

Synthèse

1 Vue d'ensemble

Les formations de fer rubanées (BIF) sont parmi les formations rocheuses les plus intensément étudiées pour deux raisons principales. Tout d'abord en raison de leur importance économique, puisqu'elles constituent la plus grande source mondiale de minerai de fer (Robb, 2005), et d'autre part en raison de leur rôle présumé dans l'interprétation de l'évolution de l'oxygénation des océans et de l'atmosphère de la Terre primitive (Sessions et al., 2009).

Elles sont répandues dans l'Archéen et le début du Protérozoïque, atteignant un pic d'abondance à $\sim 2,5$ Ga avant de disparaître des enregistrements géologiques vers $\sim 1,8$ Ga, avec une courte réapparition entre 0,8 et 0,6 Ga. Leur abondance à la limite Archéen-Protérozoïque est souvent attribuée à l'augmentation de l'oxygène libre, appelée « Great Oxidation Event » (GOE), et la précipitation qui l'accompagne de grandes quantités de fer préalablement réduit. Cependant, ce modèle n'est pas accepté à l'unanimité. Comme les BIFs se sont déposées sur une large période à l'Archéen, on se demande souvent si les BIFs déposées au cours de la plus grande partie de l'Archéen anoxique ont été formées par les mêmes procédés que celles de la limite Archéen-Protérozoïque. Les BIFs sont traditionnellement caractérisées par des lamelles en alternance, de l'échelle macroscopique à microscopique, de chert et de laminage de minerais de fer, constitué soit d'un faciès d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de silicate de fer (James, 1954; Trendall et Blockey, 1970).

Il y a une grande incertitude en ce qui concerne les environnements de dépôt et la mécanique de formation des BIFs, qui est aggravée par le manque d'analogues modernes. Cependant, il est clair que leurs tailles immenses et leur présence sur presque tous les continents en font un indice important dans l'étude du changement de

l'environnement Archéen et Protérozoïque, et pour savoir si leurs différentes époques relatives sont en corrélation avec différents environnements de dépôt.

1.1 Formation des BIFs

Un certain nombre de modèles différents ont été proposés pour la formation des BIFs. Ces modèles sont principalement utilisés pour expliquer l'origine des oxydes de fer et l'apparition du laminage.

1.1.1 Oxydation indirecte

Il existe des preuves convaincantes de l'apparition de l'oxygène libre entre ~2,5 et 2,3 Ga (Farquhar et al., 2000; Bekker et al., 2004; Anbar et al., 2007). L'un des principaux arguments appuyant cette situation est la prévalence de BIFs à cette époque, avec la formation de BIFs induite par l'oxydation au moins partielle des océans, due à l'évolution des bactéries photosynthétiques oxygénées à ~2,5-2,4 Ga (Cloud, 1973; Lindsay et Brasier, 2002; Sessions et al., 2009). Cela aurait provoqué la précipitation du fer ferreux préalablement contenu dans des océans.

Des preuves supplémentaires à l'appui de l'évolution de l'oxygène libre pendant cette période incluent la présence de cailloux détritiques de minéraux réduits tels que la pyrite, la sidérite et l'uraninite dans les formations archéennes (Rasmussen et Buick, 1999), qui sont absents dans les jeunes formations du Protérozoïque (Bekker et al., 2004). Cette situation est renforcée par l'existence dans les roches de plus de ~2,45 à 2,3 Ga, d'un fractionnement indépendant de la masse des isotopes du soufre, causé par la dissolution photochimique de SO₂ et de SO par la lumière UV d'énergie élevée, en raison d'un manque d'O₂ dans l'atmosphère, et de la présence d'une couche d'ozone (Bekker et al., 2004; Sessions et al., 2009).

Malgré les preuves de l'évolution de l'oxygène libre dans la limite Archéen-Protérozoïque, un petit groupe de scientifiques soutient la théorie de l'apparition d'oxygène libre à des dates bien antérieures. Ohmoto (1996) utilise les ratios accrus de Fe^{3+}/Ti dans les paléosols en comparaison de leurs roches parentes comme preuve de leur formation dans une atmosphère riche en oxygène, tandis que Hoashi et al. (2010) considèrent les cristaux d'hématite primaires trouvés dans les cherts Marble Bar de 3,46 Ga du craton de Pilbara, comme une preuve que de l'oxygène libre s'est accumulé à la suite de la photosynthèse oxygénée, presque 1 Ga avant le GOE. Toutefois, aucun des auteurs ne fournit une explication à la prédominance de BIFs à la limite Archéen-Protérozoïque.

1.1.2 La médiation biologique directe

L'accroissement des connaissances de la biominéralisation et des voies métaboliques de micro-organismes a favorisé les recherches sur le rôle que des bactéries primaires ont pu jouer, en particulier en ce qui concerne un rôle direct dans la formation des BIFs. Il a été constaté que l'oxydation du fer peut se produire par la photosynthèse anoxygène de chemotrophes (Konhauser et al., 2002; Fischer et Knoll, 2009). Le fer peut également être métabolisé par réduction dissimulée du fer par les microbes dans un biofilm, qui résulte en des déchets de minerai de fer à la fois oxydés et réduits, ce qui donnerait suffisamment de fer oxydé, même pendant les périodes de très forte formation de fer (Brown et al., 1995; Konhauser et al., 2002; Brown, 2006). Ce modèle explique également la nature finement stratifiée de la plupart des BIFs. Cependant, un manque de matière organique dans les BIFs soulève des doutes sur la validité de ce modèle.

1.1.3 Oxydation photochimique de Fe^{2+}

Le troisième modèle pour la formation des BIFs implique l'oxydation photochimique de fer réduit (Fe^{2+}) par un rayonnement UV solaire, qui a peut-être été plus élevé à l'Archéen et au Protérozoïque (Braterman et al., 1983; François, 1986). Ce modèle expliquerait aussi les concentrations relativement faibles de Mn dans les BIFs. En effet, le manganèse se photo-oxyde à un rythme plus lent car il a besoin de longueurs d'onde plus courtes que les 300-450 nm optimaux requis par Fe^{2+} , et qui sont les longueurs d'onde où le flux solaire est le plus intense (Konhauser et al., 2007). Cependant, Konhauser et al. (2007) ont conclu que l'oxydation photochimique était peu susceptible d'être la cause de l'énorme quantité de fer ferrique présente dans les BIFs du précambrien, en raison des taux de précipitation plus rapides des silicates et des carbonates de fer (greenalite et sidérite respectivement) par rapport à la précipitation d'oxyde de fer photochimique.

1.1.4 Origine du fer et de la silice

Il a été démontré à partir de la distribution d'éléments de terres rares que la grande majorité des modèles concernant la formation des BIFs nécessitent une source hydrothermale pour le fer réduit (Holland, 1973; Bau et Möller, 1993; Dauphas et al., 2004; Klein, 2005). Dans les océans stratifiés et en milieu réduit proposés pour l'Archéen et le début du Protérozoïque (Klein, 2005; Rouxel et al., 2005), le fer ferreux peut voyager sur de grandes distances jusqu'à des plateaux continentaux peu profonds, par remontée, avant la précipitation (Klein, 2005; Slack et Cannon, 2009).

Il est largement considéré que les océans Archéens et Protérozoïques étaient saturés en silice et la source de cette silice n'est pas aussi claire que la source du fer (Sievier, 1992). Il a été proposé que la silice puisse être issue des mêmes sources

hydrothermales que le fer (Klein, 2005). En revanche, Hamade et al. (2003) ont proposé que les ratios Ge/Si indiquent que la silice est issue de l'érosion des surfaces continentales. Fischer et Knoll (2009) expliquent le mécanisme de précipitation de la silice qui accompagne la formation d'oxyde de fer comme le résultat d'une liaison de la silice aux oxydes de fer ferreux dans la colonne d'eau avant le dépôt sur les fonds marins, qui transporte ainsi la silice saturée, permettant la formation de chert au cours de la diagenèse.

1.2 Carbonates de l'Archéen et du Protérozoïque

Les carbonates sont souvent associés aux BIFs, soit en tant que faciès de BIFs carbonatées, tels que les BIFs riches en sidérite de la formation de fer Kuruman (Kuruman Iron Formation) (Beukes, 1987; Heimann et al., 2010) soit en tant que séquences de carbonate contenant principalement des stromatolites, tels que les sous-groupes de Campbellrand et Malmani qui sont sous la Kuruman Iron Formation (Beukes, 1987; Klein et Beukes, 1989) ; soit enfin comme minéraux mineurs au sein de BIFs siliceuses. En outre, les BIFs de la formation Cauê (Minas Supergroup, Brésil) contiennent des faciès de BIFs composées d'une alternance de laminage d'hématite et de dolomite qui la rendent unique en son genre (Spier et al., 2007). Malgré cela, les carbonates sont encore relativement rares dans l'Archéen et le début du Protérozoïque par rapport à la fin du Protérozoïque et du Phanérozoïque (Cameron et Bauman, 1972). En dépit de la prévalence des carbonates dans les BIFs, il ya eu peu d'études à leur sujet. Beukes (1987) et Beukes et al. (1990) ont produit une étude approfondie des carbonates de la plateforme carbonatée de la Campbellrand et Kuruman Iron Formation (2,5-2,3 Ga, Afrique du Sud), tandis que les carbonates des BIFs de la formation Cauê ont été étudiés par Spier et al. (2007) et Spier et al. (2008).

Toutefois, ces études n'ont pas apporté une compréhension plus profonde de la minéralogie, la paragenèse et l'occurrence des carbonates.

Puisque les carbonates enregistrent souvent l'environnement chimique de l'endroit où ils ont précipité (Veizer et al., 1989; Veizer et al., 1992), leur étude peut fournir des informations supplémentaires sur les mécanismes de formation des BIFs, à différentes périodes de leur formation.

1.3 Objectifs de recherche

Toutes les BIFs ont subi une forme de métamorphisme, ne serait-ce qu'au moins jusqu'aux faciès de greenschist (Klein, 2005). Il y a beaucoup de débats quant à savoir si la minéralogie actuelle dans de nombreux BIFs représente une minéralogie primaire ou est en fait une minéralogie secondaire issue d'un métamorphisme thermique et structural. Puisque le fer est très sensible aux conditions redox, les changements répétés aux niveaux redox dans les BIFs au cours de la diagenèse et/ou du métamorphisme peuvent modifier radicalement sa minéralogie et donc son interprétation (Taylor et Konhauser, 2011). Afin de tenter d'interpréter correctement les environnements de dépôt des BIFs, un « backtrack » ou retraçage des minéraux et des modifications subies est nécessaire. Ceci peut être réalisé par l'utilisation d'études minéralogiques détaillées, accompagnées par des études géochimiques complémentaires. L'objectif principal de cette thèse est de mieux comprendre les formations de fer rubanées, leur minéralogie et la géochimie, en portant une attention particulière à la minéralogie primaire en ce qui concerne les carbonates et les oxydes de fer. Dans cet état d'esprit, les résultats et les discussions de cette thèse sont présentés comme une série de quatre articles, répartis entre les chapitres deux, trois,

quatre et cinq. Chaque manuscrit a soit été soumis, soit est destiné à être soumis, ou a déjà été accepté pour publication.

Les chapitres deux et trois contiennent respectivement les articles «The origin of coexisting carbonates in banded iron formations: A micro-mineralogical study of the 2.4 Ga Itabira Group, Brazil», qui a été accepté pour publication par *Precambrian Research* et est actuellement sous presse, et «Geochemical and mineralogical study of the carbonates and iron oxides of the 2.7 Ga Manjeri Formation, Belingwe Greenstone Belt, Zimbabwe », qui est toujours en préparation et devrait être soumis au *Journal of African Earth Sciences*. Ces chapitres se concentrent sur l'environnement de dépôt de deux BIFs de deux localités différentes à deux points dans le temps qui chevauchent le supposé Great Oxidation Event à ~2,5 Ga (Sverjensky et Lee, 2010) pour tenter d'en déduire les changements (le cas échéant) dans les conditions océaniques au cours de cette période de 300 millions d'années. L'approche de l'étude des BIFs dans ces deux articles est une étude minéralogique détaillée, combinée avec un travail géochimique et cristallographique complémentaire. Le but de cette approche était d'acquérir une compréhension plus profonde de la minéralogie, de la chimie minérale et des textures, et de produire une étude globale plus précise de ces BIFs.

Le chapitre deux examine tout d'abord la preuve de la précipitation primaire de l'hématite dans de multiples faciès de BIFs (connues au Brésil comme itabirites), à la fois siliceuses et carbonatées, de la formation Cauê (2,4 Ga, Brésil). Ensuite, il explore la nature d'un type unique de BIFs carbonatées du groupe Itabira qui comprend des bandes de dolomite alternées avec des bandes d'hématite. La présence de «poussière» de nano-hématite dans la dolomite a été étudiée plus avant par un microscope à transmission à faisceau d'ions focalisé (FIB-TEM), ce qui a permis de

mettre en évidence la présence de ferrihydrite dans la dolomite. Ceci est développé dans le chapitre quatre dans l'article « A FIB-TEM and Curie balance investigation of natural ferrihydrite from the 2.4 Ga carbonate-rich banded iron formations of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil ». L'étude minéralogique est combinée avec la chimie minérale et d'analyse d'éléments de terres rares, ce qui permet d'interpréter le Groupe Itabira comme un précipité chimique dans un environnement marin oxydant.

Le troisième chapitre est complémentaire du chapitre deux. La même méthodologie qui c'était appliquée au Groupe Itabira a été appliquée à la formation de Manjeri (2,7 Ga, Zimbabwe). Son âge ancien et l'emplacement différent en font une unité lithologique idéale à étudier pour compléter les données sur le Groupe Itabira au début du Protérozoïque. Il se concentre de façon similaire sur l'interprétation de l'environnement primaire de sédimentation de la Formation Manjeri, et regarde plus avant les preuves relatives à une altération hydrothermale secondaire au sein de l'unité. Les similitudes et les différences entre les deux articles sont présentées et examinées dans la conclusion au chapitre six.

En travaillant sur les BIFs du Groupe Itabira, il est devenu clair que la présence de la ferrihydrite dans la dolomie des BIFs carbonatées est un élément crucial découvert dans l'interprétation de ce faciès. D'autre part, en travaillant à la fois sur le Groupe Itabira et la Formation Manjeri, il a été noté que l'interprétation correcte des modifications oxydatives et réductrices des oxydes de fer était vitale pour en déduire les nombreux événements post-sédimentaires que les roches ont subi (par exemple hydrothermalisme, tectonique, intempéries) et comment la compréhension des changements redox des oxydes de fer pourrait être liée à ces événements. Cela a nécessité une compréhension détaillée des textures des oxydes de fer, et des voies de

transformation. Les recherches et les réflexions sur ces deux questions sont abordées dans les chapitres quatre et cinq.

Le chapitre quatre contient l'article «A FIB-TEM and Curie balance investigation of natural ferrihydrite from the 2.4 Ga carbonate-rich banded iron formations of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil» tandis que le chapitre cinq contient « A FIB-TEM investigation of martite and implications for the magnetite-maghemite-hematite transformation», qui ont tous deux été soumis à *Mineralogical Magazine*. Ces documents fournissent une compréhension détaillée de la ferrihydrite et du processus de martitization, où la magnétite s'oxyde en hématite, à l'échelle cristallographique.

Le chapitre quatre examine plus en profondeur la ferrihydrite trouvée au sein de la dolomite des BIFs carbonatées du Groupe Itabira, pour aider à l'interprétation de la formation de la dolomite. Cela a été combiné avec des analyses en balance de Curie pour étudier les propriétés magnétiques de la ferrihydrite et fournir des informations concernant ses produits de transformation à des températures élevées, qui pourraient avoir affecté les BIFs au cours de leur histoire.

Enfin, le cinquième chapitre propose une nouvelle étude approfondie au FIB-TEM sur le processus de martitization, basée sur deux échantillons de martite, l'un des sols latéritiques de la Espinhaço Range, Minas Gerais, Brésil, qui proviennent de la magnétite hydrothermale dans les unités sédimentaires de ~ 1,18 Ga, et le second de BIFs de l'Ouest de Dharwar Craton, (~2,9 Ga, Inde du Sud). Deux mécanismes différents de martitization sont identifiés, qui sont associés à différentes textures visibles dans les deux échantillons. Les conclusions et les implications de ce travail sont discutées dans le chapitre six, de même que les perspectives sur l'orientation des travaux futurs.

2. Conclusions

L'objectif principal de cette thèse était de faire la distinction entre les environnements de dépôt de deux BIFs différentes au cours de la période qui enregistre la supposée apparition de l'oxygène libre sur Terre, avec une attention particulière portée à la minéralogie des carbonates des deux formations, et à l'évolution des oxydes de fer. L'objectif secondaire était de déterminer l'origine des bandes de carbonate des faciès carbonatés itabirites de la formation Cauê, au Brésil. Ces objectifs ont été atteints en combinant analyse minéralogique détaillée et géochimie avec la cristallographie. Lors de l'étude des modifications subies par les oxydes de fer, le processus de martitization est devenu un point d'intérêt, et une étude cristallographique sur les mécanismes impliqués dans la martitization a été entreprise.

Un consensus sur l'origine de la dolomie qui forme des lamelles de carbonate dans les itabirites carbonatées du Groupe Itabira (2,4 Ga, Brésil) n'avait pas été obtenu. L'étude de ce sujet était le thème principal du chapitre deux et a été développée dans le chapitre quatre. En fin de compte il a été constaté que, contrairement aux observations de Beukes (2002) et Dalstra et Guedes (2004), la dolomite n'était pas issue d'un remplacement hydrothermal de chert, mais était en fait, en accord avec Spier et al. (2007), d'origine sédimentaire. Cette découverte a été faite au cours de l'analyse FIB-TEM de la dolomie, qui n'était pas initialement prévue.

Les analyses FIB-TEM ont révélé que la couleur rouge des bandes de dolomite est le produit de nano-cristaux d'hématite et de plaquettes de ferrihydrite dans la dolomite. Les travaux antérieurs de Spier et al. (2008) ont révélé la présence de ferrihydrite par spectroscopie Mössbauer, mais sa présence a été expliquée comme le résultat de la dissolution de la dolomite. On sait maintenant que ce n'est pas le cas.

Le FIB-TEM a permis de représenter les plaquettes de ferrihydrite comme une phase minérale dans la dolomie. Ceci a aidé à l'interprétation de la dolomite comme une précipitation chimique primaire, et donc pas un produit de remplacement hydrothermal. Cette conclusion a des conséquences pour les grandes quantités de dolomie qui est présente dans de nombreuses unités précambriennes, par rapport aux environnements marins modernes. La formation de la dolomite en tant que précipité primaire est souvent rejetée en faveur de sa formation à la suite de la dolomitisation de la calcite (Tucker et Wright, 1990). Toutefois, les données présentées ici, montrant que la dolomie des carbonates itabirites est un précipité primaire pourrait indiquer que la chimie des océans Archéen-Protérozoïque était différente de ceux qui existent depuis le Phanérozoïque. Cela pourrait être particulièrement pertinent en ce qui concerne la température des océans, qui aurait pu être beaucoup plus élevée que dans les océans actuels (Arvidson et Mackenzie, 1999). Ceci est particulièrement important si l'on considère que la dolomite se trouve comme précipité primaire dans des environnements modernes qui ont une température et une fugacité en CO₂ élevées (Pichler et Humphrey, 2001). L'analyse d'éléments de terres rares pour les BIFs de la Formation Cauê a indiqué un précipité marin-hydrothermal mélangé dans un environnement oxygéné, offrant un soutien supplémentaire à cette théorie.

Puisque les plaquettes de ferrihydrite présentes dans les carbonates d'itabirites ont été déterminantes dans leur interprétation, il a été jugé nécessaire d'acquérir une meilleure compréhension de la ferrihydrite et de ses produits de transformation. Afin de détecter s'il y avait de la magnétite dans la formation de carbonate d'itabirites, des analyses en balance de Curie ont été effectuées. Aucune présence de magnétite n'a été découverte, mais après la décomposition de la dolomie à ~790°C la ferrihydrite se transforme en ce que l'on croit être de la maghémite riche en Mg, dont la température

de Curie est ~ 320 à 350°C . La maghémite, une phase métastable, est dans ce cas stable jusqu'à des températures de 925°C .

Il a bien été noté dans la littérature que la martite est répandue au sein de la formation Cauê (Spier et al., 2007). Cependant, ces caractéristiques n'ont pas été observées dans les échantillons et l'hématite a été interprétée comme étant à l'origine primaire. Compte tenu des résultats de Balance de Curie, il peut être plausible que la « martite » soit en fait de la maghémite. Dans des travaux ultérieurs il serait utile de combiner les études FIB-TEM sur la martitization présentés dans le chapitre cinq à celle de l'hématite de la formation Cauê afin d'approfondir la compréhension de son origine et de son histoire.

Des carbonates (ankérite et sideroplesite) trouvés dans les itabirites siliceuses ont également été étudiés. En raison de leur absence d'inclusions et leurs tailles de cristal, ils ont été interprétés comme étant d'origine diagénétique. Une proportion de leur fraction carbonatée a été déterminée être au moins partiellement issue de la dégradation de la matière organique, en particulier dans la sideroplesite, en raison des valeurs négatives de $\delta^{13}\text{C}$.

Les connaissances acquises dans l'étude du Groupe Itabira ont été appliquées aux BIFs de la formation Manjeri (2,7 Ga, Zimbabwe) et présentées dans le chapitre trois. Comme pour le Groupe Itabira, des nano-inclusions d'hématite ont été trouvés dans le chert des faciès de BIFs oxydées. Cela indique qu'une oxydation au moins partielle des océans avait eu lieu avant le Great Oxidation Event supposé à $\sim 2,5$ Ga (Sverjensky et Lee, 2010). En raison de la présence de faciès de BIFs réduits contenant des sulfures, il est déduit que cette oxygénation a probablement été localisée et non à la même large échelle que celle de la formation Cauê. Les analyses de carbonates sur la formation Manjeri ont révélé une prédominance d'ankérite et de

sidérite, avec une zonation des carbonates entre les deux membres, Spring Valley et Manjeri, les carbonates de Spring Valley Member étant plus riche en fer. En contraste avec les carbonates de la Formation Cauê, les carbonates de la Formation Manjeri ne sont pas primaires, mais sont vraisemblablement des produits de la réduction de fluides hydrothermaux. Leur association étroite avec les sulfures de fer et des motifs de zonage indique une possible altération volcanogénique massive de sulfures. Cela serait cohérent avec la présence des épaisses roches volcaniques Ngezi (jusqu'à 6 km), qui aurait été mises en place in situ. Malgré les nombreuses modifications subies par les échantillons de Manjeri, des études minéralogiques attentives ont été utilisées pour élucider leur histoire complexe.

Malgré la prévalence de la martitization et d'autres changements des oxydes de fer dans les BIFs, il y a un manque d'information dans la littérature concernant la compréhension des mécanismes du processus de martitization. Dans cet état d'esprit et pour aider à la compréhension des BIFs étudiés, une étude FIB-TEM de deux martites différentes a été entreprise. Deux échantillons de martite, du Brésil et d'Inde, ont été soupçonnés de s'être formés par des mécanismes différents. L'analyse FIB-TEM a confirmé qu'il y a au moins deux mécanismes possibles pour le processus de martitization, en fonction des conditions dans lesquelles elle se produit. Il a été constaté que dans les deux martites, des vacances dans la structure spinelle, causées par la formation de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), conduisent à des défauts ponctuels, qui sont observés comme des contrastes ponctuels en imagerie en champ clair. Toutefois, la martitization par déformation ou par variation de volume, comme on le voit dans la martite brésilienne, est obtenue par alignement des défauts ponctuels le long du plan (111) pour former des jumeaux, éventuellement de maghémite, qui sont ensuite convertis en hématite. En revanche, la martitization dans la martite indienne se fait par

un processus d'exsolution à basse température du à l'hydrothermalisme. Ce résultat est obtenu par migration des joints de grains, ce qui indique que l'inversion de la maghémite à l'hématite se produit aux joints de grains entre hématite et magnétite, au détriment de la magnétite. Grâce à cette compréhension, de futures études concernant les changements par oxydo-réduction des oxydes de fer dans les BIFs sont encouragées à considérer les textures cristallographiques en tant qu'indices sur l'histoire de leurs déformations.

Bibliographie

- A.D. Anbar, Y. Duan, T.W. Lyons, G.L. Arnold, B. Kendall, R.A. Creaser, A.J.Kaufman, G.W. Gordon, C. Scott, J. Garvin, and R. Buick. A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event. *Science*, 317:1903–1906, 2007.
- R.S. Arvidson and F.T. Mackenzie. The dolomite problem: Control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. *American Journal of Science*, 299:257–288, 1999.
- M. Bau and P. Möller. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:2239–2249, 1993.
- A. Bekker, H.D. Holland, P.L. Wang, D. Rumble III, H.J. Stein, J.L. Hannah, L.L. Coetzee, and N.J. Beukes. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 427:117–120, 2004.
- N.J. Beukes. Facies relations, depositional environments and diagenesis in a majorly Proterozoic stromatolitic carbonate platform to basinal sequence, Campbellrand subgroup, Transvaal Supergroup, Southern Africa. *Sedimentary Geology*, 54:1–46, 1987.

N.J. Beukes. The geology and genesis of high-grade iron ore deposits. IN Proceedings of Iron Ore 2002, pages 23–29, 2002.

N.J. Beukes, C. Klein, A.J. Kaufman, and J.M. Hayes. Carbonate petrography, kerogen distribution and carbon and oxygen isotope variations in an Early Proterozoic transition from limestone to iron-formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 85:663–690, 1990.

P.S. Braterman, A.G. Carins-Smith, and R.W. Sloper. Photooxidation of hydrated Fe^{2+} – significance for banded iron formations. *Nature*, 303:163–164, 1983.

D.A. Brown, G.A. Gross, and J.A. Sawicki. A review of the microbial geochemistry of banded iron-formations. *The Canadian Mineralogist*, 33:1321–1333, 1995.

D.A. Brown. Microbial mediation of iron mobilization and deposition in iron formations since the early Precambrian. In Kesler, S.E. and Ohmoto, H., editor, *Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere and Biosphere – Constraints from Ore Deposits*, volume Memoir 198, pages 239–256. Geological Society of America, 2006.

E.M. Cameron and A. Bauman. Carbonate sedimentation during the Archean. *Chemical Geology*, 10:17–30, 1972.

P. Cloud. Paleocological significance of the banded iron-formation. *Economic Geology*, 68:1135–1143, 1973.

H. Dalstra and S.T. Guedes. Giant hydrothermal hematite deposits with Mg-Ferromagnetism: A comparison of the Carajás, Hamersley, and other iron ores. *Economic Geology*, 99:1793–1800, 2004.

N. Dauphas, M. van Zuilen, M. Wadhwa, A.M. Davis, B. Marty, and P.E. Janney. Clues from Fe isotope variations on the origin of Early Archean BIFs from Greenland. *Science*, 306:2077–2080, 2004.

J. Farquhar, B. Huiming, and M. Thiemens. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289:756–758, 2000.

W.W. Fischer and A.H. Knoll. An iron shuttle for deepwater silica in Late Archean and early Paleoproterozoic iron formation. *GSA Bulletin*, 121:222–235, 2009.

L.M. Francois. Extensive deposition of banded iron formation was possible without photosynthesis. *Nature*, 320:352–354, 1986.

T. Hamade, K.O. Konhauser, R. Rasiwell, S. Goldsmith, and R.C. Morris. Using Ge/Si ratios to decouple iron and silica fluxes in Precambrian banded iron formations. *Geology*, 31:35–38, 2003.

A. Heimann, C.M. Johnson, B.L. Beard, J.W. Valley, E.E. Roden, M.J. Spicuzza, and N.J. Beukes. Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in 2.5 Ga marine environments. *Earth and Planetary Science Letters*, 294:8–18, 2010.

M. Hoashi, D.C. Bevacqua, T. Otake, Y. Watanabe, Hickman A.H., S. Utsunomiya, and H. Ohmoto. Primary hematite formation in an oxygenated sea 3.46 billion years ago. *Nature Geoscience*, 294:8–18, 2010.

H.D. Holland. The Oceans: a possible source of iron in iron-formations. *Economic Geology*, 68:1169–1172, 1973.

H.L. James. Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, 49:235–293, 1954.

C. Klein. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist*, 90:1473–1499, 2005.

- C. Klein and N.J. Beukes. Geochemistry and sedimentology of a Facies Transition from Limestone to Iron-Formation Deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 84:1733–1774, 1989.
- K.O. Konhauser, T. Hamade, R. Rasiwell, R.C. Morris, F.G. Ferris, G. Southam, and D.E. Canfield. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations. *Geology*, 30:1079–1082, 2002.
- K.O. Konhauser, L. Amskold, S.V. Lalonde, N.R. Posth, A. Kappler, and A. Anbar. Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 258:87–100, 2007.
- J.F. Lindsay and M.D. Brasier. Did global tectonics drive early biosphere evolution? Carbon isotopes record from 2.6 to 1.9 Ga carbonates of Western Australia Basins. *Precambrian Research*, 114:1–34, 2002.
- H. Ohmoto. Evidence in pre-2.2 Ga paleosols for the early evolution of atmospheric oxygen and terrestrial biota. *Geology*, 24:1135–1138, 1996.
- T. Pichler and J.D. Humphrey. Formation of dolomite in recent island-arc sediments due to gas-seawater-sediment interaction. *Journal of Sedimentary Research*, 71:394–399, 2001.
- B. Rasmussen and R. Buick. Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia. *Geology*, 27:115–118, 1999.
- L. Robb. *Introduction to Ore-Forming Processes*. John Wiley & Sons, 2005. O.J. Rouxel, A. Bekker, and K.J. Edwards. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean redox state. *Science*, 307:1088–1091, 2005.
- R. Sievier. The silica cycle in the Precambrian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:3265–3272, 1992.

- A.L. Sessions, D.M. Doughty, P.V. Welander, R.E. Summons, and D.K. Newman. The continuing puzzle of the Great Oxidation Event. *Current Biology*, 19:R567–R574, 2009.
- J.F. Slack and W.F. Cannon. Extraterrestrial demise of banded iron formations 1.85 billion years ago. *Science*, 37:1011–1014, 2009.
- C.A. Spier, S.M.B. de Oliveira, A.N. Sial, and F.J. Rios. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Caue Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, 152:170–206, 2007.
- C.A. Spier, S.M.B. de Oliveira, C.A. Rosière, and J.D. Ardisson. Mineralogy and trace-element geochemistry of the high-grade iron ores of the Águas Claras Mine and comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Mineralium Deposita*, 43:229–254, 2008.
- D.A. Sverjensky and N. Lee. The Great Oxidation Event and mineral diversification. *Elements*, 6:31–36, 2010.
- K.G. Taylor and K.O. Konhauser. Iron in Earth surface systems: A major player in chemical and biological processes. *Elements*, 7:83–88, 2011.
- A.F. Trendall and J.B. Blockey. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia with special reference to the associated crocidolite. *Bulletin (Geological Survey of Western Australia)*. Geological Survey of Western Australia, 1970.
- M.E. Tucker and V.P. Wright. *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Science, 1990.
- J. Veizer, J. Hoefs, D.R. Lowe, and P.C. Thurston. Geochemistry of Precambrian carbonates: II. Archean greenstone belts and Archean sea-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53:859–871, 1989.
- J. Veizer, R.N. Clayton, and R.W. Hinton. Geochemistry of Precambrian

carbonates:IV. Early Paleoproterozoic (2.25 _ 0.25 Ga) seawater. *Geochimica et CosmochimicaActa*, 56:875–885, 1992.