de 3,9 ‰.

De manière générale, on pourrait conclure que les échantillons archéens présentent majoritairement des $\delta^{30}Si$ négatifs (excepté l'échantillon PPRG 200) et que les échantillons protérozoïques présentent majoritairement des $\delta^{30}Si$ positifs.

1.2.2 Le $\delta^{30}Si$ des veines de quartz et du microquartz adjacent

De la même manière que pour les mesures isotopiques d'oxygène, des profils isotopiques du silicium ont été réalisés dans les différents échantillons. Deux profils isotopiques réalisés dans l'échantillon 2 of 15/09/65 ont été présentés dans le chap. 6. Les profils réalisés dans les échantillons archéens du craton des Pilbara et dans les échantillons de la formation de Gunflint sont présentés dans la figure 7.4.

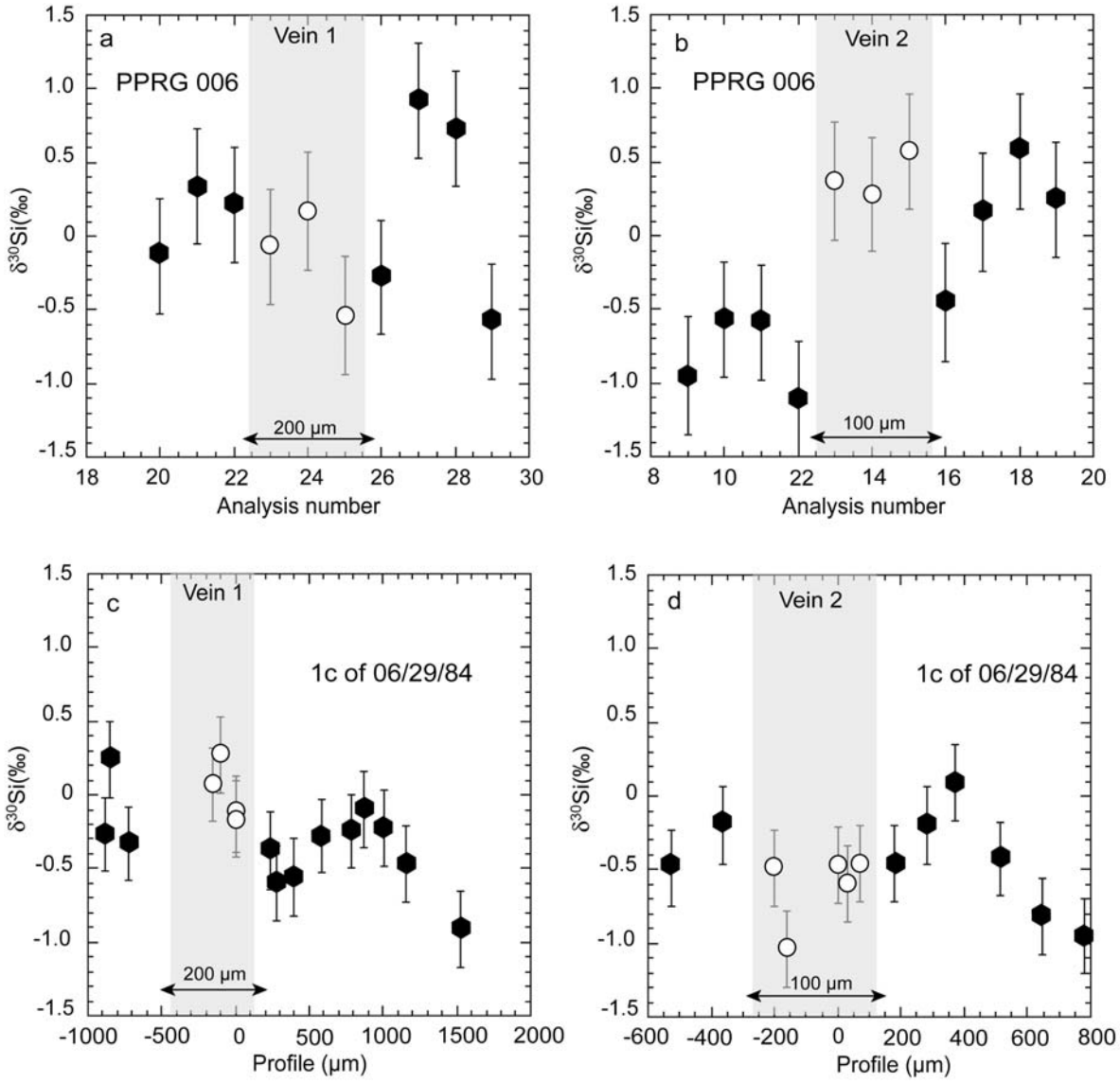


Figure 7.4 : Profils isotopiques du silicium réalisés dans deux veines différentes de l'échantillon PPRG 006 (a et b) et deux veines différentes de l'échantillon 1c of 06/29/84 (c et d).

Ces profils montrent des $\delta^{30}Si$ différents entre les veines de quartz et le microquartz, surtout dans le profil b réalisé dans PPRG 006 et dans le profil c réalisé dans 1c of 06/29/84. Les veines de quartz présentes dans le même échantillon ont des $\delta^{30}Si$ différents. Ainsi la veine 1 de PPRG 006 a un $\delta^{30}Si$ de -0.14 ‰ tandis que la veine 2 a un $\delta^{30}Si$ de +0,40‰. De même, la veine 1 de 1c of 06/29/84 a un $\delta^{30}Si$ de 0 ‰ tandis que la veine 2 a un $\delta^{30}Si$ de -0,61‰. Les différences de compositions isotopiques entre les veines de PPRG 006 sont comprises dans les erreurs des mesures (de l'ordre de 0,3 ‰ à 1 σ). Toutefois, les veines de quartz de 1c of 06/29/84 ont des compositions isotopiques différentes.

Il est intéressant de noter que les veines de quartz dans un même échantillon ont toutes les mêmes compositions isotopiques d'oxygène.

1.2.3 Récapitulatif des compositions isotopiques du silicium des échantillons

Les résultats détaillés des $\delta^{30}Si$ des cherts archéens et protérozoïque sont présentés dans la figure 7.2.

Tableau 7.2 : Composition isotopique du silicium des échantillons de cherts. Les erreurs sur la moyenne sont calculées à 1 σ.

Age (Ga)	Echantillons	Microquartz				Quartz filonien
		$\delta^{30}Si$ min (‰)	$\delta^{30}Si$ max (‰)	$\delta^{30}Si$ moy (‰)	Gamme (‰)	$\delta^{30}Si$ moy (‰)
3,5	PPRG 006	-1,5 ± 0,3	0,9 ± 0,3	-0.2 ± 0,7	2,4	0,2 ± 0,4
3,35	PPRG 198	-1,6 ± 0,3	0,3 ± 0,3	-0,7 ± 0,4	1,9	-
	PPRG 200	-0,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3	1,2 ± 0,7	2,9	-
	2 of 15/09/65	-2,7 ± 0,3	0,8 ± 0,3	-1,3 ± 0,9	3,5	-0,7 ± 0,8
2,7	1 of 07/06/90	-3,6 ± 0,3	1,2 ± 0,3	-1,1 ± 0,9	4,8	-
1,9	1c of 06/29/84	-2,2 ± 0,3	2,4 ± 0,3	0,4 ± 0,9	4,5	-0,4± 0,3
	3 of 06/30/84	0,8 ± 0,3	2,5 ± 0,3	1,8 ± 0,6	1,7	-
	5 of 06/28/84	-1.0 ± 0,3	2,9± 0,3	1,3 ± 0,6	3,9	-

1.3 Composition isotopique de l'oxygène et du silicium

1.3.1 Composition moyenne des échantillons en fonction de l'âge

Les moyennes de $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ du microquartz de chaque échantillon ont été calculées et sont présentées en fonction de l'âge dans la figure 7.5.

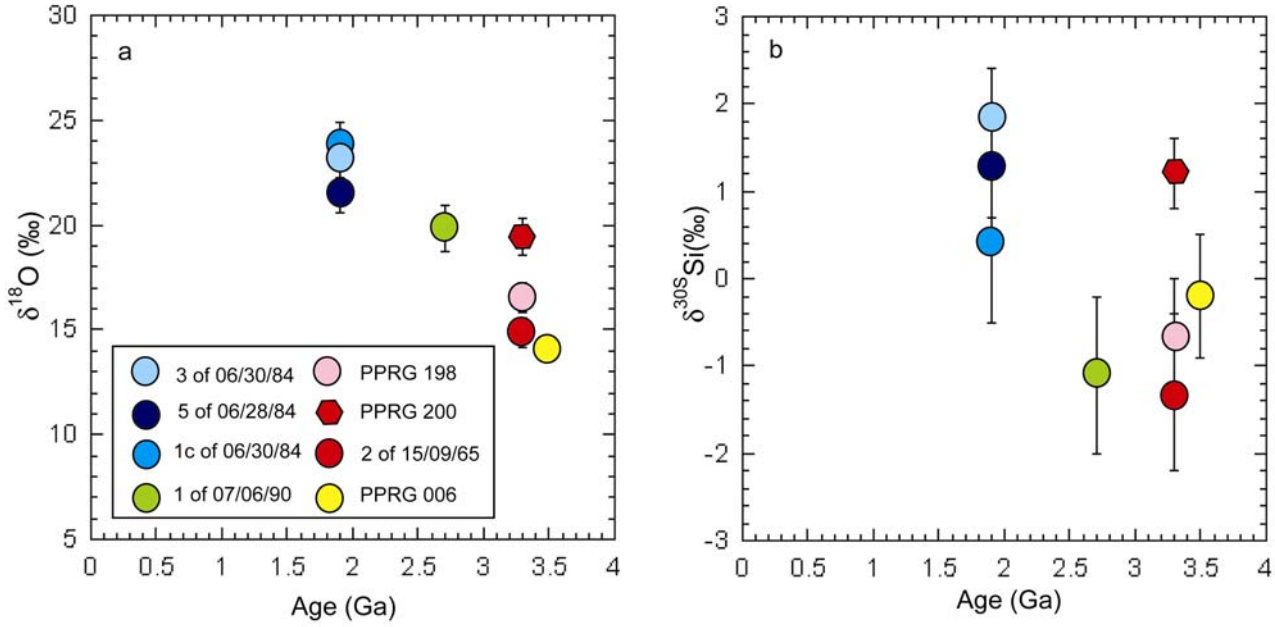


Figure 7.5 : Composition isotopique moyenne de l'oxygène (a) et du silicium en fonction de l'âge des échantillons.

La figure 7.5 a montre la même tendance déjà observée par (Knauth and Lowe, 1978), une diminution des $\delta^{18}O$ avec l'âge des échantillons. Il existe une corrélation entre le $\delta^{18}O$ du microquartz et l'âge similaire à celle observée en roche totale.

En revanche, la figure 7.5 b ne montre pas de réelle corrélation entre le $\delta^{30}Si$ et l'âge des échantillons.

1.3.2 $\delta^{18}O$-$\delta^{30}Si$ des échantillons

La figure 7.6 présente le $\delta^{18}O$ en fonction du $\delta^{30}Si$ du microquartz des échantillons de même âge.

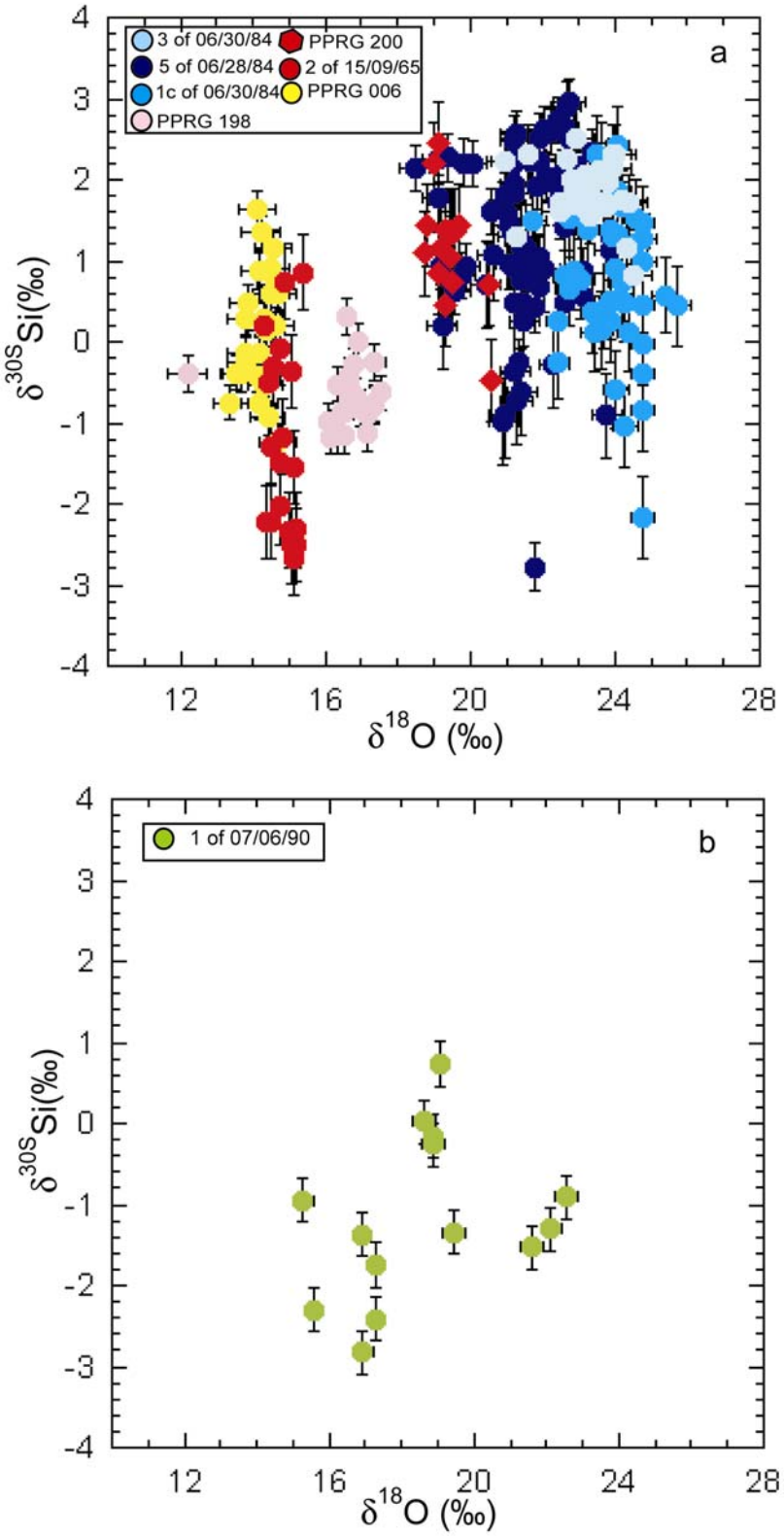


Figure 7.6 : $\delta^{18}O$ en fonction du $\delta^{30}Si$ du microquartz des échantillons de cherts datés de 3,5, 3,35 et 1,9 Ga (a) et 2,7 Ga (b). On peut noter la faible dispersion des $\delta^{18}O$ dans les échantillons datés de 3,5 à 3,35 Ga (jaune, rouge et rose) et la plus grande dispersion des $\delta^{18}O$ des cherts datés à 1, 9 Ga (bleu) et 2,7 Ga (vert).

La figure 7.6 ne montre pas de réelle corrélation entre $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ du microquartz. On peut noter que les variations de $\delta^{30}Si$ sont similaires pour tous les échantillons, sauf pour celui daté à 2,7 Ga. Ainsi le microquartz de tous les échantillons de cherts montre des variations de $\delta^{30}Si$ et des variations de $\delta^{18}O$.

Le $\delta^{18}O$ moyen a été reporté en fonction du $\delta^{30}Si$ moyen du microquartz des échantillons de cherts de même âge (Fig. 7.7).

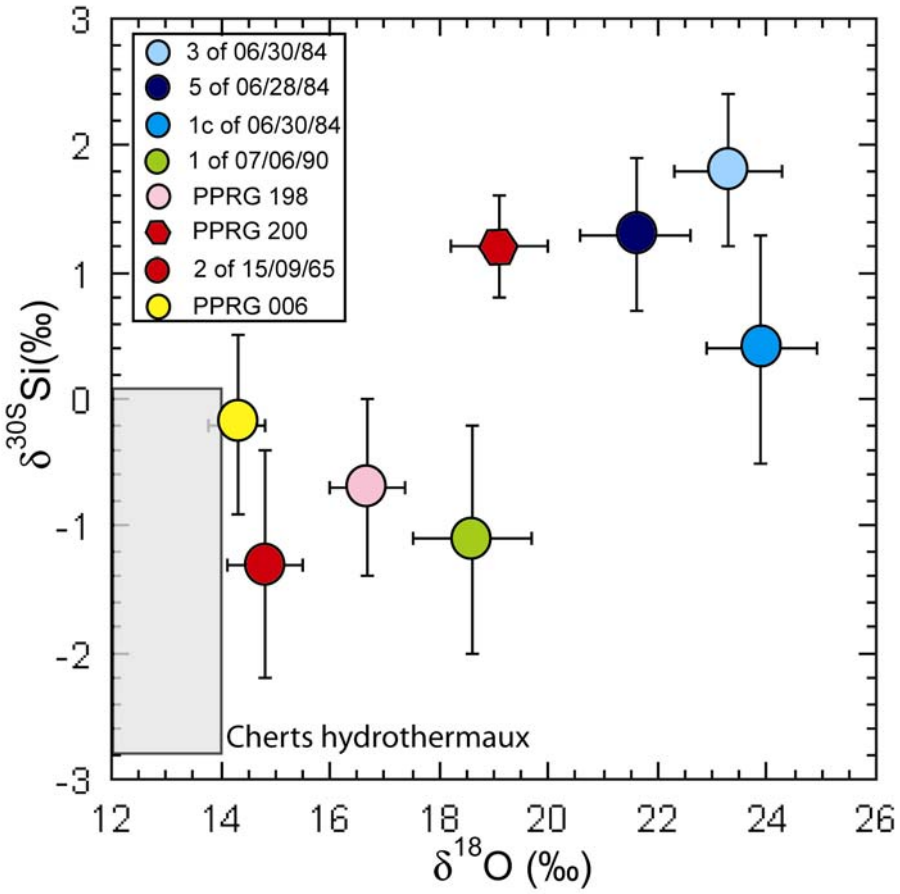


Figure 7.7 : $\delta^{18}O$ moyen en fonction du $\delta^{30}Si$ moyen du microquartz des échantillons. La zone grisée représente les compositions possibles de $\delta^{18}O$ (Margaritz et Taylor, 1976) et de $\delta^{30}Si$ (Douthitt, 1982) de cherts hydrothermaux.

Les échantillons présentant des valeurs de $\delta^{18}O \leq +19‰$, ont des valeurs négatives en $\delta^{30}Si$, tandis que les échantillons présentant des valeurs de $\geq +20‰$ ont des valeurs positives en $\delta^{30}Si$. La corrélation entre $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ n'est pas très marquée, notamment à cause des deux échantillons de cherts (PPRG 200 et 1 of 07/06/90) ayant des $\delta^{18}O$ similaires +19,1±0,9 ‰ et +18,6±1,1 ‰ respectivement et des $\delta^{30}Si$ très différents +1,2 ± 0,7 ‰ et -1,1± 0,9 ‰ respectivement. On peut noter que la gamme des cherts hydrothermaux (en gris) se rapproche de celles des échantillons archéens.

Les quatre échantillons présentant des $\delta^{18}O \leq +19‰$ et des $\delta^{30}Si$ négatifs montrent de nombreuses évidences de circulations fluides (nombre et taille des veines de quartz), contrairement aux échantillons présentant des $\delta^{18}O \geq +20‰$ et des $\delta^{30}Si$ positifs.

2 Concentration des éléments traces

Les concentrations en éléments traces ont été mesurées dans les trois échantillons de Gunflint (1c of 06/29/84, 3 of 06/30/84 et 5 of 06/28/84), dans deux échantillons d'Australie (PPRG 006 et PPRG 013) et dans un seul échantillon d'Afrique du Sud (Onverwacht 2 of 15/09/65). En effet, l'échantillon PPRG 200 a été reçu en toute fin de thèse et n'a donc pas pu être analysé en éléments traces. Au vu des erreurs importantes sur le B et le Na, notamment dû à des risques de contamination, les résultats de ces éléments seront présentés mais ne seront pas discutés.

2.1 Rappels sur les éléments traces (B, Na, Mg, K, Ca, Ti, Fe)

Certains éléments peuvent se substituer au Si^{4+} dans la structure cristalline du quartz, ces éléments sont majoritairement Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} et Ge^{4+}(Bambauer, 1961 ; Lehman, 1975 ; Weil, 1984). Ces substitutions sont associées à l'incorporation en position interstitielle de cations compensateurs de charges tels H^{+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Fe^{2+} et Cu^{2+}. La teneur de ces différents éléments (en ppm) permet en théorie de déterminer l'origine du quartz et notamment de différencier les quartz magmatiques (Watt et al., 1997 ; Moneck et al., 2002) des quartz hydrothermaux (Dennen et al., 1970 ; Ramseyer et Mullis, 1980 ; Perny et al., 1992). Il a ainsi été montré que la teneur en aluminium augmente avec la température et peut servir de géothermomètre dans les quartz hydrothermaux (Dennen et al., 1970). Les substitutions du Si^{4+} par des éléments traces sont plus importantes dans des quartz formés à haute température que dans les quartz formés à basse température. Le microquartz des cherts étudiés est formé à basse température (<300°C) et ne peut contenir que très peu de substitutions d'éléments traces.

Néanmoins, l'étude pétrographique réalisée sur le microquartz (Chap. 3) a permis de mettre en évidence des inclusions d'oxyde de fer, des minéraux contenant du fer, du titane et de l'aluminium et de petits carbonates de fer. Il est donc probable que les mesures d'éléments traces montrent l'abondance de ces minéraux dans les cherts plutôt que l'abondance des substitutions. Ainsi les éléments traces seraient présents sous forme d'inclusions de phases

minéralogiques de petite taille (nm à µm). Ces éléments traces peuvent donc être présents sous forme dissoute dans le fluide de précipitation du microquartz.

2.2 Concentration des différents éléments

Les mesures de concentration en éléments traces n'ont pas été faites dans les points de mesures isotopiques mais à proximité immédiate (environ 20 µm). Les teneurs en éléments traces (minimum, maximum et moyenne) des différents échantillons sont présentées dans le tableau 7.3, les résultats détaillés sont présentés en annexe.

Tableau 7.3 : Teneurs minimales, maximales et moyennes de B, Na_2O, MgO, Al_2O_3, K_2O, CaO, TiO et FeO en ppm des différents échantillons. Les erreurs sur ces teneurs sont comprises entre 2% sur Al_2O_3, Na_2O, MgO, de l'ordre de 5% sur TiO et FeO et 10% sur B et Na_2O.

Age (Ga)	Echantillons	Teneurs en ppm							
		B	Na_2O	MgO	Al_2O_3	K_2O	CaO	TiO	FeO
3,5	PPRG 006 (n=17)	0,3	12	5	82	73	772	0,8	29
		1,6	103	82	1658	1789	3866	204	*3 %*
		0,7	**33**	**38**	**473**	**398**	**1971**	**35**	**2722**
	PPRG 013 (n=17)	0,2	11	0,9	39	19	142	0,1	5
		0,8	50	5	223	69	545	10	6579
		0,3	**26**	**1,8**	**96**	**30**	**240**	**1,3**	**644**
3,35	2 of 15/09/65 (n= 16)	0,5	14	11	114	226	642	1	31
		1,9	138	748	2164	7174	*4%*	261	*1%*
		1,2	**48**	**288**	**1155**	**3601**	**8722**	**86**	**5637**
1,9	1c of 06/29/84 (n=18)	0,2	4	0,4	4	6	4	0	2
		4	164	1240	680	1632	7020	20	*1%*
		2	**69**	**229**	**184**	**308**	**1303**	**2**	**1575**
	3 of 06/30/84 (n=37)	0	5	1	4	8	25	0	56
		22	703	4046	342	489	3395	15	*4%*
		3	**96**	**140**	**99**	**133**	**282**	**4**	**4046**
	5 of 06/28/84 (n=13)	1	11	8	94	127	32	2	151
		9	39	1785	440	324	207	39	*14%*
		4	**20**	**407**	**221**	**215**	**34**	**14**	***3%***

Les valeurs minimales et maximales sont représentées en gris tandis que les moyennes sont en gras. Lorsque les teneurs en ppm sont trop importantes, elles sont converties en % et représentées en italique.

Les concentrations des différents éléments varient entre quelques ppm et quelques % (Tableau 7.3). Ces teneurs importantes ne peuvent clairement être interprétées comme témoignant de la substitution de Si^{4+} par d'autres éléments. Ainsi tous les échantillons présentent des teneurs importantes en FeO qui peuvent s'expliquer par la présence d'inclusions riche en fer. La teneur de certains éléments varie de manière importante entre les différents échantillons, notamment Al_2O_3, K_2O et CaO. On peut constater que l'échantillon PPRG 013 présente de faibles teneurs pour tous les éléments contrairement aux autres échantillons.

Afin d'identifier une origine possible des différents échantillons, les éléments peuvent être représentés les uns en fonction des autres et ainsi permettre d'identifier certaines corrélations.

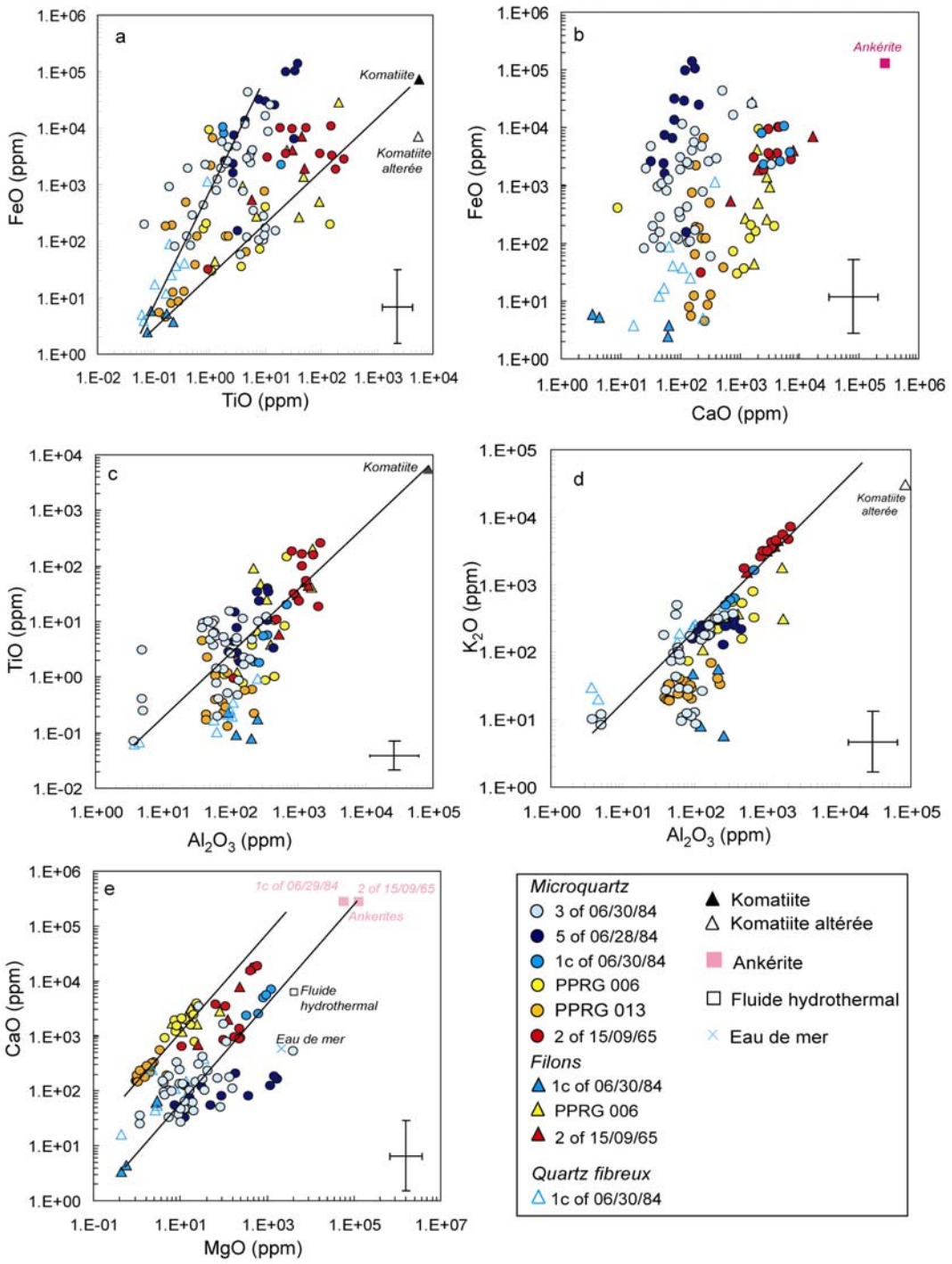


Figure 7.8 : Concentrations en ppm de différents éléments, (a) FeO en fonction de TiO, (b) FeO en fonction de CaO (c) TiO en fonction de Al_2O_3 (d) K_2O en fonction de Al_2O_3 (e) CaO en fonction de MgO. Les compositions des komatiites proviennent d'Hanor et Duchac (1990), les compositions des ankérites ont été mesurées dans deux échantillons, la composition du fluide hydrothermal est de type fumeur provient de Edmond (1987). Les barres d'erreurs représentées sont des erreurs moyennes. les droites noires représentent des droites de mélanges.

Les concentrations en éléments traces des différents échantillons permettent de définir certaines corrélations (Fig 7.8). Deux observations importantes peuvent être faites. Tout d'abord, les échantillons présentent des variations de teneurs similaires quelle que soit leur position géographique ou leur âge. Ensuite, il n'y a pas de réelle différence entre les teneurs des filons de quartz (les triangles) et les teneurs du microquartz (les cercles).

Dans la figure 7.8 (a) qui présente FeO en fonction de TiO, les échantillons sont dispersés selon deux tendances dont une contient comme pôle extrême la komatiite et une partie des échantillons archéens. Les échantillons de la formation de Gunflint sont présents en majorité sur l'autre tendance.

La figure 7.8 (b) montre FeO en fonction de CaO, les échantillons ne décrivent pas de corrélation avec l'ankérite, excepté peut être PPRG 006. D'une manière générale, les échantillons sont très dispersés verticalement.

La figure 7.8 (c) présente TiO en fonction de Al_2O_3. Tous les échantillons définissent une corrélation positive qui contient aussi la komatiite. Cette tendance a déjà été mise en évidence par Sugitani (1992) et Sugitani et al., (2006) dans les cherts archéens d'Australie et interprétée comme représentant un apport d'éléments détritiques dans les cherts. Ces éléments ne sont ni dissous, ni précipités lors des processus d'altération continentale, de dépôt ou de silicification (Hanor et Duchac, 1990). Le rapport TiO/Al_2O_3 a donc tendance à être constant et peut être utilisé comme un indicateur d'apports d'éléments détritiques dans les roches sédimentaires et les sédiments marins (Sugitani, 1992). Les échantillons étudiés contiennent en effet certains minéraux détritiques (Chap 3). Sugitani (1992) a montré qu'une quantité significative d'aluminium (jusqu'à 1,4 pds.%) peut être incorporée dans des hématites. Le rapport TiO/Al_2O_3 ne peut donc pas être interprété comme représentant un apport d'éléments détritiques dans les échantillons contenant beaucoup de fer, comme ceux de la formation de Gunflint. Par ailleurs, on peut observer que ces échantillons ne décrivent pas la corrélation positive entre ces deux éléments.

La figure 7.8 (d) présente K_2O en fonction de Al_2O_3. Tous les échantillons, excepté PPRG 013, définissent une corrélation positive contenant la komatiite. On peut noter la dispersion des échantillons de Gunflint vers les faibles teneurs en K_2O. De même, cette corrélation a déjà été mise en évidence par Sugitani (1992) et Sugitani et al., (2006) dans les cherts d'Australie. De plus, de nombreuses études ont mis en évidence la concentration importante en K dans les cherts Archéens (Duchac et Hanor, 1987 ; Lowe, 1999 ; Nakamura et Kato, 2004 ; Rouchon et Oberger, 2008). Cette concentration importante a été interprétée comme résultant du métasomatisme du K et du Si.

La figure 7.8 (e) présente CaO en fonction de MgO, les échantillons d'Australie (PPRG 006 et PPRG 013) et ceux de Gunflint définissent deux tendances parallèles. Un des pôles de la tendance défini par les échantillons de Gunflint est l'ankérite. On peut noter que l'échantillon 2 of 15/09/65 est présent sur ces deux tendances. Les échantillons de Gunflint sont assez dispersés. Ces corrélations peuvent donc être expliquées par la dissolution de carbonate lors de la formation du microquartz et de l'incorporation de ces éléments dans le microquartz. Par ailleurs, ces carbonates contiennent du fer en quantité assez importante.

2.3 $\delta^{30}Si$ et composition en éléments traces

Afin de déterminer plus précisément l'origine du microquartz de ces échantillons les relations éventuelles entre les concentration en éléments traces et le $\delta^{30}Si$ ont été recherchées (Fig 7.9). Les concentrations en éléments traces et le $\delta^{18}O$ ne présentent pas de relation, le $\delta^{18}O$ étant contrôlé essentiellement par la température et la composition isotopique de l'oxygène du fluide. L'échantillon PPRG 013 n'est pas présenté car il n'a pas été analysé pour le $\delta^{30}Si$.

Les figures 7.9 a, b et c présentent le $\delta^{30}Si$ en fonction de la teneur en Al_2O_3, K_2O, TiO et FeO respectivement et permettent de mettre en évidence différentes relations (flèches bleues et rouges) entre ces teneurs et la composition isotopique du silicium. Les échantillons archéens présentent des relations marquées (flèches rouges) entre les teneurs des différents éléments Al_2O_3, K_2O, TiO et le $\delta^{30}Si$. Les échantillons de Gunflint présentent surtout des corrélations (flèches bleues) entre Al_2O_3, K_2O et le $\delta^{30}Si$. Les échantillons Archéens ne présentent aucune relation entre la teneur en fer et leur composition isotopique. Les échantillons de Gunflint montrent simplement une certaine dispersion des teneurs en fer en fonction du $\delta^{30}Si$.

Les échantillons de Gunflint montrent que lorsque la concentration en Al_2O_3 est importante (>200 ppm), le $\delta^{30}Si$ est proche de 0 ‰. Cette tendance de diminution du $\delta^{30}Si$ avec la teneur en Al_2O_3 peut aussi être valable pour le K_2O, même celle-ci est moins marquée. Le microquartz contenant peu ou pas d'Al_2O_3 et de K_2O a un $\delta^{30}Si$ élevé $\geq$ +2 ‰. Les $\delta^{30}Si$ des filons de quartz des échantillons de Gunflint sont négatifs. Par ailleurs, ces veines de quartz contiennent peu d'éléments traces.

Pour les échantillons archéens, plus la concentration en d'Al_2O_3, K_2O et TiO est élevée plus le $\delta^{30}Si$ s'approche de 0. Le microquartz contenant peu ou pas de ces éléments traces a un

$\delta^{30}Si$ négatif < -2‰. Les filons de quartz de l'échantillon 2 of 15/09/65 ont des concentrations faibles en éléments traces et un $\delta^{30}Si$ compris entre -1‰ et +0,7‰.

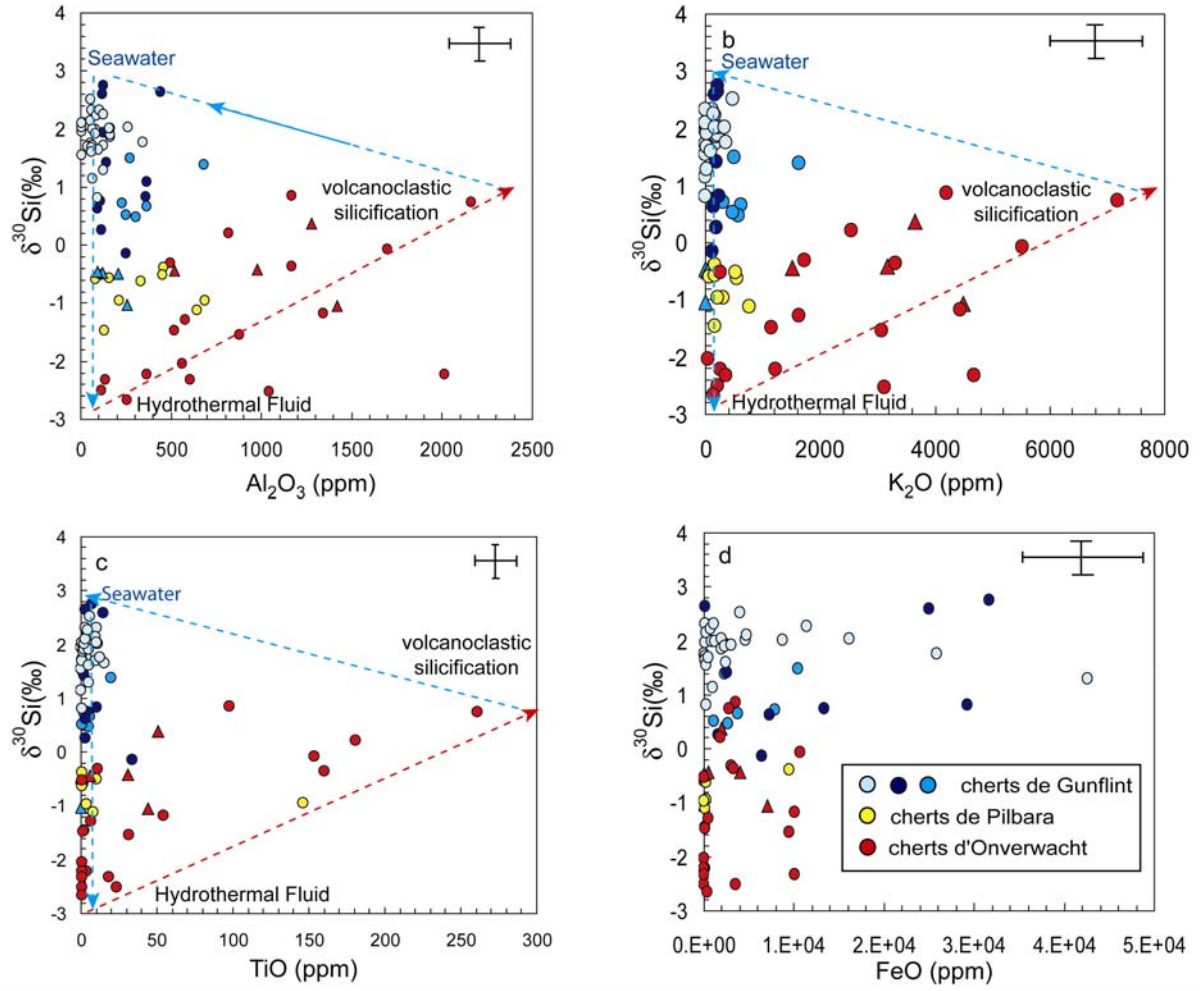


Figure 7.9 : $\delta^{30}Si$ en fonction de la teneur en ppm de différents éléments (a) Al_2O_3, (b) K_2O, (c) TiO, (d) FeO , (e) CaO et (f) MgO. Les barres d'erreurs représentent les erreurs moyennes. Les flèches en pointillés représentent les tendances des échantillons archéens (en rouge) et celles des échantillons de Gunflint (en bleu).

3 Interprétation et discussion

Les concentrations en éléments traces présentes dans les microquartz sont portées par des phases minéralogique de petites tailles, soit des carbonates, soit des phases détritiques. Ces phases sont donc précipitées simultanément avec le microquartz, ce qui implique que ces éléments traces soient présents dans le fluide de précipitation du microquartz.

3.1 Origines possibles du microquartz

Le chapitre 3 a décrit les différents modèles de formation de cherts. Trois modèles principaux sont souvent évoqués afin d'expliquer la formation des cherts archéens : la

silicification des carbonates, la silicification de dépôts volcano-clastiques et la précipitation directe de précurseurs siliceux amorphes à partir de fluides hydrothermaux ou d'eau de mer. Les concentrations en éléments traces et le $\delta^{30}Si$ peuvent permettent d'identifier les différentes origines.

3.1.1 Silicification des carbonates

Le microquartz formé par silicification des carbonates devrait contenir des concentrations plus ou moins importantes de CaO et de MgO. Tous les échantillons montrent une corrélation positive entre CaO et MgO (figure 7.8 e). Ces corrélations sont différentes entre les échantillons archéens et les échantillons protérozoïques. Ainsi les échantillons archéens contiennent plus de CaO pour des concentrations similaires en MgO. Ces deux corrélations peuvent être interprétées soit par la présence d'inclusions de carbonates de type ankérite dans le microquartz, soit par la présence de calcium et de magnésium dans le fluide de précipitation du microquartz. L'observation au MET d'un échantillon de Gunflint a mis en évidence la présence d'ankérite de taille nanométrique. Si ces corrélations peuvent être expliquées par la présence de carbonates de fer, alors on devrait observer une corrélation entre CaO et FeO (Fig 7.8 b). Or il n'existe pas de corrélation entre ces deux éléments. Le fer étant insoluble dans l'eau, il est possible aussi que la dissolution des carbonates ne permette pas d'enrichir le fluide en fer. Par ailleurs, les concentrations en fer sont très élevées dans le microquartz, les fluides de précipitations du quartz sont donc des fluides riches en fer. Il est possible que la dissolution des carbonates influence peu la concentration en fer des fluides. La seule présence de carbonates ne permet donc pas d'expliquer les corrélations observées. Il est donc probable qu'il existe aussi un fluide riche en MgO et CaO. Dans ce cas, les corrélations observées représenteraient un mélange entre un fluide sans Ca et sans Mg et un fluide riche en ces éléments. Une manière d'enrichir en Ca et Mg un fluide est de dissoudre des carbonates.

Ainsi la dissolution des carbonates est un processus important lors de la formation des cherts. Cette dissolution des carbonates peut avoir un effet sur la composition isotopique en oxygène mais pas sur la composition isotopique en silicium. Afin de tester l'effet de la dissolution des carbonates sur le $\delta^{18}O$, des corrélations entre CaO, MgO et le $\delta^{18}O$ ont été recherchées (Fig 7.10).

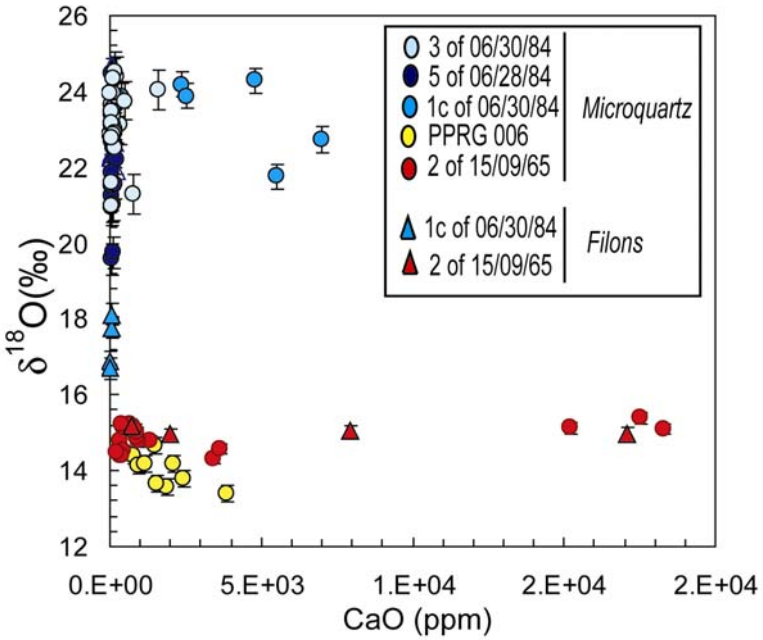


Figure 7.10 : $\delta^{18}O$ en fonction de la concentration en CaO (en ppm).

La figure 7.10 met en évidence l'absence de corrélation entre la concentration en CaO (ppm) et le $\delta^{18}O$ dans les échantillons de cherts. Le $\delta^{18}O$ du microquartz est constant quel que soit la concentration en CaO. Ainsi la dissolution des carbonates n'influence pas le $\delta^{18}O$ du microquartz précipité, cela implique que les carbonates n'étaient pas assez importants en masse par rapport au fluide. A température constante, le $\delta^{18}O$ du fluide serait donc tamponné par l'oxygène présent dans ce même fluide, ceci est valable surtout en système ouvert. Il a été montré dans le chap 5 que le $\delta^{18}O$ du microquartz des échantillons de Gunflint peuvent être expliqués par un modèle de précipitation-dissolution en système fermé. Les échantillons de Gunflint présentent des corrélations témoignant de la dissolution des carbonates. Néanmoins le modèle de système fermé fait intervenir 30% de fluide, on peut donc supposer qu'une faible quantité de carbonates a été dissous, suffisante pour apporter du Ca et du Mg mais insuffisante pour modifier le $\delta^{18}O$ du fluide.

Ainsi, même si la dissolution des carbonates intervient lors de la précipitation du microquartz, la dissolution du précurseur amorphe reste le processus dominant pour expliquer le $\delta^{18}O$ du fluide.

3.1.2 Précipitation directe de précurseur siliceux amorphes

La précipitation de précurseur siliceux amorphe impliquerait des concentrations en éléments traces faibles et pas a priori de relation entre ces éléments et le $\delta^{30}Si$. La valeur du

$\delta^{30}Si$ peut être positive ou négative selon que ce microquartz a précipité à partir d'un fluide marin ou hydrothermal. Ainsi les échantillons de Gunflint ayant un $\delta^{30}Si > +2‰$ et les échantillons archéens ayant un $\delta^{30}Si<-2‰$ ne présentent pas de corrélation avec les éléments traces. Ces échantillons pourraient donc être expliqués par la silicification d'un précurseur siliceux amorphe. Les valeurs positives de $\delta^{30}Si$ du microquartz des échantillons de Gunflint impliquent que ceux-ci aient précipité à partir d'un fluide de type eau de mer. Les valeurs très négatives du $\delta^{30}Si$ du microquartz des échantillons archéens impliquent que ceux-ci aient précipité à partir d'un fluide de type hydrothermal.

3.1.3 Silicification de dépôts volcanoclastiques ou de komatiites

Le microquartz formé par silicification de dépôts volcanoclastiques ou de komatiites devrait contenir des concentrations plus ou moins importantes de TiO, Al_2O_3 et de K_2O. Ces dépôts volcanoclastiques ainsi que les komatiites peuvent être altérés par des circulations fluides en domaine continental et le $\delta^{30}Si$ de ces dépôts est plutôt négatif (Ziegler et al., 2005 ; Basile-Doeslch, 2006). Le microquartz formé par ce type de silicification devrait donc avoir un $\delta^{30}Si$ négatif.

Les corrélations observées entre TiO et Al_2O_3 et K_2O et Al_2O_3 (Fig 7.8 c et d) peuvent représenter un apport d'éléments détritiques lors de la silicification (Sugitani et al., 1992, 1996, 2006). Ces corrélations sont plus marquées pour les échantillons Archéens et notamment pour celle entre K_2O et Al_2O_3 et qui contient le pôle komatiitique. Il est donc possible que les éléments détritiques présents dans les cherts Archéens proviennent de l'altération des komatiites. Une étude a mis en évidence des komatiites entièrement silicifiées ayant conservé leur texture spinifex (Paris et al., 1983). Il n'y a pas de traces de komatiites dans la formation de Gunflint mais il existe des niveaux de tuffs volcaniques (Winter et Knauth, 1991 ; Fralick et al., 2002). Les échantillons de Gunflint présentent des corrélations moins nettes entre ces différents éléments. Ces échantillons contiennent des éléments détritiques en inclusions dans le microquartz.

Tous les échantillons présentent entre autres des corrélations entre ces éléments (TiO, K_2O et Al_2O_3) et le $\delta^{30}Si$ (Fig. 7.9). Le microquartz des échantillons archéens ayant des concentrations importantes en ces éléments ont un $\delta^{30}Si$ proche de 0, tandis que le microquartz contenant peu de ces éléments a un $\delta^{30}Si$ <-2‰. Seuls les échantillons ayant un $\delta^{30}Si$ proche de 0 et des concentrations importantes en éléments traces proviendraient de la

silicification des komatiites ou de dépôts volcanoclastiques. Le microquartz ayant un $\delta^{30}Si$ <-2 ‰ ne contient pas d'éléments détritiques et aurait précipité à partir d'un fluide hydrothermal. Le microquartz des échantillons de Gunflint contenant un peu d'Al_2O_3 et de K_2O a un $\delta^{30}Si$ <+2 ‰. Ce microquartz a pu précipiter à partir d'un fluide ayant dissous des éléments détritiques.

Les compositions isotopiques de l'oxygène et en partie celle du silicium ne sont donc pas complètement contrôlées par la composition isotopique du précurseur. Les circulations fluides ont donc aussi un effet important sur les compositions isotopiques.

3.2 Effet des circulations fluides sur les compositions isotopiques

Ainsi qu'il a déjà été montré dans les chapitres 5 et 6, les gammes de variations isotopiques de l'oxygène et du silicium permettent de préciser les processus de précipitation du microquartz.

3.2.1 Composition des fluides

Les veines de quartz contiennent très peu d'éléments traces et ne montrent pas réellement de corrélation entre ces différents éléments ou avec le $\delta^{30}Si$ (Fig 7.8 et 7.9). La principale raison de ces faibles concentrations tient à la forme de silice présente dans ces veines. En effet, les veines de quartz sont constituées de cristaux de quartz de grande taille (100 µm) bien cristallisés, contenant très peu d'inclusions. Ainsi même si le fluide à l'origine de ces veines contient des éléments dissous en solution, ceux-ci peuvent ne pas précipiter sous la forme d'inclusions. Il n'est peut être pas judicieux de comparer sur la même figure les concentrations en éléments traces du microquartz et des veines de quartz. Les veines de quartz des échantillons archéens ont un $\delta^{30}Si$ négatif, tandis que celles des échantillons de Gunflint ont $\delta^{30}Si$ proche de 0 ‰.

3.2.2 Effet des circulations fluides sur le $\delta^{18}O$ du microquartz

Certains échantillons de cherts présentent des veines de quartz en nombre plus ou moins important. Les profils isotopiques d'oxygène réalisés dans ces veines de quartz et le microquartz adjacent (Fig 7.2 et Chap 5 et 6) montrent soit des valeurs de $\delta^{18}O$ homogènes dans le cas des échantillons Archéens (PPRG 006, PPRG 013 et 2 of 15/09/65), soit des valeurs différentes de ≈8‰ entre la veine de quartz et le microquartz adjacent dans le cas des échantillons de la formation de Gunflint (Chap 5). Ainsi, les circulations fluides peuvent soit

homogénéiser complètement le microquartz, soit n'avoir qu'un effet d'homogénéisation limitée (sur 200 µm environ). Ces deux effets différents sont liés aux températures différentes de circulation des fluides. L'étude des inclusions fluides contenues dans le quartz des veines de l'échantillon 2 of 15/09/65 a montré des températures minimales de piégeage comprises entre 200 et 300°C (Chap. 5). Par ailleurs, des études ont montré que les cherts du craton des Pilbara ont pu être affectés par des épisodes de circulations fluides à hautes températures, entre 250 et 350°C (Van Kranendonk et al., 2004, 2008). La température de diagenèse calculée pour les veines de quartz des échantillons de la formation de Gunflint est comprise entre 90 et 130°C (avec un $\delta^{18}O$ du fluide initial égal à -1‰). Cette température est en accord avec la température maximum de 130°C atteinte pour ces cherts de la formation de Gunflint (Myano et al., 1987).

Ainsi lorsque des fluides circulent à des températures supérieures à 200°C, il est possible de dissoudre et de re-précipiter du microquartz avec des $\delta^{18}O$ compris entre 14‰ et 17‰. Lorsque le fluide circule à plus basse température, alors le microquartz n'est pas dissous et préserve sa composition isotopique initiale. Il n'existe ni de données de diffusion de l'oxygène à des températures inférieures à 400°C (Giletti et al., ?) ni de données de dissolution du quartz à des températures aussi faibles (Ref). Il est donc difficile de statuer sur cette température seuil de 200°C.

De plus, les gammes de variations de $\delta^{18}O$ mesurées dans le microquartz de ces échantillons avec un faisceau de sonde ionique de 20 µm permettent d'identifier les échantillons préservés (Fig 7.1). Il a été montré dans le chapitre 5 que les gammes de variations de $\delta^{18}O$ peuvent être expliquées par des processus diagénétiques de dissolution-précipitation. Dans ce cas les gammes mesurées sont au moins de 5 ‰ et les gammes réelles sont de l'ordre de 10-12‰. Les gammes mesurées, avec un faisceau de sonde ionique de 20 µm, dans les échantillons archéens (sauf 1 of 07/06/90) sont toutes inférieures à 3‰. Ces faibles gammes peuvent être expliquées par une différence de 100°C température lors de la circulation du fluide qui a dissout et précipité ce microquartz (cf. Chap 5).

Ainsi la gamme de variation du $\delta^{18}O$ permet d'identifier les échantillons qui ont été homogénéisés par des circulations fluides et ceux qui ne l'ont pas été.

3.2.3 Effet des circulations fluides sur le $\delta^{30}Si$ du microquartz

Les profils isotopiques du silicium réalisés dans les veines de quartz et le microquartz adjacent ne montrent pas d'homogénéisation des valeurs du $\delta^{30}Si$ du microquartz, que ce soit dans les échantillons archéens ou dans les échantillons de la formation de Gunflint.

Il est logique que les circulations fluides aient pu homogénéiser les compositions isotopiques de l'oxygène du microquartz mais non du silicium. Par ailleurs, le rapport eau-roche est différent pour l'oxygène et le silicium. En effet, la quantité de silicium présente dans un fluide aqueux dépend de la solubilité de la silice amorphe ou du quartz. La circulation des fluides permet d'homogénéiser le $\delta^{18}O$ du microquartz par un processus de dissolution précipitation. Le $\delta^{18}O$ du quartz précipité est contrôlé d'une part, par le $\delta^{18}O$ du fluide et d'autre part, par la température. Lors d'un processus de dissolution-précipitation, le $\delta^{30}Si$ du quartz précipité est contrôlé par le $\delta^{30}Si$ du fluide et par le $\delta^{30}Si$ du quartz dissous. Les profils isotopiques du silicium montrent que la composition du microquartz précipité par ces fluides n'est pas exactement celle du fluide ou des veines de quartz.

3.3 Origine des gammes de $\delta^{30}Si$ du microquartz

Les échantillons de cherts présentent tous des gammes de variations du $\delta^{30}Si$ entre 1,7 et 4,9 ‰, qui ne sont pas reliées à l'âge des échantillons.

3.3.1 Distillation de Rayleigh du fluide

Dans le cas d'un modèle de dissolution d'un précurseur siliceux amorphe, la précipitation du microquartz dépend de la différence de solubilité entre la silice amorphe et le quartz (Chap 3). Un facteur de sursaturation est nécessaire pour précipiter des grains de microquartz à partir d'un fluide riche en silice dissoute (Rimstidt et Barnes, 1980). Ainsi la précipitation du microquartz en système fermé consomme du silicium et entraîne une distillation de Rayleigh du fluide. Il est possible de modéliser la composition isotopique du microquartz par une distillation de Rayleigh (Cf. Chap 2). En effet, la précipitation du microquartz à partir d'un fluide avec un $\delta^{30}Si$ initial connu produit un enrichissement en ^{30}Si de ce fluide à chaque grain de microquartz précipité. Un exemple de ce processus a été appliqué à l'échantillon 3 of 06/30/84. Cet échantillon présente des $\delta^{30}Si$ positifs avec une moyenne à +1,8‰ et une gamme de variation de 1,7‰. La composition de ce microquartz et du fluide à été modélisée par une distillation de Rayleigh (Fig 7.11).

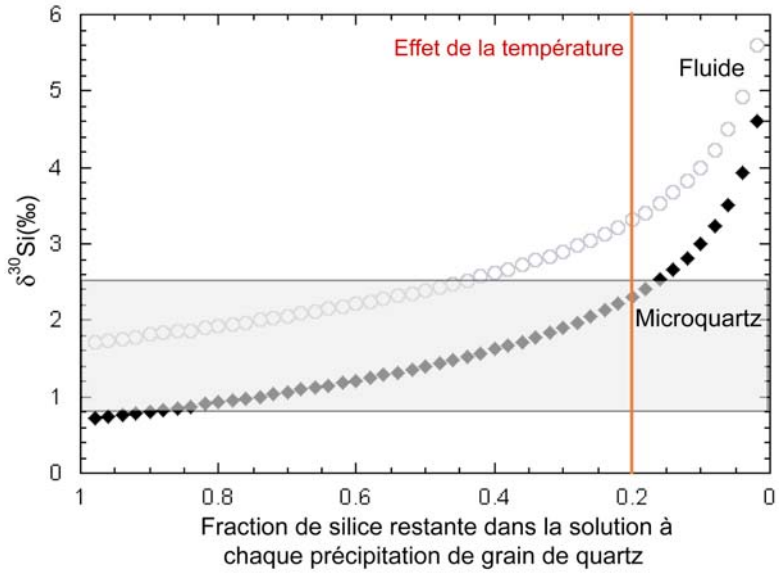


Figure 7.11 : Evolution du $\delta^{30}Si$ du microquartz et du fluide lors d'une distillation de Rayleigh. La distribution mesurée de $\delta^{30}Si$ de l'échantillon 3 of 06/30/84 est représentée en gris.

La figure 7.11 montre une évolution importante du $\delta^{30}Si$ du fluide entre + 1,5‰ et + 5,4‰ et du microquartz entre + 0,5‰ et + 4,5‰ au cours de la précipitation de microquartz. Les températures de formation du précurseur siliceux et du microquartz ont été déterminées dans le chap 5 pour les échantillons de Gunflint. Cet échantillon (3 of 06/30/84) donne une température de précipitation de 45°C et une température de diagenèse de 130°C. Le processus de dissolution précipitation du microquartz a donc lieu à 130°C. A 130°C la solubilité de la silice amorphe est de 246,5 ppm tandis que celle du quartz est de 50,2 ppm (Gunnarsson et Anorsson, 2000). Ainsi, il existe une sursaturation de la silice amorphe par rapport au quartz. La fraction maximum de silice amorphe restant dans le fluide après précipitation du microquartz est donc liée à la différence de solubilité de ces espèces à 130°C. La fraction maximale de silice restante est donc de 0,2 (droite rouge sur la figure 7.11). La gamme totale de $\delta^{30}Si$ de cet échantillon est donc <2 ‰. Néanmoins, le fluide peut atteindre un état stationnaire, lorsque la concentration en silice dissoute reste à la valeur de sursaturation nécessaire à la précipitation du microquartz, par exemple. Selon la valeur de cet état stationnaire, la fraction de maximale de silice restante peut être modifiée et donc la gamme de $\delta^{30}Si$ du quartz précipité. Si par exemple, l'état stationnaire est atteint pour une concentration en silice dissoute de 150 ppm alors la fraction maximale de silice restante sera de 0,6 et la gamme de $\delta^{30}Si$ sera de 0,5 ‰. La température peut avoir un effet sur la fraction de silice restante en l'absence d'état stationnaire.

Ainsi cette distillation permet d'expliquer des gammes de variation de $\delta^{30}Si$ de 3‰. De plus, l'histogramme des valeurs de $\delta^{30}Si$ du microquartz produit par une distillation de Rayleigh est une courbe gaussienne (Fig 7.12).

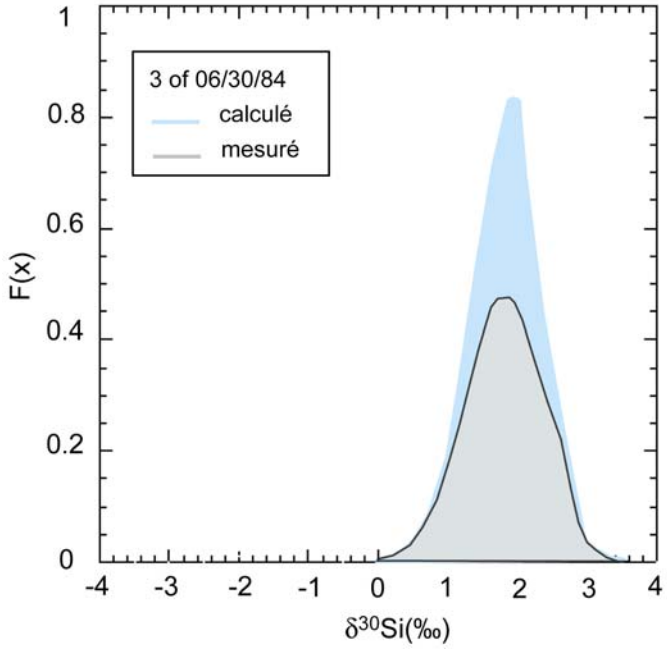


Figure 7.12 : Distribution du $\delta^{30}Si$ mesuré (en bleu) et calculé par distillation de Rayleigh (en gris) de l'échantillon 3 of 06/30/84.

La figure 7.12 montre que la distillation de Rayleigh d'un fluide de $\delta^{30}Si$ initial de +1,5‰ permet d'expliquer la distribution mesurée dans l'échantillon 3 of 06/30/84. Les hauteurs des pics ne sont pas tout à fait les mêmes. De même qu 'il a été montré dans le chap 5, les compositions isotopiques sont moyennées par l'analyse à la sonde ionique avec un faisceau de 20 µm. La distribution des $\delta^{30}Si$ mesurées est donc plus étroite que la distribution calculée.

Ainsi la distillation de Rayleigh du fluide de précipitation du microquartz permet d'expliquer la distribution de $\delta^{30}Si$ de certains échantillons. Dans ce cas, la composition isotopique initiale du fluide est proche de la valeur du mode de distribution.

Toutefois, certains échantillons présentent des gammes de variations plus importantes et parfois deux modes de distribution. Une simple distillation de Rayleigh ne peut donc expliquer ces distributions.

3.3.2 Mélange de fluides de compositions isotopiques de $\delta^{30}Si$ différents

L'échantillon 2 of 15/09/65 a déjà été étudié en détails dans le chapitre 6. Cet échantillon présente une large gamme de distribution avec deux modes, un à -2,2 et un à -0,5 ‰. Le mode à -0,5 peut être expliqué par la circulation d'un fluide hydrothermal. De même qu'il a été montré précédemment, la précipitation du microquartz associée à cette circulation peut être modélisée par une distillation de Rayleigh. L'autre mode peut être expliqué comme étant une signature primaire du quartz avant la circulation de ces fluides. Dans ce cas, le microquartz primaire aurait un $\delta^{30}Si$ de -3‰.

Il est ainsi possible d'expliquer les larges distributions bimodales de $\delta^{30}Si$ par un mélange de deux fluides de $\delta^{30}Si$ différents. Ces compositions différentes témoignent soit d'origines différentes (fluide mantellique et eau de mer), soit ces fluides ont acquis des compositions différentes en dissolvant des quartz primaires.

Par ailleurs, les échantillons de cherts présentent une corrélation entre $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ déjà observée par Robert et Chaussidon (Fig 7.13).

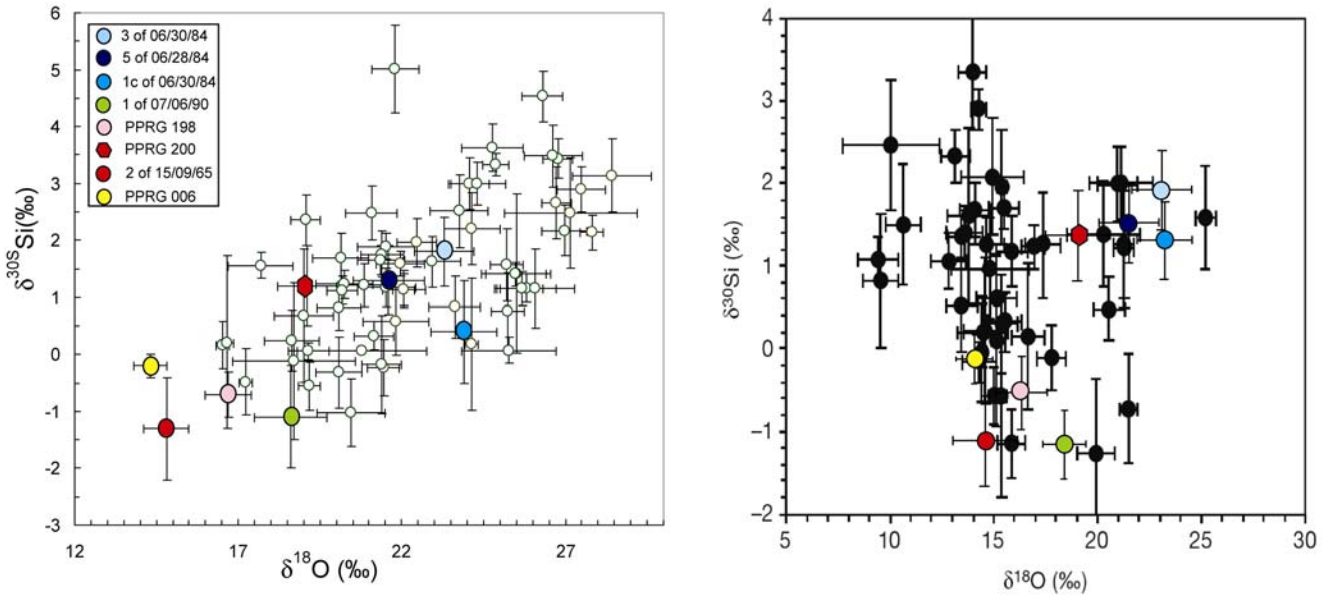


Figure 7.13 : $\delta^{30}Si$ en fonction du $\delta^{18}O$ des échantillons de cherts précambriens selon Robert et Chaussidon (2006). Les deux figures a et b ne sont pas aux mêmes échelles. La figure a correspond aux cherts définis comme ayant conservé une signature océanique, tandis que la figure b présentent les cherts considérés comme hydrothermaux.

Dans l'étude de Robert et Chaussidon (2006), deux populations de cherts ont été différenciées ; ceux ayant conservé une signature isotopique océanique et ceux ne l'ayant pas conservé. Cette distinction est fondée sur la différence entre le $\delta^{18}O$ mesuré par Robert et Chaussidon (2006) et le $\delta^{18}O_{KL}$ maximum mesuré par Knauth et Lowe (1978) dans les cherts de même âge. Les cherts ayant un $\delta^{18}O \leq \delta^{18}O_{KL}$ -6‰ sont considérés comme étant ceux qui ne sont pas préservés. Le maximum déterminé pour les échantillons de la formation de Gunflint est de 24,72 ‰ (Winter et Knauth, 1991) tandis que celui des échantillons du groupe d'Onverwacht est de +22‰ (Knauth et Lowe, 1978, 2003). Ainsi les échantillons de la formation de Gunflint ayant un $\delta^{18}O\leq$ +18,75‰ et ceux du groupe d'Onverwacht ayant un $\delta^{18}O\leq$ +16‰ sont donc considérés selon ce critère comme n'ayant pas conservé une signature isotopique océanique et sont représentés sur la figure 7.13 (b). En appliquant ce critère, trois de nos échantillons (PPRG 198, PPRG 006 et 2 of 15/09/65) font partie de cette catégorie de cherts. Les échantillons ayant été étudiés lors de cette thèse sont représentés sur la figure 7.13. Nous pouvons constater que nos échantillons s'insèrent dans les deux figures.

En considérant ce tri préalable des échantillons, la corrélation entre $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ a été utilisée afin de reconstruire les températures océaniques. Toutefois, une autre interprétation de cette corrélation est possible. En effet, cette corrélation peut aussi être interprétée comme une droite de mélange entre un pôle hydrothermal (représenté en gris sur la figure 7.7) et un pôle plutôt sédimentaire. Les échantillons ayant un $\delta^{18}O$ <20‰ et un $\delta^{30}Si$ négatif peuvent être interprétés comme ayant subi une influence hydrothermale et ceux ayant un $\delta^{18}O$ >20‰ et un $\delta^{30}Si$ positif comme ayant été formés dans un environnement sédimentaire marin. En effet, les fluides hydrothermaux ont des $\delta^{30}Si$ négatifs tandis que l'eau de mer (moderne ou archéenne) à un $\delta^{30}Si$ positif (Cf. Chap 2). Cette interprétation suggère que le pôle sédimentaire à n'importe quel âge soit constitué de cherts ayant un $\delta^{30}Si$ >4‰, ce qui suppose que l'eau de mer a eu une valeur de $\delta^{30}Si \approx$ 5‰. Cette valeur est très supérieure aux valeurs océaniques actuelles (+1,1‰, De La Rocha et al., 2000). Il est donc nécessaire de continuer à travailler sur cette corrélation. Néanmoins, il est probable que le $\delta^{30}Si$ de l'eau de mer à 1,9 Ga et à 3,5 Ga était positif et compris entre +1 ‰ et +4 ‰, ce qui est une valeur très élevée pour de l'eau de mer et pose la question de l'origine du $\delta^{30}Si$ de cette eau de mer.

La valeur du $\delta^{30}Si$ ainsi que sa gamme de distribution peut permettre d'identifier l'origine du microquartz, tandis que la valeur de $\delta^{18}O$ et sa gamme de distribution permet d'identifier les effets de la diagenèse et des circulations fluides postérieures. Ainsi l'étude combinée des compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium permet aussi de

déterminer le degré de préservation de ces échantillons et d'identifier les cherts ayant eu un précurseur de silice amorphe.

Afin de réconcilier les deux interprétations possibles de la corrélation entre $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$, il est nécessaire de définir d'une part, le fractionnement isotopique du silicium entre silice dissoute et silice amorphe et entre silice amorphe et quartz et d'autre part de comprendre l'effet de la température sur le $\delta^{30}Si$. Des expériences de précipitation expérimentales de la silice à différentes températures et à partir d'un fluide sursaturé en silice dissoute ayant un soit un $\delta^{30}Si$ positif soit un $\delta^{30}Si$ négatif et un $\delta^{18}O$ à -1‰ pourraient nous permettre de mieux comprendre le comportement du silicium lors des processus de dissolution-précipitation.

4 Conclusion sur les compositions isotopiques

En conclusion, les compositions isotopiques de l'oxygène, du silicium et les concentrations des éléments traces, permettent d'identifier des histoires différentes pour ces échantillons. De plus ces résultats permettent d'identifier l'influence des différents processus sur la précipitation du microquartz et notamment celle des circulations fluides.

Enfin les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium peuvent surtout être utilisées comme des marqueurs de la préservation du microquartz de ces échantillons. Ainsi les échantillons archéens étudiés montrent tous des circulations de fluides importantes et des valeurs de $\delta^{18}O$ assez homogènes, tandis que les échantillons de Gunflint montrent une faible influence des circulations de fluides et des variations importantes de $\delta^{18}O$. On peut constater que les échantillons possédant un $\delta^{18}O$ >20‰ et un $\delta^{30}Si$ positif, comme les échantillons de la formation de Gunflint sont d'origine sédimentaire et ont pu conserver les caractéristiques de leur histoire diagénétique. Cette interprétation est valable pour les échantillons de Gunflint mais demande encore à être travaillé pour l'échantillon PPRG 200. En effet, la gamme de variation de $\delta^{18}O$ de cet échantillon est trop étroite pour pouvoir être expliquée, à priori par des processus diagénétiques.

Par contre, les échantillons possédant un $\delta^{18}O$ <20‰ et un $\delta^{30}Si$ négatif ont subi des circulations de fluides hydrothermales et métamorphiques importantes. Néanmoins, certains de ces échantillons comme notamment l'échantillon 2 of 15/09/65 ont pu conserver le $\delta^{30}Si$ de leur précurseur de quartz. Un échantillon a été présenté dans cette partie mais n'a pas été réellement interprété. Il s'agit de l'échantillon 1 of 07/06/90 qui montre de larges gammes de variations aussi bien en $\delta^{18}O$ qu'en $\delta^{30}Si$. L'étude de cet échantillon sera poursuivie après cette thèse. Il apparaît aussi que les corrélations en éléments traces sont liées aux compositions

isotopiques du silicium mais pas à celles de l'oxygène. Ces corrélations donnent des indications sur les environnements de dépôts des cherts mais ne permettent pas d'expliquer les compositions isotopiques.

En conclusion, il ne paraît pas possible de reconstituer des températures de précipitations du microquartz à partir de nos échantillons archéens. Les seules reconstitutions de températures océaniques ont donc été faites dans les échantillons de Gunflint. Par contre l'étude couplée des $\delta^{18}O$ et des $\delta^{30}Si$ permet de déterminer un critère de préservation des échantillons de cherts.

Les cherts ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies. Ce sont des roches complexes, constituées de phases de silice variées dont l'origine et le mode de formation sont différents. Afin de mieux comprendre la formation des cherts au Précambrien, une étude pétrographique associée à des mesures isotopiques d'oxygène et de silicium des différentes formes de silice a permis de mieux caractériser ces échantillons. Le microquartz, qui provient de la recristallisation d'un précurseur de silice amorphe est l'une des premières phases de silice précipitées mais surtout l'une des mieux conservées dans un chert. Le microquartz des échantillons a donc été étudié en détails. Les observations MET du microquartz de deux échantillons (PPRG 006 et 1c of 06/29/84) ont permis de mettre en évidence la recristallisation ou non du microquartz, notamment grâce à la taille des cristaux.

Par ailleurs, la reproductibilité des mesures isotopiques d'oxygène (<0,2‰) et de silicium (<0,3‰) a permis d'identifier des variations de ces compositions isotopiques à l'échelle micrométrique inconnues jusque là. Ces variations de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{30}Si$ témoignent soit de la diagenèse de ces roches, soit des circulations fluides postérieures et peuvent aussi être utilisées afin de reconstruire les températures océaniques. Les échantillons de Gunflint présentent de grandes gammes de variations de $\delta^{18}O$, qui ont été interprétées comme témoignant de leur histoire diagénétique. Un modèle simple de dissolution-précipitation a pu être développé et a permis de découpler l'influence de la température d'enfouissement ou de la diagenèse de la température de précipitation du précurseur du quartz. Ainsi les températures océaniques calculées pour la formation de Gunflint sont comprises entre 37 et 52°C et les températures de diagenèse sont autour de 130°C. Ces températures océaniques sont plus faibles que celle trouvées précédemment par la "technique classique" à partir des analyses en roches totales (comprises entre 55 et 65°C) mais restent élevées en terme de température océanique. Si les échantillons de la formation de Gunflint sont représentatifs des conditions environnementales à 1,9 Ga, alors l'océan devait être plus chaud qu'à l'actuel. Il est toutefois possible que ces échantillons se soient formés dans un bassin plutôt que dans un océan ouvert. Dans ce cas, ces températures peuvent donc représenter des conditions locales de précipitation du quartz. Néanmoins, quelque soit l'environnement de dépôt, ces résultats démontrent qu'il est indispensable de tenir compte des effets de la diagenèse lors de la reconstruction de paléo-températures à partir de l'étude du $\delta^{18}O$ de roche sédimentaire.

D'autre part, certains échantillons de cherts étudiés présentent de nombreuses évidences de circulations importantes de fluides (taille et nombre des veines de quartz). Ces veines hydrothermales ont aussi été étudiées en détails dans un échantillon et notamment par le biais des inclusions fluides. L'étude des inclusions fluides a apporté des informations, d'une part sur la température de circulation des fluides hydrothermaux et d'autre part sur leur composition. Ainsi ces fluides auraient circulé à des températures entre 200 et 300°C et des pressions de 30 à 80 MPa. Ces températures ont été corroborées par les mesures isotopiques d'oxygène des couples quartz-carbonates présents dans les veines de quartz et dans la matrice. Les profils isotopiques en oxygène et en silicium réalisés dans tous les échantillons contenant des veines de quartz ont permis de comprendre l'effet de ces circulations sur les compositions isotopiques du microquartz. Dans les échantillons archéens, ces circulations fluides semblent avoir homogénéiser les compositions isotopiques de l'oxygène du microquartz. Ainsi les échantillons archéens disponibles pour cette thèse ne peuvent pas nous permettre de remonter aux températures de précipitation du précurseur du microquartz. Des circulations fluides ont aussi eu lieu dans les échantillons de Gunflint, mais à des températures plus faibles (de l'ordre de 150°C). Ces circulations fluides n'ont pas eu d'effet sur la composition isotopique de l'oxygène du microquartz et les échantillons de Gunflint ont pu être utilisés pour les reconstructions de température.

Enfin, les mesures isotopiques du silicium associées à celles de l'oxygène réalisées dans le microquartz et dans les veines permettent de définir deux populations d'échantillons, ceux avec un δ^{30}Si positif et ceux avec un δ^{30}Si négatif. Ces deux populations d'échantillons ne peuvent pas être différenciées par leur âge, ni par leurs concentrations en éléments traces. De plus, les échantillons montrent une relation entre δ^{18}O et δ^{30}Si, déjà observée et interprétée par des différences de température océanique. Cette relation peut aussi être interprétée en terme de droite de mélange entre des échantillons hydrothermaux et d'autres d'origine sédimentaire. Par ailleurs, la gamme de variation importante mesurée de δ^{30}Si permet aussi d'identifier les différents fluides de précipitation du microquartz et d'identifier la présence de précurseurs de silice amorphe. Même dans le cas des échantillons dont le δ^{18}O a été modifié par des circulations fluides, le microquartz peut conserver la signature du δ^{30}Si du précurseur de ce microquartz.

Ainsi les mesures isotopiques in situ d'oxygène et de silicium apportent des éclaircissements quant à la formation de ces cherts, leur préservation et les effets de la diagenèse sur le δ^{18}O et le δ^{30}Si du microquartz. Ces nouvelles informations nous ont permis

dans le cas d'échantillons préservés de reconstituer la température de précipitation du précurseur du microquartz. De plus, ces mesures isotopiques associées à l'étude pétrographique détaillée du microquartz nous permettent de définir un critère de préservation des échantillons. Enfin l'étude de la circulation des fluides et de leur effet sur le microquartz a été associé à une étude des inclusions fluides et a permis de reconstruire l'histoire P-T de ces circulations.

Il reste encore beaucoup à faire pour comprendre le mode de formation des cherts et les processus responsables de leurs compositions isotopiques. Une étude détaillée d'échantillons archéens mieux caractérisés, notamment d'un point de vue géologique (localisation géographique et stratigraphique, âge, ...) serait intéressante afin de pouvoir connaître l'histoire de ces échantillons grâce à l'histoire géologique locale. L'analyse des échantillons du groupe d'Onverwacht ayant des valeurs de $\delta^{18}O$ >20‰ et ayant servi à reconstruire la température de l'océan à l'Archéen (Knauth et Lowe, 1978, 2003) serait judicieuse afin de tester l'existence ou non d'une gamme de variation de $\delta^{18}O$ dans le microquartz et de pouvoir confirmer le modèle développé à partir des cherts de Gunflint. D'autres confirmations de ce modèle pourraient provenir de l'étude des $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ de cherts marins récents et de l'étude expérimentale de la cristallisation de microquartz à basse température. Cette étude permettrait de définir les gammes de variations isotopiques du $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ en fonction d'une part, de la température et d'autre part, du $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ du fluide initial. De plus, cette étude expérimentale permettrait de mieux connaître le fractionnement isotopique du silicium entre silice dissoute et silice précipitée (amorphe) et entre silice dissoute et microquartz. Les analyses isotopiques du silicium des cristaux précipités devraient être faites à la fois par sonde ionique et par MC-ICP-MS pour le silicium. La précision des mesures de silicium à la sonde ionique est trop faible pour pouvoir caractériser au mieux les fractionnements isotopiques mais permettrait de tester l'homogénéité des cristaux précipités.

Il serait aussi intéressant d'étudier précisément les formations de cherts datés entre 1,9 et 1 Ga afin de confirmer ou d'infirmer le caractère globale de l'existence des $\delta^{30}Si$ élevés (>4‰) observée par Robert et Chaussidon (2006) et Chakrabarti et al. (2009).

Enfin une application de cette étude pourrait être faite sur les formations de fer rubanées (Banded-Iron Formation ou BIFs) qui sont constituées d'une alternance de cherts et de lits riches en fer. Les BIFs sont considérées comme des roches sédimentaires et différents modèles de formations ont pu être proposés. Un modèle récent (Posth et al., 2008, présenté

dans le chap 1) fait intervenir des différences de températures de dépôt entre les lits riches en fer et les cherts. Il serait donc intéressant d'analyser le $\delta^{18}O$ du microquartz des cherts et le $\delta^{18}O$ de la magnétite, de l'hématite et de la sidérite présentes dans les lits riches en fer afin de tester ce modèle. Par ailleurs, ces modèles de formation font souvent intervenir des processus biologiques, comme pour la précipitation des oxydes de fer par des bactéries photo-ferrotrophes. Des mesures isotopiques in situ de fer et de silicium dans des BIFs bien caractérisés pourraient permettre de mettre (ou non) en évidence ces processus biologiques.

L'étude des $\delta^{18}O$ et du $\delta^{30}Si$ pourrait aussi permettre de définir l'origine de certains dépôts de silcrètres. Enfin, il serait intéressant d'appliquer cette étude à des formations de cherts océaniques récents pour tester si en s'affranchissant du fractionnement biologique, on peut retrouver les températures océaniques actuelles.

L'analyse à la sonde ionique in-situ des isotopes de l'oxygène et du silicium dans du quartz peut donc avoir de nombreuses applications aussi bien en paléoclimatologie ancienne (Terre primitive) qu'en paléoclimatologie plus récente.

Références

A

Abramov O. and Mojzsis S. J. (2009) Microbial habitability of the Hadean Earth during the late heavy bombardment. *Nature*, **459**, 419-422.

Ahrens T.J. O'Keefe J.D. Lange M. A. (1989) Formation of atmospheres during accretion of the terrestrial planets. In *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres*. S. K. Atreya, Pollack, J.B., Matthews, M.S. (Eds.), pp. 328–385. University of Arizona Press.

Akai J., Ito, S.,Sekiguchi, N. and Nedachi, M., (2006) Mineralogy of microbial fossil-like textures in the Precambrian Marble Bar chert and Gunflint chert. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, **26**(4), 613-616.

Albarède F. (1998) The growth of continental crust. *Tectonophysics* **296**(1-2), 1-14.

Albarède F. and Michard A. (1986) Transfer of continental Mg, S, O and U to the mantle through hydrothermal alteration of the oceanic crust. *Chemical Geology* **57**(1-2), 1-15.

Alderman A. R. and Skinner H. C. W. (1957) Dolomite Sedimentation in the South-East of South-Australia. *American Journal of Science*, **255**(8), 561-567.

Aleon J., Chaussidon, M.,Marty, B.,Schutz, L. and Jaenicke, R.,. (2002) Oxygen isotopes in single micrometer-sized quartz grains: Tracing the source of Saharan dust over long-distance atmospheric transport. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**(19), 3351-3365.

Alexandre A., Meunier J. D., Lezine A. M., Vincens A., and Schwartz D. (1997) Phytoliths: indicators of grassland dynamics during the late Holocene in intertropical Africa. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **136**(1-4), 213-229.

Allan M. M., Yardley, and Bruce W.D. (2007) Tracking meteoric infiltration into a magmatic-hydrothermal system: A cathodoluminescence, oxygen isotope and trace element study of quartz from Mt. Leyshon, Australia. *Chemical Geology* **240**(3-4), 343-360.

Alleman L. Y., Cardinal D., Cocquyt C., Plisnier P.-D., Descy J.-P., Kimirei I., Sinyinza D., and André L. (2005) Silicon isotopic fractionation in Lake Tanganyika and its main tributaries. *Journal of Great Lakes Research* **31**(4), 509-519.

Allison C. W.; and Hilgert J. W. (1986) Scale microfossils from the Early Cambrian of northwest Canada. *J. Paleontol.* **60**, 973-1015.

Allwood A. C.,Walter M. R., Kamber B. S, Marshall C. P. and Burch I. W.,(2006) Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature* **441**, 714-718.

Anbar A. D., Duan Y., Lyons T. W., Arnold G. L., Kendall B., Creaser R. A., Kaufman A. J., Gordon G. W., Scott C., Garvin J., and Buick R. (2007) A whiff of oxygen before the great oxidation event? *Science* **317**, 1903-1906.

Anbar A. D. and Knoll A. H. (2002) Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? *Science* **297**, 1137-1142.

André L., Cardinal D., Alleman L. Y., and Moorbath S. (2006) Silicon isotopes in 3.8Â Ga West Greenland rocks as clues to the Eoarchaean supracrustal Si cycle. *Earth and Planetary Science Letters* **245**(1-2), 162-173.

Andrus C. F. T., Crowe D. E., and Romanek C. S. (2002) Oxygen isotope record of the 1997-1998 El Nino in Peruvian sea catfish (Galeichthys peruvianus) otoliths. *Paleoceanography* **17**(4).

Archer C.; and Vance D. (2006) Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction. *Geology* **34**, 153-156.

Arnold G. L., Anbar A. D., Barling J., and Lyons T. W. (2004) Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-proterozoic oceans. *Science* **304**, 87-90.

Awramik S. M. and Barghoorn E. S. (1977) Gunflint Microbiota. *Precambrian Research* **5**(2), 121-142.

Awramik S. M., Schopf J. W. and Walter M. R., (1983) Filamentous fossil bacteria 3.5 10^9 years old from the Archean of Western Australia. *Precambrian Research* **20**, 357-374.

B

Bakker R. J., (1997) Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion V-X properties using clathrate melting temperatures. *Computers & Geosciences* **23**(1), 1-18.

Bakker R. J., (1999) Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the H2O-CO2-CH4-N-2-NaCl system. *Chemical Geology* **154**(1-4), 225-236.

Bao H. M., Rumble, D. and Lowe, D. R., (2007) The five stable isotope compositions of Fig Tree barites: Implications on sulfur cycle in ca. 3.2 Ga oceans. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**(20), 4868-4879.

Barghoorn E.S. and Tyler S.A., (1965) Microorganisms from the Gunflint Chert: These structurally preserved Precambrian fossils from Ontario are the most ancient organisms known. *Science* **147**, 563-575.

Barghoorn E.S. Knoll A.H. Dembicki H. and Meinschein W. G., (1977) Variation in Stable Carbon Isotopes in Organic-Matter from Gunflint Iron Formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **41(**3), 425-430.

Barghoorn E. S. and William Schopf J. (1966) Microorganisms three billion years old from the Precambrian of South Africa. *Science* **152**(3723), 763-764.

Basile-Doelsch I. (2006) Si stable isotopes in the Earth's surface: A review. *Journal of Geochemical Exploration* **88**, 252-256.

Basile-Doelsch I., Meunier J. D., and Parron C. (2006) Another continental pool in the terrestrial silicon cycle. *Nature* **433**(7024), 399-402.

Beaumont V. (1994) Compositions isotopiques de l'azote et du carbone de la matière organique sédimentaire : une étude des silex précambriens?, Paris 7.

Beaumont V. and Robert F. (1999) Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: a record of the evolution of atmosphere chemistry? *Precambrian Research* **96**(1-2), 63-82.

Becker R.H. and Clayton R.N. (1976) Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hammersley Range, Western Australia. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **40**, 1153-1165.

Behl R.J. and Garrison R.E. (1994) The origin of chert in the Monterey Formation of California (USA). In *Proceeding of the 29th International Congress Part C.*, pp. 101-132.

Bettermann P.and Liebau F. (1975) The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions. *Contributions Mineralogy and Petrology* **53**, 25-36.

Beukes N. J. and Lowe D. R. (1989) Environmental control on diverse stromatolite morphologies in the 3000 Myr Pongola Supergroup, South Africa. *Sedimentology* **36**(3), 383-397.

Bigeleisen J. (1955) Statistical Mechanics of Isotopic Systems with Small Quantum Corrections .1. General Considerations and the Rule of the Geometric Mean. *Journal of Chemical Physics* **23**(12), 2264-2267.

Bigeleisen J., Hom R. C., and Ishida T. (1976) Isotope Chemistry and Molecular-Structure - Carbon and Oxygen Isotope Chemistry. *Journal of Chemical Physics* **64**(8), 3303-3310.

Bigeleisen J. and Mayer M. G. (1947) Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *Journal of Chemical Physics* **15**(5), 261-267.

Bigeleisen J. and Wolfsberg M. (1958) Theoretical and Experimental Aspects of Isotope Effects in Chemical Kinetics. *Advances in Chemical Physics* **1**, 15-76.

Bodnar R. J. (1993) Revised Equation and Table for Determining the Freezing-Point Depression of H2o-Nacl Solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **57**(3), 683-684.

Bodnar R. J., Binns P. R., and Hall D. L. (1989) Synthetic fluid inclusions - VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behaviour of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure. *Journal of Metamorphic Geology* **7**(2), 229-242.

Boiron M. C., Essarraj S., Sellier E., Cathelineau M., Lespinasse M., and Poty B. (1992) Identification of Fluid Inclusions in Relation to Their Host Microstructural Domains in Quartz by Cathodoluminescence. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **56**(1), 175-185.

Boiron M.-C., Cathelineau M., Banks D. A., Fourcade S., and Vallance J. (2003) Mixing of metamorphic and surficial fluids during the uplift of the Hercynian upper crust: Consequences for gold deposition. *Chemical Geology* **194**(1-3), 119-141.

Boiron M.-C., Cathelineau M., Banks D. A., Yardley B. W. D., Noronha F., and Miller M. F. (1996) P-T-X conditions of late Hercynian fluid penetration and the origin of granite-hosted gold quartz veins in northwestern Iberia: A multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(1), 43-57.

Bolhar R. Van Kranendonk M. J. and Kamber B. S. (2005) A trace element study of siderite-jasper banded iron formation in the 3.45 Ga Warrawoona Group, Pilbara Craton - Formation from hydrothermal fluids and shallow seawater. *Precambrian Research 137*(1-2), 93-114.

Bottazzi P., Ottolini L., and Vannucci R., (1991) Determination of Rare Earth Elements in Sixteen Silicate Reference Samples by Secondary Ion Mass Spectrometry Using Conventional Energy Filtering Technique. *Geostandards and Geoanalytical Research* **15**(1), 51-57.

Botz R.and Bohrmann G. (1991) Low temperature opal-CT precipitation in antarctic deep-sea sediments: evidence from oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **107**, 612-617.

Bourdon B. and Caro G. (2007) The early terrestrial crust. *Comptes Rendus Geosciences* **339**(14-15), 928-936.

Bourdon B., Touboul M., Caro G., and Kleine T. (2008) Early differentiation of the Earth and the Moon. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **366**(1883), 4105-4128.

Bowers T. S. and Helgeson H. C. (1983) Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H2O-CO2-NaCl on phase relations in geologic systems: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. *American Mineralogist* **68**, 1059-1075.

Boyet M. and Carlson R. W. (2005) Nd-142 evidence for early (> 4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* **309**(5734), 576-581.

Bradley C. A. and Urey H. C. (1932) The relative abundance of hydrogen isotopes in natural hydrogen. *Physical Review* **40**(6), 0889-0890.

Bramlette M.N. (1946) The Monterey Formation of California and the origin of its siliceous rocks. *Us Geol. Survey Prof. Paper*.

Brand U. (2004) Carbon, oxygen and strontium isotopes in Paleozoic carbonate components: an evaluation of original seawater-chemistry proxies. *Chemical Geology* **204**(1-2), 23-44.

Brandes J. A. and Devol A. H. (1997) Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(9), 1793-1801.

Brasier M. D., Green O. R., Lindsay J. F.,McLoughlin N.; Steele A. and Stoakes C., (2005) Critical testing of earth's oldest putative fossil assemblage from the similar to 3.5 Ga Apex Chert, Chinaman Creek, western Australia. *Precambrian Research* **140**((1-2)), 55-102.

Braterman P. S., Cairns-Smith A. G., and Sloper R. W. (1983) Photo-oxidation of hydrated Fe2+-significance for banded iron formations. *Nature* **303**(5913), 163-164.

Brocks J. J., Buick R., Logan G. A. and Summons R. E., (2003) Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **67**, 4289-4319.

Brocks J. J., Logan G. A., Buick R., and Summons R. E. (1999) Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science* **285**(5430), 1033-1036.

Buick R. and Dunlop J. S. R. (1990) Evaporitic sediments of Early Archaean age from the Warrawoona Group, North Pole, western Australia. *Sedimentology* **37**(2), 247-277.

Buseck P. R. (1992) Principles of transmission electron microscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **27**(1), 1-36.

Byerly G. R., Kroner A., Lowe D. R., Todt W. and Walsh M. M. (1996) Prolonged magmatism and time constraints for sediment deposition in the early Archean Barberton greenstone belt: Evidence from the Upper Onverwacht and Fig Tree groups. *Precambrian Research* **78**, 125-138.

Byerly G. R. and Palmer M. R. (1991) Tourmaline mineralization in the Barberton greenstone belt, South Africa: early Archean metasomatism by evaporite-derived boron. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **107**(3), 387-402.

C

Cady S. L.Wenk H. R.and Downing K. H. (1996) HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation, California. *American Mineralogist* **81**(11-12), 1380-1395.

Cady S. L., Wenk H.-R., and Sintubin M. (1998) Microfibrous quartz varieties: Characterization by quantitative X-ray texture analysis and transmission electron microscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **130**(3-4), 320-335.

Calvert S. E. (1977) Mineralogy of Silica Phases in Deep-Sea Cherts and Porcelanites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **286**, 239.

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

Canfield D. E., (2005) The early history of atmospheric oxygen. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci*., **33**, 1-36.

Canfield D. E., Habicht K. S. and Thamdrup B. (2000) The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science* **288**, 658-661.

Canup R. M. and Asphaug E. (2001) Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature*, **412,** 708-712.

Capdevila R., Arndt N., Letendre J. and Sauvage J. F. (1999) Diamonds in volcaniclastic komatiite from French Guiana. *Nature* **399**, 456-458.

Cardinal D., Alleman L. Y., Dehairs F., Savoye N., Trull T. W., and André L. (2005) Relevance of silicon isotopes to Si-nutrient utilization and Si-source assessment in Antarctic waters. *Global Biogeochemical Cycles* **19**(2), 1-13.

Cardinal D., Savoye N., Trull T. W., Dehairs F., Kopczynska E. E., Fripiat F., Tison J.-L., and André L. (2007) Silicon isotopes in spring Southern Ocean diatoms: Large zonal changes despite homogeneity among size fractions. *Marine Chemistry* **106**, 46-62.

Caro G., Bourdon B., Birck J. L., and Moorbath S. (2003) Sm-146-Nd-142 evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* **423**, 428-432.

Caro G., Bourdon B., Birck J. L., and Moorbath S. (2006) High-precision Nd-142/Nd-144 measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**(1), 164-191.

Caro G., Bourdon B., Wood B. J., and Corgne A. (2005) Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature* **436**, 246-249.

Carothers W. W., Adami L. H., and Rosenbauer R. J. (1988) Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO2-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(10), 2445-2450.

Carrigan W. J. and Cameron E. M. (1991) Petrological and Stable Isotope Studies of Carbonate and Sulfide Minerals from the Gunflint Formation, Ontario - Evidence for the Origin of Early Proterozoic Iron-Formation. *Precambrian Research* **52**(3-4), 347-380.

Castaing R.; Bizouard H.; Clochiatti R.; and Havette A. (1978) Quelques applications de la microsonde ionique et de l'analyseur ionique en minéralogie. *Bulletin Mineralogique* **101**, 245-262.

Cates N. L. and Mojzsis S. J. (2007) Pre-3750 Ma supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq supracrustal belt, northern Québec. *Earth and Planetary Science Letters* **255**(1-2), 9-21.

Cates N. L. and Mojzsis S. J. (2009) Metamorphic zircon, trace elements and Neoarchean metamorphism in the ca. 3.75 Ga Nuvvuagittuq supracrustal belt, Québec (Canada). *Chemical Geology* **261**(1-2), 98-113.

Catling D. C. and Claire M. W. (2005) How earth's atmosphere evolved to an oxic state: A status report. *Earth and Planetary Science Letters* **237**(1-2), 1-20.

Cavosie A. J., Valley J. W., and Wilde S. A. (2005) Magmatic delta O18 in 4400-3900 Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean. *Earth and Planetary Science Letters* **235**(3-4), 663-681.

Cavosie A. J., Valley J. W., Wilde S. A., and Edinburgh Ion Microprobe F. (2006) Correlated microanalysis of zircon: Trace element, delta O18, and U-Th-Pb isotopic constraints on the igneous origin of complex > 3900 Ma detrital grains. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**(22), 5601-5616.

Chakrabarti R. ; Knoll A.H. ;Jacobsen S.B. (2009) Silicon isotopic variability in Proterozoic cherts. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, V.M. Goldschmidt Conference **73**(13), A205.

Chambers J. E. (2001) Making More Terrestrial Planets. *Icarus* **152**(2), 205-224.

Chambers J. E. (2004) Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters* **223**(3-4), 241-252.

Channer D. M. D., deRonde C. E. J., and Spooner E. T. C. (1997) The Cl-Br-I composition of similar to 3.23 Ga modified seawater: implications for the geological evolution of ocean halide chemistry. *Earth and Planetary Science Letters* **150**(3-4), 325-335.

Chaussidon M.; Robert F.; Mangin D., Hanon P. and. Rose E. F. (1997) Analytical procedures for the measurements of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks. *Geostandards and Geoanalytical Research* **21**, 7-17.

Chmeleff J. Horn I.Steinhoefel G. and Von Blanckenburg F. (2008) In situ determination of precise stable Si isotope ratios by UV-femtosecond laser ablation high-resolution multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* **249**(1-2), 155-166.

Condie K. C. (1989) Origin of the Earths Crust. *Global and Planetary Change* **75**(1-2), 57-81.

Condie K. C. (1998) Episodic continental growth and supercontinents: a mantle avalanche connection? *Earth and Planetary Science Letters* **163**(1-4), 97-108.

Conrad C.F., Icopini G.A., Yasuhara H., Bandstra J.Z., Brantlev S.I. and Heaney P.J. (2007) Modeling the kinetics of silica nanocolloid formation and precipitation in geologically relevant aqueous solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **71**, 531-542.

Coplen T. B., Kendall C., and Hopple J. (1983) Comparison of Stable Isotope Reference Samples. *Nature* **302**, 236-238.

Coulibaly Y., Boiron M. C., Cathelineau M., and Kouamelan A. N. (2008) Fluid immiscibility and gold deposition in the Birimian quartz veins of the Angovia deposit (Ivory Coast). *Journal of African Earth Sciences* **50**(2-4), 234-254.

Craig H. (1957) Isotopic Standards for Carbon and Oxygen and Correction Factors for Mass-Spectrometric Analysis of Carbon Dioxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **12**(1-2), 133-149.

Cramer B. (2004) Methane generation from coal during open system pyrolysis investigated by isotope specific, Gaussian distributed reaction kinetics. *Organic Geochemistry* **35**, 379-392.

Criss R. E. (1999) Principles of stable isotope distribution. *Oxford University Press*.

Criss R. E. and Taylor H. P. (1983) An O18/O16 and D/H Study of Tertiary Hydrothermal Systems in the Southern Half of the Idaho Batholith. *Geological Society of America Bulletin* **94**(5), 640-663.

$\mathcal{D}$

Dasgupta H. C., Sambasiva Rao V. V., and Krishna C. (1999) Chemical environments of deposition of ancient iron- and manganese-rich sediments and cherts. *Sedimentary Geology* **125**(1-2), 83-98.

Dauphas N. and Marty B. (2002) Inference on the nature and the mass of Earth's late veneer from noble metals and gases. *Journal of Geophysical Research*, **107**(12), 12-1.

Dauphas N., Van Zuilen M., Wadhwa M., Davis A. M., Marty B., and Janney P. E. (2004) Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland. *Science* **306**, 2077-2080.

De Gregorio B. T. and Sharp T. G. (2006) The structure and distribution of carbon in 3.5 Ga Apex chert: Implications for the biogenicity of Earth's oldest putative microfossils. *American Mineralogist* **91**(5-6), 784-789.

De La Rocha C. L. (2006) Palaeoceanography - In hot water. *Nature* **443**(7114), 920-921.

De La Rocha C. L. (2003) Silicon isotope fractionation by marine sponges and the reconstruction of the silicon isotope composition of ancient deep water. *Geology* **31**(5), 423-426.

De La Rocha C. L. and Bickle M. J. (2005) Sensitivity of silicon isotopes to whole-ocean changes in the silica cycle. *Marine Geology* **217**(3-4), 267-282.

De La Rocha C. L., Brzezinski M. A., and DeNiro M. J. (1997) Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**(23), 5051-5056.

De la Rocha C. L., Brzezinski M. A., and DeNiro M. J. (2000) A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **64**(14), 2467-2477.

De Ronde C. E. J., Channer D. M. D., Faure K., Bray C. J., and Spooner E. T. C. (1997) Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(19), 4025-4042.

De Ronde C. E. J. and De Wit M. J. (1994) Tectonic history of the Barberton greenstone belt, South Africa: 490 million years of Archean crustal evolution. *Tectonics* **13**(4), 983-1005.

De Ronde C. E. J., De Wit M. J., and Spooner E. T. C. (1994) Early Archean (>3.2 Ga) Fe-oxide-rich, hydrothermal discharge vents in the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Geological Society of America Bulletin* **106**(1), 86-104.

De Vries S.T. and Touret J.L.R. (2007) Early archaean hydrothermal fluids ; a study of inclusions from the 3.4 Buck Ridge Chert, Baberton Greenstone Belt, South Africa. *Chemical Geology* **237**, 289-302.

De Wit M. J. (1982) Archean abiogenic and probable biogenic structures associated with mineralized hydrothermal vent systems and regional metasomatism, with implications for greenstone belt studies. *Economic Geology* **77**(8), 1783-1802.

Delano J. W. (2001) Redox history of the Earth's interior since approximately 3900 Ma: implications for prebiotic molecules. *In Origins Life Evol. Biosphere*, Vol. **31**, pp. 311–341.

Delstanche S., Opfergelt S., Cardinal D., Elsass F., AndrÃ© L., and Delvaux B. (2009) Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(4), 923-934.

Demars C. (1994) Evolution diagenetique, paleofluides et paleothermicité dans les reservoirs du Keuper et du Dogger du bassin de Paris, thèse INPL.

DeMaster D.J. (2003) The Diagenesis of biogenic silica : chemical transformations occurring in the water column, seabed and crust. *In Treatise on Geochemistry*, Vol. **7**, pp. 87-98.

Dennis P.F. (1984) Oxygen self-diffusion in quartz under hydtrothermal conditions. *Journal of geophysical research* **89**, 4047-4057.

Derenne S., Robert F., Skrzypczak-Bonduelle A., Gourier D., Binet L., and Rouzaud J.-N. (2008) Molecular evidence for life in the 3.5 billion year old Warrawoona chert. *Earth and Planetary Science Letters* **272**(1-2), 476-480.

DeRonde C. E. J., Channer D. M. D., Faure K., Bray C. J., and Spooner E. T. C. (1997) Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**(19), 4025-4042.

Dillon M. and Franke C. (2009) Diagenetic alteration of natural Fe-Ti oxides identified by energy dispersive spectroscopy and low-temperature magnetic remanence and hysteresis measurements. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **172**(3-4), 141-156.

Ding T., Wan D., Bai R., Zhang Z., Shen Y., and Meng R. (2005) Silicon isotope abundance ratios and atomic weights of NBS-28 and other reference materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(23), 5487-5494.

Ding T., Wan D., Wang C., and Zhang F. (2004) Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(2), 205-216.

Ding T. J. S., Wan D., Li Y., Song H., Liu Z., and Yao X.,. (1996) Silicon Isotopes Geochemistry. *Geological Publishing House.*

Domagal-Goldman S. D., Kasting J. F., Johnston D. T., and Farquhar J. (2008) Organic haze, glaciations and multiple sulfur isotopes in the Mid-Archean Era. *Earth and Planetary Science Letters* **269**(1-2), 29-40.

Donnadieu Y., Ramstein G., Fluteau F., Roche D., and Ganopolski A. (2004) The impact of atmospheric and oceanic heat transports on the sea-ice-albedo instability during the Neoproterozoic. *Climate Dynamics* **22**(2-3), 293-306.

Douthitt C. B. (1982) The geochemistry of the stable isotopes of silicon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(8), 1449-1458.

Dove P.M., Han N. and De Yoreo J.J. (2005) Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. *PNAS* **102**(43), 15357-15362.

Dove P. M. (1995) Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. *In Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, Vol. **31**, pp. 235-290.

Dove P. M. (1999) The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**(22), 3715-3727.

Dove P. M. and Rimstidt J. D. (1994) Silica-Water Interactions. *In Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Vol. **29**, pp. 259

Dubessy J. (1984) Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences méthodologiques pour les inclusions fluides. *Bull. Mineral.* **107**, 157-168.

Dubessy J., Lhomme T., Boiron M.-C., and Rull F. (2002) Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: Application to fluid inclusions. *Applied Spectroscopy* **56**(1), 99-106.

Dubessy J., Poty B., and Ramboz C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy* **1**(4), 517-534.

Duchac K. C. and Hanor J. S. (1987) Origin and timing of the metasomatic silicification of an early archean komatiite sequence, barberton mountain land, South Africa. *Precambrian Research* **37**(2), 125-146.

E

Eberhart J.P. (1989) Analyse structurale des matériaux. Dunod.

Emiliani C. (1955) Pleistocene temperatures. *Journal of Geology* **63**(538-578).

Epica. (2006) One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* **444**, 195-198.

Epstein S.; Buchsbaum H.A.;Lowenstan H.A.; Urey H.C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of Geological Society of America* **64**, 1315-1326.

Erez J. and Luz B. (1983) Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **47**, 1025-1031.

Eriksson P. G. and Altermann W. (1998) An overview of the geology of the Transvaal Supergroup dolomites (South Africa). *Environmental Geology* **36**, 179-188.

Eriksson P. G. and Cheney E. S. (1992) Evidence for the transition to an oxygen-rich atmosphere during the evolution of red beds in the lower Proterozoic sequences of southern Africa. *Precambrian Research* **54**(2-4), 257-269.

Ernst W.G. and Calvert S.E. (1969) An experimental study of the recrystallization of porcelanite and its bearing on the origin of some bedded cherts. *American Journal of Science* **267**, 114-133.

Eugster H. P. (1967) Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded chert. *Science* **157**(3793), 1177-1180.

Eugster H. P. (1969) Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **22**(1), 1-31.

F

Farquhar J., Bao H., and Thiemens M. (2000) Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science* **289**(5480), 756-758.

Farquhar J., Peters M., Johnston D. T., Strauss H., Masterson A., Wiechert U., and Kaufman A. J. (2007) Isotopic evidence for Mesoarchaean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature* **449**(7163), 706-709.

Farquhar J., Savarino J., Airieau S., and Thiemens M. H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO2 photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 32829-32839.

Farquhar J. and Wing B. A. (2003) Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **213**(1-2), 1-13.

Faure F., Arndt N., and Libourel G. (2006) Formation of spinifex texture in komatiites: An experimental study. *Journal of Petrology* **47**(8), 1591-1610.

Floran R. J. and Papike J. J. (1975) Petrology of Low-Grade Rocks of Gunflint Iron-Formation, Ontario-Minnesota. *Geological Society of America Bulletin* **86**(9), 1169-1190.

Floran R. J. and Papike J. J. (1978) Mineralogy and Petrology of Gunflint Iron Formation, Minnesota-Ontario - Correlation of Compositional and Assemblage Variations at Low to Moderate Grade. *Journal of Petrology* **19**(2), 215-288.

Flörke O.W., Jones J.B. and. Segnit E.R., (1975) Opal-CT crystals. *Neues Jahrbuch für mineralogie monatshefte*, 369-377.

Flörke O.W. Köhler-Herbertz B. Langer K. and Tönges I. (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates. *Contributions Mineralogy and Petrology* **80**, 324-333.

Folk R.L. and Pittman J.S. (1971) Length-slow calcedony : a new testament for vanished evaporites. *Journal of sedimentary research* **41,** 1045-1048.

Folk R.L.and Weaver C.E. (1952) A study of the texture and composition of chert. *American Journal of Science* **250**(7), 498-510.

Foriel J., Philippot P., Rey P., Somogyi A., Banks D., and MeÌ nez B. (2004) Biological control of Cl/Br and low sulfate concentration in a 3.5-Gyr-old seawater from North Pole, Western Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **228**(3-4), 451-463.

Fournier R. O. and Marshall W. L. (1983) Calculation of amorphous silica solubilities at 250C to 300°C and apparent cation hydration numbers in aqueous salt solutions using the concept of effective density of water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**(3), 587-596.

Fralick P.Davis D. W. and Kissin S. A. (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**(7), 1085-1091.

François L. M. (1986) Extensive deposition of banded iron formations was possible without photosynthesis. *Nature* **320**(6060), 352-354.

Frei R., Dahl P. S., Duke E. F., Frei K. M., Hansen T. R., Frandsson M. M., and Jensen L. A. (2008) Trace element and isotopic characterization of Neoarchean and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): Assessment of chemical change during 2.9-1.9 Ga deposition bracketing the 2.4-2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Precambrian Research* **162**(3-4), 441-474.

Frei R. and Rosing M. T. (2005) Search for traces of the late heavy bombardment on Earth - Results from high precision chromium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **236**(1-2), 28-40.

Friedman I. and O'Neil J.R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *Us Geol. Survey Prof. Paper* 440.

Friend C. R. L., Nutman A. P., Baadsgaard H., and Duke M. J. M. (2009) The whole rock Sm-Nd age for the 2825 Ma Ikkattoq gneisses (Greenland) is 800 Ma too young: Insights into Archaean TTG petrogenesis. *Chemical Geology*, **261,** 62-76

Fritsch E. O. M., Rondeau B., Barreau A., Albertini D., Marie A.M., Lasnier B. and Wery J.,. (2002) Mexican gem opal: nano and microstructure, origin of colour and comparison with other common opals of gemmological significance. *The Australian Gemmologist* **21**, 230-233.

Frost C. D.Von Blanckenburg F. Schoenberg R.Frost B. R.and Swapp S. M. (2007) Preservation of Fe isotope heterogeneities during diagenesis and metamorphism of banded iron formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **153**(2), 211-235.

Fryer B. J., Fyfe W. S., and Kerrich R. (1979) Archaean volcanogenic oceans. *Chemical Geology* **24**(1-2), 25-33.

G

Gaillou E. (2006) Relations entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation des opales A et CT, Thèse Faculté des sciences et des techniques, Nantes.

Gaucher E. A. Govindarajan S. and Ganesh O. K. (2008) Palaeotemperature trend for Precambrian life inferred from resurrected proteins. *Nature* **451**(7179), 704

Giletti B.J. (1985) Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **77**, 218-228.

Giletti B.J.and Yund R.A. (1984) Oxygen diffusion in quartz. *Journal of Geophysical Research* **89**, 4039-4046.

Goldblatt C., Claire M. W., Lenton T. M., Matthews A. J., Watson A. J., and Zahnle K. J. (2009) Nitrogen-enhanced greenhouse warming on early Earth. *Nature Geoscience* **2**(12), 891-896.

Gomes R., Levison H. F., Tsiganis K., and Morbidelli A. (2005) Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature* **435**(7041), 466-469.

Goodwin A. M. (1956) Facies relations in the Gunflint iron formation [Ontario]. *Economic Geology* **51**(6), 565-595.

Gorman B. E., Pearce T. H., and Birkett T. C. (1978) On the structure of Archean greenstone belts. *Precambrian Research* **6**(1), 23-41.

Gough D. O. (1981) Solar interior structure and luminosity variations. *Solar Physics* **74**(1), 21-34.

Grassineau N. N. E. G., Fowler C. M., Bickle M. J. , Lowry D. , Chapman H. J. , Mattey D. P., Abell P., Yong J. and Martin A.,. (2002) Stable isotopes in the Archaean Belingwe belt, Zimbabwe: evidence for a diverse microbial mat ecology. *Geological Society, London, Special Publications* **199**(1), 309-328.

Gregory R. T. and Criss R. E. (1986) Isotopic exchange in open and closed systems. *In Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, 91-127.

Gregory R. T., Criss R. E., and Taylor Jr. H. P. (1989) Oxygen isotope exchange kinetics of mineral pairs in closed and open systems: Applications to problems of hydrothermal alteration of igneous rocks and Precambrian iron formations. *Chemical Geology* **75**(1-2), 1-42.

Gregory R. T. and Taylor H. P. (1981) An Oxygen Isotope Profile in a Section of Cretaceous Oceanic-Crust, Samail Ophiolite, Oman - Evidence for Delta-18-O Buffering of the Oceans by Deep (Less-Than 5 Km) Seawater-Hydrothermal Circulation at Mid-Ocean Ridges. *Journal of Geophysical Research* **86**, 2737-2755.

Grotzinger J. P.; and Knoll A. H. (1999) Stromatolites in precambrian carbonates: Evolutionary Mileposts or Environmental Dipsticks? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci*., **27**, 313-358.

Grotzinger J. P.; and Rothman D. H. (1996) An abiotic model for stromatolite morphogenesis. *Nature* **383**, 423-425.

Gunnarsson I. and Arnorsson S. (2000) Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H4SIO4 in the range of 0° to 350°C at Psat. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **64**(13), 2295-2307.

Gurenko A.A. and Chaussidon M. (2002) Oxygen isotope variations in primitive tholeiites of Iceland: evidence from a SIMS study of glass inclusions, olivine phenocrysts and pillow rim glasses. *Earth and Planetary Science Letters* **205**, 63-79.

H

Hanor J. S. and Duchac K. C. (1990) Isovolumetric silicification of early Archean komatiites: geochemical mass balances and constraints on origin. *Journal of Geology* **98**(6), 863-877.

Harris C. (1989) Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia. *American Mineralogist* **74**, 476-481.

Harrison T.M., Schmitt A.K., McCulloch M.T. and Lovera O.M. (2008) Early (>4.5 Ga) formation of terrestrial crust: Lu-Hf, delta18O, and Ti thermometry results for Hadean zircons. *Earth and Planetary Science Letters* **268**(3-4), 476-486.

Harrison T. M., Blichert-Toft J., Mäller W., Albarede F., Holden P., and Mojzsis S. J. (2005) Geochemistry: Heterogeneous hadean hafnium: Evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga. *Science* **310**(5756), 1947-1950.

Hattori I., Umeda M., Nakagawa T., and Yamamoto H. (1996) From chalcedonic chert to quartz chert: Diagenesis of chert hosted in a Miocene volcanic sedimentary succession, central Japan. *Journal of Sedimentary Research* **66**(1), 163-174.

Hayashi K. I., Naraoka H., and Ohmoto H. (2008) Oxygen isotope study of Paleoproterozoic banded iron formation, Hamersley Basin, Western Australia. *Resource Geology* **58**(1), 43-51.

Hayes J. M. (1994) Global methanotrophy at the Archean-Proterozoic transition. *In Early life on Earth,*, Vol. 84, pp. 220-236. Columbia University Press.

Heaney P. J. (1994) Structure and chemistry of the low pressure silica polymorphs. *In Silica: Physical Behavior, Geochemistry and materials applications*, Vol, pp. 1-40.

Heaney P. J. and Veblen D. R. (1991) An Examination of Spherulitic Dubiomicrofossils in Precambrian Banded Iron Formations Using the Transmission Electron-Microscope. *Precambrian Research* **49**(3-4), 355-372.

Heaney P. J., Veblen D. R., and Post J. E. (1994) Structural disparities between chalcedony and macrocrystalline quartz. *American Mineralogist* **79**(5-6), 452-460.

Heijlen W., Appel P. W. U., Frezzotti M.-L., Horsewell A., and Touret J. L. R. (2006) Metamorphic fluid flow in the northeastern part of the 3.8-3.7 Ga Isua Greenstone Belt (SW

Greenland): A re-evalution of fluid inclusion evidence for early Archean seafloor-hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(12), 3075-3095.

Heising S., Richter L., Ludwig W., and Schink B. (1999) Chlorobium ferrooxidans sp. nov., a phototrophic green sulfur bacterium that oxidizes ferrous iron in coculture with a 'Geospirillum' sp. strain. *Archives of Microbiology* **172**(2), 116-124.

Hervig R. L., Williams L. B., Kirkland I. K., and Longstaffe F. J. (1995) Oxygen isotope microanalyses of diagenetic quartz: possible low temperature occlusion of pores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(12), 2537-2543.

Hesse R. (1989) Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts. *Earth Science Reviews* **26**(C), 253-284.

Hessler A. M. and Lowe D. R. (2006) Weathering and sediment generation in the Archean: An integrated study of the evolution of siliciclastic sedimentary rocks of the 3.2 Ga Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research* **151**(3-4), 185-210.

Hildebrand M. (2008) Diatoms, biomineralization processes and genomics. *Chemical Review* **108**, 4855-4874.

Hinman N.W. (1997) Sequence of silica phase transitions : effects of Na, Mg, K, Al, Fe ions. *Marine Geology* 147, 13-24.

Hinrichs K. U. . (2002) Microbial fixation of methane carbon at 2.7 Ga: Was an anaerobic mechanism possible? *Geochemistry Geophysics Geosystems* **3**, 1042.

Hinton R. W. (1990) Ion microprobe trace-element analysis of silicates: Measurement of multi-element glasses. *Chemical Geology* **83**(1-2), 11-25.

Hinton R. W., Harte B., and Witt-Eickschen G. (1995) Ion probe measurements of National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material SRM 610 glass, trace elements. *The Analyst* **120**(5), 1315-1319.

Hoffman P. F. and Schrag D. P. (2002) The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. *Terra Nova* **14**(3), 129-155.

Hofmann A. and Harris C. (2008) Silica alteration zones in the Barberton greenstone belt: A window into subseafloor processes 3.5-3.3 Ga ago. *Chemical Geology* **257**(3-4), 224-242.

Hofmann A. (2005) The geochemistry of sedimentary rocks from the Fig Tree Group, Barberton greenstone belt: Implications for tectonic, hydrothermal and surface processes during mid-Archaean times. *Precambrian Research* **143**(1-4), 23-49.

Holland H.D. (1978) The chemical evolution of the atmosphere and oceans. *Princeton University Press.*

Holland H.D. (1984) The chemical evolution of the atmopshere and oceans. *Princeton University Press.*

Holland H. D. (2002) Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(21), 3811-3826.

Holmden C. and Muehlenbachs K. (1993) The 18O/16O Ratio of 2-Billion-Year-Old Seawater Inferred from Ancient Oceanic Crust. *Science* **259**(5102), 1733-1736.

Hopkinson L., Roberts S., Herrington R., and Wilkinson J. (1999) The nature of crystalline silica from the TAG submarine hydrothermal mound, 26°N Mid Atlantic Ridge. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **137**(4), 342-350.

Horita J. and Berndt M. E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science* **285**(5430), 1055-1057.

Hren M.T., Lowe D.R., Tice M.M., Byerly G. and Chamberlain C.P., (2006) Stable isotope and rare earth element evidence for recent ironstone pods within the Archean Barberton greenstone belt, South Africa. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **70**(6), 1457-1470.

Hurley P. M. (1972) Ancient age of the Middle Marker Horizon, Onverwacht Group, Swaziland Sequence, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters* **14**(3), 360-366.

Hurley P. M., Pinson Jr. W. H., Nagy B., and Teska T. M. (1972) Ancient age of the Middle Marker Horizon, Onverwacht Group, Swaziland Sequence, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters* **14**(3), 360-366.

Huston D. L. and Logan G. A. (2004) Barite, BIFs and bugs: evidence for the evolution of the Earth's early hydrosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **220**(1-2), 41-55.

Hutchinson R. W. (1982) Syn-depositional hydrothermal processes and Precambrian sulphide deposits. *Precambrian Sulphide Deposits*, 761-791.

I

Isaacs C.M. (1982) Influence of rock composition on kinetics of silica phase changes in the Monterey Formation, Santa Barbara area, California. *Geology* **10**, 304-308.

Isley A. E. (1995) Hydrothermal plumes and the delivery of iron to banded iron formation. *Journal of Geology* **103**(2), 169-185.

J

Jaffres J. B. D. Shields G. A.and 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**(1-2), 83-122.

Jenner F. E., Bennett V. C., Nutman A. P., Friend C. R. L., Norman M. D., and Yaxley G. (2009) Evidence for subduction at 3.8 Ga: Geochemistry of arc-like metabasalts from the southern edge of the Isua Supracrustal Belt. *Chemical Geology* **261**(1-2), 83-98.

Johnson C. M. Beard B. L. Beukes N. J. Klein C. and O'Leary J. M. (2003) Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **144**(5), 523-547.

Johnson C. M. Beard B. L. Klein C. Beukes N. J. Roden E. E. (2008) Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**(1), 151-169.

Johnston D. T. Poulton S. W. Fralick P. W. Wing B. A. Canfield D. E.and Farquhar J. (2006) Evolution of the oceanic sulfur cycle at the end of the Paleoproterozoic. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**(23), 5723-5739.

Jones B.F. Rettig S.L. and Eugster H.P. (1967) Silica in alkaline brines. *Science* **158**, 1310-1314.

Jones D. L. and Knauth L. P. (1979) Oxygen isotopic and petrographic evidence relevant to the origin of the Arkansas Novaculite. *Journal of Sedimentary Research* **49**(2), 581-597.

Jones J.B. and Segnit E.R. (1971) The nature of opal I. nomenclature and constituent phases. *Australian Journal of Earth Sciences* **18**(1), 57-68.

Jouzel J., Barkov N. I., Barnola J. M., Bender M., Chappellaz J., Genthon C., Kotlyakov V. M., Lipenkov V., Lorius C., Petit J. R., Raynaud D., Raisbeck G., Ritz C., Sowers T., Stievenard M., Yiou F., and Yiou P. (1993) Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. *Nature 364*(6436), 407-412.

Jouzel J. and Lorius C. (2006) Paleoclimate from ice cores. *Geosciences* (**3**), 18-23.

Jouzel J.C. Lorius. J.R., Petit, C., Genthon N.I., Barkov V.M., Kotlyakov and V.M. Petrov. (1987) Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature* **329**(8), 403.

K

Kamber B. S. Moorbath S. and Whitehouse M. J. (2001) The oldest rocks on Earth: time constraints and geological controversies *Geological Society, London, Special Publications* **190**(1), 177-203.

Kamo S. L. (1994) Reassessment of Archean crustal development in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on U-Pb dating. *Tectonics* **13**(1), 167-192.

Karhu J. and Epstein S. (1986) The Implication of the Oxygen Isotope Records in Coexisting Cherts and Phosphates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **50**(8), 1745-1756.

Kasting J.F. and Howard M.T. (2006) Atmospheric composition and climate on the early Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **361**(1474), 1733-1741.

Kasting J.F. and Ono S. (2006) Palaeoclimates: the first two billion years. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **361**(1470), 917-929.

Kasting J. F. Howard M. T. Wallmann K. VeizerJ. Shields G. and Jaffres J. (2006) Paleoclimates, ocean depth, and the oxygen isotopic composition of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **252**(1-2), 82-93.

Kasting J. F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science* **259**(5097), 920-926.

Kasting J. F. (1997) Warming early earth and mars. *Science* **276**(5316), 1213-1215.

Kasting J. F. (2005) Methane and climate during the Precambrian era. *Precambrian Research* **137**(3-4), 119-129.

Kastner M. Keene J.B.and Gieskes J.M. (1977) Diagenesis of siliceous oozes-I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transfomation-an experimental study. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **41**, 1041-1059.

Kato Y. and Nakamura K. (2003) Origin and global tectonic significance of Early Archean cherts from the Marble Bar greenstone belt, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research* **125**(3-4), 191-243.

Kaufman A.J. (1994) Geochemical and mineralogical effects of contact metamorphism on banded iron-formation : an example from the Transvaal Basin, South Africa. *Precambrian Research* **79**, 171-194.

Kaufman A.J. Hayes J.M. and Klein C. (1990) Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **54**, 3461-3473.

Kaufman A. J., Johnston D. T., Farquhar J., Masterson A. L., Lyons T. W., Bates S., Anbar A. D., Arnold G. L., Garvin J., and Buick R. (2007) Late archean biospheric oxygenation and atmospheric evolution. *Science* **317**(5846), 1900-1903.

Keene J. B. and Kastner M. (1974) Clays and formation of deep-sea chert. *Nature* **249**(5459), 754-755.

Keller M. A. and Isaacs C. M. (1985) An evaluation of temperature scales for silica diagenesis in diatomaceous sequences including a new approach based on the Miocene Monterey Formation, California. *Geo-Marine Letters* **5**(1), 31-35.

Keller W. D., Viele G. W., and Johnson C. H. (1977) Texture of Arkansas Novaculite Indicates Thermally Induced Metamorphism. *Journal of Sedimentary Petrology* **47**(2), 834-843.

Kempe S. and Degens E. T. (1985) An early soda ocean? *Chemical Geology* **53**(1-2), 95-108.

Kesler S. E., Reich M., and Jean M. (2007) Geochemistry of fluid inclusion brines from Earth's oldest Mississippi Valley-type (MVT) deposits, Transvaal Supergroup, South Africa. *Chemical Geology* **237**(3-4), 274-288.

Kirschvink J. L. (1992) Late Proterozoic low-latitude global glaciation: The snowball Earth. *The Proterozoic Biosphe*re, 51-52.

Kita I., Taguchi S., and Matsubaya O. (1985) Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34-93°C. *Nature* **314**(6006), 83-84.

Klein C. and Beukes N. J. (1989) Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology* **84**(7), 1733-1774.

Klein C. (1997) Earth Science: Igneous ferment at Hammersley. *Nature* **385**, 25-26.

Klein C. (2005) Some precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world : their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry and origin. *American Mineralogist* **90**, 1473-1499.

Kleine T., Munker C., Mezger K., and Palme H. (2002) Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature* 418(6901), 952-955.

Knauth L. P. (1994) Petrogenesis of Chert. *In Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Vol. **29**, pp. 233-258..

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

Knauth L. P. and Epstein S. (1976) Hydrogen and Oxygen Isotope Ratios in Nodular and Bedded Cherts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **40**(9), 1095-1108.

Knauth L. P.and Lowe D. R. (1978) Oxygen Isotope Geochemistry of Cherts from Onverwacht Group (3.4 Billion Years), Transvaal, South-Africa, with Implications for Secular Variations in Isotopic Composition of Cherts. *Earth and Planetary Science Letters* **41**(2), 209-222.

Knauth L.P. (1973) Oxygen and hydrogen isotope ratios in cherts and related rocks, These California Institute of Technology.

Knauth L.P. (1979) A model for the origin of chert in limestone. Geology **7**, 274-277.

Knauth L.P.and Lowe D.R. (2003) High archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of chert in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup. *Geological Society of America Bulletin* **115**(5), 566-580.

Knauth P.L. a. and Epstein S. (1975) Hydrogen and oxygen isotope ratios in silica from the JOIDES Deep Sea Drilling Project. *Earth and Planetary Science Letters* **25**(1), 1-10.

Kolodny Y. Chaussidon M.and Katz A. (2005) Geochemistry of a chert breccia. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**(2), 427-439.

Kolodny Y. and Epstein S. (1976) Stable Isotope Geochemistry of Deep-Sea Cherts. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **40**(10), 1195-1209.

Konhauser K. O., Amskold L., Lalonde S. V., Posth N. R., Kappler A., and Anbar A. (2007) Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth and Planetary Science Letters* **258**(1-2), 87-100.

Koschinsky A., Garbe-Schönberg D., Sander S., Schmidt K., Gennerich H.-H., and Strauss H. (2008) Hydrothermal venting at pressure-temperature conditions above the critical point of seawater, 5°S on the Mid-Atlantic Ridge. *Geology* **36**(8), 615-618.

Kovalenko V. I., Hervig R. L., and Sheridan M. F. (1988) Ion-microprobe analyses of trace elements in anorthoclase, hedenbergite, aenigmatite, quartz, apatite, and glass in pantellerite; evidence for high water contents in pantellerite melt. *American Mineralogist* **73**(9-10), 1038-1045.

Kramers J. D. (2002) Global modelling of continent formation and destruction through geological time and implications for CO2 drawdown in the Archaean Eon. *Geological Society Special Publication*, **199**, 259-274

Krauskopf K.B. (1956) Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochimica and Cosmochimica Ac*ta **10**, 1-26.

Kress M. E. and McKay C. P. (2004) Formation of methane in comet impacts: Implications for Earth, Mars, and Titan. *Icarus* **168**(2), 475-483.

Kroner A., Hegner E., Wendt J. I., and Byerly G. R. (1996) The oldest part of the Barberton granitoid-greenstone terrain, South Africa: Evidence for crust formation between 3.5 and 3.7 Ga. *Precambrian Research* **78**(1-3), 105-124.

Krüner A., Byerly G. R., and Lowe D. R. (1991) Chronology of early Archaean granite-greenstone evolution in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on precise dating by single zircon evaporation. *Earth and Planetary Science Letters* **103**(1-4), 41-54.

Kumar S.G. and Ghassemi A. (2005) Numerical modeling of non-isothermal quartz dissolution/precipitation in a coupled fracture-matrix system. *Geothermics* **34**, 411-439.

L

Lascelles D. F. (2007) Black smokers and density currents: A uniformitarian model for the genesis of banded iron-formations. *Ore Geology Reviews* **32**(1-2), 381-411.

Lécuyer C., gruau G., Anhaeusser C. R., and Fourcade S. (1994) The origin of fluids and the effects of metamorphism on the primary chemical compositions of Barberton komatiites: New evidence from geochemical (REE) and isotopic (Nd, O, H,) data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(2), 969-984.

Lecuyer C.and Allemand P. (1999) Modelling of the oxygen isotope evolution of seawater: Implications for the climate interpretation of the delta O-18 of marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**(3-4), 351-361.

Leroy J. (1979) Contributions à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr*. **102**, 584-593.

Lisitzin A.P. (1971) Distribution of siliceous microfossils in suspension and in bottom sediments. *In The micropaleontology of oceans*. Cambridge University Press.

Liu X., Gao S., Diwu C., and Ling W. (2008) Precambrian crustal growth of Yangtze Craton as revealed by detrital zircon studies. *Am J Sci* **308**(4), 421-468.

Long J.V.P. (1995) Microanalysis from 1950 to the 1990s. *In Microprobe Techniques in the Earth Science*, pp. 1-48.

Lougheed M. S. (1983) Origin of Precambrian iron-formations in the Lake Superior region. *Geol Soc Am Bull* **94**(3), 325-340.

Lowe D.R. and Tice M.M. (2007) Tectonic controls on atmospheric, climatic, and biological evolution 3.5-2.4 Ga. *Precambrian Research* **158**(3-4), 177-197.

Lowe D. (1999) Geologic evolution of the Barberton greenstone belt, South Africa.

Lowe D. R. and Byerly G. R. (2003) Ironstone pods in the Archean Barberton greenstone belt, South Africa: Earth's oldest seafloor hydrothermal vents reinterpreted as Quaternary subaerial springs. *Geology* **31**(10), 909-912.

Lowe D. R. and Byerly G. R. (2007) Ironstone bodies of the Barberton greenstone belt, South Africa: Products of a Cenozoic hydrological system, not Archean hydrothermal vents! *Geological Society of America Bulletin* **119**(1-2), 65-87.

Lowe D. R. and Byerly G. R. (1986) Archaean flow-top alteration zones formed initially in a low-temperature sulphate-rich environment. *Nature* **324**(6094), 245-248.

Lowe D. R. and Knauth L. P. (1977) Sedimentology of the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, and its bearing on the characteristics and evolution of the early earth. *J. Geol.* **85**(6), 699-723.

Lowe D.R. and Tice M.M. (2004) Geologic evidence for Archean atmospheric and climatic evolution: Fluctuating levels of CO2, CH4, and O2 with an overriding tectonic control. *Geology* **32**(6), 493-496.

Lowe D. R. and Tice M. M. (2007) Tectonic controls on atmospheric, climatic, and biological evolution 3.5-2.4 Ga. *Precambrian Research* **158**(3-4), 177-197.

Lowenstam H.A. (1963) The Earth Sciences: Problems and Progress in Current research. University of Chicago.

Ludden J., Hubert C., Barnes A., Milkereit B., and Sawyer E. (1993) A three dimensional perspective on the evolution of Archaean crust: LITHOPROBE seismic reflection images in the southwestern Superior province. *LITHOS* **30**(3-4), 357-372.

Lynne B. Y., Campbell K. A., Moore J. N., and Browne P. R. L. (2005) Diagenesis of 1900-year-old siliceous sinter (opal-A to quartz) at Opal Mound, Roosevelt Hot Springs, Utah, U.S.A. *Sedimentary Geology* **179**(3-4), 249-278.

M

Mackenzie F.T. and Gees R. (1971) Quartz: synthesis at Earth-surface conditions. *Science* **173**, 533-534.

Magaritz M. and Taylor Jr. H.P. (1976) Oxygen, hydrogen and carbon isotope studies of the franciscan formation, Coast Ranges, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**(2), 215-234.

Maliva R.G., Knoll A.H. and Simonson B.M. (2005) Secular change in the Precambrian silica cycle: Insights from chert petrology. *Geological Society of America Bulletin* **117**(7-8), 835-845.

Maliva R. G., Knoll A. H., and Siever R. (1989) Secular change in chert distribution: a reflection of evolving biological participation in the silica cycle. *Palaios* **4**(6), 519-532.

Malone M. J., Baker P. A., and Burns S. J. (1994) Recrystallization of dolomite: evidence from the Monterey Formation (Miocene), California. *Sedimentology* **41**(6), 1223-1239.

Manning C. E., Mojzsis S. J., and Harrison T. M. (2006) Geology, age and origin of supracrustal rocks at Akilia, West Greenland. *American Journal of Science* **306**(5), 303-366.

Marin J., Chaussidon M., and Robert F. (2010) Microscale oxygen isotope variations in 1.9 Ga Gunflint cherts: Assessments of diagenesis effects and implications for oceanic paleotemperature reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(1), 116-130.

Martin A., Nisbet E.G. and Bickle M.J. (1980) Archean Stromatolites of the Belingwe Greenstone-Belt, Zimbabwe (Rhodesia). *Precambrian Research* **13**, 337-362.

Martin D., Clendennin. C.W., Krapez B. and McNaughton N.J. (1998) Tectonic and geochronological constraints on late Archaean and Palaeoproterozoic stratigraphic correlation within and between the Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Journal of the Geological Society* **155**(2), 311-322.

Martin H., Albarède F., Claeys P., Gargaud M., Marty B., Morbidelli A., and Pinti D. L. (2006) Building of a habitable planet. *In Earth, Moon and Planets* **98**(1-4), 97-151.

Martin H., Claeys P., Gargaud M., Pinti D., and Selsis F. (2006) Environmental context. *In Earth, Moon and Planets* **98**(1-4), 205-245.

Martin H. and Moyen J.-F. (2002) Secular changes in tonalite-trondhjemite-granodiorite composition as markers of the progressive cooling of Earth. *Geology* **30**(4), 319-322.

Marty B. (2005) Geochemistry: On the Moon as it was on Earth. *Nature* **436**(7051), 631-632.

Masson-Delmotte V., Landais A., Combourieu-Nebout N., von Grafenstein U., Jouzel J., Caillon N., Chappellaz J., Dahl-Jensen D., Johnsen S. J., and Stenni B. (2005) Rapid climate variability during warm and cold periods in polar regions and Europe. *Comptes Rendus Geosciences* **337**(10-11), 935-946.

Matheney R.K. and Knauth L.P. (1993) New Isotopic Temperature Estimates for Early Silica Diagenesis in Bedded Cherts. *Geology* **21**(6), 519-522.

Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., and Clayton R. N. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**(7), 1131-1140.

Matsuhisa Y. Goldsmith J.R.and Clayton R.N. (1978) Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 ° C and 15 kbar. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **42**, 173-182.

Matthews A. and Katz A. (1977) Oxygen isotope fractionation during the dolomitization of calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**(10), 1431-1438.

Matthews A.and Beckinsale R.B. (1979) Oxygen isotope equilibration systematics between quartz and water. *American Mineralogist* **64**, 232-240.

McCulloch M.T. and Bennett V.C. (1993) Evolution of the early Earth: Constraints from 143Nd142Nd isotopic systematics. *LITHOS* **30**(3-4), 237-255.

McKeegan K. D. (1987) Ion microprobe measurements of H,C,O, Mg and Si isotopic abundances in individual interplanetary dust particles, Thèse Washington University.

McMillan P. (1985) Vibrational spectroscopy in the mineral sciences. *Microscopic to Macroscopic*, 9-63.

McMillan P., Dubessy J. and Hemley R., (1996) Applications in Earth, Planetary and Environmental Sciences. *In Raman Microscopy developments and applications*, pp. 289-365.

McMillan P. F. (1989) Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. *Annual review of earth and planetary sciences*. Vol. **17**, 255-283.

Mernagh T. P. and Wilde A. R. (1989) The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(4), 765-771.

Metson J.B.; Bancroft G.M.; Nesbitt H.W. and Jonassen R.G. (1984) Analysis for rare earth elements in accessory minerals by specimen isolated secondary ion mass spectrometry. *Nature* **307**, 347-349.

Meyer C. and Hemley. J.J. (1967) Wall rock alteration. *In Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, pp. 166-235.

Migaszewski Z.M. Galuszka A. Durakiewicz T.and Starnawska E. (2006) Middle Oxfordian-Lower Kimmeridgian chert nodules in the Holy Cross mountain, south central Poland. *Sedimentary Geology* **187**(1-2), 11-28.

Milliken K.L. (1979) The silicified evaporite syndrome: two aspects of silicification history of former evaporites nodules from southern Kentucky and northern Tennessee. *Journal of sedimentary research* **49**, 245-256.

Minton D.A. and Malhotra R. (2007) Assessing the massive young Sun hypothesis to solve the warm young earth puzzle. *Astrophysical Journal* **660**(2 I), 1700-1706.

Miyano T. and Klein C. (1989) Phase equilibria in the system K2O-FeO-MgO-Al2O3-SiO2-H2O-CO2 and the stability limit of stilpnomelane in metamorphosed Precambrian iron-formations. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **102**(4), 478-491.

Miyano T.; and Klein C. (1986) Fluid behavior and phase relations in the system Fe-Mg-Si-C-O-H : applications to high grade metamorphism of iron formation. *Am J Sci* **286**, 540-575.

Mizutani S. (1977) Progressive ordering of cristobalitic silica in the early stage of diagenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **61**(2), 129-140.

Mojzsis S.J. and Arrhenius G. (1998) Phosphates and carbon on Mars : exobiological implications and sample return considerations. *Journal of Geophysical Research* **103**, 28,495-28,511.

Mojzsis S. J., Arrhenius G., McKeegan K. D., Harrison T. M., Nutman A. P., and Friend C. R. L. (1996) Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature* **384**(6604), 55-59.

Mojzsis S.J., Coath C.D., Greenwood J.P., McKeegan K.D. and Harrison T.M. (2003) Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(9), 1635-1658.

Mojzsis S.J. and Harrison T.M. (2002) Origin and significance of Archean quartzose rocks at Akilia, Greenland. *Science* **298**(5595), 917

Mojzsis S. J., Harrison T. M., and Pidgeon R. T. (2001) Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature* **409**(6817), 178-181.

Monecke T. Kempe U.and Götze J. (2002) Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrtothermal quartz: a reconnaissance study. *Earth and Planetary Science Letters* **202**, 709-724.

Monecke T. Bombach G. Klemm W. Kempe U. Gotze J. and Wolf D. (2000) Determination of Trace Elements in the Quartz Reference Material UNS-SpS and in Natural Quartz Samples by ICP-MS *Geostandards and Geoanalytical Research* **24**(1), 73-81.

Morbidelli A. (2002) Modern integrations of solar system dynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 89-112.

Morbidelli A., Chambers J., Lunine J. I., Petit J. M., Robert F., Valsecchi G. B., and Cyr K. E. (2000) Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics & Planetary Science* **35**(6), 1309-1320.

Moreau J. W.; and Sharp T. G. (2004) A transmission electron microscopy study of silica and kerogen biosignatures in-1.9 Ga gunflint microfossils. *Astrobiology* **4**, 196-210.

Muehlenbachs K. (1986) Alteration of the oceanic crust and the 18O history of seawater. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **16**(1), 425-444.

Muehlenbachs K. (1998) The oxygen isotopic composition of the oceans, sediments and the seafloor. *Chemical Geology* **145**(3-4), 263-273.

Muehlenbachs K. and Clayton R.N., (1976) Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. *Journal of Geophysical Research* **81**, 5365-5369.

Murata K.J. Friedman I. and Gleason J. D. (1977) Oxygen Isotope Relations between Diagnetic Silica Minerals in Monterey Shale, Temblor Range, California. *American Journal of Science* **277**(3), 259-272.

Murata K.J. and Nakata J.K. (1974) Cristobalitic stage in the diagenesis of diatomaceous shale. *Science* **184**(4136), 567-568.

Murata K.J. and Randall R.G. (1975) Silica mineralogy and structure of the Monterey shale, Temblor range, California, *J Res US Geol Surv* **3**(5), 567-572.

Murayama M. Yamamoto K. and Mimura K. (1999) Depositional environment of sedimentary rocks inferred from normal fatty acid compositions. *Sedimentary Geology* **125**(1-2), 61-68.

Murphy G.M. and Urey H.C. (1932) On the relative abundances of the nitrogen and oxygen isotopes *Physical Review* **42**(2), 312-312.

Murray R. W. (1994) Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sedimentary Geology* **90**(3-4), 213-232.

Murray R. W., Buchholtz Ten Brink M. R., Gerlach D. C., Price Russ III G., and Jones D. L. (1992) Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediment: Assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**(7), 2657-2671.

$\mathcal{N}$

Nakamura K. and Kato Y. (2004) Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO2 sink in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(22), 4595-4618.

Nakamura K. and Kato Y. (2007) A new geochemical approach for constraining a marine redox condition of Early Archean. *Earth and Planetary Science Letters* **261**(1-2), 296-302.

Nakamura K. and Kato Y. (2002) Carbonate minerals in the Warrawoona Group, Pilbara Craton: Implications for continental crust, life, and global carbon cycle in the Early Archean. *Resource Geology* **52**(2), 91-100.

Nijman W. de Bruijne K. H.and Valkering M. E. (1999) Growth fault control of Early Archaean cherts, barite mounds and chert-barite veins, North Pole Dome, Eastern Pilbara, Western Australia. *Precambrian Research* **95**(3-4), 245-+.

Nisbet E.G. (1987) Uniquely fresh 2.7 Ga komatiites from the Belingwe greenstone belt, Zimbabwe. *Geology* **15**(12), 1147-1150.

Nisbet E.G. and Sleep N.H. (2001) The habitat and nature of early life. *Nature* **409**, 1083-1091.

Northrop D.A. and Clayton R.N. (1966) Oxygen-istotope fractionations in system containing dolomite. *J. Geol*. **74**, 174-196.

Nutman A.P. (2006) Antiquity of the oceans and continents. *Elements* **2**(4), 223-227.

Nutman A.P. and Hiess J. (2009) A granitic inclusion suite within igneous zircons from a 3.81 Ga tonalite (W. Greenland): Restrictions for Hadean crustal evolution studies using detrital zircons. *Chemical Geology* **261**(1-2), 77-82.

O

Oehler J.H. (1976) Hydrothermal crystallization of silica gel. *Geological Society of America Bulletin* **87**(8), 1143-1152.

O'Neil J.R., Clayton R.N.; and Mayeda T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* **51**, 5547-5558.

O'Neil J.R. and Hay R.L. (1973) 18O/16O ratios in cherts associated with the saline lake deposits of East Africa. *Earth and Planetary Science Letters* **19**, 257-266.

O'Neil J. R. (1986) Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. Stable Isotopes *in High Temperature Geological Processes*, 1-40.

O'Neil J. R. and Epstein S. (1966) Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide. *Science* **152**(3719), 198-201.

Ono S., Eigenbrode J. L., Pavlov A. A., Kharecha P., Rumble D., Kasting J. F., and Freeman K. H. (2003) New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **213**(1-2), 15-30.

Ozima M. and Podosek F.A. (1999) Formation age of Earth from I-129/I-127 and Pu-244/U-238 systematics and the missing Xe. *Journal of Geophysical Research* **104**, 25493-25499.

P

Packer B.M. (1990) Sedimentology, paleontology and stable-isotope geochemistry of selected formations in the 2.7 billion-year-old, Fortescue Group, Western Australia, University of California.

Papineau D., Mojzsis S.J., Coath C.D., Karhu J.A., and McKeegan K.D. (2005) Multiple sulfur isotopes of sulfides from sediments in the aftermath of Paleoproterozoic glaciations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**(21), 5033-5060.

Paris I., Stanistreet I. G., and Hughes M. J. (1985) Cherts of the Barberton greenstone belt interpreted as products of submarine exhalative activity. *Journal of Geology* **93**(2), 111-129.

Partridge M.A., Golding S.D., Baublys K.A., and Young E. (2008) Pyrite paragenesis and multiple sulfur isotope distribution in late Archean and early Paleoproterozoic Hamersley Basin sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **272**(1-2), 41-49.

Pavlov A.A., Hurtgen M.T., Kasting J.F. and Arthur M.A. (2003) Methane-rich proterozoic atmosphere? *Geology* **31**(1), 87-90.

Pavlov A.A., Kasting J.F., Brown L.L., Rages K.A. and Freedman R. (2000) Greenhouse warming by CH4 in the atmosphere of early Earth. *Journal of Geophysical Research* **105**, 11981-11990.

Pepin R.O. (2006) Atmospheres on the terrestrial planets: Clues to origin and evolution. *Earth and Planetary Science Letters* **252**(1-2), 1-14.

Pepin R. O. and Porcelli D. (2002) Origin of noble gases in the terrestrial planets. *In Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry* **47**, 191-246.

Perry E.C. and Lefticariu L. (2006) The oxygen isotopic composition of Precambrian cherts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**(18), A483-A483.

Perry E.C. (1967) The oxygen isotopes chemistry of ancient cherts. *Earth and Planetary Science Letters* **3**, 62-66.

Perry E.C. and Lefticariu L. (2003) Formation and Geochemistry of Precambrian cherts. *In Treatise of geochemistry,* **Vol. 7**, pp. 99-113.

Perry E.C. Tan F.C.and Morey G.B. (1973) Geology and stable isotopes geochemistry of the Biwabik Iron Formation, Northern Minnesota. *Economic Geology* **68**, 1110-1125.

Philippot P., Van Zuilen M., Lepot K., Thomazo C., Farquhar J., and Van Kranendonk M. J. (2007) Early archaean microorganisms preferred elemental sulfur, not sulfate. *Science* **317**(5844), 1534-1537.

Pickard A.L., Barley M.E., and Krapezie B. (2004) Deep-marine depositional setting of banded iron formation: Sedimentological evidence from interbedded clastic sedimentary rocks in the early Palaeoproterozoic Dales Gorge Member of Western Australia. *Sedimentary Geology* **170**(1-2), 37-92.

Pietranik A.B., Hawkesworth C. J., Storey C.D., Kemp A.I., Sircombe K.N., Whitehouse M.J., and Bleeker W. (2008) Episodic, mafic crust formation from 4.5 to 2.8 Ga: New evidence from detrital zircons, Slave craton, Canada. *Geology* **36**(11), 875-878.

Pirajno F., Kinnaird J. A., Fallick A. E., Boyce A. J., and Petzel V. W. F. (1992) A preliminary regional sulphur isotope study of selected samples from mineralised deposits of the Damara Orogen, Namibia. *Communications - Geological Survey of Namibia* **8**, 81-97.

Pirajno F. and van Kranendonk M. J. (2005) Review of hydrothermal processes and systems on Earth and implications for Martian analogues. *Australian Journal of Earth Sciences* **52**(3), 329-351.

Pisciotto K.A. (1981) Diagenetic trends in the siliceous facies of the Monterey Shale in the Santa Maria region, California. *Sedimentology* **28**(4), 547-571.

Polat A. (2003) Alteration and geochemical patterns in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland. *Precambrian Research* **126**(3-4), 197-218.

Posth N.R., Hegler F., Konhauser K.O. and Kappler A. (2008) Alternating Si and Fe deposition caused by temperature fluctuations in Precambrian oceans. *Nature Geoscience* **1**, 703-708.

Poty B., Leroy J. and Jachimowicz L. (1976) Un nouvel appareil pour la mesure des temperatures sous le microscope, l'installation de microthermometrie Chaix-Méca. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr*. **99**, 182-186.

Poulton S. W. Fralick P. W.and Canfield D. E. (2004) The transition to a sulphidic ocean similar to 1.84 billion years ago. *Nature* **431**(7005), 173-177.

Prokoph A., Shields G. A., and Veizer J. (2008) Compilation and time-series analysis of a marine carbonate [delta]18O, [delta]13C, 87Sr/86Sr and [delta]34S database through Earth history. *Earth-Science Reviews* **87**(3-4), 113-133.

Pufahl K. (1996) Stratigraphic architecture of a paleoproterozoic iron formation depositionnal system : the Gunflint, Mesabi, and Cuyuna iron ranges, Lakehead University.

$\mathcal{R}$

Ragueneau O., Treguer P., Leynaert A., Anderson R.F., Brzezinski M.A., DeMaster D.J., Dymond J., Fischer G.; François R., Heinze C., Maier-Reimer E.; Martin-Jezequel V.; Nelson D.M.; and Queguiner B., (2000) A review of the Si in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change* **26**, 317-365.

Ramboz C., Pichavant M., and Weisbrod A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data. II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chemical Geology* **37**(1-2), 29-48.

Ramboz C.P., Pichavant M and Weisbrod A., (1982) Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chemical Geology* **37**, 29-46.

Ramstein G., Donnadieu Y., and Goddérris Y. (2004) Proterozoic glaciations. Les glaciations du Protérozoïque *Comptes Rendus - Geoscience* **336**(7-8), 639-646.

Rapp R.P., Shimizu N., and Norman M.D. (2003) Growth of early continental crust by partial melting of eclogite. *Nature* **425**(6958), 605-609.

Ray G. and Hart S.R. (1982) Quantitative analysis of silicates by ion microprobe. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **44**(3-4), 231-255.

Reed S.J.B. (1984) Geological applications of SIMS. *In Proceedings of the forth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV*, pp. 451-455.

Richard L. (2000) Sur l'origine des ions chlorure dans les eaux salines des massifs granitiquesA dual origin for the chloride ions of saline waters from crystalline rocks. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **331**(12), 783-788.

Richet P., Botttinga Y. and Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, oxygen, sulfur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Annual Review of Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 65-110.

Rimstidt J.D. and Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **44**, 1683-1699.

Ripley E. M. Shafer P. Li C.and Hauck S.A. (2008) Re-Os and O isotopic variations in magnetite from the contact zone of the Duluth Complex and the Biwabik Iron Formation, northeastern Minnesota. *Chemical Geology* **249**(1-2), 213-226.

Robert F. and Chaussidon M. (2006) A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature* **443**(7114), 969-972.

Robert F. (1988) Carbon and Oxygen Isotope Variations in Precambrian Cherts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **52**(6), 1473-1478.

Roedder E. (1979) Fluid inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis, a review. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, special publication* **26**, 89-107.

Roedder E. (1981) Natural occurrence and significance of fluids indicating high pressure and temperature. *Physics and Chemistry of the Earth* **13-14**(C), 9-39.

Roedder E. (1984) Fluid inclusions. *In Reviews in Mineralogy*, Vol. **12**, pp. 644.

Rollion-Bard C., Mangin D., and Champenois M. (2007) Development and application of oxygen and carbon isotopic measurements of biogenic carbonates by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research* **31**(1), 39-50.

Rollion-Bard C. (2001) Variabilité des isotopes de l'oxygène dans les coraux Porites : developpement et implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique, Institut Polytechnique de Lorraine.

Rollion-Bard C., Chaussidon M. and France-Lanord C. (2003) pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth and Planetary Science Letters* **215(**1-2), 275-288.

Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., and Renac C. (2004) Opals from Slovakia ("Hungarian" opals): A re-assessment of the conditions of formation. *European Journal of Mineralogy* **16**(5), 789-799.

Rosing M. (1999) 3C-depleted carbon microparticles in >3700-Ma sea-floor sedimentary rocks from West Greenland. *Science* **283**, 674-676.

Rouchon V. (2009) Diagenetic Fe-carbonates in Paleoarchean felsic sedimentary rocks (Hooggenoeg Formation, Barberton greenstone belt, South Africa): Implications for CO2 sequestration and the chemical budget of seawater. *Precambrian Research* **172**(3-4), 255-278.

Rudat M.A. and Morrisson G.H. (1978) Detector discrimination in SIMS: Ion to electron converter yield factors for positive ions. *International Journal of Mass Spectrometry Ion Physics* **27**, 249-261.

Rusk B.G. Reed M.H. Dilles J.H. and Kent A. Jr. (2006) Intensity of quartz cathodoluminescence and trace element in quartz fromm the porphyry copper deposit at butte, Montana. *American Mineralogist* **91**, 1300-1312.

Rye R. (1998) Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen: A critical review. *American Journal of Science* **298**(8), 621-672.

Rye R., Kuo P. H., and Holland H. D. (1995) Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature* **378**(6557), 603-605.

S

Sackmann I.-J. and Boothroyd A. I. (2003) Our Sun. V. A bright young Sun consistent with helioseismology and warm temperatures on ancient Earth and Mars. *Astrophysical Journal* **583**(2 I), 1024-1039.

Sagan C. and Chyba C. (1997) The early faint sun paradox: Organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases. *Science* **276**(5316), 1217-1221.

Schidlowski M. (1983) Evolution of photoautotrophy and early atmospheric oxygen levels. *Precambrian Research* **20**(2-4), 319-335.

Schopf J. W. Barghoorn E. S. Maser M.D. and Gordon R. O. (1965) Electron Microscopy of Fossil Bacteria Two Billion Years Old. *Science* **149**(3690), 1365-1367.

Schopf J.W. (1983) Earth' earliest biosphere. *Its origin and evolution*. Princeton University Press.

Schopf J. W. (2006) Fossil evidence of Archaean life. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **361**, 869-885.

Schopf J. W., Kudryavtsev A.B., Agresti D.G. Wdowiak T.J. and Czaja A. D. (2002) Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils. *Nature* **416**, 73-76.

Schopf J.W. (1992) The Proterozoic biosphere: a multidisciplinary study. Cambridge University Press.

Schrag D.P., Adkins J.F., McIntyreb K., Alexander J.L. Hodell A.D., Charlese C.D. and McManus J.F. (2002) The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews* **21**, 331-342.

Scott C., Lyons T. W., Bekker A., Shen Y., Poulton S. W., Chu X., and Anbar A. D. (2008) Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature* **452**(7186), 456.

Scott C., Lyons T. W., Bekker A., Shen Y., Poulton S. W., Chu X., and Anbar A. D. (2008) Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature* **452**(7186), 456-459.

Selsis F., Brillet J., and Rapaport M. (2004) Meteor showers of cometary origin in the Solar System: Revised predictions. *Astronomy & Astrophysics* **416**(2), 783-789.

Shackleton N. (1967) Oxygen isotope analyses and pleistocene temperatures re-assessed. *Nature* **215**(5096), 15-17.

Shackleton N. (1987) Oxygen isotopes, ice volume and sea level. *Quaternary Science Reviews* **6**, 183-190.

Shanks W.C. (2001) Stable Isotopes in Seafloor Hydrothermal systems: vents fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration and microbial process. *In Reviews in mineralogy and geochemistry : Stable Isotopes Geochemistry*, Vol. **43**, pp. 469-526.

Sharp Z.D. (2005) Principles of stables isotopes. Prentice Hall.

Sharp Z.D.and Kirschner L.D. (1994) Quartz-calcite isotope thermometry : a calibration based on natural isotopic variations. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **58**(21), 4491-4501.

Shaw G.H. (2008) Earth's atmosphere - Hadean to early Proterozoic. Chemie der Erde - *Geochemistry* **68**(3), 235-264.

Shen Y., Farquhar J., Masterson A., Kaufman A. J., and Buick R. (2009) Evaluating the role of microbial sulfate reduction in the early Archean using quadruple isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters* **279**(3-4), 383-391.

Shen Y.N. and Buick R. (2004) The antiquity of microbial sulfate reduction. *Earth-Science Reviews* **64**(3-4), 243-272.

Sheppard S. M. F. (1986) Igneous rocks: III. Isotopic case studies of magmatism in Africa, Eurasia and oceanic islands. *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, 319-371.

Sheppard S. M. F. and Schwarcz H. P. (1970) Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **26**(3), 161-198.

Shields G.A. and Kasting J. F. (2007) Evidence for hot early oceans? *Nature* **447**(7140), E1-E1.

Shimizu N. and Hart S.R. (1982) Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics* **53**, 1303-1311.

Shimizu N., Semet M.P. and Allegre C.J. (1978) Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **42**, 1321-1334.

Siever R. (1992) The Silica Cycle in the Precambrian. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **56**(8), 3265-3272.

Simonson B.M. (1985) Sedimentological Constraints on the Origins of Precambrian Iron-Formations. *Geological Society of America Bulletin* **96**(2), 244-252.

Sleep N.H.; and Hessler A.M. (2006) Weathering of quartz as an Archean climatic indicator. *Earth and Planetary Science Letters* **241**, 594-602.

Sleep N. H. and Zahnle K. (2001) Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *Journal of Geophysical Research-Planets* **106**(E1), 1373-1399.

Slodzian G. (1964) Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. *Annales de physique* **9**, 591-648.

Slodzian G. (1980) MICROANALYZER USING SECONDARY ION EMISSION. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 1-44.

Slodzian G. (1988) Introduction to fundamental in direct and scanning microscopy. *In Proceedings of the sixth international conference on secondary ion mass spectrometry*, **SIMS VI**, 3-12.

Sommers M. G. Awramik S. M. and Woo K. S. (2000) Evidence for initial calcite-aragonite composition of Lower Algal Chert Member ooids and stromatolites, Paleoproterozoic Gunflint Formation, Ontario, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* **37**(9), 1229-1243.

Sosnowska I. Buchenau U. Reichenauer G. Graetsch H. Ibel K. and Frick B. (1997) Structure and dynamics of the opal silica-water system. *Physica* **B**(234-236), 455-457.

Staudacher T. and Allegre C.J. (1982) Terrestrial Xenology. *Earth and Planetary Science Letters* **60**(3), 389-406.

Stein M. and Hofmann A. W. (1994) Mantle plumes and episodic crustal growth. *Nature* **372**(6501), 63-68.

Stille P. and Clauer N. (1986) Sm-Nd isochron-age and provenance of the argillites of the Gunflint Iron Formation in Ontario, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**(6), 1141-1146.

Strauss H. (2003) Sulphur isotopes and the early Archaean sulphur cycle. *Precambrian Research* **126**, 349-361.

Sugitani K. Yamamoto K. Adachi M. Kawabe I. and Sugisaki R. (1998) Archean cherts derived from chemical, biogenic and clastic sedimentation in a shallow restricted basin: examples from the Gorge Creek Group in the Pilbara Block. *Sedimentology* **45**(6), 1045-1062.

Sugitani K. (1992) Geochemical characteristics of Archean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia: evidence for Archean seawater enriched in hydrothermally-derived iron and silica. *Precambrian Research* **57**(1-2), 21-47.

Sugitani K. (1998) Archean cherts derived from chemical, biogenic and clastic sedimentation in a shallow restricted basin: Examples from the Gorge Creek Group in the Pilbara Block. *Sedimentology* **45**(6), 1045-1062.

Sugitani K., Horiuchi Y., Adachi M., and Sugisaki R. (1996) Anomalously low Al2O3/TiO2 values for Archean cherts from the Pilbara Block, Western Australia - Possible evidence for extensive chemical weathering on the early earth. *Precambrian Research* **80**(1-2), 49-76.

Sugitani K., Mimura K., Suzuki K., Nagamine K., and Sugisaki R. (2003) Stratigraphy and sedimentary petrology of an Archean volcanic-sedimentary succession at Mt. Goldsworthy in the Pilbara Block, Western Australia: Implications of evaporite (nahcolite) and barite deposition. *Precambrian Research* **120**(1-2), 55-79.

Sugitani K., Yamamoto K., Wada H., Binu-Lal S. S., and Yoneshige M. (2002) Geochemistry of Archean carbonaceous cherts deposited at immature island-arc setting in the Pilbara block, Western Australia. *Sedimentary Geology* **151**(1-2), 45-66.

Sugitani K., Yamashita F., Nagaoka T., Minami M., and Yamamoto K. (2006) Geochemistry of heavily altered Archean volcanic and volcaniclastic rocks of the Warrawoona Group, at Mt. Goldsworthy in the Pilbara Craton, Western Australia: Implications for alteration and origin. *Geochemical Journal* **40**(5), 523-535.

Sugitani K., Yamashita F., Nagaoka T., Yamamoto K., Minami M., Mimura K., and Suzuki K. (2006) Geochemistry and sedimentary petrology of Archean clastic sedimentary rocks at Mt. Goldsworthy, Pilbara Craton, Western Australia: Evidence for the early evolution of continental crust and hydrothermal alteration. *Precambrian Research* **147**(1-2), 124-147.

Sugitani K. Horiuchi Y. Adachi M.and Sugisaki R. (1996) Anomalously low Al2O3/TiO2 values for Archean cherts from the Pilbara block, western Australia - Possible evidence for extensive chemical weathering on the early earth. *Precambrian Research* **80**(1-2), 49-76.

Sugitani K.Yamamoto K. Wada H. Binu-Lal S.S.and Yoneshige M. (2002) Geochemistry of Archean carbonaceous cherts deposited at immature island-arc setting in the Pilbara Block, Western Australia. *Sedimentary Geology* **151**(1-2), 45-66.

Sylvestre F. (2009) Le monde microscopique des diatomées, Vol. 2009. cerege.

$\mathcal{T}$

Taylor H. P. and Epstein S. (1962) Relationship between O 18 /O 16 ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks; Part 1, Principles and experimental results. *Geol Soc Am Bull* **73**(4), 461-480.

Taylor H. P.Jr. (1977) Water/rock interactions and the origin of H2O in granitic batholiths: Thirtieth William Smith lecture *Journal of the Geological Society* **133**(6), 509-558.

Thiery R., Vidal J., and Dubessy J. (1994) Phase equilibria modelling applied to fluid inclusions: Liquid-vapour equilibria and calculation of the molar volume in the CO2CH4N2 system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(3), 1073-1082.

Thomazo C., Ader M., Farquhar J., and Philippot P. (2009) Methanotrophs regulated atmospheric sulfur isotope anomalies during the Mesoarchean (Tumbiana Formation, Western Australia). *Earth and Planetary Science Letters* **279**(1-2), 65-75.

Tice M. M., Bostick B. C., and Lowe D. R. (2004) Thermal history of the 3.5-3.2 Ga Onverwacht and Fig Tree Groups, Barberton greenstone belt, South Africa, inferred by Raman microspectroscopy of carbonaceous material. *Geology* **32**(1), 37-40.

Tice M. M. and Lowe D. R. (2006) The origin of carbonaceous matter in pre-3.0 Ga greenstone terrains: A review and new evidence from the 3.42 Ga Buck Reef Chert. *Earth-Science Reviews* **76**(3-4), 259-300.

Touboul M., Kleine T., Bourdon B., Palme H., and Wieler R. (2007) Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. *Nature* **450**(7173), 1206-1209.

Toulkeridis T., Goldstein S. L., Clauer N., KroÌˆner A., Todt W., and Schidlowski M. (1998) Sm-Nd, Rb-Sr and Pb-Pb dating of silicic carbonates from the early Archaean Barberton Greenstone Belt, South Africa: Evidence for post-depositional isotopic resetting at low temperature. *Precambrian Research* **92**(2), 129-144.

Toulkeridis T., Goldstein S. L., Clauer N., Kroner A., and Lowe D. R. (1994) Sm-Nd dating of Fig Tree clay minerals of the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Geology* **22**(3), 199-202.

Trail D., Mojzsis S. J., and Harrison T. M. (2007) Thermal events documented in Hadean zircons by ion microprobe depth profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 4044-4065.

Trail D., Mojzsis S. J., Harrison T. M., Schmitt A. K., Watson E. B., and Young E. D. (2007) Constraints on Hadean zircon protoliths from oxygen isotopes, Ti-thermometry, and rare earth elements. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **8**.

Treguer P.; Nelson D.M.; Van Bennekom A.J.; DeMaster D.J.; Leynaert A.; and Queguiner B. (1995) The silica balance in the world ocean : a reestimate. *Science* **268**, 375-379.

Trendall A. F. (1983) Iron-Formation Facts and Problem. Elsevier.

Trendall A. F. (1995) Paradigms for the Pilbara. *Geological Society, London, Special Publications* **95**(1), 127-142.

Trendall A. F., and Blockley J.G.,. (1970) The Iron-Formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia. *Geological Survey Western Australia Bulletin* 119.

Trendall A. F., Compston W., Nelson D. R., De Laeter J. R., and Bennett V. C. (2004) SHRIMP zircon ages constraining the depositional chronology of the Hamersley Group, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* **51**(5), 621-644.

Turrell G. and Corset J. (1996) Raman microscopy developments and applications. Academic Press.

Tyler S. A. and Barghoorn E. S. (1963) Ambient pyrite grains in Precambrian cherts. *Am J Sci* **261**(5), 424-432.

$\mathcal{U}$

Ueno Y., Ono S., Rumble D., and Maruyama S. (2008) Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: New evidence for microbial sulfate reduction in the early Archean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**(23), 5675-5691.

Ueno Y. ;Isozaki Y. ;Yurimoto H. ; and Maruyama S. (2001) Carbon isotopic signatures of individual archean microfossils(?) from Western Australia. *International Geology Reviews* **43**, 196-212.

Ueno Y., Isozaki Y. and McNamara K. J. (2006) Coccoid-like microstructures in a 3.0 Ga chert from western Australia. *International Geology Review* **48**, 78-88.

Urey H.C., Lowenstan H.A., Epstein S. and McKinney C.R. (1951) Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England Denmark and the Southern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **62**, 399-416.

Urey H. C. (1947) The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.

Urey H.C. and Bradley C.A. (1931) On the relative abundances of isotopes. *Physical Review* **38**(4), 718-724.

$\mathcal{V}$

Valley J.W. and O'Neil J.R. (1984) Fluid heterogeneity during granulite facies metamorphism in the adirondacks : stable isotope evidence. *Contributions Mineralogy and Petrology* **85**, 158-173.

Valley J. W., Lackey J. S., Cavosie A. J., Clechenko C. C., Spicuzza M. J., Basei M. A. S., Bindeman I. N., Ferreira V. P., Sial A. N., King E. M., Peck W. H., Sinha A. K., and Wei C. S. (2005) 4.4 billion years of crustal maturation: Oxygen isotope ratios of magmatic zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **150**(6), 561-580.

Valley J. W., Peck W. H., King E. M., and Wilde S. A. (2002) A cool early Earth. *Geology* **30**(4), 351-354.

Valley J. W., Taylor Jr H. P., and O'Neil J. R. (1986) Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. *Reviews in Mineralogy*, Vol.**16.**

Van den Boorn S. van Bergen M. J. Nijman W. and Vroon P. Z. (2007) Dual role of seawater and hydrothermal fluids in Early Archean chert formation: Evidence from silicon isotopes. *Geology* **35**(10), 939-942.

Van Kranendonk M. J. and Pirajno F. (2004) Geochemistry of metabasalts and hydrothermal alteration zones associated with c. 3.45 Ga chert and barite deposits: implications for the geological setting of the Warrawoona Group, Pilbara Craton, Australia. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* **4**, 253-278.

Van Kranendonk M. J. (2006) Volcanic degassing, hydrothermal circulation and the flourishing of early life on Earth: A review of the evidence from c. 3490-3240 Ma rocks of the Pilbara Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Earth-Science Reviews* **74**(3-4), 197-240.

Van Kranendonk M. J., Kröner A., Hegner E., and Connelly J. (2009) Age, lithology and structural evolution of the c. 3.53 Ga Theespruit Formation in the Tjakastad area, southwestern Barberton Greenstone Belt, South Africa, with implications for Archaean tectonics. *Chemical Geology* **261**(1-2), 115-139.

Van Kranendonk M. J., Philippot P., Lepot K., Bodorkos S., and Pirajno F. (2008) Geological setting of Earth's oldest fossils in the ca. 3.5 Ga Dresser Formation, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research* **167**(1-2), 93-124.

Van Zuilen M. A. Chaussidon M. Rollion-Bard C. and Marty B. (2007) Carbonaceous cherts of the Barberton Greenstone Belt, South Africa: Isotopic, chemical and structural characteristics of individual microstructures. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**(3), 655-669.

Van Zuilen M.A. Lepland A. Teranes J. Finarelli J. Wahlen M.and Arrhenius G. (2003) Graphite and carbonates in the 3.8 Ga odl Isua Supracrustal Belt, southern West Greenland. *Precambrian Research* **126**, 331-348.

Varekamp J. C., Pasternack G. B., and Rowe Jr. G. L. (2000) Volcanic lake systematics II. Chemical constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **97**(1-4), 161-179.

Varela D. E., Pride C. J., and Brzezinski M. A. (2004) Biological fractionation of silicon isotopes in Southern Ocean surface waters. *Global Biogeochemical Cycles* **18**(1), GB1047 1-8.

Veizer J., Hoefs J., Lowe D. R., and Thurston P. C. (1989) Geochemistry of Precambrian carbonates: II. Archean greenstone belts and Archean sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(4), 859-871.

Vielzeuf D., Champenois M., Valley J. W., Brunet F., and Devidal J. L. (2005) SIMS analyses of oxygen isotopes: Matrix effects in Fe-Mg-Ca garnets. *Chemical Geology* **223**(4), 208-226.

Von Ardenne M. (1956) Tabellen der Electronenphysik, Ionenphysik und über mikroskopie. Deustcher Verlag der Wissenchaften.

Von Damm K.L. Bischoff J.L.and Rosenbauer R.J. (1991) Quartz solubility in hydrothermal seawater : an experimental study and equation describing quartz solubility for up to 0.5 M NaCl solutions. *American Journal of Science* **291**, 977-1007.

W

Walter M. R., Buick R., and Dunlop J. S. R. (1980) Stromatolites 3,400-3,500 Myr Old from the North-Pole Area, Western-Australia. *Nature* **284**(5755), 443-445.

Watson E. B. and Harrison T. M. (2005) Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth. *Science* **308**(5723), 841-844.

Watt R.G. Wright P. Galloway S. and McLean C. (1997) Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **61**(20), 4337-4348.

Weis D. and Wasserburg G. J. (1987) RbSr and SmNd isotope geochemistry and chronology of cherts from the Onverwacht Group (3.5 AE), South Africa *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**(4), 973-984.

Weisbrod A. and Leroy J. (1987) Comportement metastable des inclusions fluides monophasees dans les mineraux des roches. Consequences. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 455-459.

Weisbrod A. (1984) Utilisation des inclusions fluides en geothermobarométrie. I. *In Thermométrie et barométrie géologiques*., Vol. **2**, pp. 415-459.

Weisbrod A. P. B., and Touret J.,. (1976) Les inclusions fluides en pétrologie-géochimie - Tendances actuelles. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr*. **99**, 140-152.

Widdel F., Schnell S., Heising S., Ehrenreich A., Assmus B., and Schink B. (1993) Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature* **362**(6423), 834-836.

Wilde S. A., Valley J. W., Peck W. H., and Graham C. M. (2001) Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* **409**(6817), 175-178.

Williams D.B. and Barry Carter C. (1996) Transmission electron microscopy : a textbook for materials science.

Williams L. A. and Crerar D. A. (1985) Silica diagenesis: II. General mechanisms. J*ournal of Sedimentary Petrology* **55(**3), 312-321.

Williams L. A., Parks G. A., and Crerar D. A. (1985) Silica diagenesis: I. Solubility controls. *Journal of Sedimentary Petrology* **55(**3), 301-311.

Williams P. (1979) The sputtering process and sputtered ion emission. *Surface Science* **90**, 588-634.

Williams P. (1983) Secondary ion mass spectrometry. *Applied Atomic Collision Physics* **4**, 327-377.

Winter B. L.and Knauth L. P. (1992) Stable Isotope Geochemistry of Cherts and Carbonates from the 2.0-Ga Gunflint Iron Formation - Implications for the Depositional Setting, and the Effects of Diagenesis and Metamorphism. *Precambrian Research* **59**(3-4), 283-313.

Wood B. J. and Halliday A. N. (2005) Cooling of the Earth and core formation after the giant impact. *Nature* **437**(7063), 1345-1348.

Wood J. A., Dickey Jr. J. S., Marvin U. B., and Powell B. N. (1970) Lunar anorthosites. *Science* **167**(3918), 602-604.

$\mathcal{Y}$

Yardley B.W.D.; Banks D.A. ;Barnicoat A.C. (2000) The chemistry of crustal brines: tracking their origins. I. *In Hydrothermal iron oxide copper gold and related deposits, a global perspective* pp. 61-70.

Yardley B. W. D. and Graham J. T. (2002) The origins of salinity in metamorphic fluids. *Geofluids* **2**(4), 249-256.

$\mathcal{Z}$

Zachos J. ; Pagani M. Sloan L., Thomas E. and Billups K. (2001) Trends, rythms and aberrations in Global climate 65 Ma to Present. *Science* **292**, 686-692.

Zahnle K. J. (2006) Earth's earliest atmosphere. *Elements* **2**(4), 217-222.

Zhang Y.-G. and Frantz J. D. (1987) Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaClKClCaCl2H2O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* **64**(3-4), 335-350.

Zheng Yong-Fei. (1996) Oxygen isotope fractionations involving apatites: Application to paleotemperature determination. *Chemical Geology* **127**(1-3), 177-187.

Zhou Y., Chown E. H., Guha J., Lu H., and Tu G. (1994) Hydrothermal origin of Late Proterozoic bedded chert at Gusui, Guangdong, China: petrological and geochemical evidence. *Sedimentology* **41**(3), 605-619.

Ziegler K., Chadwick O. A., Brzezinski M. A., and Kelly E. F. (2005) Natural variations of 30Si ratios during progressive basalt weathering, Hawaiian Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(19), 4597-4610.

Ziegler K., Chadwick O. A., White A. F., and Brzezinski M. A. (2005) d30Si systematics in a granitic saprolite, Puerto Rico. *Geology* **33**(10), 817-820.

Ziegler K. and Longstaffe F. J. (2000) Clay mineral authigenesis along a mid-continental scale fluid conduit in Palaeozoic sedimentary rocks from southern Ontario, Canada. *Clay Minerals* **35**(1), 239-260.

Zinner E., Fahey A.J. and McKeegan K.D. (1986) Caracterisation of electron multipliers by charge distribution. *In Proceedings of the fifth International conference on secondary ion mass spectrometry* **SIMS V**, pp. 170-172.

Mesures isotopiques d'oxygène
avec un faisceau de sonde ionique de 20 µm
dans les échantillons cherts Précambriens

Echantillon 1a of 06/29/84 (F^m Gunflint)

Analyses	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
5.00	24.29	0.39	microquartz
6.00	24.35	0.39	microquartz
7.00	24.17	0.39	microquartz
8.00	24.51	0.38	microquartz
9.00	22.39	0.39	microquartz
10.00	23.73	0.39	microquartz
12.00	24.58	0.39	microquartz
13.00	21.74	0.39	microquartz
14.00	23.51	0.39	microquartz
15.00	23.06	0.39	microquartz
16.00	23.15	0.39	microquartz
17.00	23.79	0.39	microquartz
18.00	23.15	0.39	microquartz
19.00	24.11	0.39	microquartz
20.00	24.13	0.39	microquartz
21.00	20.09	0.38	microquartz
22.00	23.04	0.39	microquartz
23.00	23.35	0.39	microquartz
24.00	23.07	0.39	microquartz
25.00	24.65	0.39	microquartz
26.00	24.84	0.38	microquartz
27.00	23.18	0.39	microquartz
28.00	23.46	0.39	microquartz
29.00	23.65	0.39	microquartz
30.00	25.18	0.39	microquartz
31.00	25.16	0.39	microquartz
33.00	23.55	0.39	microquartz
34.00	23.62	0.39	microquartz
37.00	22.41	0.39	microquartz
38.00	23.60	0.39	microquartz
39.00	24.15	0.39	microquartz
40.00	24.19	0.38	microquartz
41.00	24.17	0.39	microquartz
44.00	23.96	0.38	microquartz
45.00	24.04	0.39	microquartz
58.00	23.89	0.38	microquartz
59.00	24.17	0.39	microquartz
60.00	24.00	0.39	microquartz
61.00	24.31	0.38	microquartz
62.00	24.70	0.38	microquartz
66.00	24.20	0.38	microquartz
67.00	24.96	0.39	microquartz
68.00	21.90	0.38	microquartz
69.00	24.44	0.38	microquartz
70.00	23.23	0.38	microquartz
71.00	24.56	0.38	microquartz
72.00	23.83	0.38	microquartz
78.00	24.45	0.38	microquartz
79.00	25.21	0.38	microquartz
86.00	23.69	0.38	microquartz
87.00	24.63	0.38	microquartz
88.00	24.53	0.39	microquartz
89.00	24.41	0.39	microquartz
92.00	24.49	0.38	microquartz
94.00	24.96	0.39	microquartz
97.00	23.97	0.39	microquartz
101.00	24.13	0.38	microquartz
102.00	24.67	0.38	microquartz
100.00	24.34	0.39	microquartz
5.00	22.68	0.49	microquartz
15.00	23.93	0.49	microquartz
23.00	22.79	0.49	microquartz
24.00	23.91	0.49	microquartz
25.00	23.06	0.49	microquartz
26.00	23.55	0.49	microquartz
27.00	20.63	0.49	microquartz
28.00	24.16	0.49	microquartz
29.00	23.17	0.49	microquartz
30.00	23.94	0.49	microquartz
31.00	23.30	0.49	microquartz
32.00	23.56	0.49	microquartz
33.00	23.39	0.49	microquartz
34.00	23.91	0.48	microquartz
35.00	23.62	0.49	microquartz
36.00	23.27	0.49	microquartz
37.00	23.64	0.49	microquartz
40.00	23.20	0.48	microquartz
41.00	23.24	0.48	microquartz
43.00	23.74	0.49	microquartz
44.00	23.08	0.49	microquartz
49.00	23.15	0.48	microquartz
50.00	23.43	0.49	microquartz
56.00	24.78	0.49	microquartz
57.00	23.52	0.48	microquartz
59.00	23.64	0.48	microquartz
60.00	23.68	0.49	microquartz
63.00	23.18	0.49	microquartz
64.00	23.53	0.48	microquartz
65.00	23.39	0.48	microquartz
76.00	24.27	0.49	microquartz
77.00	23.86	0.49	microquartz
78.00	24.13	0.49	microquartz
79.00	24.27	0.49	microquartz
81.00	21.68	0.50	microquartz
82.00	24.03	0.49	microquartz
83.00	24.20	0.49	microquartz
84.00	24.24	0.49	microquartz
86.00	24.34	0.49	microquartz
87.00	24.05	0.49	microquartz
88.00	24.25	0.49	microquartz
90.00	23.75	0.49	microquartz
91.00	23.90	0.49	microquartz
92.00	23.74	0.48	microquartz
93.00	23.24	0.49	microquartz
94.00	23.89	0.49	microquartz
97.00	22.93	0.49	microquartz

Echantillon 1c of 06/29/84 (F^m Gunflint)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	23.96	0.32	microquartz
2	23.48	0.33	microquartz
3	22.91	0.33	microquartz
4	24.51	0.33	microquartz
6	23.08	0.32	microquartz
7	23.41	0.33	microquartz
9	23.65	0.32	microquartz
10	24.69	0.32	microquartz
11	24.37	0.33	microquartz
12	24.30	0.32	microquartz
15	25.19	0.33	microquartz
16	23.96	0.34	microquartz
17	23.91	0.33	microquartz
18	22.15	0.32	microquartz
19	24.51	0.33	microquartz
20	25.29	0.32	microquartz
21	23.54	0.33	microquartz
22	25.01	0.34	microquartz
23	21.96	0.33	microquartz
24	22.76	0.32	microquartz
25	23.72	0.33	microquartz
26	21.62	0.33	microquartz
27	23.09	0.33	microquartz
29	22.64	0.32	microquartz
30	22.76	0.32	microquartz
45	23.61	0.32	microquartz
46	23.48	0.32	microquartz
58	24.41	0.33	microquartz
59	22.44	0.33	microquartz
60	22.41	0.33	microquartz
61	26.64	0.33	microquartz
65	22.90	0.33	microquartz
69	24.09	0.33	microquartz
70	24.07	0.34	microquartz
71	24.08	0.33	microquartz
73	24.20	0.33	microquartz
74	24.77	0.33	microquartz
75	22.55	0.33	microquartz
117	23.91	0.34	microquartz
118	24.74	0.34	microquartz
119	22.26	0.34	microquartz
120	24.31	0.34	microquartz
133	24.29	0.34	microquartz
134	24.79	0.34	microquartz
135	23.07	0.35	microquartz
136	25.75	0.34	microquartz
137	25.38	0.33	microquartz
138	24.61	0.33	microquartz
139	24.19	0.35	microquartz
140	22.73	0.35	microquartz
141	23.27	0.35	microquartz
142	24.28	0.34	microquartz
143	23.88	0.34	microquartz
144	21.75	0.33	microquartz
145	22.85	0.34	microquartz
146	23.96	0.35	microquartz
121	22.58	0.35	microquartz
122	24.67	0.35	microquartz
123	24.61	0.35	microquartz
124	23.67	0.35	microquartz
107	24.06	0.35	microquartz
108	23.88	0.34	microquartz
111	23.40	0.35	microquartz
86	24.02	0.34	microquartz
87	24.85	0.33	microquartz
88	22.91	0.33	microquartz
90	24.14	0.34	microquartz
94	23.07	0.35	microquartz
96	24.61	0.35	microquartz
97	25.30	0.35	microquartz
100	24.77	0.35	microquartz
102	24.03	0.34	microquartz
103	24.10	0.35	microquartz
99	23.96	0.34	microquartz
10A	23.49	0.29	microquartz
11A	22.56	0.29	microquartz
16A	23.79	0.29	microquartz
17A	22.22	0.28	microquartz
18A	23.92	0.29	microquartz
19A	25.08	0.29	microquartz
20A	24.79	0.29	microquartz
21A	24.40	0.28	microquartz
22A	24.02	0.29	microquartz
26A	24.57	0.29	microquartz
27A	24.42	0.29	microquartz
28A	22.16	0.29	microquartz
30A	24.49	0.30	microquartz
31A	22.72	0.29	microquartz
32A	23.00	0.28	microquartz
37A	24.63	0.29	microquartz
39A	24.14	0.29	microquartz
3A	24.47	0.28	microquartz
42A	20.92	0.28	microquartz
43A	24.92	0.28	microquartz
44A	25.08	0.28	microquartz
4A	20.83	0.28	microquartz
5A	22.68	0.29	microquartz
6A	24.65	0.29	microquartz
7A	22.57	0.29	microquartz
8A	21.90	0.29	microquartz
9A	23.74	0.29	microquartz
23B	24.59	0.50	microquartz
26B	23.29	0.50	microquartz
1B	21.86	0.52	microquartz
3B	23.21	0.50	microquartz
24B	23.87	0.39	microquartz
26B	24.91	0.38	microquartz
25B	22.13	0.40	microquartz
4B	19.82	0.50	megaquartz
5B	23.47	0.50	megaquartz
14B	18.90	0.49	megaquartz
15B	18.47	0.50	megaquartz
33B	24.63	0.39	megaquartz
38B	27.61	0.39	megaquartz
39B	27.49	0.39	megaquartz
40B	27.22	0.39	megaquartz
106	17.92	0.35	quartz vein
68	18.37	0.33	quartz vein
82	17.82	0.34	quartz vein
83	18.11	0.33	quartz vein
84	21.49	0.35	quartz vein
85	21.36	0.33	quartz vein
91	19.03	0.34	quartz vein
98	18.92	0.33	quartz vein
101	18.77	0.34	quartz vein
110	17.75	0.35	quartz vein
92	18.37	0.35	quartz vein
93	18.75	0.34	quartz vein
12A	24.09	0.29	quartz vein
13A	18.38	0.29	quartz vein
14A	17.78	0.29	quartz vein
15A	18.13	0.29	quartz vein
1A	18.12	0.29	quartz vein
23A	16.70	0.28	quartz vein
24A	19.70	0.29	quartz vein
2A	18.10	0.28	quartz vein
33A	16.40	0.29	quartz vein
34A	16.52	0.29	quartz vein
35A	16.88	0.29	quartz vein
36A	17.86	0.29	quartz vein
40A	18.80	0.29	quartz vein
32	23.51	0.32	fibrous quartz
33	22.23	0.32	fibrous quartz
34	22.38	0.33	fibrous quartz
41	22.53	0.33	fibrous quartz
42	22.20	0.34	fibrous quartz
43	23.96	0.32	fibrous quartz
44	23.42	0.34	fibrous quartz
47	27.92	0.32	fibrous quartz
50	27.00	0.33	fibrous quartz
51	25.87	0.33	fibrous quartz
52	22.65	0.33	fibrous quartz
54	22.20	0.32	fibrous quartz
55	22.82	0.33	fibrous quartz
56	25.01	0.34	fibrous quartz
57	24.82	0.34	fibrous quartz
76	24.73	0.33	fibrous quartz
77	24.65	0.33	fibrous quartz
78	24.77	0.34	fibrous quartz
79	22.79	0.32	fibrous quartz
81	22.49	0.34	fibrous quartz
115	23.98	0.34	fibrous quartz
125	23.19	0.35	fibrous quartz
126	22.14	0.33	fibrous quartz
127	22.13	0.33	fibrous quartz
128	25.62	0.34	fibrous quartz
129	26.02	0.34	fibrous quartz
130	22.05	0.34	fibrous quartz
131	21.81	0.35	fibrous quartz
132	26.18	0.34	fibrous quartz
147	21.91	0.35	fibrous quartz
148	22.26	0.34	fibrous quartz
149	24.68	0.35	fibrous quartz
150	23.89	0.33	fibrous quartz
10B	25.01	0.50	fibrous quartz
18B	26.24	0.51	fibrous quartz
19B	25.77	0.50	fibrous quartz
20B	25.99	0.52	fibrous quartz
6B	23.50	0.50	fibrous quartz
7B	23.31	0.51	fibrous quartz
8B	24.83	0.50	fibrous quartz
11B	25.36	0.50	fibrous quartz
12B	25.49	0.50	fibrous quartz
28B	24.24	0.38	fibrous quartz
29B	23.73	0.40	fibrous quartz
30B	24.00	0.38	fibrous quartz
32B	25.16	0.39	fibrous quartz
34B	23.22	0.38	fibrous quartz
35B	23.17	0.38	fibrous quartz
36B	23.79	0.38	fibrous quartz
37B	24.12	0.38	fibrous quartz
41B	24.00	0.39	fibrous quartz
42B	22.78	0.38	fibrous quartz
43B	24.26	0.40	fibrous quartz
44B	26.02	0.39	fibrous quartz
45B	26.41	0.39	fibrous quartz
46B	26.39	0.38	fibrous quartz
47B	26.12	0.39	fibrous quartz

Echantillon 3 of 06/30/84 (F^m Gunflint)

Analyses	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	24.5	0.5	microquartz
2	23.9	0.5	microquartz
3	23.5	0.5	microquartz
4	20.9	0.5	microquartz
5	23.9	0.5	microquartz
6	23.6	0.5	microquartz
7	24.2	0.5	microquartz
8	23.1	0.5	microquartz
9	23.3	0.5	microquartz
10	23.6	0.5	microquartz
11	23.2	0.5	microquartz
12	23.0	0.5	microquartz
13	23.5	0.5	microquartz
14	23.3	0.5	microquartz
15	22.7	0.5	microquartz
16	23.1	0.5	microquartz
17	22.8	0.5	microquartz
18	22.9	0.5	microquartz
19	23.3	0.5	microquartz
20	22.8	0.5	microquartz
21	23.1	0.5	microquartz
22	23.1	0.5	microquartz
23	23.1	0.5	microquartz
24	23.4	0.5	microquartz
28	22.7	0.5	microquartz
29	23.1	0.5	microquartz
30	23.7	0.5	microquartz
35	24.2	0.5	microquartz
36	22.8	0.5	microquartz
37	23.7	0.5	microquartz
38	24.0	0.5	microquartz
39	23.8	0.5	microquartz
42	22.5	0.5	microquartz
43	24.4	0.5	microquartz
47	22.9	0.5	microquartz
48	22.9	0.5	microquartz
50	22.5	0.5	microquartz
51	22.5	0.5	microquartz
55	23.2	0.5	microquartz
56	23.6	0.5	microquartz
57	23.4	0.5	microquartz
59	23.9	0.5	microquartz
60	21.0	0.5	microquartz
61	21.6	0.5	microquartz
63	23.2	0.5	microquartz
64	24.0	0.5	microquartz
65	24.0	0.5	microquartz
1C	24.5	0.1	microquartz
2C	24.0	0.2	microquartz
3C	23.6	0.2	microquartz
4C	25.4	0.2	microquartz
9C	24.3	0.1	microquartz
11C	23.1	0.1	microquartz
12C	22.4	0.2	microquartz

Echantillon 4 of 06/30/84 (F^m Gunflint)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	24.54	0.35	microquartz
2	24.08	0.35	microquartz
3	21.07	0.35	microquartz
4	24.93	0.35	microquartz
5	24.46	0.35	microquartz
6	24.60	0.35	microquartz
7	25.31	0.35	microquartz
8	24.43	0.35	microquartz
9	25.30	0.35	microquartz
10	24.14	0.35	microquartz
11	25.32	0.35	microquartz
12	24.14	0.35	microquartz
13	22.79	0.35	microquartz
14	22.17	0.35	microquartz
15	24.95	0.35	microquartz
16	25.20	0.35	microquartz
17	25.01	0.35	microquartz
18	23.93	0.35	microquartz
19	24.31	0.35	microquartz
20	21.94	0.36	microquartz
21	21.27	0.35	microquartz
22	22.14	0.35	microquartz
23	20.87	0.35	microquartz
24	20.37	0.35	microquartz
25	24.11	0.36	microquartz
26	25.33	0.35	microquartz
27	24.00	0.35	microquartz
28	25.06	0.35	microquartz
29	24.37	0.35	microquartz
30	24.93	0.35	microquartz
41	25.11	0.35	microquartz
42	25.64	0.36	microquartz
46	25.07	0.35	microquartz
47	24.91	0.36	microquartz
48	22.68	0.35	microquartz
49	24.58	0.35	microquartz
50	22.08	0.35	microquartz
51	21.66	0.36	microquartz
52	21.44	0.35	microquartz
53	25.23	0.35	microquartz
54	25.09	0.35	microquartz
55	25.64	0.35	microquartz
56	26.02	0.36	microquartz
57	25.14	0.37	microquartz
58	25.37	0.36	microquartz
60	25.60	0.52	microquartz
61	25.89	0.52	microquartz
62	25.52	0.52	microquartz
67	23.62	0.52	microquartz
82	23.46	0.52	microquartz
83	25.16	0.52	microquartz
93	25.61	0.52	microquartz
94	25.37	0.52	microquartz
96	23.05	0.52	microquartz
97	25.46	0.52	microquartz
97	25.46	0.52	microquartz
98	24.23	0.53	microquartz
99	22.54	0.52	microquartz
107	23.03	0.52	microquartz
108	21.60	0.53	microquartz
109	24.37	0.52	microquartz
110	24.21	0.52	microquartz
111	21.77	0.52	microquartz
112	24.32	0.53	microquartz
113	23.49	0.52	microquartz
126	24.73	0.52	microquartz
127	24.37	0.52	microquartz
128	24.61	0.52	microquartz
129	26.21	0.52	microquartz
130	25.38	0.52	microquartz
131	25.59	0.52	microquartz
132	23.76	0.52	microquartz
133	21.35	0.53	microquartz
134	24.68	0.53	microquartz
135	22.59	0.52	microquartz
136	24.88	0.52	microquartz
137	25.30	0.52	microquartz
138	24.33	0.52	microquartz
139	25.59	0.52	microquartz
140	25.45	0.52	microquartz
141	26.74	0.52	microquartz
142	24.97	0.52	microquartz
143	24.82	0.52	microquartz
144	26.70	0.52	microquartz
145	26.51	0.52	microquartz
146	21.88	0.52	microquartz
147	23.34	0.52	microquartz
148	24.59	0.52	microquartz
149	25.71	0.52	microquartz
150	27.01	0.52	microquartz
174	25.17	0.16	microquartz
175	25.19	0.17	microquartz
181	26.64	0.16	microquartz
182	26.27	0.16	microquartz
183	26.68	0.15	microquartz
69	22.02	0.52	microquartz
72	23.86	0.52	microquartz
73	19.76	0.53	microquartz
74	14.61	0.52	microquartz
75	17.53	0.52	microquartz
76	18.90	0.53	microquartz
77	22.59	0.53	microquartz
78	13.43	0.52	microquartz
84	21.57	0.52	microquartz
85	18.23	0.52	microquartz
114	26.84	0.52	microquartz
117	23.90	0.52	microquartz
118	26.62	0.52	microquartz
119	23.04	0.53	microquartz
124	26.46	0.53	microquartz
125	26.42	0.52	microquartz
156	24.45	0.17	microquartz
157	24.10	0.15	microquartz
163	24.25	0.16	microquartz
164	22.68	0.15	microquartz
166	25.39	0.16	microquartz
167	23.69	0.15	microquartz
168	23.70	0.16	microquartz
169	23.41	0.15	microquartz
170	22.85	0.15	microquartz
171	24.29	0.15	microquartz
172	23.05	0.17	microquartz
177	24.88	0.15	microquartz
178	25.06	0.15	microquartz
180	25.23	0.16	microquartz
86	19.36	0.52	quartz vein
87	18.88	0.52	quartz vein
88	25.97	0.53	quartz vein
89	19.35	0.52	quartz vein
90	24.19	0.52	quartz vein
115	21.63	0.52	quartz vein
116	21.85	0.52	quartz vein
120	20.86	0.52	quartz vein
121	20.46	0.52	quartz vein
122	21.66	0.52	quartz vein
123	21.80	0.53	quartz vein
155	21.67	0.16	quartz vein
165	21.62	0.15	quartz vein
173	16.49	0.16	quartz vein
176	18.44	0.15	quartz vein
179	17.92	0.16	quartz vein
63	10.86	0.52	detrital quartz
64	9.94	0.52	detrital quartz
65	9.51	0.53	detrital quartz
66	11.13	0.52	detrital quartz
158	8.72	0.15	detrital quartz
159	9.95	0.17	detrital quartz
160	9.65	0.16	detrital quartz
161	9.50	0.16	detrital quartz
162	10.29	0.16	detrital quartz
68	9.07	0.52	detrital quartz
70	9.93	0.52	detrital quartz
71	10.14	0.52	detrital quartz
31	10.52	0.35	detrital quartz
32	10.47	0.35	detrital quartz
35	11.97	0.36	detrital quartz
36	10.06	0.35	detrital quartz
37	9.60	0.35	detrital quartz
38	10.11	0.35	detrital quartz
39	10.75	0.36	detrital quartz
40	10.23	0.35	detrital quartz
43	9.44	0.35	detrital quartz
44	9.52	0.35	detrital quartz
45	10.19	0.35	detrital quartz
79	9.38	0.53	detrital quartz
80	9.32	0.52	detrital quartz
81	9.24	0.53	detrital quartz
104	11.69	0.52	detrital quartz
105	11.07	0.52	detrital quartz
106	11.55	0.53	detrital quartz
33	25.96	0.35	fibrous quartz
34	26.12	0.36	fibrous quartz

Echantillon 5 of 06/30/84 (F^m Gunflint)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	21.58	0.15	microquartz
2	21.28	0.16	microquartz
3	21.68	0.15	microquartz
4	21.64	0.15	microquartz
5	21.63	0.14	microquartz
6	21.61	0.15	microquartz
7	19.66	0.15	microquartz
8	19.44	0.14	microquartz
9	21.43	0.13	microquartz
10	20.62	0.15	microquartz
12	21.80	0.16	microquartz
14	20.84	0.14	microquartz
15	21.62	0.15	microquartz
19	23.07	0.14	microquartz
24	21.14	0.15	microquartz
25	22.25	0.14	microquartz
26	21.11	0.15	microquartz
27	21.48	0.14	microquartz
28	21.71	0.14	microquartz
29	23.96	0.16	microquartz
30	22.51	0.14	microquartz
32	19.81	0.13	microquartz
33	20.59	0.14	microquartz
34	20.95	0.14	microquartz
36	24.83	0.15	microquartz
37	19.58	0.14	microquartz
42	22.60	0.14	microquartz
43	22.95	0.14	microquartz
44	22.42	0.15	microquartz
45	22.42	0.15	microquartz
46	22.51	0.16	microquartz
47	22.24	0.15	microquartz
48	21.33	0.15	microquartz
49	19.75	0.14	microquartz
50	20.55	0.15	microquartz
51	20.54	0.14	microquartz
52	22.93	0.14	microquartz
53	22.95	0.15	microquartz
54	22.08	0.14	microquartz
55	23.24	0.14	microquartz
56	19.29	0.15	microquartz
57	19.29	0.14	microquartz
58	21.83	0.14	microquartz
59	20.25	0.15	microquartz
60	21.43	0.15	microquartz
61	23.11	0.14	microquartz
62	22.04	0.14	microquartz
63	22.72	0.15	microquartz
64	22.32	0.15	microquartz
65	19.57	0.14	microquartz
66	21.42	0.14	microquartz
67	22.78	0.15	microquartz
68	22.86	0.15	microquartz
69	21.38	0.16	microquartz
70	21.45	0.14	microquartz
71	22.40	0.14	microquartz
72	22.12	0.17	microquartz
73	21.12	0.14	microquartz
74	18.67	0.15	microquartz
75	21.44	0.14	microquartz
76	21.21	0.15	microquartz
77	23.01	0.14	microquartz
78	21.46	0.14	microquartz
79	23.55	0.15	microquartz
80	22.24	0.15	microquartz
81	22.62	0.15	microquartz
82	23.11	0.14	microquartz
83	22.62	6.00	microquartz
84	23.87	0.14	microquartz
85	21.91	0.13	microquartz
86	21.35	0.14	microquartz
87	21.14	0.14	microquartz
88	21.76	0.14	microquartz
89	21.17	0.14	microquartz
90	21.94	0.14	microquartz
92	21.20	0.14	microquartz
93	21.88	0.15	microquartz
94	21.77	0.14	microquartz
95	22.38	0.14	microquartz
96	21.33	0.14	microquartz
97	21.18	0.14	microquartz
98	19.93	0.14	microquartz
99	21.06	0.14	microquartz
100	20.37	0.15	microquartz
101	19.94	0.15	microquartz
102	20.07	0.15	microquartz
103	24.05	0.14	microquartz
104	21.30	0.15	microquartz
105	21.75	0.15	microquartz
106	21.83	0.14	microquartz
107	21.65	0.14	microquartz
108	22.19	0.15	microquartz
109	21.56	0.15	microquartz
110	21.88	0.14	microquartz
16	21.72	0.14	fibrous quartz
17	22.11	0.14	fibrous quartz
18	24.31	0.15	fibrous quartz
20	25.29	0.14	fibrous quartz
21	24.55	0.15	fibrous quartz
22	24.66	0.14	fibrous quartz
23	24.51	0.15	fibrous quartz
35	23.10	0.15	fibrous quartz
38	25.19	0.15	fibrous quartz
39	24.97	0.15	fibrous quartz
40	22.22	0.15	fibrous quartz
41	25.07	0.14	fibrous quartz

Echantillon 1 of 06/07/90 (F^{m} Meentheena)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica		$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
3	21.11	0.21	microquartz	12	16.34	0.20	quartz vein
4	19.78	0.20	microquartz	13	23.55	0.23	quartz vein
5	20.26	0.21	microquartz	14	22.75	0.21	quartz vein
6	19.08	0.20	microquartz	15	15.02	0.20	quartz vein
7	17.31	0.21	microquartz	16	22.43	0.20	quartz vein
8	18.90	0.20	microquartz	28	20.45	0.30	quartz vein
9	19.03	0.20	microquartz	29	19.64	0.30	quartz vein
20	20.48	0.30	microquartz	30	21.40	0.30	quartz vein
21	19.61	0.30	microquartz	31	15.97	0.30	quartz vein
22	16.93	0.30	microquartz	32	19.85	0.31	quartz vein
23	22.56	0.30	microquartz	33	21.58	0.30	quartz vein
24	18.89	0.30	microquartz	34	17.18	0.31	quartz vein
25	21.61	0.31	microquartz	35	16.89	0.31	quartz vein
26	19.46	0.30	microquartz	36	18.04	0.30	quartz vein
27	22.14	0.30	microquartz	37	19.03	0.30	quartz vein
39	14.87	0.30	microquartz	38	18.23	0.30	quartz vein
40	16.92	0.30	microquartz	51	20.54	0.62	quartz vein
41	14.48	0.31	microquartz	52	10.91	0.62	quartz vein
43	18.91	0.62	microquartz	53	22.37	0.62	quartz vein
44	20.35	0.62	microquartz	55	9.06	0.62	quartz vein
45	21.15	0.61	microquartz	56	23.29	0.62	quartz vein
46	16.70	0.62	microquartz	57	17.15	0.62	quartz vein
47	15.56	0.62	microquartz	58	23.26	0.62	quartz vein
48	15.29	0.62	microquartz	59	20.76	0.62	quartz vein
49	16.59	0.61	microquartz	60	22.74	0.62	quartz vein
50	23.83	0.62	microquartz	61	12.73	0.62	quartz vein
64	15.90	0.62	microquartz	62	18.16	0.62	quartz vein
65	12.13	0.62	microquartz	63	12.87	0.62	quartz vein
66	17.15	0.62	microquartz				
67	16.77	0.61	microquartz	1	23.43	0.21	mégaquartz
68	15.81	0.62	microquartz	2	23.83	0.22	mégaquartz
69	20.16	0.62	microquartz	10	24.38	0.21	mégaquartz
70	19.78	0.62	microquartz	17	23.08	0.30	mégaquartz
11	18.62	0.22	microquartz	18	24.17	0.31	mégaquartz
54	23.66	0.62	microquartz	19	24.20	0.30	mégaquartz

Echantillon PPRG 006 (Groupe Warawoona)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	14.20	0.50	microquartz
2	13.80	0.50	microquartz
3	14.34	0.50	microquartz
4	13.78	0.50	microquartz
5	13.67	0.50	microquartz
6	14.17	0.50	microquartz
7	14.67	0.50	microquartz
8	14.18	0.50	microquartz
9	13.39	0.50	microquartz
10	13.58	0.50	microquartz
11	14.13	0.50	microquartz
13	14.23	0.51	microquartz
14	14.46	0.50	microquartz
15	14.18	0.50	microquartz
16	14.19	0.50	microquartz
17	13.86	0.50	microquartz
18	14.52	0.50	microquartz
19	14.69	0.50	microquartz
20	14.63	0.50	microquartz
21	14.64	0.50	microquartz
22	14.86	0.50	microquartz
23	14.35	0.50	microquartz
24	14.64	0.50	microquartz
25	14.48	0.50	microquartz
26	14.58	0.51	microquartz
27	14.48	0.50	microquartz
29	14.93	0.50	microquartz
30	14.36	0.50	microquartz
31	14.22	0.51	microquartz
32	14.59	0.50	microquartz
33	14.41	0.50	microquartz
34	14.12	0.51	microquartz
35	14.69	0.50	microquartz
36	14.42	0.50	microquartz
37	14.24	0.50	microquartz
38	14.68	0.50	microquartz
39	13.82	0.50	microquartz
40	14.09	0.50	microquartz
42	14.10	0.50	microquartz
43	14.23	0.50	microquartz
44	14.49	0.50	microquartz
45	14.26	0.50	microquartz
46	14.58	0.50	microquartz
47	13.89	0.50	microquartz
48	14.02	0.50	microquartz
49	14.30	0.50	microquartz
50	14.53	0.50	microquartz
51	13.91	0.50	microquartz
52	14.42	0.50	microquartz
53	14.53	0.50	microquartz
54	14.30	0.50	microquartz
55	15.17	0.50	microquartz
56	13.79	0.50	microquartz
57	14.31	0.51	microquartz
58	13.95	0.50	microquartz
59	14.32	0.50	microquartz
60	14.36	0.50	microquartz
62	14.10	0.50	microquartz
63	14.92	0.51	microquartz
64	14.71	0.50	microquartz
65	13.90	0.50	microquartz
66	14.81	0.50	microquartz
67	14.05	0.50	microquartz
68	15.05	0.51	microquartz
69	14.73	0.50	microquartz
70	14.23	0.50	microquartz
71	14.46	0.50	microquartz
72	14.93	0.50	microquartz
73	14.42	0.50	microquartz
74	14.64	0.50	microquartz
75	14.99	0.50	microquartz
76	14.21	0.50	microquartz
80	14.84	0.50	microquartz
81	14.57	0.50	microquartz
82	14.27	0.50	microquartz
83	14.85	0.50	microquartz
84	14.58	0.50	microquartz
85	14.90	0.50	microquartz
86	14.68	0.50	microquartz
87	14.78	0.50	microquartz
88	14.89	0.50	microquartz
89	15.09	0.50	microquartz
90	14.58	0.50	microquartz
91	15.20	0.50	microquartz
95	15.75	0.50	microquartz
96	15.36	0.51	microquartz
97	15.06	0.50	microquartz
98	12.92	0.50	microquartz
99	13.07	0.51	microquartz
100	12.80	0.50	microquartz
101	13.02	0.50	microquartz
102	13.30	0.50	microquartz
103	13.48	0.50	microquartz
104	13.47	0.50	microquartz
105	13.54	0.50	microquartz
106	13.68	0.50	microquartz
107	12.76	0.50	microquartz
108	13.81	0.50	microquartz
109	14.22	0.50	microquartz
110	14.24	0.50	microquartz
111	13.59	0.50	microquartz
112	14.26	0.50	microquartz
113	13.82	0.50	microquartz
114	13.55	0.50	microquartz
115	13.94	0.50	microquartz
106	13.68	0.50	microquartz
107	12.76	0.50	microquartz
108	13.81	0.50	microquartz
109	14.22	0.50	microquartz
110	14.24	0.50	microquartz
111	13.59	0.50	microquartz
112	14.26	0.50	microquartz
113	13.82	0.50	microquartz
114	13.55	0.50	microquartz
115	13.94	0.50	microquartz
92	15.40	0.50	quartz vein
93	15.39	0.50	quartz vein
94	15.34	0.50	quartz vein
12	14.41	0.50	quartz vein
28	14.40	0.50	quartz vein
61	14.84	0.50	quartz vein
77	14.02	0.50	quartz vein
78	14.46	0.50	quartz vein
79	14.91	0.50	quartz vein
41	14.07	0.50	quartz vein

Echantillon PPRG 013 (Groupe Warawoona)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica		$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	15.22	0.24	microquartz	47	15.28	0.23	microquartz
2	15.56	0.23	microquartz	48	15.07	0.23	microquartz
3	15.52	0.23	microquartz	49	14.94	0.23	microquartz
4	15.30	0.23	microquartz	50	15.64	0.24	microquartz
5	15.49	0.23	microquartz	51	14.86	0.24	microquartz
6	15.87	0.23	microquartz	52	14.89	0.23	microquartz
7	16.06	0.24	microquartz	53	14.78	0.24	microquartz
8	15.88	0.23	microquartz	54	14.45	0.24	microquartz
9	15.64	0.24	microquartz	55	13.52	0.24	microquartz
10	15.41	0.23	microquartz	56	14.69	0.23	microquartz
17	15.78	0.23	microquartz	57	14.20	0.23	microquartz
18	15.40	0.24	microquartz	58	14.20	0.24	microquartz
20	14.94	0.23	microquartz	59	15.15	0.23	microquartz
21	15.24	0.24	microquartz	60	15.35	0.24	microquartz
22	15.32	0.23	microquartz	61	14.72	0.24	microquartz
23	15.93	0.23	microquartz	62	14.65	0.24	microquartz
24	15.47	0.23	microquartz	63	15.00	0.23	microquartz
25	15.36	0.23	microquartz	64	15.21	0.24	microquartz
26	15.48	0.24	microquartz	65	15.26	0.24	microquartz
27	15.31	0.24	microquartz	66	15.09	0.24	microquartz
28	15.56	0.24	microquartz	39	14.80	0.23	microquartz
29	15.66	0.23	microquartz	11	15.58	0.23	microquartz
30	15.59	0.23	microquartz				
31	14.41	0.23	microquartz	12	15.33	0.24	quartz vein
32	14.80	0.23	microquartz	13	15.95	0.24	quartz vein
35	14.67	0.24	microquartz	14	15.26	0.24	quartz vein
36	14.91	0.23	microquartz	15	16.11	0.23	quartz vein
37	14.70	0.23	microquartz	16	15.74	0.23	quartz vein
38	14.82	0.23	microquartz				
40	14.93	0.23	microquartz	19	19.34	0.23	mégaquartz
41	15.19	0.23	microquartz	33	15.09	0.24	mégaquartz
42	15.14	0.23	microquartz	34	15.52	0.24	mégaquartz
45	15.32	0.23	microquartz	43	15.59	0.23	mégaquartz
46	14.77	0.23	microquartz	44	15.68	0.23	mégaquartz

Echantillon 4 of 03/08/85 (Groupe Warawoona)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	14.38	0.14	microquartz
2	14.72	0.14	microquartz
3	14.57	0.14	microquartz
8	14.29	0.15	microquartz
9	14.29	0.14	microquartz
13	14.77	0.14	microquartz
19	13.79	0.14	microquartz
20	14.42	0.15	microquartz
21	14.61	0.15	microquartz
22	14.23	0.14	microquartz
23	14.12	0.14	microquartz
25	13.94	0.14	microquartz
26	13.94	0.15	microquartz
33	13.61	0.15	microquartz
34	11.57	0.14	microquartz
35	13.71	0.15	microquartz
37	13.66	0.15	microquartz
38	13.63	0.14	microquartz
39	13.78	0.14	microquartz
40	13.66	0.15	microquartz
41	13.46	0.14	microquartz
42	13.47	0.14	microquartz
43	13.30	0.15	microquartz
5	9.16	0.15	quartz vein
6	7.53	0.13	quartz vein
4	10.59	0.15	quartz vein
7	13.79	0.13	quartz vein
10	15.30	0.14	quartz vein
11	14.75	0.16	quartz vein
12	14.64	0.14	quartz vein
16	9.28	0.13	quartz vein
18	14.37	0.15	quartz vein
24	13.47	0.14	quartz vein
27	12.34	0.14	quartz vein
28	13.82	0.14	quartz vein
29	13.93	0.14	quartz vein
30	14.00	0.17	quartz vein
31	13.80	0.14	quartz vein
36	13.51	0.15	quartz vein

Echantillon 2 of 15/09/65 (Groupe Onverwacht)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	14.78	0.15	microquartz
2	15.09	0.14	microquartz
3	15.01	0.15	microquartz
7	15.12	0.13	microquartz
8	14.87	0.15	microquartz
9	14.77	0.14	microquartz
10	14.58	0.14	microquartz
11	14.32	0.15	microquartz
15	15.40	0.15	microquartz
19	14.79	0.14	microquartz
20	15.21	0.14	microquartz
21	15.09	0.14	microquartz
24	15.15	0.14	microquartz
25	15.23	0.15	microquartz
26	14.93	0.14	microquartz
29	14.82	0.14	microquartz
31	14.74	0.14	microquartz
33	14.36	0.14	microquartz
35	13.96	0.14	microquartz
39	14.41	0.14	microquartz
40	14.51	0.14	microquartz
41	14.39	0.14	microquartz
42	14.49	0.15	microquartz
44	14.77	0.15	microquartz
4	15.17	0.14	quartz vein
5	15.28	0.15	quartz vein
6	15.09	0.15	quartz vein
16	14.96	0.15	quartz vein
17	15.05	0.15	quartz vein
18	14.97	0.15	quartz vein
22	15.26	0.16	quartz vein
23	15.04	0.14	quartz vein
37	14.56	0.14	quartz vein
38	14.45	0.14	quartz vein

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	carbonate
45	12.50	0.18	ankerite
46	13.01	0.17	ankerite
12	13.08	0.17	ankerite
13	12.91	0.17	ankerite
14	12.88	0.17	ankerite
43	12.46	0.17	ankerite
28	13.19	0.17	ankerite
30	13.03	0.17	ankerite
32	13.12	0.17	ankerite
34	12.39	0.17	ankerite
36	11.40	0.18	ankerite

Echantillon 4 of 16/09/65 (Groupe Onverwacht)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	15.37	0.18	microquartz
2	15.33	0.18	microquartz
3	14.40	0.18	microquartz
4	14.81	0.18	microquartz
5	14.55	0.19	microquartz
6	14.97	0.18	microquartz
7	15.04	0.18	microquartz
8	15.14	0.19	microquartz
9	15.64	0.18	microquartz
10	15.16	0.18	microquartz
11	15.06	0.19	microquartz
12	15.01	0.19	microquartz
13	14.92	0.19	microquartz
14	15.11	0.18	microquartz
15	15.31	0.18	microquartz
16	15.02	0.18	microquartz
17	15.05	0.18	microquartz
18	15.24	0.18	microquartz
19	15.08	0.18	microquartz
20	15.01	0.19	microquartz
21	14.82	0.19	microquartz
22	14.94	0.18	microquartz
23	14.88	0.19	microquartz
24	14.47	0.19	microquartz
25	14.72	0.18	microquartz
26	14.78	0.19	microquartz
27	14.61	0.18	microquartz
28	14.71	0.18	microquartz
29	14.53	0.18	microquartz
30	14.06	0.18	microquartz
31	14.32	0.18	microquartz
32	14.93	0.19	microquartz
33	14.42	0.18	microquartz
34	14.33	0.19	microquartz
35	14.40	0.18	microquartz
36	14.51	0.18	microquartz
37	14.68	0.18	microquartz
38	14.35	0.18	microquartz
39	14.44	0.18	microquartz
40	14.40	0.19	microquartz
41	14.76	0.18	microquartz

Echantillon PPRG 198 (Groupe Onverwacht)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	16.08	0.26	microquartz
2	16.35	0.26	microquartz
3	16.50	0.26	microquartz
4	16.96	0.26	microquartz
5	16.36	0.26	microquartz
6	16.80	0.26	microquartz
7	16.93	0.26	microquartz
8	16.67	0.26	microquartz
9	17.15	0.27	microquartz
10	16.15	0.27	microquartz
11	17.38	0.26	microquartz
12	17.36	0.26	microquartz
13	17.57	0.26	microquartz
14	16.58	0.26	microquartz
15	16.66	0.26	microquartz
16	16.82	0.26	microquartz
17	16.27	0.26	microquartz
18	16.36	0.26	microquartz
19	17.14	0.26	microquartz
20	17.38	0.27	microquartz
21	16.66	0.26	microquartz
22	16.62	0.26	microquartz
23	16.47	0.26	microquartz
24	16.56	0.26	microquartz
25	16.48	0.26	microquartz
26	16.29	0.26	microquartz
27	16.55	0.26	microquartz
28	17.29	0.26	microquartz
29	17.03	0.26	microquartz
30	16.44	0.27	microquartz
31	16.99	0.26	microquartz
32	16.34	0.40	microquartz
33	17.25	0.26	microquartz
34	17.45	0.27	microquartz
35	16.95	0.26	microquartz
36	17.21	0.26	microquartz
37	16.35	0.26	microquartz

Echantillons PPRG 194, PPRG 196, PPRG 197 et PPRG 200

(Groupe Onverwacht)

PPRG 194

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	13.47	0.26	microquartz
2	14.02	0.26	microquartz
3	13.82	0.25	microquartz
4	13.53	0.26	microquartz
5	13.25	0.26	microquartz

PPRG 196

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	16.19	0.12	microquartz
2	16.51	0.12	microquartz
3	15.90	0.12	microquartz
4	16.78	0.12	microquartz
5	16.12	0.13	microquartz
6	16.37	0.12	quartz vein
7	16.14	0.12	quartz vein
8	15.31	0.12	quartz vein
9	16.80	0.12	quartz vein
10	16.69	0.12	quartz vein

PPRG 197

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
3	12.71	0.32	microquartz
4	12.38	0.32	microquartz
5	12.73	0.32	microquartz
6	12.58	0.32	microquartz
7	12.32	0.32	microquartz
1	13.16	0.32	quartz vein
2	13.29	0.32	quartz vein
8	13.51	0.32	quartz vein

PPRG 200

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
48	18.18	0.11	microquartz
49	18.45	0.11	microquartz
50	18.41	0.11	microquartz
51	18.08	0.10	microquartz
52	18.34	0.10	microquartz
1	17.71	0.19	microquartz
2	19.14	0.17	microquartz
3	20.51	0.17	microquartz
4	20.60	0.17	microquartz
5	19.15	0.19	microquartz
6	19.59	0.17	microquartz
7	19.01	0.19	microquartz
8	19.32	0.19	microquartz
9	19.42	0.20	microquartz
10	19.73	0.17	microquartz
11	19.53	0.19	microquartz
12	19.30	0.19	microquartz
13	19.50	0.19	microquartz
14	19.34	0.18	microquartz
15	19.22	0.19	microquartz
16	18.72	0.17	microquartz
17	18.81	0.19	microquartz
18	19.42	0.18	microquartz
19	19.28	0.17	microquartz
20	18.69	0.17	microquartz

Mesures isotopiques d'oxygène avec un faisceau de sonde ionique de 2 à 4 µm des échantillons 1c of 06/29/84 (F^m Gunflint) et 2 of 15/09/65 (Groupe d'Onverwacht)

Echantillon 1c of 06/29/84 (F^m Gunflint)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	27.40	0.79	microquartz
2	26.91	0.78	microquartz
3	26.10	0.80	microquartz
4	23.73	0.80	microquartz
5	25.55	0.79	microquartz
6	26.23	0.77	microquartz
7	26.98	0.78	microquartz
8	26.83	0.79	microquartz
9	24.88	0.78	microquartz
10	24.45	0.79	microquartz
11	26.82	0.87	microquartz
12	23.26	0.80	microquartz
13	18.80	0.79	microquartz
14	22.33	0.78	microquartz
15	15.62	0.77	microquartz
16	25.42	0.77	microquartz
17	25.83	0.79	microquartz
18	24.13	0.78	microquartz
19	25.75	0.79	microquartz
20	23.06	0.76	microquartz
21	24.65	0.78	microquartz
22	24.86	0.77	microquartz
23	22.61	0.75	microquartz
24	21.40	0.78	microquartz
25	16.75	0.85	microquartz
26	25.93	0.84	microquartz
27	18.74	0.78	microquartz
28	20.77	0.79	microquartz
29	23.18	0.77	microquartz
30	20.12	0.77	microquartz

Echantillon 2 of 15/09/65 (Groupe d'Onverwacht)

	$\delta^{18}O$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	16.52	0.55	microquartz
2	15.72	0.49	microquartz
3	15.49	0.52	microquartz
4	14.83	0.52	microquartz
5	15.21	0.51	quartz vein
6	15.51	0.51	quartz vein
7	15.37	0.51	quartz vein
8	14.93	0.50	microquartz
9	14.51	0.51	microquartz
10	14.97	0.52	microquartz
11	15.63	0.50	microquartz
12	14.66	0.52	microquartz
13	14.08	0.50	microquartz
14	14.96	0.50	quartz vein
15	14.49	0.50	microquartz
16	14.87	0.50	microquartz
17	14.40	0.50	microquartz
18	14.62	0.52	microquartz
19	13.31	0.50	microquartz
20	14.23	0.55	microquartz
21	14.05	0.51	microquartz
22	14.15	0.50	microquartz
23	12.95	0.55	microquartz

Mesures isotopiques du silicium
dans les échantillons de cherts Précambriens

Echantillon 1c of 06/29/84

(F^m Gunflint)

	δ^{30}Si (‰)	1 sigma	type of silica
1	0.10	0.47	microquartz
2	0.14	0.47	microquartz
3	-0.24	0.47	microquartz
4	0.25	0.47	microquartz
5	0.11	0.47	microquartz
19	1.28	0.47	microquartz
20	1.39	0.47	microquartz
21	-0.59	0.47	microquartz
22	1.86	0.47	microquartz
23	1.52	0.47	microquartz
24	0.39	0.47	microquartz
26	0.89	0.47	microquartz
27	0.57	0.47	microquartz
28	1.21	0.47	microquartz
29	0.72	0.47	microquartz
30	0.66	0.47	microquartz
31	1.39	0.47	microquartz
32	0.47	0.47	microquartz
33	0.51	0.47	microquartz
34	1.49	0.47	microquartz
35	0.87	0.47	microquartz
36	1.29	0.47	microquartz
37	0.83	0.47	microquartz
38	1.52	0.47	microquartz
50	1.46	0.47	microquartz
51	1.67	0.47	microquartz
52	1.33	0.47	microquartz
53	1.82	0.47	microquartz
54	2.43	0.47	microquartz
55	2.23	0.47	microquartz
56	2.32	0.47	microquartz
59	0.45	0.50	microquartz
60	-0.04	0.50	microquartz
61	-2.17	0.50	microquartz
62	-0.84	0.50	microquartz
63	-0.39	0.50	microquartz
64	0.44	0.50	microquartz
65	0.77	0.50	microquartz
66	0.98	0.50	microquartz
67	-1.05	0.50	microquartz
69	0.25	0.50	microquartz
70	0.36	0.50	microquartz
71	1.29	0.50	microquartz
2b	-0.49	0.26	microquartz
1b	-0.20	0.26	microquartz
3b	-0.46	0.26	microquartz
9b	-0.20	0.26	microquartz
10b	0.09	0.26	microquartz
11b	-0.43	0.25	microquartz
12b	-0.82	0.26	microquartz
13b	-0.95	0.25	microquartz
1a	0.24	0.26	microquartz
2a	-0.27	0.25	microquartz
9a	-0.33	0.25	microquartz
11a	-0.60	0.25	microquartz
12a	-0.38	0.26	microquartz
10a	-0.56	0.26	microquartz
13a	-0.28	0.25	microquartz
14a	-0.25	0.25	microquartz
15a	-0.10	0.26	microquartz
16a	-0.23	0.26	microquartz
17a	-0.47	0.26	microquartz
18a	-0.91	0.26	microquartz
15	0.67	0.47	megaquartz
16	-0.14	0.47	megaquartz
17	-0.35	0.47	megaquartz
18	0.96	0.47	megaquartz
43	0.43	0.47	megaquartz
44	0.56	0.47	megaquartz
45	0.77	0.47	megaquartz
39	1.07	0.47	fibrous quartz
40	0.82	0.47	fibrous quartz
41	1.12	0.47	fibrous quartz
42	1.59	0.47	fibrous quartz
46	0.72	0.47	fibrous quartz
47	1.43	0.47	fibrous quartz
48	1.35	0.47	fibrous quartz
49	1.36	0.47	fibrous quartz
6	0.14	0.47	fibrous quartz
7	0.48	0.47	fibrous quartz
8	0.42	0.47	fibrous quartz
9	1.10	0.47	fibrous quartz
10	1.40	0.47	fibrous quartz
11	0.08	0.47	fibrous quartz
13	0.23	0.47	fibrous quartz
14	-0.26	0.47	fibrous quartz
6b	-0.49	0.26	quartz vein
5b	-1.04	0.26	quartz vein
4b	-0.47	0.26	quartz vein
8b	-0.60	0.26	quartz vein
7b	-0.46	0.26	quartz vein
7a	0.07	0.25	quartz vein
4a	-0.13	0.26	quartz vein
5a	-0.16	0.26	quartz vein

Echantillon 3 of 06/30/84 (F^m Gunflint)

	δ^{30}Si (‰)	1 sigma	type of silica
51	2.01	0.35	microquartz
52	1.90	0.35	microquartz
53	2.01	0.35	microquartz
54	2.03	0.35	microquartz
55	1.77	0.36	microquartz
56	2.26	0.35	microquartz
57	1.86	0.35	microquartz
58	2.00	0.35	microquartz
59	1.55	0.35	microquartz
60	1.66	0.35	microquartz
61	2.10	0.36	microquartz
62	1.96	0.36	microquartz
63	2.04	0.35	microquartz
64	2.23	0.36	microquartz
65	2.32	0.35	microquartz
66	2.07	0.35	microquartz
67	2.15	0.35	microquartz
68	2.31	0.36	microquartz
70	2.52	0.36	microquartz
71	1.70	0.35	microquartz
72	1.61	0.35	microquartz
73	1.71	0.36	microquartz
74	1.72	0.35	microquartz
75	1.99	0.36	microquartz
76	0.82	0.35	microquartz
77	1.15	0.35	microquartz
78	1.29	0.35	microquartz
79	2.32	0.35	microquartz
80	1.72	0.36	microquartz
81	1.65	0.36	microquartz
83	1.76	0.36	microquartz
85	1.69	0.35	microquartz
86	1.92	0.36	microquartz

Echantillon 5 of 06/28/84 (F^m Gunflint)

	δ^{30}Si (‰)	1 sigma	type of silica		δ^{30}Si (‰)	1 sigma	type of silica
1	1.23	0.53	microquartz	58	2.34	0.29	microquartz
2	1.43	0.53	microquartz	59	2.29	0.29	microquartz
3	0.26	0.53	microquartz	60	2.06	0.29	microquartz
4	0.48	0.54	microquartz	61	2.23	0.29	microquartz
5	-0.62	0.53	microquartz	62	2.49	0.29	microquartz
6	1.18	0.54	microquartz	63	2.14	0.29	microquartz
7	0.77	0.54	microquartz	64	1.69	0.29	microquartz
8	0.21	0.54	microquartz	65	2.23	0.29	microquartz
9	-0.36	0.53	microquartz	66	2.59	0.29	microquartz
10	0.71	0.53	microquartz	67	2.57	0.29	microquartz
12	0.75	0.54	microquartz	68	2.19	0.29	microquartz
13	0.94	0.53	microquartz	69	2.91	0.29	microquartz
14	1.06	0.54	microquartz	70	2.64	0.29	microquartz
15	0.77	0.54	microquartz	75	2.17	0.30	microquartz
24	-0.91	0.53	microquartz	76	1.41	0.29	microquartz
25	0.90	0.53	microquartz	77	1.72	0.29	microquartz
26	-0.98	0.54	microquartz	78	0.57	0.29	microquartz
27	-0.74	0.53	microquartz	79	0.49	0.30	microquartz
28	1.17	0.53	microquartz	80	1.30	0.29	microquartz
29	-0.91	0.53	microquartz	81	0.68	0.29	microquartz
30	-0.28	0.53	microquartz	82	0.41	0.29	microquartz
32	2.95	0.29	microquartz	83	-0.26	0.29	microquartz
33	2.50	0.29	microquartz	84	1.36	0.29	microquartz
34	2.52	0.29	microquartz	85	0.96	0.29	microquartz
35	1.92	0.29	microquartz	86	1.04	0.29	microquartz
36	2.25	0.29	microquartz	87	0.47	0.29	microquartz
37	1.77	0.29	microquartz	88	0.94	0.29	microquartz
38	2.24	0.29	microquartz	89	1.94	0.29	microquartz
39	2.20	0.29	microquartz	91	1.58	0.29	microquartz
40	1.82	0.29	microquartz	92	1.61	0.29	microquartz
41	1.87	0.30	microquartz	93	2.21	0.29	microquartz
42	1.93	0.29	microquartz	94	1.80	0.29	microquartz
43	2.09	0.29	microquartz	95	0.88	0.29	microquartz
44	2.04	0.29	microquartz	90	-2.78	0.30	microquartz
45	2.27	0.29	microquartz				
46	1.94	0.29	microquartz	22	-0.15	0.53	fibrous quartz
47	1.09	0.29	microquartz	23	1.63	0.54	fibrous quartz
48	0.92	0.29	microquartz	71	0.60	0.29	fibrous quartz
49	1.06	0.29	microquartz	72	0.37	0.29	fibrous quartz
50	0.95	0.29	microquartz	73	0.75	0.29	fibrous quartz
51	1.14	0.29	microquartz	74	1.77	0.29	fibrous quartz
52	0.93	0.29	microquartz	16	-1.18	0.54	fibrous quartz
53	0.62	0.29	microquartz	17	-0.81	0.53	fibrous quartz
54	1.01	0.29	microquartz	18	0.02	0.53	fibrous quartz
55	0.82	0.29	microquartz	19	0.42	0.53	fibrous quartz
56	2.73	0.29	microquartz	20	1.41	0.53	fibrous quartz
57	2.62	0.29	microquartz	21	0.10	0.53	fibrous quartz

Echantillon 1 of 06/07/90 (F^m Meentheena)

	δ^{30}Si (‰)	1 sigma	type of silica
3	-1.38	0.27	microquartz
4	-2.42	0.27	microquartz
5	-0.16	0.27	microquartz
6	0.73	0.27	microquartz
7	-1.75	0.27	microquartz
9	-2.30	0.27	microquartz
13	-0.95	0.27	microquartz
14	0.03	0.27	microquartz
15	-2.83	0.27	microquartz
16	-0.91	0.27	microquartz
17	-0.27	0.27	microquartz
18	-1.53	0.27	microquartz
19	-1.35	0.27	microquartz
20	-1.31	0.27	microquartz
1	-2.16	0.27	megaquartz
2	-2.57	0.27	megaquartz
10	-2.81	0.27	megaquartz
11	-2.15	0.27	megaquartz
12	-4.07	0.27	megaquartz
21	-0.95	0.27	quartz vein
22	-1.20	0.27	quartz vein
23	-3.10	0.27	quartz vein
24	-0.66	0.27	quartz vein
25	-1.69	0.27	quartz vein
26	-2.65	0.27	quartz vein
27	-0.97	0.27	quartz vein
28	-2.38	0.27	quartz vein
29	-3.45	0.27	quartz vein
30	-3.89	0.27	quartz vein
31	-2.39	0.27	quartz vein
32	0.21	0.27	quartz vein

Echantillon PPRG 006 (Groupe Warawoona)

	δ^{30}Si (‰)	1 sigma	type of silica
1	-1.12	0.22	microquartz
2	-0.59	0.22	microquartz
3	-0.57	0.22	microquartz
4	-0.95	0.22	microquartz
5	-0.96	0.22	microquartz
6	-1.46	0.22	microquartz
7	-0.38	0.22	microquartz
8	-0.63	0.22	microquartz
9	-0.51	0.22	microquartz
10	-0.79	0.22	microquartz
11	0.00	0.22	microquartz
15	-0.10	0.22	microquartz
16	-0.45	0.22	microquartz
17	0.16	0.22	microquartz
18	0.57	0.22	microquartz
19	0.24	0.22	microquartz
20	-0.14	0.22	microquartz
21	0.34	0.22	microquartz
22	0.21	0.22	microquartz
26	-0.28	0.22	microquartz
27	0.92	0.22	microquartz
28	0.73	0.22	microquartz
29	-0.58	0.22	microquartz
30	-0.16	0.22	microquartz
32	1.18	0.22	microquartz
12	0.37	0.22	quartz vein
13	0.28	0.22	quartz vein
14	0.57	0.22	quartz vein
23	0.50	0.22	quartz vein
24	-0.07	0.22	quartz vein
25	0.17	0.22	quartz vein
31	-0.54	0.22	quartz vein

Echantillon 2 of 15/09/65 (Groupe d'Onverwacht)

	δ^{30}Si (‰)	1 sigma	type of silica
1	0.86	0.46	microquartz
2	0.21	0.46	microquartz
3	-0.31	0.46	microquartz
4	-0.36	0.46	microquartz
7	-2.50	0.46	microquartz
9	-1.18	0.46	microquartz
10	-0.08	0.46	microquartz
11	0.74	0.46	microquartz
12	-1.55	0.46	microquartz
16	-2.33	0.46	microquartz
18	-2.52	0.46	microquartz
19	-2.04	0.46	microquartz
20	-1.48	0.46	microquartz
21	-1.29	0.46	microquartz
22	-0.52	0.46	microquartz
26	-2.22	0.46	microquartz
27	-2.22	0.46	microquartz
28	-2.66	0.46	microquartz
32	-2.32	0.46	microquartz
5	0.38	0.46	quartz vein
6	-0.42	0.46	quartz vein
8	-1.06	0.46	quartz vein
13	-0.45	0.46	quartz vein
14	-1.16	0.46	quartz vein
15	-1.15	0.46	quartz vein
23	0.12	0.46	quartz vein
25	-1.99	0.46	quartz vein
29	-0.76	0.46	quartz vein
31	-2.56	0.46	quartz vein
24	0.87	0.46	quartz vein
30	0.07	0.46	quartz vein

Echantillons PPRG 198 et PPRG 200

(Groupe d'Onverwacht)

PPRG 198

	$\delta^{30}Si$ (‰)	1 sigma	type of silica
1	-0.982	0.22	microquartz
2	-0.902	0.22	microquartz
3	-1.172	0.22	microquartz
4	-0.792	0.22	microquartz
5	-1.152	0.22	microquartz
6	-1.152	0.22	microquartz
8	-0.822	0.22	microquartz
10	-0.522	0.22	microquartz
11	-0.292	0.22	microquartz
12	0.008	0.22	microquartz
7	-0.492	0.22	microquartz
13	-0.762	0.22	microquartz
14	-0.632	0.22	microquartz
15	0.308	0.22	microquartz
16	-0.672	0.22	microquartz
17	-0.732	0.22	microquartz
18	-1.122	0.22	microquartz
19	-1.052	0.22	microquartz
20	-0.392	0.22	microquartz
21	-0.882	0.22	microquartz
22	-0.252	0.22	microquartz
23	-0.412	0.22	microquartz
26	-0.862	0.22	microquartz
24	-0.292	0.22	quartz vein
25	-0.362	0.22	quartz vein

PPRG 200

	$\delta^{30}Si$ (‰)	1 sigma	type of silica
2	2.46	0.51	microquartz
3	0.71	0.51	microquartz
4	-0.47	0.51	microquartz
5	0.84	0.51	microquartz
6	1.37	0.51	microquartz
7	2.20	0.51	microquartz
8	1.39	0.51	microquartz
9	1.05	0.51	microquartz
10	1.43	0.51	microquartz
11	0.75	0.51	microquartz
12	0.45	0.51	microquartz
13	1.37	0.51	microquartz
14	1.11	0.51	microquartz
15	1.16	0.51	microquartz
16	1.09	0.51	microquartz
17	1.45	0.51	microquartz
18	1.36	0.51	microquartz

Concentrations en éléments traces
(B, Na, Mg, Al, K, Ca,Ti,Fe)
des cherts Précambriens

Echantillon 1c of 06/29/84 (F^m Gunflint)

	Quartz	Is30Si	erreur	11B/30Si	erreur	B	23Na/30Si	erreur	Na2O	24Mg/30Si	erreur	MgO	27Al/30Si	erreur	Al2O3
3	Filon	1.0E+05	9.3E+02	8.88E-05	8.4E-06	0.19	2.71E-04	9.3E-06	3.48	4.22E-05	6.1E-06	0.44	3.76E-02	5.5E-04	119.42
4	Filon	1.1E+05	1.2E+03	1.06E-04	8.6E-06	0.23	2.85E-04	1.8E-05	3.66	5.62E-05	9.7E-06	0.58	8.03E-02	6.4E-04	254.82
1	Filon	2.0E+05	7.7E+02	1.44E-04	8.2E-06	0.32	1.09E-03	8.8E-05	14.02	2.74E-04	2.3E-05	2.85	6.54E-02	1.8E-04	207.73
2	Filon	2.1E+05	1.2E+03	1.32E-04	1.1E-05	0.29	8.99E-04	6.7E-05	11.55	2.87E-04	3.9E-05	2.98	2.94E-02	1.0E-04	93.31
7	quartz radié	1.1E+05	1.4E+03	1.39E-03	1.6E-05	3.04	7.40E-03	2.5E-04	95.14	1.40E-03	2.1E-05	14.50	3.34E-02	3.0E-04	106.10
8	quartz radié	2.2E+05	1.2E+03	9.81E-05	1.5E-05	0.22	4.51E-04	5.9E-05	5.80	2.13E-04	1.4E-05	2.21	1.17E-03	1.7E-04	3.71
9	quartz radié	2.2E+05	1.1E+03	7.86E-05	1.2E-05	0.17	2.96E-04	3.9E-05	3.81	4.13E-05	7.3E-06	0.43	1.41E-03	1.6E-04	4.49
10	quartz radié	2.1E+05	1.8E+03	7.70E-04	3.3E-05	1.69	2.87E-03	4.5E-05	36.85	2.90E-04	2.2E-05	3.00	1.96E-02	1.3E-04	62.22
6	quartz radié	2.1E+05	1.8E+03	5.05E-04	2.6E-05	1.11	2.59E-03	3.0E-05	33.30	2.52E-04	1.7E-05	2.62	1.79E-02	1.7E-04	56.86
11	quartz radié	2.1E+05	2.0E+03	1.33E-03	4.9E-05	2.91	5.99E-03	6.7E-05	76.93	1.34E-03	5.7E-05	13.88	2.93E-02	1.7E-04	92.94
12	quartz radié	2.0E+05	2.1E+03	1.51E-03	4.2E-05	3.31	7.14E-03	9.6E-05	91.72	7.14E-04	1.2E-05	7.41	3.16E-02	8.4E-05	100.31
5	quartz radié	2.1E+05	2.2E+03	1.80E-03	1.8E-05	3.96	7.07E-03	1.6E-04	90.82	1.24E-03	8.5E-06	12.91	3.39E-02	1.5E-04	107.69
13	microquartz	1.1E+05	1.5E+03	1.35E-03	1.2E-05	2.96	8.97E-03	3.3E-04	115.30	3.35E-02	1.2E-03	347.58	7.20E-02	4.6E-04	228.67
14	microquartz	1.0E+05	1.0E+03	1.31E-03	2.9E-05	2.88	1.28E-02	5.5E-04	164.30	1.19E-01	2.5E-03	1239.54	1.14E-01	1.7E-03	363.41
15	microquartz	1.0E+05	1.7E+03	1.20E-03	2.4E-05	2.64	1.01E-02	1.8E-04	130.01	6.26E-02	3.1E-03	649.50	2.14E-01	1.6E-02	679.74
16	microquartz	2.0E+05	2.0E+03	1.40E-03	3.0E-05	3.08	1.06E-02	2.1E-04	135.98	7.86E-02	4.7E-03	815.96	9.66E-02	6.5E-04	306.63
17	microquartz	2.1E+05	1.2E+03	1.96E-03	4.9E-05	4.31	1.09E-02	1.5E-04	140.08	3.46E-03	3.1E-04	35.88	7.87E-02	1.6E-04	249.77
18	microquartz	1.2E+05	1.2E+03	1.04E-03	9.7E-06	2.28	6.93E-03	1.3E-04	89.08	9.39E-02	4.7E-03	973.82	8.58E-02	3.7E-04	272.52

	Quartz	29Si/30Si	erreur	39K/30Si	erreur	K2O	42Ca/30Si	erreur	CaO	49Ti/30Si	erreur	TiO2	54Fe/30Si	erreur	FeO
3	Filon	1.56E+00	1.4E-03	1.34E-04	1.4E-05	7.91	1.94E-06	2.9E-07	3.36	5.11E-07	1.3E-07	0.09	4.69E-06	4.9E-07	5.81
4	Filon	1.56E+00	1.1E-03	9.72E-05	1.0E-05	5.72	2.53E-06	2.8E-07	4.38	9.64E-07	2.0E-07	0.17	4.23E-06	3.8E-07	5.24
1	Filon	1.55E+00	5.6E-04	9.53E-04	7.8E-05	56.08	3.56E-05	3.3E-06	61.74	4.38E-07	1.1E-07	0.08	1.96E-06	2.3E-07	2.43
2	Filon	1.55E+00	5.2E-04	8.11E-04	7.7E-05	47.74	3.75E-05	4.7E-06	65.01	1.27E-06	4.5E-07	0.23	3.00E-06	3.6E-07	3.72
7	quartz radié	1.55E+00	1.3E-03	3.42E-03	3.0E-05	201.16	3.68E-05	1.2E-06	63.67	1.11E-06	1.9E-07	0.20	7.15E-05	3.0E-06	88.69
8	quartz radié	1.55E+00	5.1E-04	5.03E-04	6.5E-05	29.62	1.39E-04	9.9E-06	241.04	3.45E-07	1.2E-07	0.06	4.04E-06	3.4E-07	5.02
9	quartz radié	1.55E+00	5.4E-04	3.45E-04	4.6E-05	20.33	9.46E-06	2.6E-06	16.39	3.75E-07	8.7E-08	0.07	3.10E-06	3.8E-07	3.84
10	quartz radié	1.55E+00	4.8E-04	3.18E-03	4.9E-05	187.30	3.10E-05	1.9E-06	53.77	5.81E-07	1.2E-07	0.10	1.38E-05	7.7E-07	17.06
6	quartz radié	1.55E+00	6.3E-04	2.43E-03	5.6E-05	142.97	2.57E-05	2.3E-06	44.58	9.30E-07	1.6E-07	0.17	9.68E-06	6.3E-07	12.01
11	quartz radié	1.55E+00	5.7E-04	4.05E-03	1.5E-04	238.29	8.56E-05	9.0E-06	148.29	1.17E-06	1.3E-07	0.21	2.05E-05	8.8E-07	25.44
12	quartz radié	1.55E+00	5.6E-04	4.32E-03	9.2E-05	254.12	6.42E-05	2.0E-06	111.25	1.44E-06	2.2E-07	0.26	2.99E-05	1.0E-06	37.07
5	quartz radié	1.55E+00	5.1E-04	3.93E-03	2.1E-05	231.51	4.25E-05	9.7E-07	73.68	1.96E-06	1.9E-07	0.35	3.25E-05	1.4E-06	40.28
13	microquartz	1.55E+00	1.4E-03	5.33E-03	1.2E-04	313.58	1.36E-03	6.1E-05	2360.90	1.04E-05	1.9E-06	1.87	6.33E-03	8.4E-04	7845.40
14	microquartz	1.54E+00	1.5E-02	1.05E-02	2.9E-04	618.86	4.05E-03	1.1E-04	7019.97	3.18E-05	2.6E-06	5.70	3.04E-03	1.5E-04	3771.19
15	microquartz	1.56E+00	1.2E-03	2.77E-02	2.6E-03	#######	1.46E-03	6.1E-05	2524.78	1.10E-04	2.8E-05	19.64	1.83E-03	2.2E-04	2268.37
16	microquartz	1.55E+00	5.3E-04	9.81E-03	6.4E-05	577.29	2.77E-03	1.6E-04	4793.16	2.99E-05	3.2E-06	5.35	2.11E-03	9.8E-05	2614.06
17	microquartz	1.55E+00	4.7E-04	8.24E-03	1.2E-04	485.20	2.21E-04	3.4E-05	383.55	5.24E-06	2.9E-07	0.94	9.26E-04	1.3E-04	1148.51
18	microquartz	1.55E+00	8.8E-04	8.39E-03	5.3E-05	493.81	3.17E-03	1.6E-04	5493.91	9.89E-06	6.0E-07	1.77	8.44E-03	6.9E-04	10469.51

Echantillon 5 of 06/28/84 (F^m Gunflint)

	Quartz	Is30Si	erreur	11B/30Si	erreur	B	23Na/30Si	erreur	Na2O	24Mg/30Si	erreur	MgO	27Al/30Si	erreur	Al2O3
1	microquartz	4.9E+04	1.8E+02	1.97E-03	4.4E-05	4.32	1.34E-03	3.9E-05	17.20	3.71E-02	2.2E-03	384.90	4.00E-02	9.6E-04	127.11
2	microquartz	4.0E+04	8.1E+01	6.27E-04	1.4E-05	1.38	3.02E-03	2.5E-04	38.84	1.23E-03	2.1E-05	12.79	1.38E-01	3.7E-03	439.57
3	microquartz	4.5E+04	3.0E+02	1.07E-03	4.6E-05	2.34	9.84E-04	2.6E-05	12.64	8.72E-03	9.3E-05	90.51	3.52E-02	1.3E-03	111.62
4	microquartz	4.5E+04	2.3E+02	3.10E-03	1.1E-04	6.80	1.59E-03	4.2E-05	20.48	1.72E-01	4.1E-03	1784.70	1.11E-01	2.5E-03	353.06
5	microquartz	4.6E+04	3.0E+02	1.05E-03	3.7E-05	2.30	8.91E-04	1.9E-05	11.45	4.81E-03	5.4E-05	49.86	2.95E-02	1.3E-03	93.71
6	microquartz	4.8E+04	2.6E+02	1.73E-03	8.1E-05	3.79	1.66E-03	8.4E-05	21.29	3.11E-03	1.5E-04	32.25	1.13E-01	1.7E-02	359.44
7	microquartz	4.5E+04	3.3E+02	2.56E-03	6.9E-05	5.61	1.41E-03	5.3E-05	18.05	1.14E-01	1.0E-03	1184.65	8.57E-02	2.0E-03	272.10
8	microquartz	4.3E+04	4.1E+02	1.36E-03	5.1E-05	2.99	1.20E-03	6.2E-05	15.46	1.86E-02	1.3E-03	193.32	3.72E-02	3.1E-03	118.05
9	microquartz	4.1E+04	1.1E+02	1.24E-03	3.8E-05	2.73	1.32E-03	4.0E-05	16.90	1.16E-03	3.3E-05	12.00	4.01E-02	1.1E-03	127.31
10	microquartz	4.1E+04	2.4E+02	1.11E-03	4.5E-05	2.43	1.05E-03	3.2E-05	13.50	7.33E-04	3.6E-05	7.61	3.56E-02	1.3E-03	113.14
11	quartz radie	4.0E+04	7.7E+01	5.99E-04	2.8E-05	1.31	1.15E-03	1.4E-04	14.82	1.25E-03	1.0E-04	13.02	4.41E-02	5.1E-03	140.14
12	quartz radie	3.9E+04	7.9E+01	9.51E-04	2.0E-05	2.09	2.63E-03	9.3E-05	33.84	1.61E-03	4.2E-05	16.67	7.94E-02	2.1E-03	252.00
13	microquartz	4.2E+04	1.4E+02	3.90E-03	5.3E-05	8.56	2.33E-03	6.4E-05	29.90	1.45E-01	1.8E-03	1508.69	1.15E-01	5.5E-03	363.70

	Quartz	29Si/30Si	erreur	39K/30Si	erreur	K2O	42Ca/30Si	erreur	CaO	49Ti/30Si	erreur	TiO2	54Fe/30Si	erreur	FeO
1	microquartz	1.59E+00	1.2E-03	3.48E-03	5.3E-05	204.72	4.71E-05	1.6E-06	81.66	4.31E-05	2.6E-06	7.72	2.55E-02	1.3E-03	31640.35
2	microquartz	1.57E+00	1.4E-03	3.68E-03	2.6E-04	216.35	7.20E-05	3.6E-06	124.72	1.84E-05	2.1E-06	3.30	1.22E-04	6.3E-06	150.95
3	microquartz	1.58E+00	7.9E-04	3.05E-03	2.4E-05	179.27	4.59E-05	2.3E-06	79.54	2.45E-05	1.7E-06	4.39	1.08E-02	1.2E-04	13354.96
4	microquartz	1.59E+00	1.1E-03	5.50E-03	1.2E-04	323.73	9.34E-05	3.9E-06	161.86	2.17E-04	6.1E-06	38.90	1.12E-01	2.2E-03	139156.00
5	microquartz	1.57E+00	9.8E-04	2.64E-03	2.2E-05	155.58	3.14E-05	1.9E-06	54.39	1.58E-05	1.7E-06	2.83	5.87E-03	2.0E-04	7286.50
6	microquartz	1.57E+00	1.1E-03	4.18E-03	9.8E-05	246.03	6.84E-05	6.0E-06	118.58	5.79E-05	4.2E-06	10.39	2.36E-02	3.9E-04	29291.10
7	microquartz	1.58E+00	1.3E-03	4.08E-03	4.3E-05	240.36	7.20E-05	4.0E-06	124.69	1.31E-04	3.7E-06	23.40	7.85E-02	6.9E-04	97375.71
8	microquartz	1.57E+00	9.1E-04	3.02E-03	1.2E-04	177.93	1.20E-04	9.4E-06	207.45	8.20E-05	5.5E-06	14.70	2.02E-02	9.6E-04	25054.03
9	microquartz	1.57E+00	1.1E-03	4.14E-03	9.2E-05	243.56	3.09E-05	1.9E-06	53.58	1.51E-05	1.6E-06	2.70	1.90E-03	1.1E-04	2360.03
10	microquartz	1.57E+00	1.1E-03	3.38E-03	4.9E-05	198.64	3.15E-05	1.5E-06	54.50	1.47E-05	1.2E-06	2.64	1.26E-03	3.2E-05	1567.32
11	quartz radie	1.57E+00	1.1E-03	3.06E-03	1.8E-04	180.35	1.86E-05	2.9E-06	32.26	1.05E-05	1.2E-06	1.88	2.10E-03	7.3E-05	2603.27
12	quartz radie	1.57E+00	1.2E-03	2.16E-03	8.2E-05	127.33	4.24E-05	2.2E-06	73.48	1.88E-04	1.1E-05	33.73	5.16E-03	2.7E-04	6394.55
13	microquartz	1.58E+00	1.2E-03	5.22E-03	6.5E-05	307.02	1.05E-04	5.9E-06	181.45	1.91E-04	8.6E-06	34.28	8.32E-02	8.5E-04	103238.89

Echantillon 3 of 06/30/84 (F^m Gunflint)

	Quartz	Is30Si	erreur	11B/30Si	erreur	B	23Na/30Si	erreur	Na2O	24Mg/30Si	erreur	MgO	27Al/30Si	erreur	Al2O3
9	microquartz	8.2E+03	3.1E+02	2.32E-04	2.7E-05	0.72	5.77E-03	1.1E-03	687.48	8.00E-04	9.3E-05	8.49	9.90E-03	5.9E-04	55.58
16	microquartz	3.5E+04	1.8E+03	3.99E-05	4.3E-06	0.12	1.75E-04	1.9E-05	20.81	1.15E-04	9.3E-06	1.22	9.00E-04	4.6E-05	5.05
1	microquartz	2.9E+04	7.7E+02	2.30E-04	1.1E-05	0.72	3.33E-03	6.2E-04	397.51	1.57E-03	2.1E-05	16.66	2.28E-02	1.3E-04	128.05
10	microquartz	7.7E+03	2.5E+02	2.13E-04	1.7E-05	0.67	3.25E-04	2.2E-05	38.73	3.93E-04	3.0E-05	4.17	7.12E-03	4.0E-04	39.97
5	microquartz	2.4E+04	7.6E+02	3.42E-04	1.5E-05	1.07	8.70E-05	5.4E-06	10.37	8.93E-04	5.0E-05	9.47	1.20E-02	2.0E-04	67.24
2	microquartz	2.8E+04	9.2E+02	2.13E-04	9.9E-06	0.67	1.06E-04	5.5E-06	12.59	1.24E-03	1.4E-05	13.11	1.78E-02	2.1E-04	99.67
17	microquartz	4.4E+03	5.4E+01	4.68E-04	1.8E-05	1.46	2.95E-04	2.2E-05	35.15	5.16E-04	4.3E-05	5.48	1.05E-02	2.6E-04	59.02
18	microquartz	2.9E+04	2.1E+03	5.47E-05	4.6E-06	0.17	1.82E-04	1.9E-05	21.69	1.16E-04	6.0E-06	1.23	6.77E-04	2.8E-05	3.80
13	microquartz	7.4E+03	2.9E+02	1.96E-04	1.9E-05	0.61	3.07E-04	2.1E-05	36.63	5.29E-04	1.8E-05	5.61	9.86E-03	2.3E-04	55.32
7	microquartz	1.7E+04	5.7E+02	2.91E-04	1.8E-05	0.91	8.49E-05	7.6E-06	10.13	1.00E-03	4.6E-05	10.62	1.61E-02	3.9E-04	90.58
19	microquartz	7.2E+03	2.3E+02	1.91E-04	2.1E-05	0.60	3.57E-04	4.7E-05	42.51	9.15E-04	6.4E-05	9.71	1.11E-02	2.0E-04	62.48
16	microquartz	3.6E+03	3.1E+01	4.93E-04	2.6E-05	1.54	4.17E-04	3.5E-05	49.72	9.35E-04	2.2E-04	9.92	1.53E-02	8.8E-04	86.14
8	microquartz	1.5E+04	5.3E+02	3.09E-04	1.7E-05	0.96	1.37E-04	1.2E-05	16.36	1.88E-03	5.1E-04	19.94	1.42E-02	2.4E-04	79.81
6	microquartz	2.5E+04	7.1E+02	4.08E-04	1.5E-05	1.27	6.55E-05	3.9E-06	7.81	1.93E-03	2.6E-04	20.53	1.17E-02	1.6E-04	65.60
3	microquartz	2.5E+04	8.1E+02	2.61E-04	1.3E-05	0.81	3.92E-05	2.7E-06	4.67	8.21E-03	1.8E-03	87.09	1.83E-02	2.5E-04	102.98
15	microquartz	5.1E+03	1.5E+02	2.76E-04	2.0E-05	0.86	6.69E-04	4.1E-05	79.73	3.88E-04	2.1E-05	4.11	6.80E-03	1.5E-04	38.19
14	microquartz	6.5E+03	2.2E+02	2.49E-04	1.7E-05	0.78	4.99E-04	2.4E-05	59.44	3.98E-04	2.2E-05	4.22	9.07E-03	2.6E-04	50.91
12	microquartz	5.9E+03	1.7E+02	2.40E-04	1.9E-05	0.75	3.88E-04	2.0E-05	46.20	4.11E-04	1.9E-05	4.36	8.53E-03	1.4E-04	47.88
1	microquartz	7.6E+04	5.8E+03	4.09E-04	3.3E-05	1.28	3.22E-04	3.4E-05	38.44	5.99E-04	4.9E-05	6.36	1.06E-02	4.9E-04	59.43
20	microquartz	4.0E+04	2.9E+03	5.83E-04	3.4E-05	1.82	5.13E-04	2.0E-05	61.17	1.22E-03	4.1E-04	12.92	1.13E-02	1.5E-03	63.41
21	microquartz	3.2E+04	2.7E+03	9.41E-04	1.6E-05	2.94	6.07E-04	1.7E-05	72.35	1.59E-03	7.2E-05	16.88	2.91E-02	1.2E-04	163.22
22	microquartz	4.3E+04	2.0E+03	2.87E-05	2.4E-06	0.09	1.17E-04	1.2E-05	13.90	9.94E-04	1.5E-04	10.54	8.88E-04	4.5E-05	4.98
23	microquartz	6.3E+04	2.3E+03	1.01E-03	1.6E-05	3.16	4.67E-04	1.2E-05	55.66	2.16E-03	1.5E-04	22.97	2.92E-02	1.2E-04	163.70
24	microquartz	1.3E+04	4.4E+02	3.02E-04	1.9E-05	0.94	1.72E-03	2.5E-04	204.57	1.10E-03	8.1E-05	11.64	1.12E-02	2.6E-04	62.59
25	microquartz	7.7E+03	2.9E+02	2.10E-04	1.6E-05	0.66	4.18E-04	3.7E-05	49.85	3.45E-03	3.2E-04	36.62	1.45E-02	3.2E-04	81.14
26	microquartz	1.1E+04	4.0E+02	2.55E-04	2.6E-05	0.80	5.89E-03	1.1E-03	702.58	3.14E-03	8.2E-04	33.30	1.01E-02	2.5E-04	56.51
27	microquartz	4.5E+04	4.3E+02	1.65E-03	4.0E-05	5.14	4.96E-04	2.0E-05	59.10	4.12E-03	9.2E-04	43.68	2.89E-02	2.5E-04	162.45
28	microquartz	2.9E+04	1.7E+03	6.45E-05	5.4E-06	0.20	2.04E-04	1.5E-05	24.31	5.25E-04	3.3E-05	5.57	8.94E-04	4.4E-05	5.02
29	microquartz	4.6E+04	3.2E+03	1.06E-03	1.8E-05	3.32	5.76E-04	1.2E-05	68.61	1.32E-02	3.5E-03	139.63	2.80E-02	2.3E-04	157.23
30	microquartz	5.7E+04	3.3E+03	8.23E-04	1.4E-05	2.57	4.55E-04	9.7E-06	54.27	1.53E-02	3.4E-03	162.69	2.21E-02	1.2E-04	124.06
31	microquartz	1.0E+04	1.4E+02	4.26E-03	1.6E-04	13.29	9.40E-04	3.8E-05	112.04	1.11E-02	1.8E-03	117.64	4.67E-02	7.0E-04	262.08
32	microquartz	5.1E+03	1.1E+02	7.04E-03	3.6E-04	21.98	1.23E-03	4.6E-05	146.42	9.34E-03	6.3E-04	99.10	6.10E-02	8.3E-04	342.32
33	microquartz	2.4E+04	6.6E+02	3.43E-04	1.5E-05	1.07	9.74E-05	6.2E-06	11.61	3.81E-01	5.2E-02	4046.46	2.26E-02	2.0E-03	127.05
34	microquartz	6.0E+04	3.1E+03	8.96E-04	1.1E-05	2.80	7.65E-04	2.4E-05	91.21	2.52E-03	1.9E-04	26.75	2.43E-02	9.7E-05	136.22
35	microquartz	3.1E+04	3.3E+02	2.34E-03	4.5E-05	7.30	6.37E-04	2.7E-05	75.93	2.51E-03	9.0E-05	26.61	3.53E-02	2.3E-04	198.19
36	microquartz	1.8E+04	2.5E+02	2.89E-03	6.9E-05	9.01	7.53E-04	3.5E-05	89.77	3.14E-03	1.8E-04	33.30	3.77E-02	3.5E-04	211.42
37	microquartz	6.0E+04	7.6E+02	1.30E-03	2.6E-05	4.05	5.07E-04	2.0E-05	60.44	7.01E-03	1.4E-03	74.41	2.82E-02	2.3E-04	158.07

Echantillon 3 of 06/30/84 (F^m Gunflint) suite

	Quartz	29Si/30Si	erreur	39K/30Si	erreur	K2O	42Ca/30Si	erreur	CaO	49Ti/30Si	erreur	TiO2	54Fe/30Si	erreur	FeO
9	microquartz	1.52E+00	2.2E-03	7.61E-03	1.9E-03	359.14	1.97E-04	1.9E-05	330.68	1.68E-05	3.4E-06	3.65	4.69E-05	5.0E-06	57.49
16	microquartz	1.55E+00	2.1E-03	2.08E-04	9.9E-06	9.83	1.47E-05	1.3E-06	24.78	1.12E-06	3.7E-07	0.24	6.58E-05	4.2E-06	80.60
1	microquartz	1.53E+00	1.7E-03	3.70E-03	9.4E-04	174.43	2.78E-05	2.2E-06	46.76	2.15E-06	4.9E-07	0.47	6.84E-05	4.3E-06	83.82
10	microquartz	1.54E+00	2.5E-03	5.74E-04	3.6E-05	27.08	8.18E-05	6.5E-06	137.63	4.26E-05	5.5E-06	9.29	8.35E-05	7.6E-06	102.33
5	microquartz	1.55E+00	3.2E-03	2.26E-04	6.5E-06	10.65	2.18E-05	1.8E-06	36.73	1.85E-06	4.8E-07	0.40	9.70E-05	1.6E-05	118.91
2	microquartz	1.53E+00	1.7E-03	2.69E-04	1.1E-05	12.67	2.70E-05	3.9E-06	45.45	6.99E-05	6.5E-06	15.24	1.23E-04	5.9E-06	151.30
17	microquartz	1.54E+00	2.7E-03	2.45E-03	1.4E-04	115.75	1.08E-04	9.0E-06	182.02	4.70E-05	8.2E-06	10.25	1.38E-04	1.5E-05	168.81
18	microquartz	1.54E+00	2.7E-03	2.10E-04	8.5E-06	9.92	2.09E-05	1.9E-06	35.10	3.21E-07	2.2E-07	0.07	1.59E-04	7.8E-06	195.31
13	microquartz	1.53E+00	3.2E-03	9.06E-04	2.7E-05	42.74	6.02E-05	6.8E-06	101.23	4.30E-05	5.4E-06	9.38	2.28E-04	2.0E-05	279.48
7	microquartz	1.53E+00	1.5E-03	2.36E-04	8.7E-06	11.11	2.71E-05	2.7E-06	45.51	2.33E-06	7.0E-07	0.51	2.34E-04	2.7E-05	286.87
19	microquartz	1.53E+00	2.8E-03	6.06E-04	4.7E-05	28.61	7.87E-05	8.8E-06	132.43	3.59E-06	1.4E-06	0.78	3.49E-04	5.3E-05	428.25
16	microquartz	1.52E+00	3.8E-03	3.64E-03	1.5E-04	171.71	1.44E-04	1.3E-05	241.66	1.89E-05	4.0E-06	4.12	6.25E-04	2.5E-04	766.46
8	microquartz	1.54E+00	3.1E-03	2.57E-04	1.2E-05	12.13	3.56E-05	3.4E-06	59.96	6.20E-06	1.2E-06	1.35	6.44E-04	2.1E-04	789.31
6	microquartz	1.53E+00	1.6E-03	2.02E-04	8.7E-06	9.55	2.50E-05	2.2E-06	42.09	8.89E-07	2.9E-07	0.19	7.55E-04	9.6E-05	925.44
3	microquartz	1.53E+00	2.0E-03	1.83E-04	6.1E-06	8.64	2.93E-05	1.9E-06	49.27	1.23E-05	1.4E-06	2.68	8.62E-04	2.1E-04	1056.44
15	microquartz	1.54E+00	4.3E-03	3.74E-03	1.9E-04	176.44	8.76E-05	1.0E-05	147.30	3.56E-05	5.6E-06	7.76	8.57E-05	7.5E-06	105.04
14	microquartz	1.53E+00	3.6E-03	2.03E-03	4.9E-05	95.60	5.63E-05	7.3E-06	94.78	2.15E-05	3.9E-06	4.70	9.32E-05	9.2E-06	114.28
12	microquartz	1.54E+00	3.3E-03	1.55E-03	2.8E-05	72.97	4.91E-05	6.9E-06	82.56	4.54E-05	5.5E-06	9.89	1.04E-04	1.4E-05	127.27
1	microquartz	1.63E+00	5.4E-03	2.13E-03	3.3E-05	100.64	5.70E-05	3.1E-06	95.90	2.89E-05	2.6E-06	6.29	2.79E-04	2.8E-05	341.49
20	microquartz	1.55E+00	3.9E-03	1.59E-03	2.2E-04	74.78	3.81E-05	4.9E-06	64.13	6.57E-06	1.4E-06	1.43	1.02E-03	4.8E-04	1251.26
21	microquartz	1.51E+00	1.7E-03	3.91E-03	5.2E-05	184.35	5.99E-05	3.2E-06	100.70	7.55E-06	1.3E-06	1.65	1.55E-03	3.1E-04	1894.55
22	microquartz	1.55E+00	2.1E-03	2.56E-04	6.3E-06	12.07	1.57E-05	1.3E-06	26.45	1.89E-06	4.8E-07	0.41	1.57E-03	2.7E-04	1925.44
23	microquartz	1.45E+00	2.2E-03	4.80E-03	3.1E-05	226.47	8.62E-05	2.9E-06	144.98	9.21E-06	1.4E-06	2.01	1.88E-03	2.5E-04	2309.71
24	microquartz	1.53E+00	1.9E-03	1.95E-03	3.1E-04	91.91	7.93E-05	6.9E-06	133.46	2.52E-05	2.2E-06	5.49	2.00E-03	2.3E-04	2449.70
25	microquartz	1.53E+00	3.0E-03	5.86E-04	3.4E-05	27.65	6.08E-05	6.6E-06	102.30	2.41E-05	3.6E-06	5.25	2.52E-03	2.8E-04	3083.05
26	microquartz	1.53E+00	2.7E-03	1.04E-02	2.6E-03	489.42	9.45E-05	8.4E-06	158.90	2.74E-05	2.7E-06	5.97	3.27E-03	9.9E-04	4006.79
27	microquartz	1.37E+00	3.5E-03	5.34E-03	5.8E-05	251.68	1.38E-04	5.9E-06	232.10	1.02E-05	1.1E-06	2.23	3.78E-03	8.8E-04	4630.71
28	microquartz	1.56E+00	2.4E-03	1.73E-04	8.2E-06	8.14	1.94E-05	1.9E-06	32.61	1.43E-05	1.3E-06	3.11	3.83E-03	1.2E-04	4696.28
29	microquartz	1.49E+00	1.9E-03	3.80E-03	7.2E-05	179.31	1.04E-04	4.7E-06	175.39	5.19E-05	4.2E-06	11.31	7.08E-03	1.3E-03	8677.21
30	microquartz	1.49E+00	1.6E-03	3.15E-03	5.4E-05	148.44	6.48E-05	3.0E-06	109.08	1.99E-05	2.7E-06	4.33	9.34E-03	2.2E-03	11446.95
31	microquartz	1.21E+00	4.7E-03	7.26E-03	9.6E-05	342.29	4.60E-04	2.3E-05	773.11	4.64E-05	3.9E-06	10.12	1.32E-02	2.5E-03	16174.00
32	microquartz	1.16E+00	5.2E-03	7.85E-03	1.3E-04	370.54	9.66E-04	5.7E-05	1624.42	5.57E-05	6.6E-06	12.14	2.11E-02	3.3E-03	25871.05
33	microquartz	1.53E+00	2.3E-03	5.64E-04	1.4E-05	26.61	3.06E-04	8.9E-05	514.55	2.27E-05	2.7E-06	4.95	3.48E-02	5.5E-03	42626.07
34	microquartz	1.47E+00	2.0E-03	3.79E-03	3.4E-05	178.87	2.02E-03	1.3E-04	3394.95	4.00E-06	7.3E-07	0.87	1.83E-03	2.1E-04	2238.62
35	microquartz	1.32E+00	3.9E-03	6.50E-03	4.6E-05	306.68	1.80E-04	7.0E-06	302.81	9.63E-06	9.3E-07	2.10	2.11E-03	4.0E-04	2582.57
36	microquartz	1.26E+00	6.7E-03	6.49E-03	6.4E-05	306.04	2.44E-04	1.0E-05	410.79	2.17E-05	2.1E-06	4.73	2.39E-03	3.6E-04	2931.06
37	microquartz	1.42E+00	2.2E-03	5.31E-03	4.5E-05	250.57	1.02E-04	3.9E-06	171.51	7.68E-06	5.8E-07	1.67	4.58E-03	9.5E-04	5619.65

Echantillon PPRG 006 (Groupe Warawoona)

Quartz	Is30Si	erreur	11B/30Si	erreur	B	23Na/30Si	erreur	Na2O	24Mg/30Si	erreur	MgO	27Al/30Si	erreur	Al2O3
9 microquartz	4.28E+04	1.5E+02	5.74E-04	4.6E-05	0.98	2.02E-03	1.1E-04	25.47	2.26E-03	1.6E-04	21.41	2.15E-01	2.0E-03	646.52
10 microquartz	4.35E+04	1.8E+02	1.92E-04	4.5E-05	0.33	9.93E-04	2.6E-04	12.53	4.75E-04	1.1E-04	4.50	2.72E-02	5.8E-03	81.64
11 microquartz	4.33E+04	9.4E+01	4.79E-04	5.5E-05	0.81	2.87E-03	2.5E-04	36.27	2.52E-03	2.9E-04	23.93	5.52E-01	3.4E-02	1657.54
12 microquartz	4.29E+04	2.1E+02	3.90E-04	4.4E-05	0.66	1.81E-03	2.0E-04	22.81	1.64E-03	1.7E-04	15.55	9.37E-02	4.2E-03	281.18
13 microquartz	4.40E+04	1.6E+02	4.64E-04	4.1E-05	0.79	2.07E-03	1.8E-04	26.13	1.73E-03	1.2E-04	16.41	1.15E-01	5.1E-03	345.85
14 microquartz	4.55E+04	2.2E+02	3.31E-04	3.8E-05	0.56	1.57E-03	1.9E-04	19.87	1.50E-03	1.6E-04	14.21	7.20E-02	4.2E-03	216.28
15 microquartz	4.05E+04	1.2E+02	2.25E-04	3.1E-05	0.38	2.08E-03	2.2E-04	26.21	6.65E-04	9.4E-05	6.30	4.25E-02	3.3E-03	127.49
16 microquartz	4.47E+04	2.8E+02	2.54E-04	3.0E-05	0.43	1.40E-03	1.1E-04	17.63	7.69E-04	9.7E-05	7.29	5.19E-02	2.4E-03	155.84
17 microquartz	4.30E+04	1.7E+02	5.97E-04	9.9E-05	1.01	8.13E-03	1.5E-03	102.59	2.51E-03	4.8E-04	23.81	2.28E-01	1.2E-02	685.82
1 quartz vein	4.42E+04	1.1E+02	9.37E-04	5.4E-05	1.59	7.03E-03	5.2E-04	88.71	8.54E-03	1.1E-03	80.97	5.38E-01	4.3E-02	1614.37
2 quartz vein	4.29E+04	1.4E+02	4.00E-04	5.7E-05	0.68	1.70E-03	2.8E-04	21.46	1.14E-03	1.5E-04	10.82	8.51E-02	8.9E-03	255.59
3 quartz vein	4.04E+04	6.6E+01	3.11E-04	3.5E-05	0.53	1.23E-03	2.1E-04	15.53	8.23E-04	9.2E-05	7.80	7.03E-02	5.4E-03	211.16
4 quartz vein	4.34E+04	1.2E+02	2.62E-04	4.1E-05	0.45	1.14E-03	1.9E-04	14.39	8.78E-04	1.3E-04	8.32	4.42E-02	2.4E-03	132.68
5 quartz vein	4.26E+04	8.5E+01	3.11E-04	4.9E-05	0.53	3.44E-03	6.4E-04	43.46	1.15E-03	1.7E-04	10.90	1.53E-01	6.4E-03	458.48
6 quartz vein	4.38E+04	2.2E+02	4.74E-04	4.7E-05	0.81	1.81E-03	2.0E-04	22.81	1.81E-03	1.2E-04	17.16	1.10E-01	5.1E-03	331.20
7 quartz vein	4.34E+04	1.6E+02	5.13E-04	9.9E-05	0.87	2.76E-03	5.1E-04	34.84	1.82E-03	3.1E-04	17.26	1.30E-01	2.0E-02	391.33
8 quartz vein	4.30E+04	1.4E+02	6.10E-04	7.0E-05	1.04	2.00E-03	2.6E-04	25.31	2.15E-03	2.3E-04	20.35	1.51E-01	1.4E-02	452.42

Quartz	29Si/30Si	erreur	39K/30Si	erreur	K2O	42Ca/30Si	erreur	CaO	49Ti/30Si	erreur	TiO2	54Fe/30Si	erreur	FeO
9 microquartz	1.56E+00	1.3E-03	1.37E-02	3.9E-04	776.59	4.28E-05	1.1E-05	722.33	4.79E-05	5.5E-06	8.1	1.07E-04	1.2E-05	72.84
10 microquartz	1.56E+00	8.7E-04	1.29E-03	2.4E-04	73.04	5.11E-05	1.4E-05	862.99	6.43E-06	1.1E-06	1.1	4.31E-05	8.2E-06	29.33
11 microquartz	1.55E+00	1.0E-03	5.48E-03	3.2E-04	310.42	8.96E-05	1.7E-05	1512.08	1.18E-03	3.1E-04	198.6	4.18E-02	2.5E-03	28460.28
12 microquartz	1.55E+00	1.0E-03	5.09E-03	3.2E-04	288.36	1.56E-04	2.5E-05	2627.72	2.77E-04	3.5E-05	46.6	2.07E-03	5.3E-05	1406.57
13 microquartz	1.55E+00	1.3E-03	5.20E-03	2.7E-04	294.14	1.09E-04	1.4E-05	1836.19	1.42E-04	1.5E-05	23.9	6.13E-03	1.9E-04	4176.12
14 microquartz	1.55E+00	1.1E-03	5.59E-03	3.3E-04	316.32	1.13E-04	2.0E-05	1904.21	5.35E-04	6.4E-05	90.0	7.35E-04	9.4E-05	500.36
15 microquartz	1.55E+00	1.0E-03	1.94E-03	2.4E-04	109.59	9.42E-05	1.4E-05	1590.55	7.16E-06	9.8E-07	1.2	6.57E-05	6.1E-06	44.72
16 microquartz	1.55E+00	1.0E-03	3.01E-03	6.2E-04	170.31	1.05E-04	1.1E-05	1775.94	4.53E-06	9.3E-07	0.8	2.38E-04	3.5E-05	162.22
17 microquartz	1.55E+00	9.2E-04	5.68E-03	7.9E-04	321.68	2.14E-04	4.1E-05	3615.18	8.46E-04	4.9E-05	142.4	2.89E-04	1.7E-05	196.48
1 quartz vein	1.55E+00	1.0E-03	3.17E-02	4.0E-03	1792.64	1.57E-04	2.3E-05	2648.47	2.36E-04	1.9E-05	39.7	3.87E-04	4.3E-05	263.39
2 quartz vein	1.55E+00	9.7E-04	5.91E-03	7.2E-04	334.72	6.74E-05	1.4E-05	1136.99	3.97E-05	9.3E-06	6.7	4.08E-04	1.1E-04	277.68
3 quartz vein	1.55E+00	1.1E-03	3.79E-03	2.8E-04	214.37	6.53E-05	1.2E-05	1102.46	2.16E-05	2.9E-06	3.6	5.28E-05	6.7E-06	35.94
4 quartz vein	1.55E+00	1.3E-03	3.01E-03	2.3E-04	170.59	8.26E-05	1.5E-05	1394.14	1.15E-05	2.8E-06	1.9	1.80E-04	8.8E-06	122.73
5 quartz vein	1.55E+00	1.2E-03	2.78E-03	5.2E-04	157.29	1.16E-04	2.2E-05	1959.06	5.78E-06	9.8E-07	1.0	1.40E-02	8.8E-04	9541.24
6 quartz vein	1.55E+00	1.3E-03	9.64E-03	3.3E-04	545.68	8.61E-05	1.5E-05	1453.33	5.11E-06	7.1E-07	0.9	3.07E-04	1.8E-05	209.22
7 quartz vein	1.55E+00	1.0E-03	6.53E-03	6.0E-04	369.43	1.75E-04	3.4E-05	2945.00	2.24E-05	5.9E-06	3.8	1.39E-03	8.0E-05	946.63
8 quartz vein	1.55E+00	8.3E-04	9.48E-03	2.6E-04	536.49	1.33E-04	2.8E-05	2247.14	5.99E-05	2.3E-05	10.1	5.91E-04	1.9E-05	402.30

Echantillon PPRG 013 (Groupe Warawoona)

	Quartz	Is30Si	erreur	11B/30Si	erreur	B	23Na/30Si	erreur	Na2O	24Mg/30Si	erreur	MgO	27Al/30Si	erreur	Al2O3
1	microquartz	1.13E+05	7.6E+02	1.37E-04	1.9E-05	0.23	2.27E-03	1.5E-04	28.69	1.10E-04	1.5E-05	1.04	1.29E-02	6.9E-04	38.58
2	microquartz	1.12E+05	6.7E+02	1.51E-04	2.3E-05	0.26	3.95E-03	2.3E-04	49.84	1.60E-04	2.2E-05	1.52	3.03E-02	3.7E-03	90.99
3	microquartz	1.13E+05	7.6E+02	1.17E-04	2.2E-05	0.20	9.79E-04	2.6E-05	12.35	9.97E-05	1.9E-05	0.95	3.01E-02	5.5E-03	90.49
4	microquartz	1.14E+05	6.2E+02	1.20E-04	1.9E-05	0.20	1.82E-03	9.5E-05	23.02	1.05E-04	1.7E-05	1.00	1.40E-02	9.9E-04	42.10
5	microquartz	1.14E+05	6.3E+02	1.57E-04	2.0E-05	0.27	3.10E-03	1.7E-04	39.12	1.04E-04	1.6E-05	0.99	7.44E-02	6.3E-03	223.45
6	microquartz	1.14E+05	6.3E+02	1.57E-04	2.0E-05	0.27	3.10E-03	1.7E-04	39.12	1.04E-04	1.6E-05	0.99	7.44E-02	6.3E-03	223.45
7	microquartz	1.12E+05	5.8E+02	1.47E-04	2.0E-05	0.25	2.95E-03	2.4E-04	37.19	5.05E-04	1.5E-04	4.79	2.01E-02	1.5E-03	60.33
8	microquartz	1.11E+05	6.9E+02	1.23E-04	2.4E-05	0.21	1.13E-03	6.2E-05	14.26	2.11E-04	5.3E-05	2.00	1.49E-02	2.0E-03	44.88
9	microquartz	1.14E+05	4.7E+02	1.52E-04	2.0E-05	0.26	3.22E-03	1.8E-04	40.60	1.21E-04	1.8E-05	1.14	7.10E-02	7.4E-03	213.07
10	microquartz	1.08E+05	7.3E+02	1.26E-04	2.2E-05	0.21	1.21E-03	5.5E-05	15.22	1.11E-04	2.1E-05	1.05	1.47E-02	1.5E-03	44.18
11	microquartz	6.73E+04	4.5E+03	1.57E-04	2.3E-05	0.27	8.94E-04	4.8E-05	11.28	1.63E-04	2.6E-05	1.54	2.69E-02	3.4E-03	80.75
12	microquartz	5.52E+04	7.1E+01	2.83E-04	5.2E-05	0.48	9.17E-04	9.6E-05	11.58	2.26E-04	3.5E-05	2.14	1.46E-02	2.1E-03	43.88
13	microquartz	5.84E+04	1.1E+02	2.85E-04	5.4E-05	0.49	1.35E-03	1.2E-04	17.02	2.65E-04	5.4E-05	2.51	2.57E-02	4.1E-03	77.26
14	microquartz	6.19E+04	1.2E+02	2.46E-04	4.6E-05	0.42	1.43E-03	9.0E-05	18.10	2.21E-04	4.0E-05	2.10	2.87E-02	3.0E-03	86.27
15	microquartz	4.48E+04	2.6E+03	4.47E-04	1.0E-04	0.76	2.19E-03	5.2E-04	27.69	3.59E-04	8.5E-05	3.40	5.61E-02	6.6E-03	168.55
16	microquartz	5.15E+04	1.1E+02	3.30E-04	5.9E-05	0.56	2.05E-03	1.9E-04	25.88	2.35E-04	3.5E-05	2.23	2.04E-02	2.0E-03	61.29
17	microquartz	5.41E+04	1.2E+02	3.08E-04	4.9E-05	0.52	1.96E-03	1.3E-04	24.74	1.78E-04	2.8E-05	1.69	1.51E-02	1.4E-03	45.33
18	microquartz	1.09E+05	7.9E+02	1.12E-04	2.1E-05	0.19	8.55E-04	2.6E-05	10.80	2.00E-04	1.2E-05	1.89	1.11E-02	7.3E-04	33.40

	Quartz	29Si/30Si	erreur	39K/30Si	erreur	K2O	42Ca/30Si	erreur	CaO	49Ti/30Si	erreur	TiO2	54Fe/30Si	erreur	FeO
1	microquartz	1.55E+00	6.8E-04	3.63E-04	4.1E-05	20.56	9.94E-06	1.5E-06	167.82	2.62E-05	1.0E-05	4.41	9.53E-05	1.4E-05	64.9
2	microquartz	1.55E+00	5.3E-04	5.05E-04	4.7E-05	28.60	1.37E-05	2.0E-06	231.60	6.86E-06	4.0E-06	1.15	9.78E-03	7.9E-04	6661.0
3	microquartz	1.54E+00	4.9E-04	3.61E-04	3.9E-05	20.43	8.46E-06	1.8E-06	142.73	7.48E-07	2.1E-07	0.13	8.07E-06	9.0E-07	5.5
4	microquartz	1.54E+00	5.7E-04	3.40E-04	3.4E-05	19.25	8.72E-06	1.3E-06	147.15	5.61E-05	9.2E-06	9.45	1.11E-03	8.4E-05	755.3
5	microquartz	1.55E+00	6.7E-04	5.80E-04	5.1E-05	32.85	1.03E-05	1.7E-06	173.88	1.27E-06	1.8E-07	0.21	2.83E-04	5.8E-05	192.5
6	microquartz	1.55E+00	6.7E-04	5.80E-04	5.1E-05	32.85	1.03E-05	1.7E-06	173.88	1.27E-06	1.8E-07	0.21	2.83E-04	5.8E-05	192.5
7	microquartz	1.54E+00	6.0E-04	4.25E-04	4.4E-05	24.07	1.05E-05	1.3E-06	176.55	6.17E-06	2.1E-06	1.04	3.23E-03	5.4E-04	2199.4
8	microquartz	1.54E+00	6.1E-04	3.43E-04	6.1E-05	19.42	1.16E-05	2.8E-06	196.43	9.75E-07	2.9E-07	0.16	2.69E-04	2.9E-05	183.1
9	microquartz	1.54E+00	6.9E-04	7.11E-04	5.4E-05	40.25	1.29E-05	1.9E-06	218.30	3.49E-06	1.2E-06	0.59	1.82E-04	5.6E-05	124.1
10	microquartz	1.54E+00	5.8E-04	3.31E-04	4.5E-05	18.73	7.88E-06	1.6E-06	133.02	1.22E-06	3.0E-07	0.21	1.17E-05	1.4E-06	7.9
11	microquartz	1.56E+00	2.9E-03	3.90E-04	4.0E-05	22.05	9.64E-06	1.1E-06	162.62	1.32E-06	2.5E-07	0.22	1.81E-05	4.3E-06	12.3
12	microquartz	1.55E+00	1.0E-03	5.70E-04	9.0E-05	32.24	1.47E-05	3.6E-06	247.43	9.78E-07	2.6E-07	0.16	6.66E-06	8.0E-07	4.5
13	microquartz	1.55E+00	1.7E-03	6.45E-04	1.0E-04	36.51	1.84E-05	3.6E-06	309.98	2.04E-06	5.9E-07	0.34	1.87E-05	3.7E-06	12.8
14	microquartz	1.55E+00	1.1E-03	5.68E-04	8.8E-05	32.18	1.60E-05	3.4E-06	270.45	1.66E-06	3.4E-07	0.28	1.24E-05	2.0E-06	8.4
15	microquartz	1.54E+00	2.4E-03	1.22E-03	3.5E-04	69.20	3.02E-05	7.9E-06	509.70	3.33E-06	8.4E-07	0.56	5.68E-05	9.3E-06	38.7
16	microquartz	1.55E+00	6.4E-04	7.18E-04	9.6E-05	40.64	1.73E-05	3.1E-06	292.61	2.23E-06	6.4E-07	0.38	7.26E-04	6.7E-05	494.4
17	microquartz	1.55E+00	1.1E-03	5.76E-04	7.3E-05	32.60	1.53E-05	2.5E-06	257.89	1.28E-05	5.3E-06	2.16	1.80E-04	3.1E-05	122.7
18	microquartz	1.55E+00	6.7E-04	4.98E-04	5.8E-05	28.17	1.16E-05	2.3E-06	194.96	9.26E-07	2.0E-07	0.16	1.52E-05	1.1E-06	10.4

Echantillon 2 of 15/09/65 (Groupe d'Onverwacht)

	Quartz	Is30Si	erreur	11B/30Si	erreur	B	23Na/30Si	erreur	Na2O	24Mg/30Si	erreur	MgO	27Al/30Si	erreur	Al2O3
1	microquartz	2.81E+04	7.3E+02	1.0E-03	1.3E-04	1.9	6.77E-03	3.6E-03	765.0	5.32E-02	2.8E-02	574.3	3.9E-01	2.6E-02	2043.0
2	microquartz	3.69E+04	7.0E+02	5.8E-04	2.3E-05	1.1	2.04E-03	3.5E-04	230.2	1.17E-02	3.1E-03	125.9	2.7E-01	1.3E-02	1435.7
3	microquartz	3.57E+04	1.1E+03	3.9E-04	1.8E-05	0.7	1.16E-03	3.9E-04	130.7	6.99E-03	3.2E-03	75.4	1.6E-01	1.5E-02	866.0
4	microquartz	2.14E+04	1.7E+03	7.5E-04	3.2E-05	1.4	9.96E-03	4.6E-03	1124.3	6.35E-02	3.0E-02	685.4	3.9E-01	2.3E-02	2038.8
5	microquartz	1.98E+05	1.2E+03	2.8E-04	4.1E-05	0.5	1.56E-03	2.0E-04	19.6	1.14E-03	6.0E-05	10.8	3.8E-02	2.7E-03	114.3
6	microquartz	3.64E+04	8.0E+02	1.0E-03	4.8E-05	2.0	3.42E-03	1.2E-03	385.8	2.48E-02	1.0E-02	268.0	4.5E-01	3.4E-02	2348.1
7	microquartz	3.87E+04	2.4E+02	7.8E-04	7.9E-05	1.5	2.49E-03	1.4E-04	280.7	1.93E-02	2.3E-03	208.9	5.6E-01	5.4E-02	2964.7
8	microquartz	4.35E+04	7.8E+02	1.1E-03	7.6E-05	2.0	3.38E-03	2.2E-04	382.0	2.63E-02	2.2E-03	283.7	7.2E-01	5.4E-02	3784.6
9	microquartz	3.98E+04	8.9E+02	7.0E-04	5.8E-05	1.3	5.38E-03	2.6E-03	607.4	4.44E-02	2.4E-02	479.1	2.9E-01	1.1E-02	1538.0
10	microquartz	1.96E+05	2.0E+03	6.5E-04	5.0E-05	1.1	5.93E-03	2.2E-04	74.9	2.42E-02	4.8E-04	229.1	6.7E-01	1.5E-02	2013.2
11	microquartz	3.50E+04	5.7E+02	5.5E-04	1.8E-05	1.0	2.07E-03	4.9E-05	233.9	1.03E-02	4.1E-04	111.7	3.5E-01	1.3E-02	1822.9
12	microquartz	3.58E+04	6.9E+02	5.1E-04	2.2E-05	1.0	1.80E-03	1.1E-04	203.2	7.89E-02	1.1E-03	851.5	3.2E-01	1.1E-02	1681.7
13	quartz vein	2.34E+04	1.8E+03	9.3E-04	3.1E-05	1.7	2.55E-03	9.0E-05	288.0	1.33E-02	5.8E-04	143.3	4.3E-01	1.1E-02	2235.4
14	quartz vein	3.70E+04	6.3E+02	5.1E-04	3.3E-05	0.9	3.31E-03	1.2E-03	373.4	2.48E-02	1.1E-02	267.5	3.3E-01	1.5E-02	1713.4
15	quartz vein	3.77E+04	9.4E+02	7.3E-04	5.2E-05	1.4	1.09E-02	4.8E-03	1232.8	4.42E-02	2.1E-02	477.0	4.7E-01	1.8E-02	2480.2
16	quartz vein	3.57E+04	3.7E+02	3.9E-04	2.0E-05	0.7	1.13E-03	2.9E-05	127.2	2.72E-03	1.7E-04	29.3	1.7E-01	1.0E-02	906.2

	Quartz	29Si/30Si	erreur	39K/30Si	erreur	K2O	42Ca/30Si	erreur	CaO	49Ti/30Si	erreur	TiO2	54Fe/30Si	erreur	FeO
1	microquartz	1.57	1.9E-03	7.4E-02	5.6E-03	4610.4	1.04E-03	6.8E-04	1794.9	5.82E-04	2.4E-04	77.9	5.12E-03	4.4E-04	5737.1
2	microquartz	1.56	1.4E-03	4.5E-02	2.2E-03	2784.9	2.03E-04	1.4E-04	350.8	1.08E-03	4.0E-04	144.0	2.73E-03	2.4E-04	3061.0
3	microquartz	1.56	1.6E-03	3.1E-02	3.0E-03	1902.6	2.16E-04	1.6E-04	373.4	6.51E-05	1.1E-05	8.7	4.51E-03	1.4E-03	5052.1
4	microquartz	1.57	1.8E-03	5.9E-02	3.2E-03	3636.0	1.08E-03	5.7E-04	1868.8	9.52E-04	1.6E-04	127.4	4.85E-03	4.9E-04	5428.1
5	microquartz	1.55	6.8E-04	4.0E-03	2.0E-04	226.1	3.56E-05	5.1E-06	600.4	5.51E-06	5.7E-07	0.9	4.57E-05	4.1E-06	31.1
6	microquartz	1.56	2.0E-03	7.8E-02	5.6E-03	4851.3	7.92E-05	1.6E-05	136.7	3.22E-04	4.4E-05	43.1	1.48E-02	1.1E-03	16524.8
7	microquartz	1.56	1.4E-03	9.8E-02	9.8E-03	6049.8	5.51E-05	3.1E-06	95.1	9.13E-04	1.7E-04	122.2	1.56E-02	1.3E-03	17504.0
8	microquartz	1.56	1.4E-03	1.3E-01	9.5E-03	7847.0	5.30E-05	4.3E-06	91.5	1.55E-03	1.3E-04	207.7	4.17E-03	2.5E-04	4675.3
9	microquartz	1.56	1.3E-03	5.4E-02	3.1E-03	3374.0	9.03E-04	5.5E-04	1558.6	1.86E-04	3.7E-05	24.9	1.39E-02	1.8E-03	15620.7
10	microquartz	1.55	4.9E-04	8.3E-02	1.5E-03	4695.4	4.86E-05	5.9E-06	820.4	1.07E-04	2.2E-06	18.0	1.49E-02	1.9E-03	10180.0
11	microquartz	1.55	1.1E-03	5.5E-02	2.5E-03	3403.3	4.90E-05	3.0E-06	84.7	1.39E-04	1.3E-05	18.7	5.15E-03	5.0E-04	5769.1
12	microquartz	1.56	1.4E-03	5.5E-02	1.9E-03	3436.1	2.43E-03	6.4E-05	4198.7	2.64E-04	5.2E-05	35.3	1.37E-02	1.2E-03	15323.8
13	quartz vein	1.57	2.1E-03	6.4E-02	1.9E-03	3990.4	1.18E-04	5.2E-05	203.6	3.02E-04	3.8E-05	40.4	2.78E-03	1.2E-04	3116.9
14	quartz vein	1.56	1.2E-03	5.6E-02	2.9E-03	3463.9	4.70E-04	3.0E-04	811.5	1.83E-04	1.9E-05	24.5	5.95E-03	8.0E-04	6671.3
15	quartz vein	1.56	1.7E-03	7.9E-02	3.8E-03	4920.3	1.01E-03	6.0E-04	1745.3	2.62E-04	3.4E-05	35.1	1.04E-02	6.9E-04	11664.8
16	quartz vein	1.56	1.3E-03	2.7E-02	1.8E-03	1647.0	4.15E-05	2.1E-06	71.6	3.42E-05	2.1E-06	4.6	7.78E-04	2.2E-05	872.0

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Magali ADER, Directeur de Recherche, IPG de Paris, Paris

Monsieur Luc ANDRE, Professeur, Musée Royal de l'Afrique Centrale, Belgique

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame MARIN Johanna

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

« Composition isotopique de l'oxygène et du silicium des cherts Précambriens : implications paléoenvironnementales »

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Géosciences »**

Fait à Vandoeuvre, le 13 novembre 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Composition isotopique de l'oxygène et du silicium des cherts Précambriens

Les cherts, roches siliceuses, sont souvent considérés comme des marqueurs des conditions environnementales de la Terre primitive. Ces roches sont constituées de quartz sous différentes formes dont le quartz microcristallin ou microquartz est la forme majoritaire. Le but de cette thèse est d'étudier à l'échelle micrométrique les compositions isotopiques de l'oxygène et du silicium des différentes formes de silice dans des cherts d'âges variés, allant de 3,5 à 1,9 Ga afin de mieux comprendre l'origine et le mode de formation de ces roches et d'essayer d'améliorer les reconstructions des températures océaniques du Précambrien. Les mesures isotopiques, réalisées à la sonde ionique ims 1270, ont une précision meilleure que 0,2 ‰ pour le $\delta^{18}O$ et de l'ordre de 0,3 ‰ pour le $\delta^{30}Si$. Ces analyses isotopiques ont été combinées avec l'analyse des éléments traces (B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe) avec la sonde ionique 3f, avec une étude pétrographique détaillée du microquartz et avec l'analyse des inclusions fluides des veines de quartz.

Le résultat principal est la mise en évidence de grandes gammes de variation du $\delta^{18}O$ (entre 1 ‰ et 14 ‰) et du $\delta^{30}Si$ (entre 2 ‰ et 5 ‰) à l'échelle micrométrique dans le microquartz. La gamme de variation du $\delta^{18}O$ a pu être interprétée dans les échantillons datés de 1,9 Ga comme témoignant de l'histoire diagenètique de ces roches. Cette gamme permet, en corrigeant de l'effet de la diagenèse, de reconstruire des températures océaniques à 1,9 Ga entre 37 et 52°C, ce qui laisse suggérer un océan assez chaud au Précambrien si ces échantillons sont représentatifs de conditions globales. Dans le cas des échantillons datés à 3,5 Ga, les variations de $\delta^{30}Si$ et de concentrations en éléments traces apportent des informations sur les origines variées des cherts. Enfin, l'effet des circulations fluides sur les compositions isotopiques du microquartz a été caractérisé par l'analyse isotopique du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{30}Si$ et par l'étude des inclusions fluides. Il est démontré que dans certains cas le $\delta^{18}O$ du microquartz peut être entièrement rééquilibré avec les fluides hydrothermaux ou métamorphiques. L'approche développée dans cette thèse devra dans le futur être appliquée systématiquement à l'étude des cherts aux fins de reconstructions paléo-environnemantales.

mots clés : cherts, Terre Primitive, isotopes de l'oxygène, silicium, conditions environnementales, Precambrien, sédiments, microquartz, température, eau de mer, diagenèse, éléments traces.

Oxygen and silicon isotopes composition of Precambrian cherts

Cherts, which are siliceous rocks, are considered as possible proxies of paleo-environmental conditions of the Early Earth. These rocks contain various forms of quartz, microquartz being the predominant one. The study of oxygen and silicon isotopic composition in the various forms of silica in cherts of different ages, from 3,5 Ga to 1,9 Ga, allowed to better understand the origin and the formation of these rocks and allowed to try to reconstruct paleo-temperatures for Precambrian seawater. Isotopic measurements were obtained with the ims 1270 multicollector ion microprobe with a precision better than 0,2 ‰ for $\delta^{18}O$ and of ≈ 0,3 ‰ for $\delta^{30}Si$. These analyses were combined with the measurement of traces elements concentrations (B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe) with the ims 3f ion microprobe, with a petrographical study of microquartz and with the study of fluid inclusions in quartz veins.

The major result is the existence at a micrometer scale of a large range of variations for $\delta^{18}O$ (between 1 ‰ to 14 ‰) and $\delta^{30}Si$ (between 2‰ to 5‰). In the Gunflint cherts, the range of $\delta^{18}O$ variation has been interpreted as due to diagenesis and has been used to reconstruct oceanic paleo-temperatures. The calculated temperatures range from +37°C to +52°C, suggesting an hot ocean during the Precambrian era if Gunflint cherts are representative of global environmental conditions. The $\delta^{30}Si$ variations associated with that of trace elements concentrations allow to constrain the various origins of these cherts. The effect of fluid circulations on the isotopic compositions has been characterized by $\delta^{18}O$ and $\delta^{30}Si$ analyses and by fluid inclusions study. It is shown that in some cases the $\delta^{18}O$ value of microquartz can be totally re-equilibrated with the hydrothermal or metamorphic fluids. The approach developed in this thesis will be decisive in future studies of Archean cherts for paleotemperature reconstructions.

Keywords: cherts, Early Earth, oxygen isotopes, silicon, environmental conditions, Precambrian, sediment, microquartz, temperature, seawater, diagenesis, trace elements