



HAL
open science

Évolution des environnements sédimentaires du bassin de Podolya (Ukraine) à l'avènement des premiers métazoaires édiacariens

Yevheniia Soldatenko

► **To cite this version:**

Yevheniia Soldatenko. Évolution des environnements sédimentaires du bassin de Podolya (Ukraine) à l'avènement des premiers métazoaires édiacariens. Géologie appliquée. Université de Poitiers; Université nationale des mines (Dnipropetrovsk, Ukraine), 2018. Français. NNT : 2018POIT2269 . tel-02064630

HAL Id: tel-02064630

<https://theses.hal.science/tel-02064630>

Submitted on 12 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Gay Lussac

Secteur de Recherche : **Terre solide et enveloppes superficielle**

Présentée par :

Yevheniia Soldatenko

Evolution des environnements sédimentaires

du bassin de Podolya (Ukraine)

à l'avènement des premiers métazoaires édiacariens

Directeur de Thèse :

Prof. Abderrazak El Albani

Soutenue le 18 mai 2018

devant le Jury d'Examen composé de

Professeur Abderrazak El Albani

Professeur Maryna Ruzina

Docteur Claude Fontaine

Professeur Viktor Nesterovsky

Professeur Alain Trentesaux

Chercheur-Academie Leonid Shumlyanskyy

Docteur Maria Ovtcharova

Abstract

On the East European Platform (EEP), Neoproterozoic siliciclastic sediments have revealed a typical animal fauna of Ediacaran in the Podolya basin. The geological data are typical of marine tidal domain and suggest that this fauna lived under a water depth that did not exceed the euphotic zone. After this period, the basin, located on the edge of the Ukrainian Shield, has remained safe from tectonic events and its subsidence was low, which explain that these deposits are unmetamorphosed and unaffected by processes of burial diagenesis. These conditions allowed both the preservation of animal fossils and argillaceous minerals. Thus, four levels rich in IS mixed-layers could be identified as bentonites, altered pyroclastic products. Zircons of the youngest bentonite, which caps the fossiliferous levels, have been dated ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratio) to 556 ± 1 Ma, so Podolya's ediacaran macrobiota is of older age. Moreover, the variations of the kaolinite content in sedimentary pile indicates the neighboring mainland of the Baltica micro-continent (current EEP), source of the detritism, has been subjected to temperate-warm-temperate climate cycle. According to the paleomagnetic data, this shows that Baltica migrated from high to low latitudes and followed a retrograde motion. The kaolinite-poor fossil stratas can be correlated with high latitude position of Baltica, close to the northern border of Rodinia and of Avalon micro-continent.

Our results make it possible to better situate the Ediacarian fossils of Ukraine in relation to the global biochronostratigraphic scale, but also to better understand the spatial and temporal relationships of Podolya's ediacaran biota compared to other faunas located in the vicinity of Baltica at this time. The new data and primitive morphologies of Podolya's fossils – usually compared to the only fossils of White Sea (Russia) - might explain why Ediacaran biota from Podolya Basin has more phylogenetic resemblance to some Avalon's macrofossils.

Key words: geology, Earth Sciences, sedimentology, biota, Neoproterozoic, Precambrian, Ediacara, Earth history.

Résumé

Sur la Plateforme Est Européenne (PEE), des sédiments silicoclastiques néoproterozoïques ont livré une faune animale édiacarienne type dans le bassin de Podolya. Sa géologie montre un domaine marin littoral et indiquent que cette faune vivait dans la zone euphotique. Situé en bordure du Bouclier Ukrainien, le bassin est resté à l'abri des événements tectoniques et sa subsidence a été faible, ce qui explique l'absence de métamorphisme et de processus liés à la diagenèse d'enfouissement. Ces conditions ont permis la préservation des fossiles d'animaux et des minéraux argileux. Ainsi, quatre couches riches minéraux interstratifiés (IS) ont permis d'identifier des bentonites *i.e.* des produits pyroclastiques altérés. Les zircons de la bentonite la plus récente, qui coiffe les niveaux fossilifères, ont été datés ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$) à 557-555 Ma ; le macrobiota édiacarien de Podolya est donc plus âgé. De plus, les variations de teneurs en kaolinite dans la pile sédimentaire indiquent que le continent Baltica voisin (actuelle PEE), source du détritisme, a connu une succession de climats tempéré-chaud-tempéré. En accord avec les données paléomagnétiques, Baltica a donc migré depuis les hautes vers les basses latitudes avant d'amorcer un mouvement rétrograde. Les strates fossiles pauvres en kaolinite peuvent être corrélées avec une position de Baltica en latitude élevée, près de la bordure nord de Rodinia et du continent Avalon.

Nos résultats permettent de situer les fossiles édiacariens de l'Ukraine sur l'échelle biochronostratigraphique mondiale, et de mieux comprendre les relations spatio-temporelles du biote de Podolya par rapport aux autres macrofaunes situées à proximité de Baltica à cette époque. Les nouvelles données et les morphologies primitives des fossiles de Podolya – d'ordinaire uniquement comparées à celles de la Mer Blanche (Russie) - pourraient expliquer la ressemblance phylogénique entre le biote édiacarien d'Ukraine et certains macrofossiles d'Avalon.

Mots clés : géologie, Sciences de la Terre, sédimentologie, biote, Neoproterozoïque, Précambrien, Ediacara, Histoire de la Terre

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mes deux directeurs de thèse, les professeurs Abderrazak El Albani et Maryna Ruzina, pour leur constant soutien scientifique et moral. Cela a été un grand plaisir et un honneur de travailler avec vous qui m'avez fait partager votre expérience durant ces trois années.

Je remercie infiniment toute l'équipe IC2MP pour l'accueil si chaleureux et amical pendant mes séjours à Poitiers. Je voudrais exprimer des remerciements particuliers au professeur Alain Meunier pour son expérience et ses connaissances, qu'il a bien voulu partager avec moi, et surtout pour ses mots d'encouragement qui m'ont beaucoup motivée.

Ma gratitude va tout spécialement à Claude Fontaine qui m'a encouragée dans les moments les plus difficiles de mon doctorat, en me donnant confiance en moi-même et en m'apprenant à gérer mon travail : « Génia, n'oublies pas qu'une thèse c'est un marathon et pas un sprint » (dixit) ; mais aussi en m'apprenant le français scientifique.

Je voudrais également dire un grand merci à Claude Laforest qui m'a soutenue tant sur le plan du travail de terrain que moralement pendant les trois expéditions qui ont été réalisées en Ukraine.

J'aimerais également exprimer toute mon amitié à « l'équipe d'Abder » - Lauriss, Idalina, Olabodé, Stellina, Grâce, Jérémie, Cindy, Anastasia et Maxime ; les uns pour le plaisir d'avoir partagé mon stage de Master II, les autres pour avoir échangé des idées et même travaillé dans le cadre de ma thèse.

J'ai une pensée toute particulière pour Natalia Matskova, avec qui nous avons partagé nos moments difficiles de thésardes et qui est devenue mon âme sœur.

Je voudrais aussi remercier mes deux rapporteurs, les professeurs Leonid Shumlyanskyy et Alain Trentesaux, qui ont bien voulu être juges mon manuscrit de thèse.

Je remercie également l'Ambassade de France en Ukraine pour la bourse de thèse en cotutelle qui m'a été octroyée, ainsi que pour tout le soutien qu'elle a pu m'apporter.

J'aimerais remercier l'Université Nationale des Mines devenue « l'Université Technique de Dnipro » pour son soutien dans les nombreux problèmes administratifs rencontrés.

Je remercie l'Université Nationale de Kiev de Schevtschenko et surtout Professeur Viktor Nesterovskiy qui est devenue notre partenaire pendant les travaux de terrain.

Je veux également exprimer ma reconnaissance envers Monique et Maurice Point qui m'ont accueilli à Poitiers et sont devenus ma famille française pendant mes séjours.

Enfin, je dédie ma thèse à mes parents – Svetlana et Valeriy. C'est grâce à vous que j'ai pu atteindre ce but. Merci pour la confiance que vous avez placée en votre fille, qui a pu partir en France pour réaliser ses rêves, petits et grands !

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 9 |
| Chapitre I – Etat de l’art à propos de l’apparition des Premières traces de Vie sur Terre | 12 |
| I.1 Les premières traces de vie ? | 13 |
| I.1.1 La vie entre 4,0 Ga et 650 Ma? | 14 |
| I.1.2 Archéen (4,0/3,8 – 2,5 Ga) | 14 |
| I.1.3 Paléo-Mésoprotérozoïque (2,5 Ga – 1,0 Ga) | 14 |
| I.1.4 Néoprotérozoïque inférieur (1,0 Ga – 650 Ma) | 16 |
| I.2 Les révolutions du Néoprotérozoïque | 17 |
| <i>Etapas cruciales dans le développement de la Vie sur Terre</i> | 17 |
| I.3 l’Ediacarien: la nouvelle révolution biologique | 22 |
| I.3.1 La spécificité des nouvelles formes de vie | 22 |
| I.3.2 Leur répartition dans l’espace | 24 |
| I.3.3 Leur variabilité dans le temps | 26 |
| I.4 Evolutions paléoenvironnementales au cours de l’Ediacarien | 27 |
| I.4.1 Géodynamique continentale | 27 |
| I.4.1.1 <i>Les traits généraux</i> | 27 |
| I.4.1.2 <i>Les déplacements de Baltica au cours de l’Ediacarien</i> | 28 |
| I.4.1.3 <i>Impacts sur les conditions d’évolution du vivant</i> | 28 |
| I.4.2 Impact sur le paléoclimat | 29 |
| I.4.2.1 <i>Mécanismes globaux</i> | 29 |
| I.4.2.2 <i>Les variations climatiques enregistrées par Baltica</i> | 30 |
| I.4.2.3 <i>Les indices d’altération comme indicateurs de changements climatiques</i> | 30 |
| I.4.3 Chimie des océans et changements géochimiques globaux | 31 |
| I.4.3.1 <i>Les isotopes du calcium et du magnésium</i> | 31 |
| I.4.3.2 <i>Les isotopes de l’oxygène</i> | 32 |
| I.4.3.3 <i>Les isotopes du soufre</i> | 32 |
| I.4.3.4 <i>La spéciation du fer</i> | 33 |
| I.4.3.5 <i>L’évolution du molybdène</i> | 34 |
| I.4.3.6 <i>Comportement des autres métaux de transition</i> | 35 |
| I.4.3.7 <i>La phosphogénèse</i> | 35 |
| Chapitre II - Présentation générale du Bassin de Podolya | 36 |
| II.1 Cadres géographique et géologique | 37 |
| II.2 Lithostratigraphie du Néoprotérozoïque du bassin Podolya | 39 |
| II.2.1 Série Moguiliv-Podiliska | 41 |
| II.2.1.1 <i>La Formation Moguilivska (FM)</i> | 41 |
| II.2.1.2 <i>La Formation Yarishivska (FY)</i> | 43 |
| II.2.1.3 <i>La Formation Nagoryanska (FN)</i> | 44 |
| II.2.2 Série Kanilivska | 45 |
| II.2.2.1 <i>Formation Danilivska</i> | 46 |
| II.2.2.2 <i>Formation Jarnivska</i> | 47 |
| II.2.2.3 <i>Formation Krushanivska</i> | 48 |
| II.2.2.4 <i>Formation Studenitska</i> | 49 |

| | | |
|---|--|------------|
| II.3 | Lithostratigraphie du Phanérozoïque inférieur de Podolya | 50 |
| II.3.1 | Le Cambrien | 50 |
| II.3.2 | L'Ordovicien | 50 |
| II.3.3 | Le Silurien | 50 |
| II.4 | Chronologie | 50 |
| Chapitre III - Nature et évolution du biota édiacarien dans le bassin de Podolya | | 52 |
| III.1 | Introduction | 553 |
| III.2 | Expressions du biota | 54 |
| III.2.1 | Les voiles et tapis bactériens | 54 |
| III.2.2 | Les structures en chevrons | 58 |
| III.2.3 | Le macrobiote de type Ediacara | 60 |
| III.3 | Les conditions de préservation du macrobiote vendien | 65 |
| III.3.1 | Les empreintes de macro-organismes | 65 |
| III.3.2 | Les traces de bioturbations | 67 |
| III.4 | Synthèse | 68 |
| Chapitre IV - Lithostratigraphie du l'Ediacarien supérieur du bassin de Podolya | | 69 |
| IV.1 | Introduction | 70 |
| IV.2 | Description des sites étudiés | 70 |
| IV.2.1 | Site de Novodnistrovsky | 70 |
| IV.2.2 | Site de Bendashevka | 75 |
| IV.2.3 | Site de Popeluhi | 80 |
| IV.2.4 | Site de vallée Borshive | 83 |
| IV.2.5 | Site de Voloshkove | 89 |
| IV.2.6 | Site de Lipchany | 93 |
| IV.2.7 | Site de Timkive | 98 |
| IV.2.8 | Site du barrage de Bakota | 103 |
| IV.2.9 | Site de Kitaygorod | 109 |
| IV.3 | Séquences et Formations de Podolya | 114 |
| IV.3.1 | Formation Moguilivska (FM) | 114 |
| IV.3.2 | Formation Yarishivska (FY) | 114 |
| IV.3.3 | Formation Nagoryanska (FN) | 115 |
| IV.3.4 | Formations supérieures indifférenciées- | 115 |
| Chapitre V - Pétrographie et minéralogie des formations sédimentaires du bassin de Podolya | | 119 |
| V.1 Etudes pétrographiques | | 120 |
| V.1.1 | Formation Moguilivska (FM) | 120 |
| V.1.2 | Formation Yarishivska (FY) | 131 |
| V.1.3 | Formation Nagoryanska (FN) | 139 |
| V.1.4 | Formations Supérieures Indifférenciées (UUF) | 145 |
| V.1.5 | Synthèse et commentaire des résultats | 158 |
| V.2 Etudes minéralogiques | | 161 |
| V.2.1 | Minéralogie de la roche totale | 161 |
| V.2.1.1 | Identification des minéraux majeurs | 161 |
| V.2.1.2 | Evolution temporelle des minéraux majeurs | 162 |

| | | |
|--|---|------------|
| V.2.2 | Minéralogie des argiles | 165 |
| V.2.2.1 | Caractérisation des minéraux argileux | 165 |
| V.2.2.2 | Evolution de l'ordre dans les minéraux interstratifiés | 167 |
| V.2.2.3 | Le cas des niveaux bentonitiques | 172 |
| V.2.3 | Autres minéraux | 178 |
| V.2.3.1 | Les carbonates | 178 |
| V.2.3.2 | Les phosphates | 181 |
| V.2.3.3 | Les sulfates | 183 |
| V.2.3.4 | Les minéraux du fer et du titane | 185 |
| V.3 | Synthèse des résultats minéralogiques | 186 |
| Chapitre VI - Géochimie des sédiments édiacarien du bassin de Podolya | | 188 |
| VI.1 | Les éléments majeurs | 189 |
| VI.1.1 | Formation FM | 189 |
| VI.1.2 | Formation FY | 191 |
| VI.1.3 | Formation FN | 192 |
| VI.1.4 | Formations UUF inférieures | 194 |
| VI.1.5 | Formations UUF supérieures | 195 |
| VI.1.6 | Evolution de la chimie des éléments majeurs au cours du Vendien | 196 |
| VI.2 | Les éléments mineurs et traces | 199 |
| VI.3 | Les Terres Rares | 202 |
| VI.4 | Les Terres Rares et la fraction argileuse | 204 |
| VI.5 | Les indicateurs environnementaux | 206 |
| VI.5.1 | Le message paléoclimatique | 206 |
| VI.5.2 | Le potentiel redox des eaux | 208 |
| VI.5.3 | La salinité des eaux | 211 |
| VI.6 | Géochimie des concrétions phosphatées | 213 |
| VI.6.1 | Les éléments majeurs | 213 |
| VI.6.2 | Les éléments mineurs et traces | 214 |
| VI.6.3 | Les Terres Rares | 215 |
| VI.6.4 | Interprétation des résultats | 216 |
| VI.7 | Géochimie des bentonites | 217 |
| VI.7.1 | La signature propre de ces matériaux | 217 |
| VI.7.2 | Données radiochronologiques | 219 |
| VI.8 | Synthèse des résultats | 221 |
| Chapitre VII - Discussion générale | | 223 |
| VII.1 | Histoire lithostratigraphique du bassin de Podolya au Néoprotérozoïque terminal | 224 |
| VII.1.1 | Reconstruction des milieux de sédimentation | 224 |
| VII.1.2 | Les minéraux indicateurs des milieux de dépôts | 227 |
| VII.1.3 | Les indicateurs géochimiques des milieux de dépôts | 228 |
| VII.1.4 | Les processus diagénétiques | 230 |
| VII.2 | Evolution biologique édiacarien dans le bassin de Podolya | 234 |
| VII.2.1 | Le microbiote édiacarien | 234 |
| VII.2.2 | Les édifices carbonatés d'origine bactérienne | 235 |
| VII.2.3 | La phosphatisation des carbonates – un processus micro-biogénique ? | 235 |
| VII.3 | Le microbiote ukrainien de type Ediacara | 237 |
| VII.3.1 | Comment ses organismes ont-ils été fossilisés ? | 237 |
| VII.3.2 | La problématique de la datation | 238 |
| VII.3.3 | Questions de taxonomie | 241 |
| VII.3.4 | Pourquoi le microbiote a-t-il disparu ? | 243 |
| VII.4 | Géodynamique du Néoprotérozoïque terminal | 244 |

| | |
|------------------------------------|------------|
| Conclusions générales | 248 |
| Perspectives | 252 |
| Références bibliographiques | 255 |
| Annexes | 284 |

Introduction générale

Le bassin de Podolya (Ukraine) est situé dans la partie orientale de la Plateforme Est Européenne (PEE). Les dépôts silico-clastiques néoprotérozoïques y représentent la majeure partie de la pile sédimentaire tandis que les formations grésopélitiques et carbonatées d'âge paléozoïque (Cambrien-Ordovicien-Silurien) sont beaucoup moins épaisses et n'affleurent que dans la partie sud-ouest du bassin.

Le Néoprotérozoïque du bassin de Podolya est restreint à l'Édiacrien supérieur, qui est essentiellement constitué de dépôts terrigènes. Il est classiquement divisé en trois séries : Volynska, Moguilive-Podilska, Kanilivska. Sur la base des données géologiques et stratigraphiques, les séries Moguilive-Podilska et Kanilivska du Vendien supérieur ont été corrélées sur l'échelle mondiale à l'étage Ediacarien.

C'est à cette époque que la faune multicellulaire d'Ediacara est apparue et a connu une prospérité remarquable, tant par sa diversité morphologique que par le nombre de niches écologiques qu'elle a investies. Ceci est attesté par la présence d'empreintes spécifiquement édiacariennes dans une trentaine de sites à travers le monde entier.

Parmi eux, le bassin de Podolya est d'intérêt récent comparé aux sites néoprotérozoïques de la PEE étudiés depuis longtemps, comme ceux de la Mer Blanche et de l'Oural. Aussi les conditions environnementales dans lesquelles s'est développée cette macro-faune sont assez mal connues. Il en va de même en ce qui concerne les relations géographiques des différentes macro-faunes à cette époque.

Le bassin silico-clastique de Podolya est caractérisé par l'exceptionnel état de conservation des dépôts sédimentaires et des fossiles qu'ils contiennent. Aussi, une étude sédimentologique et pétrographique a été menée pour reconstituer les paléo-environnements où ont vécu différentes formes de vie à cette époque. Par ailleurs, par une approche croisée et intégrée des données minéralogiques et géochimiques, il a été tenté de mieux définir l'action des climats qui ont contrôlé l'altération continentale ayant produit les matériaux qui se sont déposés dans ce bassin, ainsi que les propriétés physico-chimiques (oxygénation, pH, salinité) de la colonne d'eau associée.

Dans les séries silico-clastiques fossilifères de l'Édiacrien, l'une des difficultés majeure est la datation des faunes étudiées par manque de repères géochronologiques. Le bassin de Podolya présente le grand intérêt de contenir des niveaux de bentonites intercalés dans les dépôts détritiques à macro-faune édiacarienne dont certains inédits ont été découverts lors de missions de terrain. Par conséquent, des analyses radio-isotopiques ont été réalisées pour déterminer l'âge et donc celui de la macro-faune pour la première fois dans le cadre de ce travail.

En s'appuyant sur les résultats paléo-environnementaux obtenus nous tenterons de déterminer qu'elles ont été les conditions qui ont favorisé l'apparition puis la disparition du macro-biote édiacarien de Podolya. Enfin, en se basant sur les observations des morphotypes dont il se compose et des données géodynamiques, nous nous interrogerons sur la place de cette faune édiacarienne du bassin de Podolya par rapport aux autres faunes édiacariennes, qui lui étaient alors géographiquement proches.

Chapitre I

Etat de l'art à propos de l'apparition des Premières traces de Vie sur Terre

Longtemps, les terrains du Précambrien ont été considérés comme dépourvus de toutes traces de vie et ont donc été qualifiés d'azoïques. Aujourd'hui, ce terme couvre trois grandes périodes - le Protérozoïque (540 – 2500 Ma), l'Archéen (2500 – 3800 Ma) et l'Hadéen (3800 – 4500 Ma).

Jusqu'au milieu du XIX^e siècle les strates de terrain constituant la croûte terrestre n'étaient datées qu'en se basant sur le principe de superposition (Stenon, 1669) et, de manière relative, en utilisant les fossiles qu'elles contenaient.

C'est en découvrant la radioactivité que l'on a compris que l'on pouvait déterminer l'âge des strates géologiques. Boltwood (1905) a proposé d'utiliser une méthode fiable basée sur le rapport Pb/U, car il avait constaté que plus une roche est ancienne et plus la valeur de ce rapport est élevée. Par la suite, Holmes (1913) a donné un âge de la Terre compris entre 1,6 – 3,0 Ga en mesurant le rapport entre des parents radioactifs (U et Th) et leur descendant stable (Pb).

Jusqu'alors les méthodes mises en œuvre étaient en réalité plus chimiques qu'isotopiques. Au milieu des années 30, presque tous les isotopes des éléments connus étaient déterminés. Utilisant les résultats d'un minéral du plomb, Fenner et Piggot (1929) ont établi la première datation isotopique en se basant sur la désintégration de ²³⁸U en ²⁰⁶Pb. En utilisant ces nouvelles données isotopiques Rutherford (1929) a proposé une nouvelle estimation de l'âge de la Terre soit 3,4 Ga.

Plus tard, Brown (1947) a suggéré d'utiliser comme références des matériaux extra-terrestres supposés avoir le même âge que la Terre, puisque formés en même temps que le système solaire. Cette idée était mise en application sur la météorite de Canyon Diablo (Utah, USA). Finalement, Patterson (1956) a proposé d'utiliser l'âge de cette météorite formée à peu près en même temps que la Terre et a estimé son âge à 4,55 Ga ± 70 Ma.

I.1 Les premières traces de vie ?

Bien avant la mise au point des méthodes de datation, il avait été observé des structures que l'on regardait comme des traces de vie très anciennes, aujourd'hui appelées stromatolithes. Jusqu'au début du XX^e siècle la nature des formes biologiques à l'origine de ces traces faisait débat. C'est Kalkowsky (1908) qui les a interprétées comme des traces lithifiées de tapis microbiens et a proposé par conséquent le terme de stromatolithes. Jusqu'à ce jour, les traces de cette activité microbienne ont été retrouvées dans pratiquement tous les milieux. Finalement, le lien indiscutable entre stromatolithes et activité biologique d'origine bactérienne fut démontré par la découverte (Logan, 1961) puis la description (Aitken, 1967) de stromatolithes en voie de formation « actuelle » dans la zone intertidale de Shark Bay (Australie nord-occidentale).

I.1.1 La vie entre 4,0 Ga et 650 Ma?

Que les traces de stromatolithes soient manifestes sur une telle durée est essentiellement dû à leur mode de formation, qui a permis leur excellente conservation.

C'est également dans des roches hadéennes, à Nuvvuagittuq (Groenland), que Dodd *et al.* (2017) ont découverts les plus anciens fossiles (tubes, filaments et granules d'hématite) de vie (4,28 Ga), interprétées comme les traces de microorganismes qui vivaient dans des contextes d'événements hydrothermaux et dont le métabolisme oxydait le fer. Cependant, certains pensent que ces traces sont de nature abiogénique ou que leur âge réel pourrait être beaucoup plus jeune que la roche qui les contient.

I.1.2 Archéen (4,0/3,8 – 2,5 Ga)

Si l'existence de formes de vie à la fin de l'Hadéen fait encore débat, elle a été clairement démontrée (Nutman *et al.*, 2016) dans des roches datées de 3,8-3,7 Ga de la Ceinture supracrustale d'Isua (SW Groenland). L'existence de formes de vie déjà sophistiquées vers 3,7 Ga concorde avec l'hypothèse de la génétique moléculaire (Hedges, 2002) qui place l'origine de la vie dès l'Hadéen (>4,0 Ga).

Quoique les plus anciens fossiles de stromatolithes datent de cette époque (Walter *et al.*, 1980 ; Hoffman *et al.*, 1999) - et resteront les traces de vie préservées les plus abondantes jusqu'au Néoprotérozoïque supérieur – Ordovicien inférieur (Fisher, 1965) -, leurs formes et leurs microstructures ont beaucoup évolué dans le temps.

I.1.3 Paléo-Mésoprotérozoïque (2,5 Ga – 1,0 Ga)

Entre 3,0 et 2,5 Ga, c'est-à-dire à la fin de l'Archéen et au début du Protérozoïque (Sidérien), l'atmosphère terrestre était essentiellement composée d'un mélange de H₂O, CO₂, N₂ et CH₄ (Shaw, 2008). Or, les strates géologiques montrent que le fer commence alors à s'oxyder, ce qui traduit sans ambiguïté une augmentation de la teneur en oxygène dans l'atmosphère et, corrélativement, de la fraction d'oxygène dissoute dans l'eau.

La conjonction de l'agrégation des masses continentales, qui réduisait l'activité de rift et donc l'activité des zones de formation de croûte océanique où est libéré le CO₂, de l'altération des roches, qui consomme du CO₂, et la dégradation de CH₄ en présence d'oxygène a conduit à une diminution drastique de ces gaz à effet de serre et a favorisé un refroidissement global de l'atmosphère. Ce cycle glaciaire global ou Huronien a été le plus long que la Terre ait connu. Il a fini vers 2,2 Ga avec la dislocation du supercontinent Kenorland. En relation avec la formation de nouvelle croûte océanique la teneur en CO₂ a augmenté et initié le début de la déglaciation. Les roches ont alors subi une forte altération, exacerbée par l'intensification des pluies, ce qui a libéré des nutriments tels que Fe et P dans les océans, éléments qui ont favorisé l'explosion de l'activité des organismes marins et corrélativement la libération d'une grande quantité d'oxygène dans l'atmosphère (Holland, 2006; Campbell & Allen, 2008). Ce phénomène d'oxygénation atmosphérique global, appelé Great Oxidation Event, a atteint finalement son maximum vers 2,1-2,0 Ga (Holland, 2006).

Parallèlement, de grandes quantités de fer ont été fixées par des formations stromatolithiques (Banded Iron Formation ou BIF) suggérant une relation étroite avec des

cyanobactéries (Kappler *et al.*, 2005) dont la bioénergie est tirée de la photosynthèse oxydante.

Si l'explosion de la vie à cette période ne faisait plus guère de doute, qu'elles en étaient les formes après le cycle majeur des glaciations huroniennes, catastrophe climatique ayant conduit à la quasi-disparition des espèces dominantes, c'est-à-dire des stromatolithes (Grotzinger, 1990 ; Awramik, 1992 ; Peters *et al.*, 2017) et des acritarches (Vidal & Moczydlowska-Vidal, 1997).

Cependant, après la période huronienne, les stromatolithes connurent à nouveau une période florissante jusqu'aux environs de 1,8 Ga, comme en témoignent les nombreux BIF observés de par le monde à cette période. Puis ils amorcèrent leur déclin - ce que certains auteurs lient à l'oxygénation des océans (Cloud, 1972) – pour pratiquement disparaître à la transition Précambrien-Cambrien (Wray, 1996).

Ces formes de vie dominantes correspondent essentiellement à des tapis bactériens au sein desquelles les cellules sont indépendantes et se reproduisent par scissiparité. Les individus sont alors des clones possédant le même ADN, ce qui limite grandement les mutations du matériel génétique. Toutefois, vers 2,1 Ga, les black shales du Francevillien (Gabon) ont révélés qu'il existait déjà des organismes multicellulaires complexe et organisés (El Albani *et al.*, 2010, 2014) prédatant d'environ 1,5 milliard d'année l'émergence de la vie multicellulaire sur terre. Si les tapis bactériens sont par définition des ensembles multicellulaires, le concept de multicellularité (Bonner, 1998) sous-tend deux autres notions très importantes : la spécialisation des cellules et leur développement coordonné ce qui constitue une étape importante dans l'organisation du vivant. La spécialisation des cellules semble conduire à certains avantages comme la lutte contre les prédateurs, la capacité à filtrer les nutriments ou encore l'aptitude à développer un environnement interne protégé des agressions extérieures.

Mais cette période post-glaciaire a surtout été caractérisée par l'apparition d'un nouveau règne du vivant, celui des eucaryotes. Depuis lors, divers types d'algues fossiles ont été collectés aussi bien en Chine (Yin, 1997; Yin *et al.*, 2005), en Australie (Javaux *et al.*, 2001 et 2004 ; Javaux & Knoll, 2017), en Inde (Prasad *et al.*, 2005) qu'en Sibérie (Nagovitsin, 2009) dans des terrains âgés de 1,65 à 1,40 Ga.

A la fin de l'époque précédente, vers 1,43 Ga, il est également possible que soient apparus des organismes multicellulaires à cellules différenciées appartenant au règne des mycètes ou *fungi* (Butterfield, 2005). Dans tous les cas, au début du Néoprotérozoïque, la Vie semble déjà disposer de tous les éléments qui assureront son florissement à la fin de cette ère. Si elle est suffisamment abondante et diversifiée à l'état microscopique pour que certains auteurs en proposent un usage biostratigraphique (Plumb, 1991 ; Semikhatov, 1995 ; Sergeev, 2006), comment se fait-il que les macro-fossiles de cette époque restent relativement rares et isolés ?

I.1.4 Néoprotérozoïque inférieur (1,0 Ga – 650 Ma)

Comme à la transition Archéen-Protérozoïque, la transition Mésopro-/Néoprotérozoïque correspond à une phase orogénique majeure - dite collision de Grenville -, au cours de laquelle le mécanisme de convergence des plaques tectoniques conduit à la formation, dans l'hémisphère sud essentiellement, d'un nouveau supercontinent appelé Rodinia (Condie, 2013; Pisarevsky & Bylund, 2010; Zhao *et al.*, 2002).

Du point de vue biologique, cette première moitié du Néoprotérozoïque ou Tonien s'inscrit encore dans la continuité du Mésoproterozoïque puisque les indices, tant en ce qui concerne les microfossiles que les biomarqueurs, sont typiques des stromatolithes et des tapis bactériens *i.e.* liés à l'activité des cyanobactéries dans la zone oxygénée et euphotique du milieu marin (Butterfield, 2015). Si l'on considère l'évolution des teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ (Xiao *et al.*, 2014) comme révélatrice de l'activité de ces formes de vie, il semble qu'elle a été permanente et globalement en augmentation tout au long du Tonien.

En effet, la fin du Tonien est marquée par l'instauration d'une très longue période glaciaire - dite Cryogénien (Shields, 2008). Ce long cycle glaciaire, communément nommé Terre boule de neige (« Snowball Earth »), est également couplé à des variations climatiques extrêmes, peu favorables à l'évolution de la Vie (Santosh, 2010), comme en témoignent les fortes variations de $\delta^{13}\text{C}$ dans les sédiments carbonatés (Halverson *et al.*, 2010 ; Johnston, 2012 ; Lenton *et al.*, 2014). Toutefois, sur la base de découvertes de « corps fossilisés » et non plus de « traces fossiles » - simplement révélatrices d'une activité biologique -, c'est à partir de l'interglaciaire Strutien-Marinoen que Glaessner (1983) a placé l'apparition du règne des métazoaires (animaux). Ceci semble aujourd'hui être confirmé par l'identification d'indices biomoléculaires (Erwin *et al.*, 2011), notamment pour les trois grands phyla apparus à cette époque, les méduses ou Cnidaria, les bilatériens (Douzery *et al.*, 2004) et les spongiaires ou Porifera (Love *et al.*, 2009), quoique pour ces derniers des microfossiles à morphologie utriculaire (Porter & Knoll, 2000) et la mise en évidence de biomarqueurs spécifiques (Brocks *et al.*, 2016) dans des strates du Tonien terminal suggèrent leur apparition entre 810 et 740 Ma (Porter & Knoll, 2000 ; Cohen & Knoll, 2012).

I.2 Les révolutions du Néoprotérozoïque

Étapes cruciales dans le développement de la Vie sur Terre

Si la limite inférieure de la période Néoprotérozoïque était assez mal définie, la partie sommitale a reçu divers noms selon les régions du monde, tels que Sinien (Mei *et al.*, 2006) en Asie, Vendien (Sokolov & Fedonkin, 1985) en Europe ou Ediacarien (Harland *et al.*, 1989) en Australie. Régionalement, les premiers critères utilisés pour définir ces formations d'un point de vue chronostratigraphique étaient la présence des dépôts glaciaires et les macrofossiles des premières formes animales. Par la suite, les évolutions de la microfaune, acritarches principalement, et les variations de certains isotopes comme ceux du carbone, du strontium, etc., ont été non seulement utilisées à l'appui des datations radiométriques (Knoll, 2000) mais également pour établir des corrélations à une échelle plus globale.

On sait aujourd'hui que le terme Infra-Cambrien proposé par Menchikoff (1949) recouvre en réalité une partie du Cambrien inférieur, le Néo- et le Mésoprotérozoïque *i.e.* une période s'étendant jusqu'à la base du Cryogénien, arbitrairement fixée à 850 Ma (Plumb, 1991), mais considérée par d'autres à 735-715 Ma (Hoffman, 2005 ; Halverson, 2006), soit le début de la glaciation du Sturtien. L'établissement de limites stratigraphiques est d'autant plus important que cette ère géologique coïncide avec plusieurs événements majeurs de l'histoire de la Terre : la dislocation du supercontinent Rodinia, la fin de la longue période glaciaire du Marinoen, l'apparition, la diversification, l'expansion et l'extinction des premières formes animales et la transition avec le Phanérozoïque. Si ses limites stratigraphiques sont comprises entre 850-715 Ma et la base du « Global Stratotype Section and Point » (GSSP) du Cambrien (Plumb, 1991 ; Brasier *et al.*, 1994 ; Landing, 1994) daté de 542 Ma (Shergold & Cooper, 2004), entre ces deux dates, le problème réside dans la difficulté à corréler les données biostratigraphiques et chronostratigraphiques du Néoprotérozoïque terminal (Knoll & Walter, 1992) à l'aide de radiochronomètres, sur le principe adopté pour les temps phanérozoïques. A ce jour, la seule exception porte sur la base de l'Ediacarien, nommé d'après la ville d'Ediacara dans les Monts Flinders en Australie méridionale, où ont été découverts de nombreux macrofossiles des premiers animaux (Sprigg, 1947). Encore que la date proposée de 635-632 Ma (Knoll *et al.*, 2006) repose sur des comparaisons de données lithostratigraphiques et isotopiques entre les carbonates laminaires de la base de la Formation Nuccaleena du Complexe de Rift d'Adelaide et ses équivalents en Chine et Namibie, où des matériaux volcaniques pouvaient être datés.

Considérant que la limite entre Néoprotérozoïque moyen et terminal correspond à la fin de l'âge glaciaire du Marinoen, *i.e.* à la dernière glaciation du Cryogénien, il était légitime d'utiliser les marqueurs qui lui étaient associés comme les tillites, les diamictites (Kennedy *et al.*, 1998 ; Halverson 2006) et les couches de carbonates laminés (« cap carbonate ») sus-jacentes (Fairchild & Kennedy, 2007). D'autre part, la faible épaisseur des tillites et la géochimie isotopique spécifique (anomalie $\delta^{13}\text{C}$ positive notamment) des carbonates (Grotzinger & Knoll, 1995; Kennedy, 1996) prouvaient une fin rapide de cette glaciation (Knoll *et al.*, 1996; Hoffman *et al.*, 1998) et le caractère synchrone de ces indices à la surface de la Terre à cette époque (Knoll, 2000). Néanmoins, le problème était double car la glaciation marinoenne n'est ni la première ni la dernière glaciation globale survenue durant le Néoprotérozoïque (Hambrey & Harland, 1985; Kaufman *et al.*, 1997). La première

question était donc de déterminer le nombre de glaciations au Néoprotérozoïque. Par une étude comparative des paires de tillites des terrains néoprotérozoïques du Spitzberg, du Canada et de Namibie Kaufman *et al.* (1997) ont avancé l'hypothèse de quatre cycles glaciaires, quoique cela ait été mis en doute par Kennedy *et al.* (1998) qui pensent que ces paires sont corrélables deux à deux. Apparemment, les critères lithologiques ne sont pas suffisants pour fixer la transition entre Méso- et Néoprotérozoïque, c'est pourquoi ces analyses ont généralement été couplée à celles de la microfaune et notamment des acritarches.

Ces organismes sont les microfossiles eukaryotes les plus anciens connus à ce jour (Zhang, 1986 ; Yan, 1991). Caractérisés par leur morphologie généralement vésiculaire définie par une paroi organique résistante, ils sont interprétés comme des protistes unicellulaires photosynthétiques ou comme des algues vertes multicellulaires (Mendelson, 1987 ; Butterfield, 2004), qui constituent l'essentiel du phytoplancton (Fig. 1.1). Ce groupe fossile est le plus représenté du Protérozoïque (2500-542 Ma), mais sa diversité taxonomique explose au Néoprotérozoïque. Les premières découvertes d'acritarches acanthomorphes datent des années 1980 (Yin & Li, 1978 ; Pyatiletov, 1980 ; Zang & Walter, 1989), ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que leur importance paléontologique et leur potentiel biostratigraphique seront compris. L'ensemble des travaux (Kolossova, 1990 & 1991 ; Moczydlowska *et al.*, 1993 ; Zhang *et al.*, 1998 ; Jenkins, 1995 ; Jenkins *et al.*, 1992 ; Zang, 1996 ; Grey, 1998 ; Knoll, 1992 ; Tiwari & Knoll, 1994 ; Spjeldnaes, 1963 & 1967 ; Vidal, 1990) montrent que ces espèces ont connu deux grandes périodes de diversification, avant et après les glaciations du Cryogénien, et deux périodes récessives, la première durant cet âge glaciaire lui-même et la seconde au Néoprotérozoïque terminal, sous l'effet de la concurrence avec les macro-organismes édiacariens (Fedonkin & Waggoner, 1997). Outre ces grandes tendances, ces formes de vie à morphologies complexes restent communes dans les dépôts néoprotérozoïques. Ainsi, des assemblages d'acritarches identifiés en Australie ont été reconnus dans le domaine de Baltica, sur la Plateforme Est Européenne (Veis *et al.*, 2006 ; Vorobeva *et al.*, 2007), et en Sibérie occidentale (Moczydlowska *et al.*, 1993 ; Moczydlowska, 2005). Une telle comparaison est plus problématique avec les formations néoprotérozoïques de Chine méridionale (Yuan & Hoffmann, 1998 ; Zhang *et al.*, 1998 ; Zhou *et al.*, 2007), du Svalbard (Knoll & Ohta, 1988 ; Knoll, 1992), d'Inde (Tiwari & Knoll, 1994), et de Norvège (Vidal & Nystuen, 1990), probablement du fait des milieux de conservation et des conditions de préservation (Zhou *et al.*, 2007).

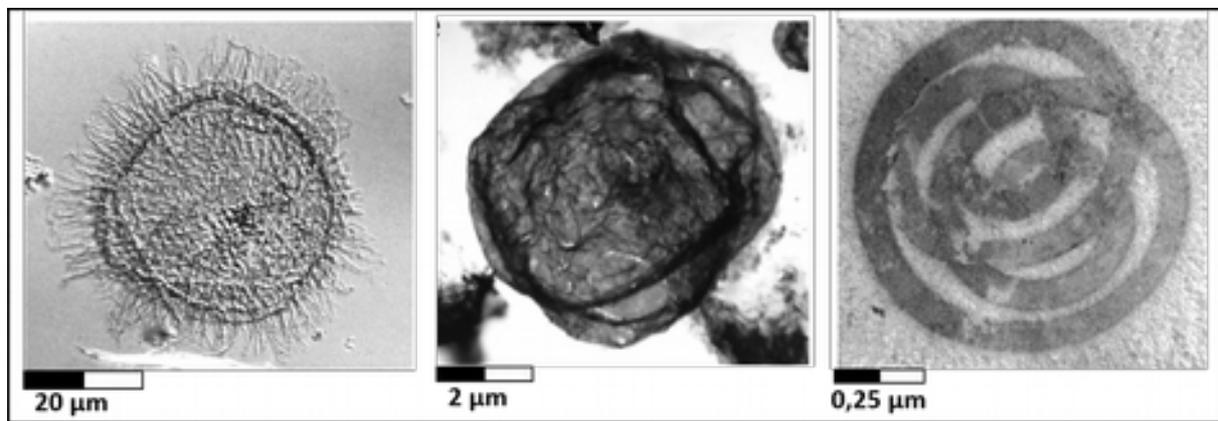


Figure 1.1 Exemples des acritarches Protérozoïques: A - *Appendisphaera grandis* de la Formation édiacarienne Khamaka, Siberia; B/C - *Leiosphaeridia* sp. De la Formation mésoprotérozoïque Gaoyuzhuang, China (d'après Knoll *et al.*, 2006)

Parallèlement aux évolutions du climat et de la microfaune, des travaux de synthèses ont mis en évidence des fluctuations de la chimie des sédiments associés (Fig. 1.2). Cette approche chimio-stratigraphique, d'abord développée pour les isotopes stables du carbone (Knoll & Walter, 1992) dans des faciès où les traces fossiles étaient pauvres voire absentes - où l'application de la biostratigraphie était donc limitée -, a été ensuite appliquée aux isotopes radiogéniques du strontium.

Dans les dépôts marins, la présence de carbone peut résulter soit de la précipitation directe des carbonates à partir de l'eau de mer soit provenir de l'incorporation de matières organiques (essentiellement planctonique au Protérozoïque) dans des sédiments de type argilite. Quelle que soit l'origine du carbone, le rapport de ses isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) présente l'intérêt d'être peu affecté par les phénomènes post-dépôt, d'être facilement analysable et de posséder des variations importantes (Halverson *et al.*, 2010).

Dans les carbonates non altérés, la composition isotopique du carbone est en équilibre avec le carbone inorganique dissout dans l'eau de mer originelle. A partir des études menées principalement en Namibie (Hoffman & Schrag, 2002 ; Halverson *et al.*, 2002), en Australie (Hill *et al.*, 2000 ; Hill & Walter, 2000 ; McKirdy *et al.*, 2001 ; Hoffman & Schrag, 2002) et au Canada (James *et al.*, 2001 ; Hoffman & Schrag, 2002), ont été élaborés des profils composites partiels (Hayes *et al.*, 1999 ; Prave *et al.*, 2009) puis globaux de $\delta^{13}\text{C}$ pour le Néoprotérozoïque (Kaufman *et al.*, 1997 ; Walter *et al.*, 2000 ; Halverson *et al.*, 2005 & 2006). De manière générale, à partir du Cryogénien, l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ au Néoprotérozoïque se caractérise par une valeur moyenne élevée ($\sim +5\text{‰}$), bien supérieure aux valeurs moyennes (0–1‰) des temps antérieurs (Mésoprotérozoïque) et postérieurs (Phanérozoïque). Ainsi, quatre fortes anomalies négatives en $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$ étaient reconnues. Elles peuvent atteindre -6‰ (-8‰ dans le cas de Gaskiers). A l'exception de l'anomalie « Bitter Springs » au Tonien (810 Ma), elles sont clairement en relation avec les phases glaciaires du Cryogénien (Sturtien et Marinoen) et de l'Édiacarien (Gaskiers). Toutefois, l'explication physique de ces anomalies négatives reste aujourd'hui encore sujette à controverse, d'autant que la durée de ces événements est mal documentée. Cependant, à l'aide de données radiométriques réalisées sur les formations régionales (Preiss, 2000 ; Fanning *et al.*, 1986 ; Hoffmann *et al.*, 2004 ; Bowring *et al.*, 2003) et d'autres équivalents lithostratigraphiques en Afrique (Key *et al.*, 2001 ; Frimmel *et al.*, 1996), en Asie (Brasier *et*

al., 2000 ; Zhou *et al.*, 2004) et au Svalbard (Halverson *et al.*, 2004), un profil général du $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$ a pu être calibré permettant ainsi d'utiliser la chiostratigraphie de cet élément à l'échelle du Globe.

Si les niveaux carbonatés peuvent représenter l'essentiel de la lithologie du Néoprotérozoïque dans certains domaines, comme en Chine méridionale (Formation Doushantuo), en Russie septentrionale (Plateforme sibérienne) ou bien encore au Spitzberg, ils peuvent être moins ou peu abondants, comme en Namibie (Groupe Nama), en Russie orientale (Monts Ourals), voire pratiquement absents en contexte volcanosédimentaire et silicoclastique, comme au Canada (Formation de Mistaken Point et Péninsules d'Avalon et de Bonavista dans la Province de Terre-Neuve), en Australie méridionale (Bassin Adélaïde) ou en Ukraine (Bassin de Podolya). Dans ces conditions, il devient impossible d'utiliser la chiostratigraphie du $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$; aussi a-t-on cherché à analyser les isotopes du carbone de la matière organique $\delta^{13}\text{C}_{\text{organique}}$.

Cette démarche s'appuie sur l'idée que les anomalies négatives de $\delta^{13}\text{C}$ résultent d'une oxydation partielle d'une énorme quantité de carbone organique (Rothman *et al.*, 2003). Cependant, l'analyse du carbone organique est plus délicate à interpréter que celle du carbone inorganique du fait de l'oblitération possible d'une partie du carbone organique total (COT) initialement stocké dans les sédiments, lors de son enfouissement, sous l'effet des processus diagénétiques et notamment de la température (Kaufman *et al.*, 1991 ; Hayes *et al.*, 1999). Malgré cela, au Néoprotérozoïque, les données de $\delta^{13}\text{C}_{\text{organique}}$ montrent une évolution globalement similaire à celles de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$ (Knoll *et al.*, 1986 ; Kaufman *et al.*, 1997), ce qui a conduit ces auteurs à proposer d'utiliser les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{organique}}$ en l'absence de carbonates. Toutefois, le fractionnement isotopique net entre la quantité initiale de carbone inorganique dissout dans l'eau de mer et les carbonates d'une part, et celui observé dans le kérogène extrait des sédiments d'autre part est - par nature - variable. Des différences d'environ 30‰ ont été observées, notamment lors des grandes périodes glaciaires (Hayes *et al.*, 1999). Puis, au cours du Néoprotérozoïque terminal (Ediacarien), ces deux paramètres ont pu être découplés voire même anti-corrélés (Fike *et al.*, 2006 ; McFadden *et al.*, 2008). Pour expliquer cela, a été avancée l'hypothèse (Rothman *et al.*, 2003 ; Fike *et al.*, 2006), discutée (Bristow & Kennedy, 2008), qu'à cette époque le carbone inorganique dissout (DIC) dans l'eau de mer était en quantité beaucoup plus faible que celle de carbone organique dissout (DOC), dont les variations étaient plus lentes.

Les isotopes radiogéniques sont largement employés en sédimentologie pour déterminer l'origine des matériaux primaires, le type d'altération qui les a affectés ou l'influence des milieux de transport, qu'il s'agisse de flux hydrothermaux, de rivières ou de transferts océaniques (Banner, 2004). Pour des échelles de temps supérieures à 10^7 Ma, l'étude du ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer permet de suivre l'impact des apports d'eau douce par les rivières qui drainent aussi bien le strontium dérivant de l'altération chimique des continents que celui d'origine hydrothermal. Par conséquent, à cette échelle de temps, le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marin a été reconnu comme un outil pertinent pour suivre les changements tectoniques, les variations climatiques et les changements de composition de l'eau de mer (Brand & Veizer, 1980 ; Jacobsen & Kaufman, 1999) à l'échelle mondiale.

Dans les sédiments néoprotérozoïques, dépourvus de fossiles carbonatés, le strontium a coprécipité avec les carbonates inorganiques, *i.e.* avec la dolomite et la calcite essentiellement. Les différentes compilations sur le strontium marin (Thomas *et al.*, 2004 ;

Shields, 2007; Halverson *et al.*, 2007b) montrent, qu'à l'exception de la période pré-sturtienne, le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a augmenté progressivement de manière monotone durant tout le Néoprotérozoïque passant de moins de 0,7055 (Asmerom *et al.*, 1991) à plus de 0,7090 (Shields, 2007; Halverson *et al.*, 2007b ; Sawaki *et al.*, 2010) au début du Cambrien. La phase pré-sturtienne a été interprétée comme l'enregistrement de l'altération des roches d'épanchements basaltiques de grande ampleur, qui se sont produits au cours du Néoprotérozoïque moyen (Li *et al.*, 2003b ; Halverson *et al.*, 2007b). De même qu'après le Sturtien (Shields *et al.*, 1997) ce ratio montre de brusques augmentations après les périodes glaciaires, ce qui, dans le cas de la période post-marinoenne (Higgins & Schrag, 2003), a été considéré comme le témoignage de teneurs anormales en CO_2 libéré lors de la déglaciation. Quoi qu'il en soit, de très forts taux d'altération des silicates à la surface des continents semblent l'explication la plus plausible de l'augmentation continue du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer durant le Néoprotérozoïque jusqu'au Cambrien, ce qui est en accord avec les flux sédimentaires calculés (Hay *et al.*, 2001).

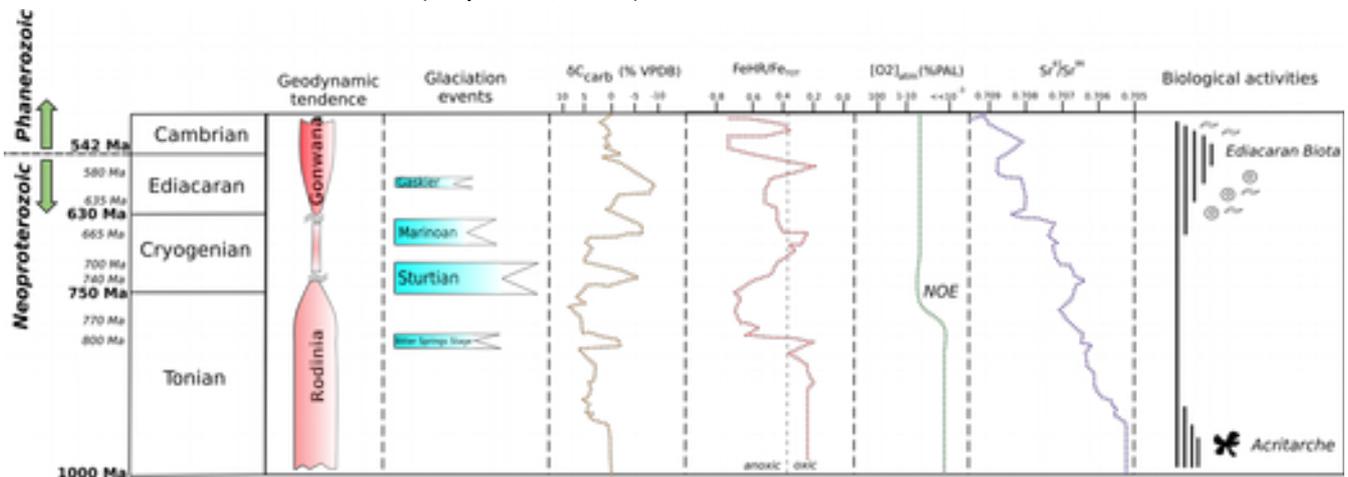


Figure 1.2 Représentation synthétique de l'échelle stratigraphique générale de l'époque Néoprotérozoïque, contenant des données sur la calibration radiochronologique, des données lithologiques, paléontologiques et chiostratigraphiques (d'après Halverson *et al.*, 2010 ; Och *et al.*, 2012 ; Zhou and Och, 2011).

I.3 L'Édiacarien : une nouvelle révolution biologique

I.3.1 La spécificité des nouvelles formes de vie

C'est à cette époque dont les limites temporelles se précisent peu à peu qu'est intervenue une révolution biologique majeure, avec l'apparition de la vie animale. Comme après la première grande période d'oxygénation de la Terre (GOE), qui a vu la transition entre procaryotes et eucaryotes, l'apparition d'organismes unicellulaires complexes puis multicellulaires (El Albani *et al.*, 2010), la période néoprotérozoïque, postérieure au deuxième grand évènement d'oxygénation (NOE) correspond à une étape évolutive importante (Och & Shields-Zhou, 2012). Cette période est principalement marquée par l'apparition du biote édiacarien (Glaessner, 1959 ; Narbonne & Gehling, 2003), c'est-à-dire des premiers fossiles d'animaux (métazoaires) (Fig. 1.3).

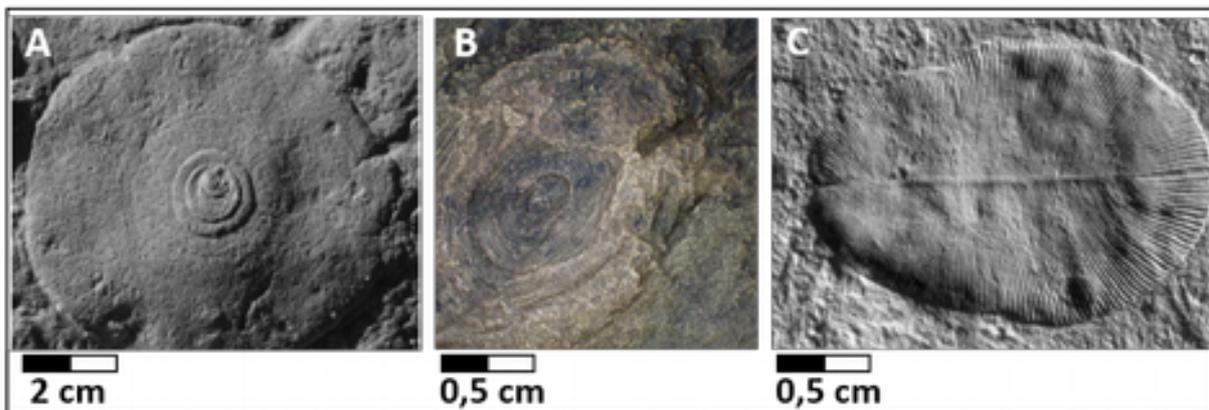


Figure 1.3 Exemples du biote édiacarien : A - *Aspidella*, Australie (Tarhan *et al.*, 2015); B - *Cyclomedusa davidii*, Canada (Liu *et al.*, 2015); C - *Dickinsonia*, Russie (Grazhdankin, 2004).

En effet, les organismes édiacariens étaient multicellulaires, un changement majeur dans la structure des organismes comparée à ceux des dépôts Mésoprotérozoïque, qui sont dominés par des procaryotes et des eucaryotes unicellulaires. De plus, tous les animaux de la localité d'Ediacara possédaient un corps mou, dont la conservation à nécessité des conditions exceptionnelles de fossilisation ; les premiers organismes à parties dures et minéralisées n'apparaîtront qu'à la toute fin du Précambrien (Donovan & Lewis, 2001).

Parallèlement aux analyses morphologiques, l'étude de biomarqueurs associés aux terrains néoprotérozoïques d'Oman (Love *et al.*, 2009) a apporté un argument fort sur la présence des métazoaires du genre *Demospongiae* avant la fin du Cryogénien, soit vers 635 Ma. Les premiers animaux reconnus à ce jour sont très probablement les formes fossiles discoïdales de *Twitya*, qui semblent correspondre à des métazoaires ayant prospéré avant la glaciation marinoenne (Hofmann *et al.*, 1990 ; Knoll & Walter, 1992). De même, antérieurement au biote édiacarien classique, ont été identifiés des cnidaires, des œufs et des embryons à symétrie bilatérale (Xiao *et al.*, 1998 ; Xiao & Knoll, 2000 ; Yin *et al.*, 2007) et d'autres macrofossiles énigmatiques (Maloof *et al.*, 2010). Il semble donc que le biote édiacarien s'inscrive dans un mécanisme de complexification de formes animales plus anciennes (Narbonne, 2005).

Le premier biote de type édiacarien a été reconnu et identifié dans les strates néoprotérozoïques de Terre-Neuve (Billings, 1872). Depuis cette date, les travaux ont montré que les organismes édiacariens étaient composés de tissus mous et souples et étaient probablement des animaux immobiles ou du moins des organismes de type animal (Gehling *et al.*, 2000 ; Narbonne, 2005). Déjà vers 575 Ma, c'est-à-dire pour les communautés édiacariennes les plus anciennes (Narbonne & Gehling, 2003), existent des subdivisions en niches verticales et latérales, comme ce qui est observé pour les communautés phanérozoïques et modernes. Par ailleurs, plusieurs innovations majeures du vivant apparaissent clairement à cette période, telles que la mobilité avant 555 Ma (Martin *et al.*, 2000 ; Droser *et al.*, 2002 ; Grazhdankin, 2004 ; Liu *et al.*, 2010), la calcification vers 550 Ma (Hofmann & Mountjoy, 2001 ; Brennan *et al.*, 2004) et la prédation après 549 Ma (Bengtson & Zhao, 1992 ; Hua *et al.*, 2003).

Si pour l'essentiel les premières formes de vie animale ont été reconnues dans des milieux marins, il est toutefois permis de penser que cette époque a également vu le début de la colonisation de la surface terrestre par des microbes photosynthétiques et des algues, comme en attestent des textures microbiennes dans les environnements fluviatiles (Prave, 2002), de probables champignons fossiles (Butterfield, 2005) et les données biomoléculaires. La conquête des surfaces continentales aurait exacerbé l'altération des silicates, entraînant une baisse de la teneur en CO₂ atmosphérique et de manière concomitante l'augmentation du rapport ⁸⁷Sr/ ⁸⁶Sr pendant le Néoprotérozoïque (Lenton & Watson, 2004 ; Kennedy *et al.*, 2006 ; Fairchild & Kennedy, 2007).

Parallèlement, plusieurs arguments ont été avancés pour tenter d'expliquer le développement généralisé du biote édiacarien, notamment des explications environnementales, telles que l'augmentation de la teneur en oxygène atmosphérique (Nursall, 1959 ; Berkner & Marshall, 1965 ; Cloud, 1968 ; Knoll et Carroll, 1999 ; Payne *et al.*, 2009 & 2011) où l'instauration de conditions de serre chaude (Hoffman *et al.*, 1998), le relargage du méthane piégé dans les sédiments des marges continentales (Kirschvink & Raub, 2003), l'intensification des processus d'altération terrestres (Kennedy *et al.*, 2006) et des variations de taux de sédimentation subséquents (Brasier & Lindsay, 2001), ou bien encore des explications écologiques liées à la compétition entre espèces (Stanley, 1976 ; Butterfield, 2001 ; Bengtson, 2002).

De même que les causes ayant favorisé son expansion, celles ayant conduit à la quasi-extinction (ou du moins de sa disparition du registre fossile) du biote édiacarien restent très incertaines. Les hypothèses évoquent tout à tour une courte période d'anoxie globale des océans et/ou un relargage massif de méthane (Kimura & Watanabe, 2001), qui expliquerait la forte anomalie négative de δ¹³C observée (Amthor *et al.*, 2003), l'impact d'une prédation généralisée sur le biote édiacarien à corps mou et peu ou non mobile (Bengtson, 2002). Il est également possible que l'apparition d'organismes brouteurs et fousseurs ait provoqué l'élimination d'une grande part des tapis microbiens qui favorisaient la fossilisation des corps mous (Gehling, 1999).

I.3.2 Leur répartition dans l'espace

Les organismes fossiles parfois énigmatiques du biote édiacarien ont été observés dans une trentaine de sites localisés sur tous les continents (Fig. 1.4). Apparues vers 600 Ma et disparues juste avant le début du Cambrien, la plupart de ces formes de vie ont entre 575 et 541 Ma. (*e.g.* Runnegar, 1995 ; Waggoner, 1998 & 2003, Narbonne, 1998 & 2005).



1 - New Foundland (Canada); **2** - Charnwood Forest (UK); **3** - Flinders Ranges (Australie); **4** - Shaanxi Province (Chine); **5** - White Sea (Russie); **6** - Oural (Russie); **7** - Podolya (Ukraine); **8** - Nama (Namibia); **9** - Puncoviscana Formation (Argentine); **10** - Bhander Group (India)

Figure 1.4 Distribution géographique actuelle des sites riches en biota de type Ediacarienne

Leur distribution géographique actuelle doit être considérée en fonction de la répartition des masses continentales à cette époque *i.e.* au moment de la dernière étape de dislocation du supercontinent Rodinia où l'on distingue trois grands domaines constitués par l'assemblage des cratons :

- 1/ Sahara – Congo – Kalahari – Rio Plata séparés Avalonia – Afrique de l'Ouest et d'Amazonia par des fossés d'effondrements intracratoniques et une zone de rifting naissante ;
- 2/ Inde – Antarctique Est – Australie - Tarim séparé de la Chine du Sud par une mer épicontinentale ;
- 3/ Laurentia – Groenland – Svalbard Est.

Dès 680 Ma, les blocs correspondant à la Chine du Nord et la Sibérie étaient séparés de ce dernier domaine par des mers épicontinentales, tandis que le bloc Baltica ne s'en est

détaché que très tardivement vers 600 Ma. Toutefois, les dernières étapes de dislocations ont été contrôlées par des phénomènes de rifting importants qui ont vu la naissance des océans lapétus et Ran.

Dans ces conditions, vers 600-580 Ma, les milieux propices au développement du macrobiote édiacarien étaient assez variés : marges et plateformes continentales à sédimentation carbonatées, bassins intracratoniques où s'accumulaient des matériaux silicoclastiques et domaines à tectonique active dominés par du volcanisme d'épanchement basaltique et d'émissions pyroclastiques.

Sur la base des données taxonomiques, lithologiques et taphonomiques collectées pour l'ensemble des gisements mondiaux, des analyses statistiques (Waggoner, 2003 ; Boag *et al.*, 2016) ont montré que ces macrobiotes étaient affiliés à trois groupes :

- 1/ **L'assemblage d'Avalon** est typique des milieux volcanoclastiques relativement profonds (Darroch *et al.* 2013 ; Liu *et al.*, 2015) de la zone d'Avalonia Ouest de Terre-Neuve (Misra, 1969 ; Anderson & Conway Morris 1982 ; Clapham *et al.*, 2003) et d'Avalonia Est en Angleterre (Ford, 1958 ; Boynton & Ford, 1995). Il se caractérise par des organismes, dépourvus de parties rigides et immobiles, organisés en colonies (*forme de champignons*) ou des individus à morphologie fusiforme ou en forme de fronde et de peigne (Jenkins, 1985 ; Narbonne, 2004).
- 2/ **L'assemblage de la Mer Blanche** correspond à des milieux de vie en eaux peu profondes entre la base des vagues et la base des ondes de tempête, ou dans les domaines deltaïques (Martin *et al.*, 2000 ; Narbonne, 2005 ; Gehling & Droser 2013 ; Zakrevskaya, 2014). Appartiennent à cet assemblage des fossiles observés dans le Vendien de la Mer Blanche en Russie (Fedonkin, 1981 & 1992 ; Sokolov & Iwanowski 1990), et la Formation Ediacara en Australie (Glaessner & Wade 1966 ; Jenkins, 1992). Il s'agit principalement de fossiles à morphologie segmentée ou discoïdale parfois de fronde, fréquemment associés à des terriers de vers, témoignages de la présence de bilatériens mobiles.
- 3/ **L'assemblage de Nama** se caractérise par une faune de milieux marins peu profonds de bordure de plage et de chenaux (Narbonne, 2005 ; Vickers-Rich *et al.*, 2013 ; Ivantsov *et al.*, 2015 ; Darroch *et al.*, 2015). Il est principalement attaché aux séries Kuibis et Schwarzrand du Groupe de Nama en Namibie (Gürich 1933 ; Germs, 1972 ; Narbonne *et al.*, 1997 ; Grazhdankin & Seilacher, 2002). Les fossiles ont essentiellement des morphologies de frondes multifoliées et sont associés à des terriers de bilatériens ainsi qu'aux plus anciens fossiles calcifiés de métazoaires (Grotzinger *et al.*, 2000).

I.3.3 Leur variabilité dans le temps

La variabilité concerne tout d'abord le nombre de taxons présents d'un site à l'autre. Toutefois, en se référant au site Ediacara type, le biote comprend généralement des spongiaires, divers médusoïdes et autres cnidaires, des vers annélides, des arthropodes et des « genres incertains » (Donovan & Lewis, 2001). Si on se réfère aux assemblages précédents, les macrofossiles du groupe Avalon seraient les plus anciens, environ 575-560 Ma (Benus, 1988 ; Bowring *et al.*, 2003). L'assemblage de la Mer Blanche aurait perduré dans le temps depuis au moins 560 Ma jusqu'à la base du Cambrien (Martin *et al.*, 2000 ; Grazhdankin, 2004). Enfin, l'assemblage le plus jeune, celui de Nama, a été daté de 549 à 542 Ma (Grotzinger *et al.*, 1995) ; bien que des fossiles de morphologie similaires mais plus anciens aient été identifiés dans des environnements plus profonds.

Seilacher (1984 & 1989) a suggéré que les fossiles édiacariens, qui possédaient une grande similitude avec les méduses contemporaines, avaient néanmoins une structure très différente de celles des animaux modernes, et devaient être classés dans un règne animal qu'il proposait d'appeler Vendobionta (Seilacher, 1992). Les études paléontologiques récentes suggèrent que les fossiles édiacariens sont un amalgame de métazoaires à hampe et d'eucaryotes d'ordre supérieur sans équivalents ni représentants modernes (Xiao & Laflamme, 2009 ; Brasier *et al.*, 2012 ; Laflamme *et al.*, 2013 ; Rahman *et al.*, 2015).

Toutefois, les études phylogéniques entre les différents taxons édiacariens en sont encore à leur début. L'un des obstacles majeurs est lié à la conservation des corps mous, qui conduit à la formation de plis, de torsions, de recouvrements et/ou de déchirures ne permettant pas d'avoir une connaissance de la morphologie 3D des spécimens. De récents travaux en microtomographie (Meyer *et al.*, 2014) ont cependant démontré la possibilité de reconstituer la structure interne et externe de tels organismes. La comparaison des espèces sur la base de leur architecture 3D permet d'établir des affinités inter-espèces ou bien au contraire de les écarter. D'autre part, en considérant que les caractéristiques les plus importantes sont celles de la croissance et de ses modifications évolutives, Brasier & Antcliffe (2009) ont pu avancer une hypothèse phylogénétique préliminaire pour l'évolution d'organismes buissonnants du biote édiacarien d'Avalon, en comparant dans des strates contemporaines, les genres *Charnia* de Charnwood Forest (Royaume-Uni) et de Terre-Neuve (Canada).

I.4 Evolutions paléoenvironnementales au cours de l'Ediacarien

I.4.1 Géodynamique continentale

I.4.1.1 *Les traits généraux*

Entre 1000 et 900 Ma la quasi-totalité des masses continentales se sont agrégées au cours de l'orogénèse de Grenville (Meert & Torsvik, 2003 ; Li *et al.*, 2008) pour former le supercontinent Rodinia. La dislocation de Rodinia aurait commencé vers 775-825 Ma, suite à l'activité d'un point chaud et du phénomène de rifting associé, qui a été à l'origine d'un second pic de magmatisme vers 800 Ma (Li *et al.*, 2003a ; Ernst *et al.*, 2008) et de la migration d'une partie de Rodinia depuis les hautes latitudes vers l'Equateur (Evans, 2003b ; Li *et al.*, 2004 ; Maloof *et al.*, 2006). L'activité d'un second point chaud, localisé à l'Equateur, serait également la cause de la seconde phase de dislocation de la moitié ouest de Rodinia à partir de 750 Ma. Ainsi, le bloc Australie-Antarctique de l'Est et la Chine du Sud se seraient séparés à 720 Ma, tandis qu'au même moment le Kalahari et la Sibérie ont sans doute commencé à se détacher de Laurentia.

Entre 750 et 700 Ma, la concentration d'une grande part des masses continentales à des latitudes faibles à modérées (Hoffman *et al.*, 1998) semble avoir favorisé l'apparition de la première glaciation globale du Sturtien au Néoprotérozoïque (Macdonald *et al.*, 2010). Ultérieurement, vers 650-630 Ma, une concentration similaire des continents près de l'Equateur, ou du moins à de basses latitudes, a peut-être conduit à la glaciation globale tardive du Marinoen (Kirschvink, 1992; Hoffman & Schrag, 2002; Li *et al.*, 2008).

Vers 600 Ma, l'Amazonie, l'Afrique de l'Ouest et le Congo-San Francisco se réunissent pour former le Gondwana occidental, les blocs de l'Amazonie et du Rio de la Plata étant encore attachés à Laurentia. En revanche, les blocs correspondant à la Baltique, la Sibérie et la Chine du Nord restent isolés (Trompette, 1997 ; Cawood & Pisarevsky, 2006 ; Pease *et al.*, 2006 ; Zhang *et al.*, 2006). La latitude exacte de Laurentia fait encore débat, mais une position à des latitudes élevées semble plus cohérente pour expliquer la glaciation Gaskiers survenue à 580 Ma (Meert & van der Voo, 1994 ; Cawood & Pisarevsky, 2006), et contemporaine de l'ouverture de l'océan Iapetus.

Entre 650 à 515 Ma, la convergence de l'Est et de l'Ouest du Gondwana aurait provoqué une gigantesque collision continent-continent (Stern, 1994 ; Abdelsalam *et al.*, 2003, Boger & Miller, 2004, Jacobs & Thomas, 2004 ; Squire *et al.*, 2006). La surrection d'une immense chaîne aurait alors conduit à des taux d'altération élevés favorisés par l'émergence de biotes primitifs du sol (Kennedy *et al.*, 2006), l'absence de plantes protectrices et la proximité de l'équateur et, par conséquent, à une augmentation considérable du taux de nutriments libérés dans l'océan (Squire *et al.*, 2006).

A la transition Néoprotérozoïque-Cambrien (540-530 Ma), la formation de Gondwana est enfin achevée avec l'agrégation de l'Inde et du bloc Australie-Antarctique de l'Est (Meert, 2003 ; Meert & Torsvik, 2003 ; Boger & Miller, 2004 ; Veevers, 2004 ; Collins & Pisarevsky, 2005).

1.4.1.2 Les déplacements de Baltica au cours de l'Édiacarien

Le microcontinent Baltica qui correspond pour une grande part à l'actuel domaine de la Plateforme Est Européenne ne s'est détaché au Néoprotérozoïque terminal que très tardivement du supercontinent Rodinia (Li *et al.*, 2008) dont le barycentre était proche du pôle sud géographique. Postérieurement, avec la première phase de dislocation de Rodinia et l'ouverture de l'Océan Iapétus, la marge ouest de Baltica s'est séparée de la marge ouest du bloc Laurentia. Au Nord-Est ou à l'Est, le microcontinent Sibéria, déjà séparé de Baltica par une mer épicontinentale, s'en sépare définitivement sous l'effet d'un phénomène de rifting et l'ouverture d'un domaine océanique (Aegir). Après 600 Ma, Baltica se dissocie à son tour de ce qui reste de Rodinia (Gondwana) *i.e.* d'un ensemble composé par les cratons de l'Afrique, de l'Amérique du Sud et de l'Inde, dont la bordure septentrionale est occupée par un chapelet de masses continentales étirées, connues sous le terme d'Avalonia. Cette dissociation correspond d'une part à l'ouverture de l'Océan Ran et d'autre part au début de la migration de Baltica depuis de hautes (60°-30°S) vers de basses (30°-0°S) latitudes (Walderhaug *et al.*, 2007). Vers la fin du Néoprotérozoïque, le micro-continent Baltica inverse son cheminement et revient vers les hautes latitudes (60°S) en opérant une rotation sur lui-même (Li *et al.*, 2008 ; Klein *et al.*, 2015).

1.4.1.3 Impacts sur les conditions d'évolution du vivant

Au cours de la dislocation de Rodinia, l'évolution géodynamique générale a donc fortement impacté la diversification des milieux (étangs peu profonds riches nutriments et zones côtières) et parallèlement la diversification biologique (Valentine & Moores, 1970 ; McMenamin & McMenamin, 1990). En effet, au maximum de dispersion des masses continentales vers 750-700 Ma (Stern *et al.*, 2008), les marges passives avaient une très grande extension (Bradley, 2008), or ces domaines sont considérés comme des sites où les taux d'enfouissement de matière organique sont plus élevés, favorisant ainsi l'accumulation d'oxygène dans l'atmosphère (Knoll *et al.*, 1986). D'autre part, la formation de supercontinents a également été considérée comme un facteur déclencheur de l'augmentation de l'oxygène atmosphérique (Squire *et al.*, 2006 ; Campbell & Allen, 2008, Campbell & Squire, 2010). Selon ce scénario, les orogénèses, consécutives aux collisions continent-continent, conduisent à une érosion accrue et donc à un rejet important de nutriments vers l'océan, ce qui provoque alors une augmentation marquée de la production photosynthétique primaire et la libération d'oxygène. Par ailleurs, cet apport de nutriments aux océans peut être également accru par le processus de déglaciation (Canfield *et al.*, 2007) et, plus fondamentalement, par la modification probable des modes de circulation dans les océans profonds du fait de la redistribution des masses continentales et de l'ouverture ou la fermeture des océans, comme par exemple celles de Mozambique et Iapetus entre 650 et 530 Ma (Meert & Lieberman, 2008).

I.4.2 Impact sur le paléoclimat

I.4.2.1 Mécanismes globaux

Comme cela vient d'être évoqué, il existe un lien assez fort entre l'évolution géodynamique globale et l'existence de périodes glaciaires plus ou moins longues. En étudiant les dépôts typiques qui leur sont associés, on s'est peu à peu rendu compte de leur large distribution à la surface du globe au Néoprotérozoïque (Coleman, 1926 ; Spencer, 1971 ; Hambrey & Harland, 1985 ; McCay *et al.*, 2006, Fairchild & Kennedy, 2007). D'après les données radiométriques et d'autres études (Kennedy *et al.*, 1998 ; Hurtgen *et al.*, 2005 ; Halverson, 2006), il y aurait eu trois ou quatre épisodes glaciaires au Néoprotérozoïque, aucun n'étant antérieur à 750 Ma. Les deux grandes glaciations du Cryogénien moyen et terminal sont les glaciations du «Sturtien» (environ 720-660 Ma) et du «Marinoen» (environ 650-635 Ma), qui démontrent que des glaciers existaient à de basses latitudes et que leur présence était globale. Cette longue période de glaciation (750 à 580 Ma) représente toutefois un épisode climatique unique par comparaison aux conditions de serre qui ont caractérisé la Terre durant la majeure partie de son histoire (Fairchild & Kennedy, 2007). Il semble probable que cette période ait coïncidé avec de faibles concentrations atmosphériques en CO₂ et soit étroitement liée aux cycles géochimiques globaux de l'oxygène et du carbone. L'évolution du vivant et les processus tectoniques apparaissent donc comme les causes les plus plausibles de ces changements atmosphériques globaux.

Les relations précises entre climat et oxygénation accrue à la surface terrestre restent sujettes à spéculation, mais l'étroite coïncidence temporelle entre des glaciations globales avec le GOE d'une part et le NOE d'autre part est frappante. Avant la transition Précambrien-Cambrien, les eaux profondes peu oxygénées et pauvres en sulfate auraient permis des taux élevés de méthanogénèse et donc l'oxydation du méthane du fait de l'augmentation de la teneur en oxygène dans l'atmosphère néoprotérozoïque, ce qui aurait pu entraîner le basculement d'un état de la serre froide à celui de serre chaude, agissant ainsi comme un important stimulus de la glaciation (Schrag *et al.*, 2002). Le retour à des conditions de serre tempérée sur la Terre aurait été initié par des taux d'altération inhabituellement élevés des silicates, conduisant à une augmentation des apports en éléments nutritifs dans les océans et, par conséquent, à une forte accumulation de carbone organique favorisant l'anoxie des eaux océaniques profondes (Kirschvink *et al.*, 2000 ; Elie *et al.*, 2007).

Deux autres glaciations, l'une possible vers 750 Ma, et l'autre au cours de l'Ediacarien moyen (événement Gaskiers vers 580 Ma) semblent avoir été de portée plus limitée et d'influence régionale uniquement (Fairchild & Kennedy, 2007). De plus, l'absence de dépôts glaciaires corrélés à l'échelle globale signifie que la glaciation Gaskiers a été de courte durée au cours de l'Ediacarien, ce qui ressemble davantage aux glaciations typiquement phanérozoïques (Evans, 2003a, Halverson, 2006), bien qu'elle ait été associée à une forte diminution de $\delta^{13}\text{C}$.

Néanmoins, de manière générale, l'augmentation de la fréquence des glaciations depuis 720 Ma suggère un refroidissement global du climat terrestre à long terme qui se surimpose à des rétroactions liées à une biosphère de plus en plus complexe (Evans, 2003a). En outre, la répartition des dépôts glaciaires dans l'histoire de la Terre montre, sur un intervalle de 100Ma, un changement depuis des glaciations principalement de basse latitude au

Néoprotérozoïque à des glaciations de haute latitude dans le Phanérozoïque, qui coïncide avec des innovations biologiques majeures survenues à la transition Néoprotérozoïque-Cambrian (Evans, 2003a ; Tajika, 2003).

1.4.2.2 Les variations climatiques enregistrées par Baltica

Le déplacement du micro-continent Baltica au cours du Néoprotérozoïque s'est accompagné de variations climatiques régionales, depuis un climat froid ou frais (60°S de latitude) vers un climat plus chaud (entre 30°S et Equateur) pour revenir à des conditions de climat froid à frais (30-60°S). Ces variations ont entraîné une modification de l'intensité de l'altération supergène alors contrôlée par le système roche-eau-température, les interactions biologiques étant quasi nulles, la vie n'ayant pas encore réussi à conquérir les surfaces continentales à cette époque. En climat frais l'acidolyse est le mécanisme dominant de l'altération ; les minéraux primaires sont alors assez bien conservés et illite et chlorite sont généralement les phyllosilicates les plus abondants. A des latitudes plus basses la température moyenne augmente et les processus hydrolytiques s'intensifient, ce qui conduit à une altération plus ou moins poussée des feldspaths et à la production de smectite et à la disparition progressive des chlorites. En zone intertropicale, le phénomène s'exacerbe et d'épais profils latéritiques riches en kaolinite apparaissent (Liivamägi *et al.*, 2014). Avec le retour de Baltica à des latitudes plus élevées, ces tendances s'inversent, comme cela a été observé sur la marge est, dans les formations ouraliennes du Néoprotérozoïque Supérieur (Maslov *et al.*, 2016). Si les variations ont été enregistrées dans les cortèges minéralogiques d'altération, elles ont par conséquent laissé des signatures géochimiques.

1.4.2.3 Les indices d'altération comme indicateurs de changements climatiques

Dans les profils d'altération de la croûte continentale, les processus chimiques entraînent la migration des éléments les plus labiles (Ca, Na, K et Mg) et concentrent les éléments les moins mobiles (Si, Ti et Al), soit dans la fraction résiduelle soit dans des minéraux néoformés. Par conséquent, la mesure des concentrations élémentaires relatives dans les sédiments est un outil permettant d'appréhender le degré d'altération chimique ayant affecté les roches sources, et donc le paléoclimat qui la contrôlait. Nesbit & Young (1982) ont proposé de suivre l'intensité de l'altération grâce à l'Indice d'Altération Chimique (CIA) défini comme suit :

$$\text{CIA} = 100 * [(\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$$

où CaO* ne tient pas compte de la contribution des carbonates de la roche. Selon le principe énoncé plus haut, la valeur du CIA devrait être plus élevée pour des climats chauds et humides, les cations labiles lessivés passant alors en solution, et plus faible pour des climats frais et secs, permettant leur rétention dans les profils de sols jusqu'à ce qu'ils soient soustraits mécaniquement (Nesbit & Young, 1982 & 1996).

L'application du CIA à des successions néoprotozoïques d'Oman d'âge cryogénien montrent que cet indice possède des valeurs élevées durant la période interglaciaire (Rieu *et al.*, 2007a), et fluctue fortement en relation avec des cycles lithologiques (Leather *et al.*, 2002) associés à la fin de cette ère glaciaire (Rieu *et al.*, 2007b). Dans les deux cas, les valeurs les plus faibles correspondent aux diamictites glaciogènes. Des observations similaires ont été faites en Chine méridionale dans les formations cryogéniennes Jiangkou et Nantuo (Dobrzinski *et al.*, 2004).

Ces résultats semblent indiquer que l'évolution du CIA pourrait permettre de suivre les cycles glaciaires/interglaciaires du Néoprotozoïque ainsi que l'intensité de l'altération des silicates (Rieu *et al.*, 2007b), bien qu'il n'est pas été clairement établi que les variations de CIA observées soient significativement différentes (> 10) d'un faciès à l'autre (Nesbit & Young, 1982).

En même temps que la géodynamique globale influait sur l'évolution du climat à l'échelle planétaire, des changements majeurs survinrent au niveau de la chimie du système atmosphère-hydrosphère.

I.4.3 Chimie des océans et changements géochimiques globaux

I.4.3.1 Les isotopes du calcium et du magnésium

Les variations isotopiques de ces deux éléments ont été utilisées comme marqueurs de l'altération continentale de l'extrême fin de la glaciation du Cryogénien et à celle de la déglaciation. D'un point de vue lithologique, cette période est marquée par des dépôts de carbonates dolomitiques laminés typiques, reconnus presque partout dans le monde (Hoffman *et al.*, 2007; Hoffman & Li, 2009). Localement, leur signature isotopique a été interprétée en termes de taux importants de pCO_2 et de degré élevé d'altération (Kasemann *et al.*, 2005). Ces conditions post-glaciaires très particulières semblent avoir été générales à l'échelle mondiale (Shields, 2005 ; Allen & Hoffman, 2005). Le dégel généralisé a libéré dans l'atmosphère de grandes quantités de CO_2 qui a favorisé l'altération des surfaces continentales qui se sont retrouvées dénudées. Les minéraux altérés ont alors libérés du calcium et du magnésium en solution (de Villiers *et al.*, 2005) dont les flux ont été drainés jusqu'aux océans.

Plus spécifiquement, la géochimie isotopique de Mg a été mise en œuvre pour tenter de résoudre le débat sur l'origine, primaire ou de diagenèse très précoce (Fairchild, 1985 & 1993), de la dolomie à la base de l'Ediacarien, dépôt qui marque globalement la fin de la période glaciaire du Cryogénien (Shields, 2005 ; Nédélec *et al.*, 2007 ; Hoffman *et al.*, 2007; Hoffman & Li, 2009).

I.4.3.2 Les isotopes de l'oxygène

La chimostratigraphie de l'oxygène dans les roches précambriennes est un sujet controversé (Jaffrés *et al.*, 2007), car les compositions isotopiques de cet élément dans les carbonates marins anciens les moins modifiés sont presque universellement épuisées en ^{18}O par rapport aux carbonates du Cénozoïque (Veizer *et al.*, 1999). La signification de ces valeurs typiquement négatives fait débat entre les tenants d'une composition en $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer restée inchangée au cours des temps géologiques (Gregory & Talyor, 1981 ; Meuhlenbachs, 1998) et ceux considérant que les valeurs de ce paramètre ont évolué (Burdett *et al.*, 1989 ; Veizer *et al.*, 1999) et reflètent les relations eau de mer – climat (Jaffrés *et al.*, 2007).

Ainsi, à la base de l'Ediacarien, les niveaux dolomitiques typiques de la fin du Cryogénien présentent des $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ remarquablement constants de -8 à -6‰ (Hoffman & Schrag, 2002 ; Halverson *et al.*, 2004), nettement inférieurs à ceux des autres dolomies du Néoprotérozoïque (Halverson *et al.*, 2007a). Ces valeurs faibles ont été interprétées comme signalant l'influence de l'eau de fonte glaciaire dans l'océan de surface pendant la transgression post-glaciaire (Shields, 2005; Hoffman *et al.*, 2007).

1.4.3.3 Les isotopes du soufre

Lorsque le soufre est lié à des minéraux (sulfates ou les phosphorites) formés par précipitation directe de l'eau de mer, sa composition isotopique en $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$ reflète l'équilibre solide-solution. En revanche, associé aux sulfures comme la pyrite ($\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$), il enregistre le fractionnement isotopique lié à la réduction bactérienne des sulfates et les effets de fractionnement additionnels dans le cas où ces sulfures ont été oxydés (Canfield & Teske, 1996; Detmers *et al.*, 2001; Hurtgen *et al.*, 2005). Cependant, de manière approximative, l'augmentation des valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ dans les schistes coïncide largement avec l'augmentation de la teneur en oxygène de l'environnement terrestre (Canfield & Teske, 1996).

D'autre part l'évolution de la différence ($\delta^{34}\text{S}$) entre $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$ et $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$, en particulier sa forte augmentation au Paleoprotérozoïque précoce, a servi de base au modèle selon lequel l'océan océanique mondial initialement anoxique et devenu euxinique, comme l'atteste le dépôt de BIFs au cours du Paléoprotérozoïque tardif (Canfield, 1998; Poulton & Canfield, 2005; Poulton *et al.*, 2004). Puis, au Néoprotérozoïque, une seconde augmentation du $\delta^{34}\text{S}$ signale un deuxième événement d'oxygénation, éventuellement lié à l'évolution de la vie animale (Canfield & Teske, 1996 ; Hurtgen *et al.*, 2005).

En effet, à l'Ediacarien moyen l'augmentation du $\delta^{34}\text{S}$ est l'une des caractéristiques les plus importantes de l'évolution complexe du $\delta^{34}\text{S}$ au Néoprotérozoïque, avec un $\delta^{34}\text{S}$ proche de 0‰ peu de temps après la glaciation cryogénienne passant à des valeurs supérieures à 30 ‰ au moment de l'anomalie négative de Shuram-Wonoka en $\delta^{13}\text{C}$ à 590 Ma (Fike *et al.*, 2006). Cette augmentation rapide $\delta^{34}\text{S}$ est également un prélude à des valeurs exceptionnellement élevées de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfure}}$ (> 35 ‰), qui caractérisent l'Ediacaran tardif et le Paleozoïque précoce (Holser & Kaplan, 1966 ; Kampschulte & Strauss, 2004), nécessitant probablement la coexistence de valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ exceptionnelles et durables (Shields *et al.*, 2004), un fractionnement diagénétique important de la pyrite (i.e. f_{pyr} ; Halverson & Hurtgen, 2007), et une contribution inhabituelle des sulfates enrichis en ^{34}S dans l'eau de mer (Fike & Grotzinger, 2008).

L'évolution isotopique du soufre au Néoprotérozoïque précoce est moins évidente mais semble être également très variable, avec des fluctuations extraordinaires à la fois en $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ et en $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfure}}$. Pour partie, ces changements apparemment rapides en $\delta^{34}\text{S}$ reflètent les faibles concentrations en sulfate marin tout au long du Néoprotérozoïque (Hurtgen *et al.*, 2002). Cependant, il est également clair que les fluctuations en $\delta^{34}\text{S}$ sont étroitement couplées aux événements glaciaires (Gorjan *et al.*, 2000 ; Hurtgen *et al.*, 2002 & 2006) et autres perturbations biogéochimiques, telle que l'anomalie de Bitter Springs. Ce couplage est particulièrement évident au Cryogénien terminal, où des valeurs exceptionnellement élevées de $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ (jusqu'à + 60 ‰) correspondent à la Formation Rasthof et aux séquences carbonatées équivalentes de Gobabis Member en Namibie (Hurtgen *et al.*, 2002 ; Gorjan *et al.*, 2003), ainsi qu'aux formations contemporaines de Coalka et Tapley Hill en Australie (Gorjan *et al.*, 2000).

Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ diminuent ensuite fortement, en coincidence avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$ généralement élevées, ce qui reflète probablement une augmentation des concentrations en sulfate au-dessus de quelques millimoles dans le milieu marin (Halverson & Hurtgen, 2007). Les données disponibles en $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfure}}$ montrent une nette augmentation en réponse à l'anomalie de Trezona, témoignant d'une réduction en sulfate marin vers la fin de la glaciation du Cryogénien (Marinoen), et du rôle potentiellement important d'un couplage des cycles soufre-carbone dans le déclenchement du refroidissement global.

1.4.3.4 La spéciation du fer

Les espèces du fer (Fe) piégées dans les sédiments marins sont très influencées par les conditions redox régnant dans la colonne d'eau. Parmi les espèces porteuses de la totalité du fer (FeT), certaines, comme les oxydes et oxyhydroxydes ou les sulfures associés aux carbonates, sont facilement mobilisables lors de la diagenèse précoce, et à ce titre ont été qualifiées par Canfield (1989) de fer hautement réactif (FeHR).

Sous une colonne d'eau anoxique, les sédiments déposés possèdent des rapports élevés FeHR/FeT > 0,38, car des espèces, comme les sulfures de fer (pyrite syngénétique), peuvent précipiter directement à partir de la colonne d'eau, ce qui accroît la teneur en fer du sédiment par rapport à la fraction héritée. En revanche, les sédiments déposés sous une tranche d'eau oxygène sont caractérisés par des rapports FeHR/FeT plus faibles < 0,38 (Poulton & Raiswell, 2002 & 2005 ; Lyons & Severmann, 2006).

Au Néoprotérozoïque, l'étude des formations Doushanto en Chine et Sheepbed au Canada, qui correspondent à des dépôts marins profonds, a mis en évidence une forte baisse du rapport FeHR/FeT caractéristique de l'oxygénation de la colonne d'eau dans la partie médiane du plateau continental (Shen *et al.*, 2008). Vers 580 Ma, l'existence d'un phénomène similaire a été enregistré à Terre-Neuve (Canada) dans les roches sédimentaires des groupes Conception et St. John's (Canfield *et al.*, 2007 & 2008). Bien que ces événements ne soient pas strictement synchrones, l'étude comparée des évolutions oxygène-soufre-fer a permis de renforcer l'hypothèse selon laquelle les océans profonds sont devenus oxygénés dans une période comprise entre l'Ediacarien moyen et terminal (Hurtgen *et al.*, 2005 ; Fike *et al.*, 2006). Tout en soutenant l'existence de ce « Néoprotérozoïc Oxygen Event » (NOE),

des travaux réalisés sur l'ensemble du Néoprotérozoïque (Canfield *et al.*, 2008) suggèrent que des fluctuations du potentiel rédox des océans se sont manifestées dès le début de cette ère (Tonien-Cryogénien), notamment dans certains bassins individualisés dont la colonne d'eau a oscillé entre états oxygène et anoxique (Nagy *et al.*, 2009; Johnston *et al.*, 2010) puis à nouveau dans l'interglaciaire de la dernière phase du Cryogénien (Canfield *et al.*, 2008). Par ailleurs, l'analyse des sédiments modernes déposés sous des colonnes d'eau anoxiques-sulfitiques et anoxiques-ferrugineuses a montré que le rapport $Fe_{\text{pyrite}}/Fe_{\text{HR}}$ était respectivement $> 0,8$ (Poulton *et al.*, 2004) et $< 0,8$ (Raiswell & Canfield, 1998). En couplant l'étude des rapports $Fe_{\text{HR}}/Fe_{\text{T}}$ et $Fe_{\text{pyrite}}/Fe_{\text{HR}}$, Canfield *et al.* (2008) ont soutenu qu'assez tardivement au Néoprotérozoïque les eaux profondes étaient encore en grande partie anoxiques et ferrugineuses plutôt que radicalement euxiniques, et que l'oxygénation complète de l'océan profond n'était survenue qu'à la toute fin de l'Édiacarien.

1.4.3.5 L'évolution du molybdène

La présence du molybdène dans les eaux océaniques est directement liée à l'altération oxydante des surfaces continentales. Par ailleurs, du fait de sa solubilité élevée sous forme d'anion molybdate (MoO_4^{2-}), le molybdène est le métal de transition le plus présent dans l'eau de mer (Scott *et al.*, 2008). Il possède d'autre part une grande affinité pour les sulfites, ce qui explique pourquoi il se concentre dans les black shales actuels (Algeo & Lyons, 2006). Par conséquent, les teneurs en Mo de l'eau de mer reflètent à la fois la valeur de pO_2 et le degré d'euxinie des océans (Scott *et al.*, 2008). Si l'enrichissement en Mo des black shales reflète l'état redox de l'eau de mer, cette relation peut être oblitérée par la forte corrélation positive existant entre les concentrations de Mo et le contenu en COT (Algeo & Lyons, 2006). Néanmoins, les concentrations en Mo des schistes noirs déposés dans des conditions euxiniques depuis le Protérozoïque sont généralement faibles tout au long de cette ère et augmentent brusquement au Phanérozoïque. Scott *et al.* (2008) ont interprété cette évolution comme la conjonction, dans les eaux océaniques, de l'augmentation de pO_2 (provoquant la diminution de leur caractère euxinique) avec l'arrivée du Mo libéré par l'altération oxydante des masses continentales (Scott *et al.*, 2008).

1.4.3.6 Comportement des autres métaux de transition

A l'instar du fer et du molybdène, les isotopes d'autres métaux de transition tels que Cr, Cu et Zn offrent un fort potentiel pour l'étude des séquences sédimentaires néoprotérozoïques. Dans les black shales notamment, les variations isotopiques du Fe reflètent celles du soufre de la pyrite sédimentaire et semblent conforter l'idée que les eaux profondes des océans sont restées euxiniques du Paléo- au Mésoprotérozoïque tardif (Rouxel *et al.*, 2005 ; Yamaguchi *et al.*, 2005 ; Anbar & Rouxel, 2007). Au Néoprotérozoïque, les données éparses semblent indiquer que les eaux profondes euxiniques sont devenues oxiques après une phase pendant laquelle les eaux sont redevenues anoxiques et ferrugineuses (Canfield *et al.*, 2008).

1.4.3.7 La phosphogénèse

Les changements de la chimie océanique ont également été enregistrés dans les biominéralisations issues de la précipitation des éléments nutritifs tels que Fe, Si et P (Pufahl, 2010). Au cours du Néoprotérozoïque, ces processus ont profondément influencé le cycle biogéochimique du carbone et de ces éléments et ont favorisé la photosynthèse d'oxygène (Caird *et al.*, 2017). Ainsi, cette période correspond aux seconds grands épisodes de phosphatisation (Shields *et al.*, 2000 ; Papineau, 2010 ; Pufahl, 2010 ; Papineau *et al.*, 2013 ; Pufahl & Groat, sous presse), et d'oxygénation ou NOE (Shields-Zhou & Och, 2011 ; Och & Shields-Zhou, 2012) que la Terre ait connu. La présence importante de phosphates dans les dépôts de la période Néoprotérozoïque-Cambrien est interprétée comme le résultat de l'intense altération chimique post-glaciaire de la croûte terrestre, qui a libéré de grandes quantités de P dans l'eau de mer (Pufahl & Hiatt, 2012 ; Drummond *et al.*, 2015 ; Hiatt *et al.*, 2015). Ces événements climatiques uniques (Vincent & Berger, 1985) aurait permis de libérer suffisamment de P dans les océans pour permettre une forte productivité planktonique et par conséquent l'enfouissement d'une fraction importante du phosphore organique. Ce phosphore se serait alors transformé en phosphate sous l'action microbienne lors de la diagenèse, principale responsable de la formation de phosphorites.

Chapitre II

Présentation générale du Bassin de Podolya

II.1 Cadres géographique et géologique

Le bassin de Podolya (Fig. 2.1) constitue la partie orientale de la Plateforme Est Européenne (PEE). Dans la zone étudiée, cette plateforme est formée par le rebord sud-ouest du bouclier ukrainien. Structurellement, dans la partie méridionale du bassin, elle correspond à une pente plongeant régulièrement de 10° vers le Sud-Ouest (Fig. 2.2). Dans la partie septentrionale, sur une distance de 10 km à partir du contact socle-couverture, cette pente qui n'est tout d'abord que de quelques degrés s'incurve ensuite de 10°SO plus au centre du bassin ; ce qui définit ainsi deux domaines distincts de profondeur. Régionalement, la couverture sédimentaire de la PEE forme une large structure monoclinique reposant par discordance angulaire sur les roches du socle cristallin. Les dépôts silicoclastiques néoprotérozoïques représentent la majeure partie de la pile sédimentaire, tandis les formations grésopélitiques et carbonatées d'âge Paléozoïque (Cambrien-Ordovicien-Silurien) sont beaucoup moins épaisses et n'affleurent que dans l'extrême Sud-Ouest du bassin. Enfin, la discordance sur laquelle repose les terrains quaternaires correspond à une surface largement pénéplanée dont l'altitude moyenne est de +150 m.

Quoique très anciens, ces sédiments non métamorphisés ont été conservés dans un état proche de leurs conditions de dépôts. En effet, le socle et la couverture néoprotérozoïque n'ont été affectés que par une tectonique cassante, caractérisée par un système de failles verticales à sub-verticales, se recoupant presque perpendiculairement selon des orientations NE-SO et NO-SE. En général, ces failles à rejet vertical faible, de l'ordre de 10 à 20 m, correspondent à une activité tectonique ancienne qui a compartimenté le socle durant l'Archéen et le Protérozoïque. Plus tardivement, ces anciennes failles ont été plusieurs fois réactivées, notamment lors de l'orogénèse alpine et la surrection de l'arc carpatique. Toutefois, ces manifestations tectoniques sont restées modérées au niveau du bassin de Podolya (Fig. 2.2) ; par conséquent le découpage tectonique en blocs affectant la couverture sédimentaire néoprotérozoïque-phanérozoïque reflète essentiellement l'organisation du système de failles du socle sous-jacent (Bratslavsky *et al.*, 2008) et n'a que peu déformé les strates sédimentaires.

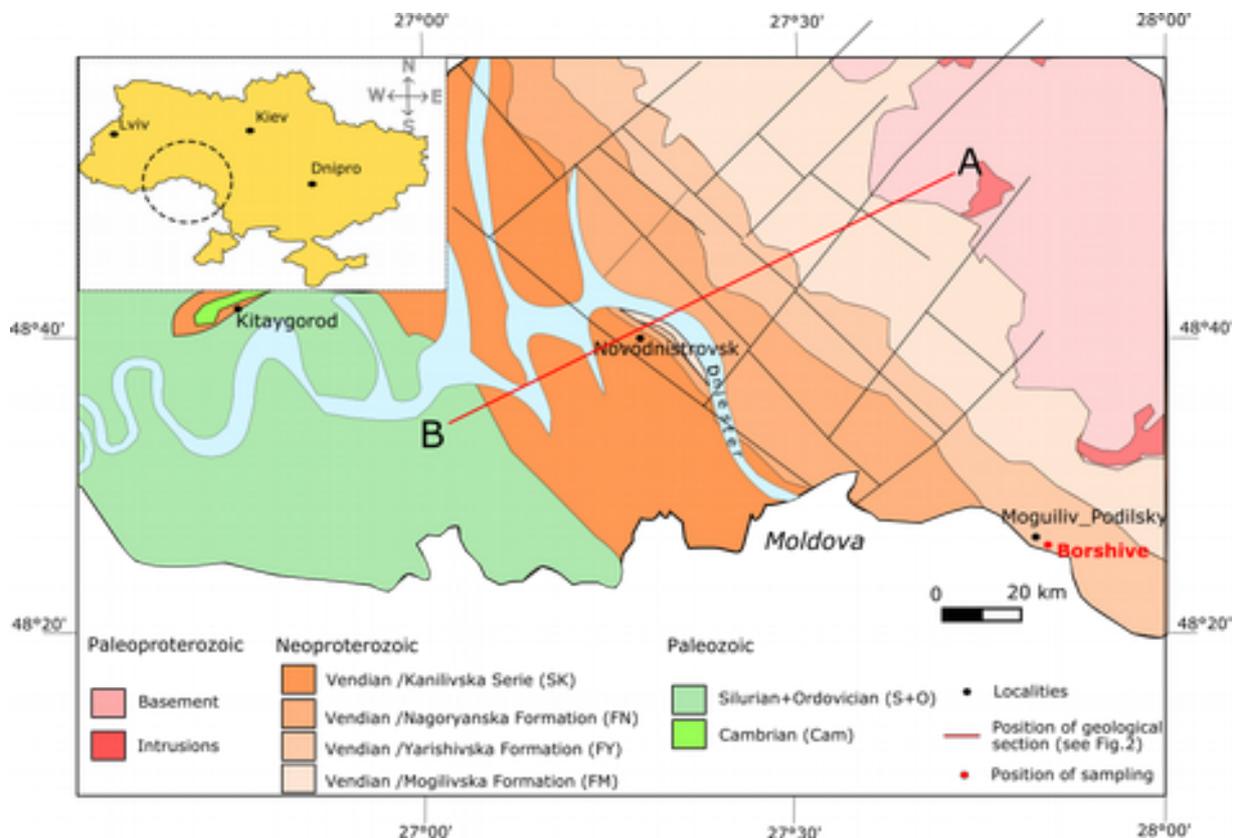


Figure 2.1 Situation géographique et géologique synthétique du bassin de Podolya dans la région sud-ouest de l'Ukraine.

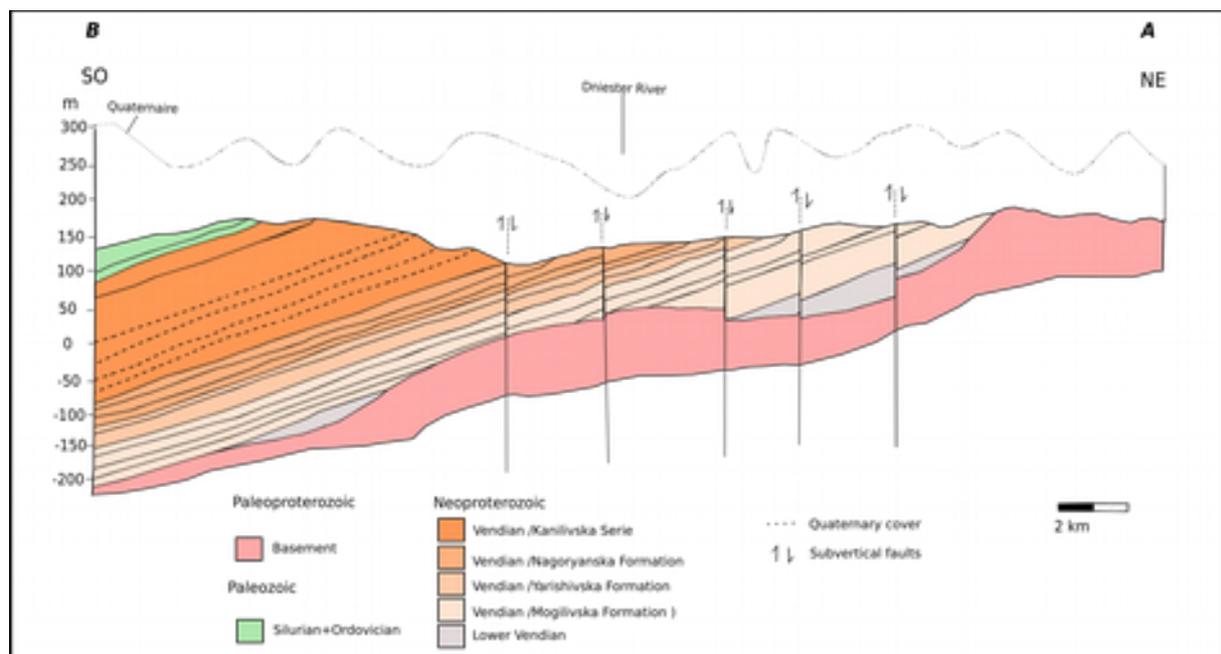


Figure 2.2 Coupe géologique synthétique de la partie méridionale du bassin de Podolya montrant l'organisation monoclinale des terrains néoprotérozoïques reposant en discordance sur le socle archéen peu tectonisé.

Dans le bassin de Podolya l'étude du Néoprotérozoïque (Vendien) est rendue difficile par la présence de terrains quaternaires surincombants, dont la puissance peut atteindre 100 m, qui masquent aussi bien les affleurements des sédiments précambriens que ceux du socle archéen. Les dépôts vendiens et cambriens sont donc essentiellement visibles dans les

vallées méandriformes du Dniestr et de ses affluents, qui incisent profondément la couverture quaternaire. Avant la construction du barrage hydroélectrique de Novodnistrovsky, les versants de ces vallées permettaient d'observer la totalité des formations néoprotérozoïques ; ce qui n'est plus possible aujourd'hui après l'enneigement d'une partie du réseau hydrographique. Aussi, la connaissance de la lithostratigraphie complète, depuis le Vendien supérieur jusqu'au Cambrien inférieur, nécessite de se reporter aux observations et travaux antérieurs qui ont été menés en vue d'établir la carte géologique et de réaliser des prospections minières.

II.2 Lithostratigraphie du Néoprotérozoïque du bassin Podolya

Le bassin de Podolya constitue la partie la plus orientale de la Plateforme Est Européenne en contact avec le bouclier ukrainien. Son remplissage sédimentaire débute par des terrains néoprotérozoïques du Vendien (dans l'échelle stratigraphique régionale, ce qui regroupe les étages Varangien et Édiacarien de la nomenclature internationale), et se poursuit jusqu'aux strates du Cambrien Inférieur, dont les faunes ont fait l'objet d'études paléontologiques. Cette succession temporelle peut-être suivie en se déplaçant d'Est en Ouest sur la bordure du bassin. Le Néoprotérozoïque est toutefois restreint à sa partie supérieure (Aseeva, 1981, Aseeva & Yankuaskas, 1974, Brins & Yakobson, 1963), *i.e.* à ce qui correspond *pro parte* à l'Édiacarien. Lithostratigraphiquement, le Vendien du bassin de Podolya, qui est essentiellement constitué de dépôts terrigènes, est classiquement divisé en trois séries : Volynska, Moguilive-Podilska, Kanilivska (Fig. 2.3). Sur la base des données géologiques et stratigraphiques, les séries Moguilive-Podilska et Kanilivska du Vendien supérieur ont été corrélées à l'Édiacarien, et seront donc décrites de manière plus détaillée dans ce chapitre.

| Échelle | Formation | Séquence | Légende | Épaisseur | Lithologie générale | Présence de biote | |
|-----------------------|----------------------|-----------------|--------------------------|---|--|---|--|
| Carlinien | | Rovensky | | 8 m | Grès quartzo- glaucoles; argilles pélitiques verdâtres | Subcellules cambriennes non | |
| Eociacarien (Vendien) | Kaniïvska | Stalinska | Tomarivsky | V ₁ am | 35-40 m | Matériau pélitique massif avec les intercalations gréseuses et calcaires | Algues de type Vendotonia Hermolita podolica Sokolus Mudrovia puzosiformis Gubera |
| | | | Polivanivsky | V ₁ pl | 24-32 m | Alternance (de bas vers le haut) de matériaux gréseux, pélitiques et argileux | Algues de type Vendotonia |
| | | Kushchenka | Dumyatsky | V ₁ dr | 10-13 m | Matériaux griso- pélitiques | |
| | | | Solchansky | V ₁ sv | 45-50 m | Alternance des faciès pélitiques, pélites argileuses et pélites gréseuses | Algues de type Vendotonia |
| | | Iamivska | Starostivsky | V ₁ su | 6,5-15 m | Alternance des faciès pélitiques, pélites argileuses et pélites gréseuses | |
| | | | Sukhivsky | V ₁ sk | 8-23 m | Matériaux gréseux qui devenent plus argileux vers le sommet | Algues de type Vendotonia |
| | | Danilivska | Shevchenivsky | V ₁ sh | 18-36 m | Alternance mono- rythmique des faciès gréseux et argileux | |
| | | | Pilipivsky | V ₁ pl | 19-30 m | Pélites argileuses avec les intercalations gréseuses | Algues de type Vendotonia |
| | Mogouilly-Podilitska | Nagoryanska | Kalushy | V ₁ ka | 18-50 m (épaississement du centre vers les bords) | Argiles fines fines, avec les concrétions phosphatées | |
| | | | Arzivsky | V ₁ ar | 12-15 m, parfois 30 m | Matériaux gréseux, avec l'abondance de minéraux argileux | Algues de type Vendotonia Nimiana |
| | | Yarshivska | Zilivsky | V ₁ zi | 12-23 m – ovale, vers Sud-Ouest; 19-28 m – vers Nord-Ouest | Matériaux pélito- argileux avec les intercalations gréseuses | |
| | | | Brusivsky | V ₁ br | 15-17 m | Pélites verdâtres et noires, massifs, stabilisés | |
| | | | Hermachivsky | V ₁ hm | 15-17 m | Alternance des grès massifs avec les argilles pélitiques | Tristoma disciformis Pall, Tristoma convolutum Pall, Cyclonema plenum Gibbernet, Anolis convolutus Pall, Leptodus angustus Pall |
| | | Mogouillyska | Iyachivsky | V ₁ iy | 7-13 m, parfois 30 m | Argiles massives et verdâtres, avec les intercalations gréseuses | |
| Vasylivsky | | | V ₁ va | 14-21 m – épaississement du Nord-Est vers Sud-Ouest | Grès massif gris clair, au bas, avec les structures élémentaires entrecroisées | Nimiana | |
| Lomovivsky | | | V ₁ lo | 15 m – à Nord- Est; 30 m – d'après les cartages, vers Sud-Ouest | Argiles pélitiques gréseuses avec les intercalations et les lentilles de grès et de micro- conglomérats | Cyclonema plenum Gibbernet, Dickinsonia costata Sprigg, Strobilidium heraldicum Gibbernet, Pteridinium yemaisi Keller | |
| Chichkanivsky | | | V ₁ ch | | | | |
| Volynska | | Gorshchivska | Bahivsky + Volynivsky | V ₁ bv | | | |

Figure 2.3 Colonne stratigraphique du Vendien Supérieur (Ediacarien) du bassin de Podolya de l'Ukraine (d'après Velikanov *et al.*, 1983).

II.2.1 Série Moguiliv-Podilska

Cette série se compose de trois Formations **Moguilivska, Yarishivska et Nagoryanska** qui ont été réunies sur la base des similarités concernant leurs structures sédimentaires, de leur litage, des variations des conditions de formation, et de la présence de dépôts volcano-sédimentaires (Aseeva & Yankauskas, 1974).

II.2.1.1 La Formation Moguilivska (FM)

Cette formation a fait l'objet d'une subdivision en quatre séquences : Olchedaivsky (V_{2ol}), Lomozivsky (V_{2lom}), Yampilsky (V_{2yam}) et Lyadovsky (V_{2lyad}).

Séquence Olchedaivsky (V_{2ol})

Située à la base de la Formation Moguilivska – Olchedaivska, cette séquence repose tantôt sur les séquences de la série Grushkinska (Vendien Inférieur V₁), tantôt directement sur le socle granitique. La séquence se compose de grès gris à gris-rose, à caractère arkosique plus rarement à grain fin, contenant des intercalations conglomératiques et de gravites ; les intercalations pélitiques n'en constituant que 5% au plus. Le matériau détritique est composé d'éléments souvent anguleux, rarement arrondis. L'épaisseur totale de la séquence varie de 10 à 27 m sur la bordure nord-est du bassin à 33 m en se déplaçant au Sud-Est vers son centre.

A l'affleurement, les grès de la séquence montrent des structures sédimentaires obliques et entrecroisées ; parfois, on distingue les niveaux lenticulaires où les lentilles ont en moyenne de 0,7 m d'épaisseur et 3,0 m de longueur. La disposition de ces lentilles est interprétée comme typique d'environnements fluviaux où la vitesse des écoulements est très importante.

Séquence Lomozivsky (V_{2lom})

Du point de vue lithostratigraphique, cette séquence d'une puissance de 15-30 m repose tantôt sur la séquence Olchedaivsky, tantôt directement sur le socle cristallin, notamment dans la carrière de Novodnistrovsky.

Lorsqu'elle surmonte la séquence Olchadaevsky, le contact est concordant. Parfois, la transition entre les deux séquences s'opère sur 10 à 50 cm d'épaisseur par une décroissance graduelle de la granulométrie des faciès. Puis, vers le haut, on passe à des argilites dans lesquelles des lentilles graveleuses et des intercalations du grès massifs sont observables.

Quand la séquence Lomozivsky repose directement sur le socle cristallin (site de la centrale hydro-électrique de Novodnistrovsky), des couches gréseuses et conglomératiques apparaissent en lits intercalaires et/ou en lentilles de 50-60 cm d'épaisseur, notamment à sa base. Ces dépôts sont caractérisés par une stratification horizontale à subhorizontale, mais localement ils peuvent être affectés par des plissements discordants interprétés comme le témoignage de glissements sous-aquatiques ayant déplacé des lits peu épais (10-20 cm) de sédiments non consolidés. Le stratotype de la séquence Lomozivsky correspond à une sédimentation rythmique, où alternent des dépôts à faciès silto-argileux gris verdâtre puis à faciès gréso-silteux. De temps à autre, les faciès à caractère silteux peuvent être tout ou partie remplacés par des faciès franchement gréseux.

Les silts ont une composition minéralogique très similaire à celle des grès, mais une matrice argileuse intergranulaire peut représenter jusqu'à 30% du volume de la roche. Dans ces faciès silteux ont été découvertes des formes bactériennes (matrices microbiennes), fossilisées par des minéraux du fer, marcassite ou magnétite, ainsi que les empreintes de fossiles d'âge édiacarien, mais de morphologie spécifique au bassin de Podolya.

Les faciès typiques de la séquence Lomozivsky témoignent d'une sédimentation en contexte hydrodynamique calme, dans un milieu peu profond où la topographie des fonds marins (plaines, pentes, îles) était contrôlée par la topographie du socle sous-jacent. Les conditions géochimiques au voisinage des hauts fonds semblent avoir été favorables à la colonisation des bancs sableux par les métazoaires. Les fossiles édiacariens typiques retrouvés dans ce domaine du bassin de Podolya sont : *Cyclomedusa plana* Glaessner, *Dickinsonia costata* Sprigg, *Tribrachidium beraldicum* Glaessner, *Pteridinium nenoxa* Keller, auxquelles s'ajoutent des empreintes et des traces d'organismes multicellulaires également reconnues dans les sédiments vendiens de la Mer Blanche (Russie) et d'Ediacaria au Sud de l'Australie.

Séquence Yampilsky (V₂yam)

D'une puissance variable comprise entre 14 et 21 m, la séquence Yampilsky repose soit sur la séquence Lomozivsky ou directement sur le socle cristallin (pointements locaux). Au toit de cette séquence, le contact avec la séquence Lyadovsky sus-jacente, correspond à un niveau ocre attestant d'une intense oxydation probablement associée à une période d'émersion. La séquence Yampilsky se caractérise par une lithologie très homogène faite de bancs gréseux gris clair généralement massifs. Du bas vers le haut de la séquence, on distingue malgré tout trois types de faciès gréseux :

- des grès inférieurs à grain grossier, et à intercalations graveleuses, montrant des stratifications obliques ;
- des grès médians à grain plus fin, contenant parfois des intercalations silteuses ou argileuses, dont le litage souvent peu visible est horizontal à subhorizontal ;
- des grès supérieurs à grain grossier à moyen, riches en stratifications entrecroisées.

Les rares intercalations d'argilites observées dans ces grès possèdent une composition minéralogique très similaire à celle du ciment argileux des grès, avec des teneurs en biotite parfois proches de 20%.

Séquence Lyadovsky (V₂lyad)

Cette séquence dont l'épaisseur moyenne est comprise entre 7 et 15 m peut atteindre localement jusqu'à 30 m. Le plus souvent, elle repose directement sur la séquence Yampilsky, et plus rarement sur le socle cristallin, contrairement aux deux séquences précédentes.

Les faciès de la séquence Lyadovsky correspondent à des argilites fines, parfois silteuses, dont les changements de couleur marquent la rythmicité des dépôts d'argilite gris verdâtre et d'argilite brun-ocre. A la base, ces dépôts contiennent des lentilles et des intercalations de grès fin, dont la présence complique la délimitation stratigraphique entre les séquences Lyadovsky et Yampilsky.

La nature des éléments clastiques présents est identique à celle de leurs équivalents observés dans les autres séquences de la Formation Moguilivska. Ce fait et la continuité stratigraphique des séquences Yampilsky-Lyadovsky arguent en faveur de leur appartenance à un même évènement transgressif.

Les argilites de la séquence Lyadovsky sont composés principalement par le mélange de kaolinite et de mica, parfois associés à de la chlorite et de la montmorillonite, et de manière accessoire à des carbonates et de l'hématite.

Enfin, il est à noter que la position stratigraphique de cette séquence fait l'objet des débats qui la placent tantôt dans la partie sommitale de la Formation Moguilivska (FM) tantôt dans la partie basale de la Formation Yarishevka (FY).

II.2.1.2 La Formation Yarishivska (FY)

La Formation Yarishivska regroupe trois séquences sédimentaires, nommées respectivement Bernashevsky (V₂bern), Bronnitsky (V₂bron) et Zinkovsky (V₂zn).

Séquence Bernashevsky (V₂bern)

Cette séquence dont l'épaisseur totale atteint 15-17 m a été subdivisée sur la base d'associations de faciès ou de faciès caractéristiques :

- à la base, sur une épaisseur de 10 à 12 m, alternent des grès massifs polimictes, à grain fin et ciment argileux, des grès à grain fin, cimentés par de la kaolinite ou de la calcite, et des siltites gris verdâtre.
- au-dessus, dans la partie médiane, les dépôts sont des argilites vert foncé, parfois presque noires, alternant avec des siltites massives. Localement, au toit de ces niveaux, on observe un dépôt de matériau bentonitique rose à ocre formant un lit de 10 à 15 cm d'épaisseur dont les épontes sont finement soulignées de gypse.
- au sommet de la séquence apparaissent des grès massifs, à ciment composé de glauconite de kaolinite et de quartz, et montrant un grand nombre de stratifications entrecroisées.

A la base de la séquence, s'observent parfois des couches d'argilites tuffacées et de bentonite. Les argilites tuffacées sont rouge foncé, rouges à ocres, du fait de la présence d'hydrogoethite. En revanche, les couches de bentonite sont gris-vert pâle à blanchâtres, avec des zones riches en hydroxyde de fer, mais leur constituant minéralogique majeur est la montmorillonite, associée à des traces de kaolinite et de mica.

Dans ces mêmes parties basales, ont également été détectées des empreintes de fossiles tels que *Tirasiana disciformis Palij*, *Tirasiana coniformis Palij*, *Cyclomedusa plana Glaessner*, *Atakia vermiformis Palij* ainsi que des traces de mobilité associées à la présence de *Epiichnus angustus Palij*.

Séquence Bronnitsky (V₂bron)

Cette séquence d'une épaisseur totale de 15-17 m est souvent utilisée comme niveau repère du Vendien dans le bassin de Podolya. Elle se compose de deux faciès :

- à la base, des argilites siliceuses tuffacées, brun-ocre, très massives et à débit conchoïdal, contenant des intercalations verdâtres et montrant des stratifications entrecroisées grossières. Au sommet, ces argilites montrent fréquemment des fentes de dessiccation verticales à faces planes, remplies de calcite ou de sidérite, tandis qu'à la base elles contiennent des intercalations de grès quartzo-feldspathiques, parfois glauconieux ;
- au-dessus, le dépôt est constitué par des blocs anguleux issus du remaniement des argilites brun-ocre sous-jacentes. Ce faciès à l'aspect concassé passe de manière graduelle aux niveaux de base de la séquence Zinkovsky qui le coiffe.

Les dépôts de la séquence Bronnitsky ont été interprétés (Velikanov *et al.*, 1983) comme les témoins d'une sédimentation de bassin sédimentaire à dimensions réduites. Dans ces conditions, le régime hydrodynamique calme semble avoir été peu favorable au développement d'un biote ; la phase d'extension du bassin ne s'amorçant qu'au sommet la séquence Bronnitsky.

Séquence Zinkovsky (V_{2zn})

Cette puissante séquence de 14 à 32 m se compose des faciès pélito-argileux gris verdâtre, grisâtres ou bruns assez homogènes, contenant des lentilles et les intercalations de faible épaisseur, et de matériaux grés-argileux, qui deviennent de plus en plus fins en remontant dans la séquence. Ces faciès possèdent un litage mal défini. A la base, ils contiennent des lentilles pélitiques massives caractérisées chimiquement par des teneurs importantes en P₂O₅ (jusqu'à 10%). D'après Korenchu (1981), la fraction argileuse de la séquence se compose de kaolinite et de mica, associés à du quartz. Le matériau détritique (jusqu'à 30 %) est pélitique et se compose de quartz, plagioclase, des débris d'effusifs, de mica, de chlorite. D'autres phases telles que la glauconie (jusqu'à 15 %), des minéraux du titane et de la calcite en ciment monocristallin sont également présents. Les sédiments de la séquence sont riches en microphytolithes (Aseeva, 1981) dont la présence est associée à des teneurs anormales en phosphore, ce qui suggèrent des conditions de sédimentation en milieu marin peu profond.

II.2.1.3 La Formation Nagoryanska (FN)

Deux séquences Jurjivsky (V_{2jur}) et Kalusky (V_{2ka}) constituent la Formation Nagoryanska (FN).

Séquence Jurjivsky (V_{2jur})

Sur une épaisseur totale variant de 15-30 m, on distingue trois types de faciès. A la base les dépôts correspondent à des grès massifs gris verdâtre, à ciment argileux, mais aussi à intercalations argileuses et, parfois, de grès quartzo-feldspathiques. Ce faciès basal a localement conservé d'abondantes empreintes de fossiles édiacariens de type "Némiana". Au-dessus, le faciès devient globalement plus argileux, avec une prédominance des alternances d'argilites sur les alternances de siltites gris verdâtre et de grès à grain fin; ces dernières ne représentant plus que 20-30% du faciès en épaisseur cumulée. Enfin, le faciès sommital est un grès glauconieux à grain fin, assez carbonaté. Ponctuellement apparaissent

des passées conglomératiques ayant remobilisé des débris des niveaux argileux et silteux sous-jacents.

Les limites spatiales de cette séquence sont souvent problématiques à définir. En effet, si la limite entre les séquences Jurjivsky et Zinkovsky (en position sous-jacente) est clairement définie par la présence d'accumulations d'algues de type « Vendotenia », ce n'est pas le cas pour la limite des séquences Jurjivsky-Kalusky. Par ailleurs, en plusieurs endroits, la séquence Jurjivsky présente des variations latérales de faciès, - devenant plus gréseuse et homogène -, ce que complique la délimitation de son extension géographique.

Séquence Kalusky (V₂ka)

Cette séquence est caractérisée par des dépôts d'argilites gris foncé, parfois presque noires, très finement laminées, et riches en petits micas. La matrice argileuse contient les particules micrométriques de quartz, feldspath, mica et chlorite déposés en lits intercalaires d'épaisseur micrométriques. Parfois, des carbonates en lentilles et en pseudo-filons épigénisent la structure, et forment des figures en « cônes emboîtés » concordantes avec le litage. Enfin, dans la partie supérieure de la séquence apparaissent des argilites vert pâle sur 3 m d'épaisseur.

La phosphogénèse est une caractéristique remarquable de la séquence Kalusky. Les phosphorites s'y expriment sous forme de concrétions disposées en alignements. Ainsi, 15 niveaux de concrétions phosphatées ont été identifiés sur l'ensemble de la séquence.

La limite supérieure de la séquence Kalusky est franche car les dépôts sus-jacents de la série Kanilivska sont en discordance avec elle.

II.2.2 Série Kanilivska

La série Kanilivska repose transgressivement sur la série Moguiliv-Podilka, selon une discordance azimutale ; du fait du faible pendage des différentes couches, la discordance n'a pu être détectée qu'après calcul. Par ailleurs, les analyses structurales de la série Kanilivska ont montré que la discordance avec les faciès sous-jacents s'affirme vers le Sud-Ouest ; la série Kanilivska reposant sur une surface d'érosion qui affecte tous les niveaux stratigraphiques d'âge Vendien jusqu'au le socle cristallin, comme il est possible de le voir près des localités de Ivano-Franquivsk et Galich. Avant le dépôt de la série Kanilivska, lorsque le bassin de Moguiliv-Podilskiy a atteint son maximum d'extension, le processus de sédimentation a subi un net ralentissement voire même un arrêt, comme semble l'indiquer la formation d'encroûtement au sommet de la séquence Kalusky.

La série Kanilivska est caractérisée par le dépôt de rythmites pour lesquelles on distingue quatre cycles sédimentaires (ou Formations) selon la caractéristique granulométrique, depuis un cycle à dominante gréseuse à la base qui passe vers le haut à des cycles à dominance pélitique, argileuse puis de nouveau gréseuse (Lunguersgauzen, 1938 & 1942 ; Korenchuk & Ischenko, 1980).

II.2.2.1 Formation Danilivska

Cette formation affleure particulièrement bien sur les bords de la rivière Danilovka, affluent gauche du fleuve Dniestr. Mais, pour la plupart, les affleurements décrits dans la littérature sont aujourd'hui submergés par les eaux du barrage de Novodnistrovsky. Néanmoins, la Formation Danilivska est usuellement subdivisée en deux séquences, nommées Pilipivsky (V2pil) et Shebutinetsky (V2sb).

Séquence Pilipivsky (V₂pil)

Souvent, mais pas toujours, la base de la séquence est constituée de 0,2 à 5 m des grès à grain fin à moyen, rendus massifs par le développement d'un ciment quartzeux abondant. Parfois, ces faciès gréseux sont riches en galets aplatis. Puis la sédimentation devient plus fine et se poursuit par des dépôts de pélites et de pélites argileuses gris verdâtre sur une épaisseur de 7 m environ, dans lesquelles ont été observées des intercalations gréseuses et des traces d'algues de type « *Vendotenia* ». Vers le haut se développent des alternances de matériaux grés-argileux à grain fin puis moyen, qui s'empilent en couches d'épaisseurs pluridécimétriques (60-70 cm) sur une puissance totale de 19 à 30 m. La base de ces couches est fréquemment teintée de mauve et de brun.

Les roches les plus abondantes de cette séquence sont les pélites (65-75 %), ainsi que des argilites micacées riches en kaolinite. Le cortège détritique est surtout composé de quartz, plagioclase, et microcline, où se mêlent des clastes de matériaux effusifs très riches en biotite (10-15%), qui s'altère en mica(s) secondaire(s) et en chlorite.

Séquence Shebutinetsky (V₂sb)

La description des faciès de la séquence Shebutinetsky a été faite au droit des mêmes affleurements ayant permis la définition de la séquence Pilipivsky sous-jacente. Ces faciès correspondent à des alternances arythmiques de faciès argileux et gréseux, où dominent des argiles verdâtres, mauves et brunes. Les pélites gréseuses et les grès de la séquence sont caractérisés par une teinte verdâtre dominante. Les intercalations des couches gréseuses, de 0,2 à 0,3 m d'épaisseur, ne constituent que 10-15% du volume totale de la séquence. La transition entre les séquences Pilipivsky et Shebutinetsky est progressive. Aussi, à l'Ouest du bassin de Podolya, où les affleurements de la Formation Danilivska passent latéralement à un faciès monotone pélitique gris verdâtre, la distinction entre les deux séquences de cette Formation devient difficile. Cette évolution latérale des faciès s'accompagne parallèlement d'une augmentation de leur épaisseur totale qui passe de 9 à 25 m.

II.2.2.2 Formation Jarnivska

Cette formation puissante de 30 à 40 m a été subdivisée en deux séquences, l'une à dominante gréseuse, Kulishivsky (V2kh), l'autre plus argileuse, Staroushitski (V2su). Toutefois, à l'affleurement il est rare d'observer une transition franche entre ces deux

séquences. Comme pour la Formation Danilivska, la plupart des affleurements sont aujourd'hui ennoyés.

Séquence Kulishivsky (V₂kh)

A l'affleurement, les faciès de la séquence Kulishivsky reposent sur ceux de la Formation Danilivska. Ils débutent par 3 m de grès grisâtres, à grain fin à moyen, contenant des galets de pélite verdâtre. Puis, sur une épaisseur de 3 m, ces grès cèdent la place à des alternances de matériaux pélito-argileux et pélito-gréseux gris verdâtre qui, plus haut, passent progressivement à des dépôts gris verdâtre purement pélitiques. Dans cette partie de la séquence ont été également observées des traces d'algues de type « *Vendotenia* ». Enfin son sommet est coiffé par un niveau de bentonite de 0,1 m d'épaisseur. Comme pour les séquences précédentes, l'épaisseur totale de la séquence Kulishivsky croît considérablement en se déplaçant vers le centre du bassin passant de 8 à 23 m.

Séquence Staroushitski (V₂su)

Dans cette séquence d'une épaisseur totale de 6,5 à 15 m ont été regroupés trois faciès. Des plissements discordants sont caractéristiques de cette séquence. La sédimentation commence par l'alternance de pélites et d'argilites gris verdâtre, légèrement micacées et imprégnées de taches bitumineuses. Les faciès surincombants sont des alternances de pélites argileuses brunâtres, de pélites gris verdâtre légèrement micacées et de grès massifs à grain fin, de couleur gris jaunâtre. Vers le haut, les faciès passent à des argilites pélitiques brunes et mauves, à débit feuilleté et lamines d'argilites verdâtres.

Si les Formations Danilivska et Jarnivska n'ont pas livré de fossiles de métazoaires, en revanche on y a observé de nombreuses traces de leur activité.

II.2.2.3 Formation Krushanivska

Cette formation se compose des séquences Krivchansky (V₂kv) et Durnyakovsky (V₂dr) dont les affleurements actuels ne permettent plus l'observation de la totalité de la lithostratigraphie du fait de son ennoisement partiel.

Séquence Krivchansky (V₂kv)

La séquence Krivchansky comprend sept faciès principaux qui s'empilent sur une épaisseur totale de 45 à 58 m. Sa base repose sur une surface érosive des dépôts sous-jacents.

La sédimentation débute par 4 à 5 m des grès gris verdâtre à grain fin, dans lesquels s'intercalent des couches de grès plus grossiers voire de matériaux constitués de graviers emballés dans une matrice argileuse. Le faciès sus-jacent correspond, sur 6 m d'épaisseur, à une alternance de bancs de grès massifs gris clair et d'argilites grisâtres. Au-dessus, les alternances se font entre niveaux d'argilites, de pélites et de grès à grain fins, avec toutefois une prédominance du caractère pélitique. Sur une épaisseur cumulée de 3 à 4 m, ces niveaux de pélites se sont par ailleurs révélés riches en traces algaires de type « *Vendotenia* ». Puis, sur 5 m environ, les matériaux sédimentés deviennent à nouveau plus fins avec l'alternance d'argilites et de pélites verdâtres dont la partie supérieure prend un caractère légèrement micacé et contient de rares intercalations de grès à grain fin.

Dans la partie médiane de la séquence, sur une épaisseur de 14 m, de minces lentilles de calcaire gris foncé apparaissent dans des niveaux argilo-pélitiques.

Enfin, vers le haut, la séquence se termine par environ 0,5 m d'alternances de grès gris clair et de pélites argileuses verdâtres.

Séquence Durnyakovsky (V₂dr)

Le passage entre la séquence Durnyakovsky et les faciès sous-jacents s'opère de manière progressive. La limite conventionnelle a été établie sur la base d'un changement de couleur entre les faciès et la présence de phénomènes structuraux.

Sur une puissance totale de 12 à 23 m, la sédimentation de cette séquence débute par des dépôts laminaires brunâtres de nature gréso-pélitique, où abondent les paillettes de mica. Ponctuellement, sur 0,4 m, des intercalations gréseuses à grain fin sont observables. En revanche, aucune figure sédimentaire de type stratifications entrecroisées n'a été identifiée. Comme dans sa partie basale, la séquence Durnyakovsky passe progressivement aux faciès de la Formation Studenitska sus-jacente.

II.2.2.4 Formation Studenitska

Cette formation, qui correspond à la partie supérieure de la série Kanilivska, a été subdivisée en deux séquences, nommées Polivanivsky (V_{2pl}) et Komarivsky (V_{2kom}).

Séquence Polivanivsky (V_{2pl})

Cette séquence varie fortement en épaisseur, de 10 à 40 m, depuis la bordure vers le centre du bassin. Elle commence par des grès grisâtres, à grain moyen à grossier, contenant à la base des galets millimétriques d'argilite verdâtres et bruns. Plus haut, apparaissent des alternances de pélites et de grès fins à stratifications entrecroisées où le caractère pélitique est largement dominant. Au sommet de ces dépôts, les surfaces des niveaux pélitiques sont couvertes de traces d'algues de type « *Vendotenia* ». Au-dessus, se sont déposées des pélites argileuses gris clair, riches en mica. Enfin, le sommet de la séquence est constitué d'alternances arythmiques de pélites argileuses (dominantes), d'argilites et de grès ; les matériaux gris verdâtre à grain fin (pélites et argilites) possèdent un débit très feuilleté. Cette séquence est riche en figures de turbidité typiques de processus d'instabilité de pente en milieu sous-marin.

Séquence Komarivsky (V_{2kom})

Après l'ennoiement des territoires, là où étaient visibles les terrains de cette séquence Komarivsky, le seul site encore observable affleure en bordure du Dniestre, à proximité du village de Bakota. En ce lieu, les dépôts de la séquence Polivanivsky sous-jacente passent progressivement aux faciès de la séquence Komarivsky.

La sédimentation commence par un niveau peu épais de grès fin, dont la surface montre des rides de courant, et se poursuit par des argilites pélitiques grisâtres, légèrement micacées, contenant de rares intercalations de matériau pélitique à gréseux fin (notamment vers le haut du faciès) et, parfois, des lentilles pélitiques calcaires. Au-dessus ont sédimenté des argilites pélitiques grises à gris foncé contenant des restes d'algues, qui ont occupé les anciennes surfaces de la stratification. La séquence se termine par les argilites pélitiques grisâtres, légèrement micacées, à lentilles et intercalations de grès fins. Dans cette partie sommitale, les matériaux ont été affectés par des phénomènes d'altération en condition subaérienne.

De manière générale, les faciès de la séquence Komarivsky sont des rythmites de matériaux argileux grésopélitiques de couleur gris foncé, où les dépôts argileux constituent 75-85 % du volume total de cette séquence. Ces rythmites s'empilent sur une épaisseur variable, estimée entre 35 et 60 m selon la position dans le bassin.

Par ailleurs, dans son ensemble, la Formation Studenitska se caractérise par le développement important des macrofossiles. D'après Ischenko & Korenchuk (1979), les traces d'algues de type *Vendotenia* sont présentes dans les deux séquences de cette Formation. Néanmoins, elle ne contient pas de fossiles de type édiacarien, à l'exception de traces identifiées comme des restes de nourriture de *Harnaliella podolica Sokolov* et d'empreintes (encore discutées) de *Studenicia galeiforma Gureeva*, trouvées dans les seuls

faciès de la séquence Polivanivsky (Zaika-Novaskiy, 1965). Avec la séquence Komarivsky se clôt le cycle sédimentaire des dépôts Néoprotérozoïques.

II.3 Lithostratigraphie du Phanérozoïque inférieur de Podolya

II.3.1 Le Cambrien

Les dépôts cambriens (Série Baltiyska, Séquence Rovensky) reposent transgressivement sur les terrains néoprotérozoïques (Sipliviy *et al.*, 1974). Dans le bassin de Podolya, ces dépôts ne correspondent qu'à la partie inférieure du Cambrien. A la base, ils sont composés d'argilites et de grès quartzo-glauconieux. Ces grès gris verdâtre sont très hétérogènes en terme granulométrique. Les teneurs en quartz atteignent 70%, tandis que celles en glauconie ne dépassent guère 3-5%. Vers le haut, les faciès deviennent argileux avec les intercalations du matériau grésopélitique. Le matériau argileux est gris verdâtre, massif, riche paillettes de micas et en chlorite. Les intercalations gréseuses sont constituées de microcline, plagioclase, quartz. A la base des faciès, des restes des fossiles de type *Sabellidites cambriens Jan* ont été trouvés. L'épaisseur totale atteint 8 m dans la localité, près du village de Kitaygorod.

II.3.2 L'Ordovicien

Dans la partie roumaine du bassin de Podolya, les faciès ordoviciens (Série Moldovska) ont été identifiés et décrits pour la première fois par Vascâutanu (1931). Sur le territoire étudié, les dépôts ordoviciens affleurent dans la partie nord-est, sur les rives des fleuves Dniestre et Ternava. Ces dépôts sont constitués de grès quartzeux et glauconieux, de calcaires et d'argilites. Les grès à ciment carbonaté sont les faciès les plus abondants à la base passent progressivement vers le haut à des sédiments calcaires. L'ensemble de ces dépôts a livré une très riche faune de brachiopodes, gastropodes et trilobites (Sipliviy *et al.*, 1974).

II.3.3 Le Silurien

Les dépôts Siluriens reposent transgressivement sur les sédiments ordoviciens. Dans les grandes lignes, de quelle nature sont-ils ? (Venukov, 1891 ; Nikiforova, 1954). Leur étude est rendue difficile par leurs affleurements peu nombreux, car presque partout ils sont scellés par des dépôts Crétacés.

II.4 Chronologie

Si la stratigraphie relative du Néoprotérozoïque supérieur (Vendien) du bassin de Podolya est assez bien connue et établie sur la base des variations de faciès, des indices biologiques et des discordances (Velikanov *et al.*, 1983), elle souffre d'un manque de calibration absolue qui ne peut être établie sur la seule présence d'un macrobiote de type édiacarien, limité à la

partie inférieure du Vendien supérieur (Sokolov, 2011). Par ailleurs, leurs morphologies sont peu caractéristiques et souvent spécifiques du bassin de Podolya ce qui rend difficile leur comparaison avec d'autres fossiles édiacariens. D'autre part, sur le terrain, les limites stratigraphiques supérieure et inférieure du Vendien ne sont pas claires. Ainsi la localisation de la transition Néoprotérozoïque-Cambrien est encore très débattue, tandis que la base réelle du Vendien est difficile à fixer du fait de l'absence de dépôts de type tillites ou diamictites, qui sont considérés comme des indices de la transgression globale post-marinoenne fixée à 628-650 (Harland & Herod, 1975 ; Jenkins, 1981 ; Hoffmann *et al.*, 2004 ; Yin *et al.*, 2005). Enfin, dans cet intervalle, la sédimentation silico-clastique n'a pas été continue comme en atteste les nombreuses discordances qui ont permis de délimiter Séries et Formations.

A l'heure actuelle, la seule date absolue (Grazhdankin *et al.*, 2011) à 553 Ma concerne un niveau argileux (tuffacé ou bentonitique ?) mal localisé stratigraphiquement dans la Formation Yarishivska (FY). Cet âge n'a pas été appuyé concrètement par des données analytiques. Toutefois, compte tenu de l'absence de limites chronostratigraphiques inférieure et supérieure du Vendien, de taux de sédimentation variables et de discontinuités, une seule datation ne peut suffire à la calibration du Vendien silicoclastique de Podolya. Or nombre d'études biostratigraphiques et paléontologiques visant à comparer la macrofaune édiacarienne de Podolya avec celles d'autres bassins de la même période se basent sur la datation de ce niveau situé stratigraphiquement au-dessus ou dans les toutes dernières strates porteuses de ce macrobiote.

Outre l'établissement d'une échelle biochronostratigraphique absolue, une étude géochronologique permettrait de mieux replacer la situation paléogéographique du bassin de Podolya dans une période cruciale correspondant à la dernière phase de dislocation du super-continent Rodinia.

Chapitre III

Nature et évolution du biota édiacarien dans le bassin de Podolya

III.1. Introduction

Dans le bassin de Podolya, des traces biologiques ont été mises à jour, et ce dès les premiers dépôts du Néoprotozoïque supérieur. Si certaines de ces traces correspondent à des formes de vie très anciennes et assez caractéristiques, d'autres en revanche sont d'une étonnante modernité et sans équivalents par rapport aux périodes précédentes. Les premières sont liées à l'activité de micro-organismes, tels que les bactéries et les microbes. Leurs manifestations vont depuis des films ou pellicules noirâtres qui sont probablement riches en carbone organique, sans forme spécifique, assimilés à des mates bactériennes, jusqu'à des « constructions » plus élaborées, telles que des structures en chevrons (ou « cone-in-cone »), très semblables à celles observées dans les édifices stromatolitiques, et des concrétions plus ou moins sphériques. Les secondes correspondent à des formes de vie beaucoup plus évoluées qui semblent apparaître brusquement au début du Vendien supérieur. Il s'agit de macro-organismes de structure externe assez simple considérés comme l'expression des premiers métazoaires (ou animaux) apparus sur Terre. Les taxons reconnus régionalement dans le bassin de Podolya peuvent toutefois être comparés à des taxons équivalents rencontrés dans d'autres bassins néoprotozoïques de par le monde. D'un point de vue biostratigraphique l'apparition des métazoaires sert de critère définissant l'Ediacarien, en référence à la formation d'Ediacara en Australie où une abondante faune de ce type a été étudiée. Toutefois, pour des problèmes d'équivalences entre les limites stratigraphiques de la division internationale de l'Ediacarien et de la division régionale du Vendien nous conserverons l'emploi de ce dernier terme pour parler des terrains du Néoprotozoïque supérieur du bassin de Podolya, tout en utilisant l'expression de « biota de type Ediacarienne » lorsqu'il s'agira de se référer à sa macro-faune.

Dans ce chapitre, les différentes expressions du biota vendien, une fois décrites, seront replacées dans leur contexte lithologique pour mieux cerner les conditions ayant prévalu à leur développement et à leur conservation, et positionnées stratigraphiquement afin de suivre leur évolution dans le temps.

III.2. Expressions du biota

III.2.1 Les voiles et tapis bactériens

Descriptions

Dans le bassin de Podolya, des indices d'activité microbienne sont présents durant tout le Néoprotérozoïque, et apparaissent dès la base de la Formation FM dans les sédiments les plus grossiers. Les tapis microbiens peuvent être fortement associés à la macrofaune, mais peuvent eux-mêmes former, dans certains niveaux grésilo-silteux, de véritables structures (Samanta *et al.*, 2015).

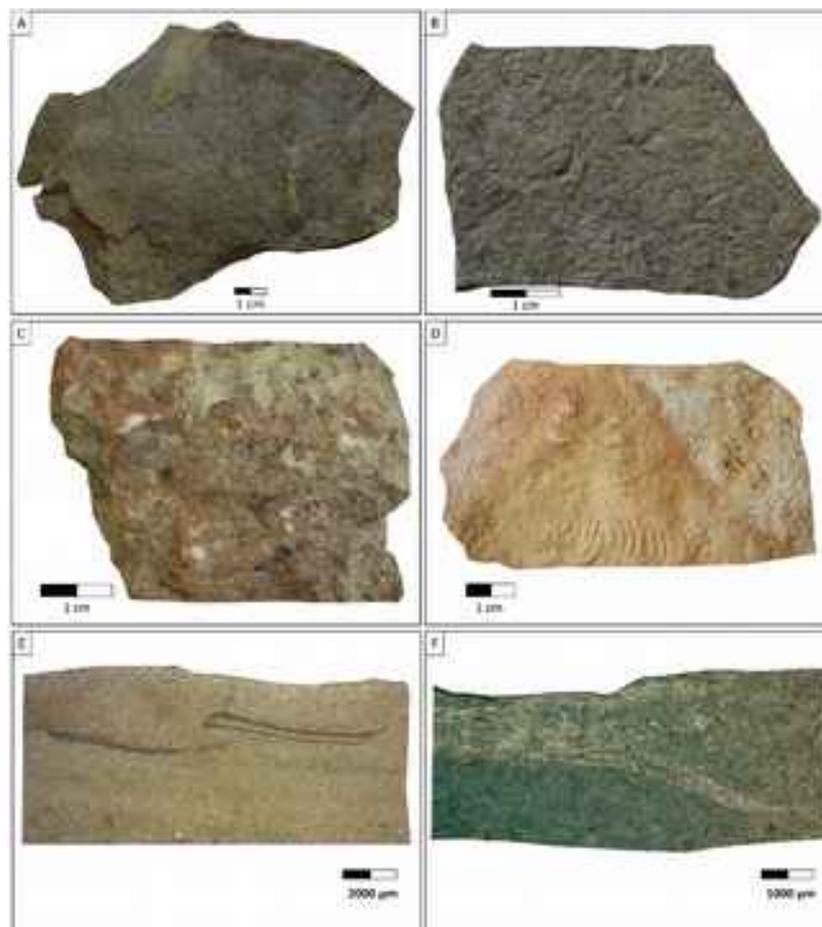


Figure 3.1 Photographies montrant les différentes morphologies des mates bactériennes du bassin de Podolya développées à la surface : A – d'un dépôt silteux de la séquence V2pil (Série Kanilivska), B – d'un matériau silteux de la séquence V2ka (Formation FN), C – d'un niveau grésilo-silteux de la séquence V2ka (Formation FN), D – d'un dépôt grésilo-silteux de la séquence V2yam (Formation FM) selon une organisation coloniale. Sections perpendiculaires au litage (E, F) montrant la distribution de lits probablement bactériens dans des sédiments contenant des structures de « synaeresis cracks ».

En remontant dans la colonne sédimentaire, où les empreintes typiques de la macrofaune édiacarienne ont pratiquement ou totalement disparu, l'observation des tapis microbiens se fait plus fréquente. Ainsi, les surfaces des dépôts silto-argileux brunâtres de la Formation FN

sont souvent couvertes de minces lits microbiens, sans doute partiellement responsables de leur aspect légèrement boursoufflé (Fig. 3.1A, B). Parfois, ces surfaces ont été affectées par des phénomènes d'oxydation dont témoignent leur teinte brunâtre et la présence de patches noirs (Fig. 3.1C). Dans d'autres cas, le développement de ces tapis montre des figures de croissance en lignes parallèles plus ou moins enroulées sur elles-mêmes (Fig. 3.1D) et classiquement qualifiées de « discoidal mat colony ». En section, on détecte parfois des passées plus argileuses dans le matériau gréseux (Fig. 3.1E, F), ce qui semble une caractéristique récurrente liée à l'activité de pratiquement toutes les tapis bactériens des dépôts silicoclastiques (Pratt, 1998), et plus spécifiquement de ceux de Podolya. Enfin, dans la partie sommitale du Néoprotérozoïque, les dépôts des Formations UUF ont livré des niveaux à « synaeresis cracks » (Fig. 3.2) qui correspondent à des faciès grésosilteux contenant une fraction argileuse non négligeable (Pratt, 1998).

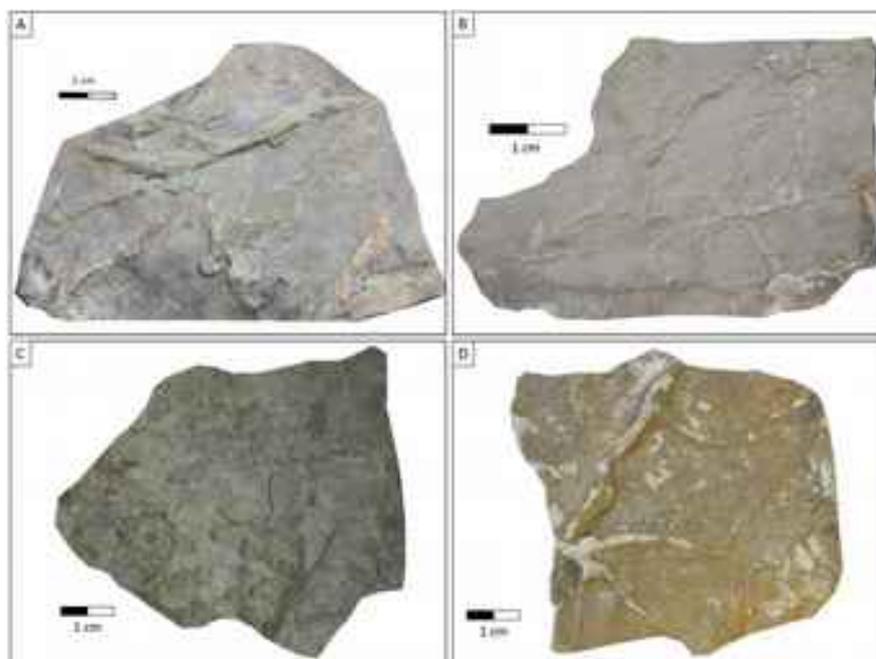


Figure 3.2 Photographies des structures de « synaeresis cracks » dans le matériau silto-gréseux : A – de la séquence V2jur de la formation FN ; B, C, D – de la séquence V2pil de la Série Kanilivska

De telles structures sédimentaires sont souvent associées à la présence de tapis microbiens (Eoff, 2014), qui en assurent la « biostabilisation » (Kovalchuk *et al.*, 2016). D'autre part, leur préservation dans des faciès de différentes granulométries – silteux, silto-gréseux voire même gréseux – paraît impliquer des mécanismes biophysiques (Eoff, 2014).

Minéralogie des tapis

De manière générale, la minéralogie des sédiments sur lesquels reposent les tapis bactériens se compose essentiellement de quartz, feldspaths (potassiques essentiellement), mica et chlorite (phyllosilicate mineur), en proportions variables selon que le faciès est gréseux, silteux ou argileux. Au sein des tapis, ce cortège de minéraux d'origine essentiellement détritique est également présent, mais en abondance moindre, du fait de l'augmentation

systematique de la teneur en fraction argileuse, comme cela a été évoqué plus haut. En outre, c'est au sein de cette fraction que les changements minéralogiques sont les plus importants entre tapis et sédiment.

Les tapis bactériens de la Formation FM apparaissent tantôt sous forme de plaquages à texture finement grumeleuse à verruqueuse (Fig. 3.3A₁), tantôt comme des aplats à l'aspect de papier plus ou moins froissé (Fig. 3.3B₁, C₁). Au coeur des tapis la fraction argileuse est composée de chlorite (14,2 Å et 7,08 Å), de mica et/ou d'illite (WCI) bien cristallisée (10,0 Å) associés à de l'illite mal cristallisée (LCI) - réflexion à 10,5 Å persistant après glycolage -, et des interstratifiés de type illite/smectite (I/S) à illite prépondérante - réflexion à 10,5 Å disparaissant au glycolage - et de type illite/chlorite (I/C) dont le ratio I:C est voisin de 50:50 (11,7-12,0 Å et 8,37 Å). Si le même assemblage est présent dans la fraction argileuse de la roche hôte, les tapis bactériens se caractérisent principalement par un fort enrichissement en interstratifié I/S et, dans une moindre mesure, en interstratifié I/C dont la réflexion (001)/(002) à 8,37 Å devient alors détectable. Toutefois, il faut noter que la présence de ces deux types d'interstratifiés est observable sur la totalité de la Formation FM et n'apparaît pas liée à la nature, silteuse ou gréseuse, du dépôt ayant conservé des tapis. Corrélativement les teneurs en chlorite et mica diminuent, mais pas toujours dans les mêmes proportions ; le mica semblant généralement moins abondant dans la fraction < 2 µm si l'on s'en réfère à l'intensité et à la largeur à mi-hauteur de son pic majeur à 10 Å.

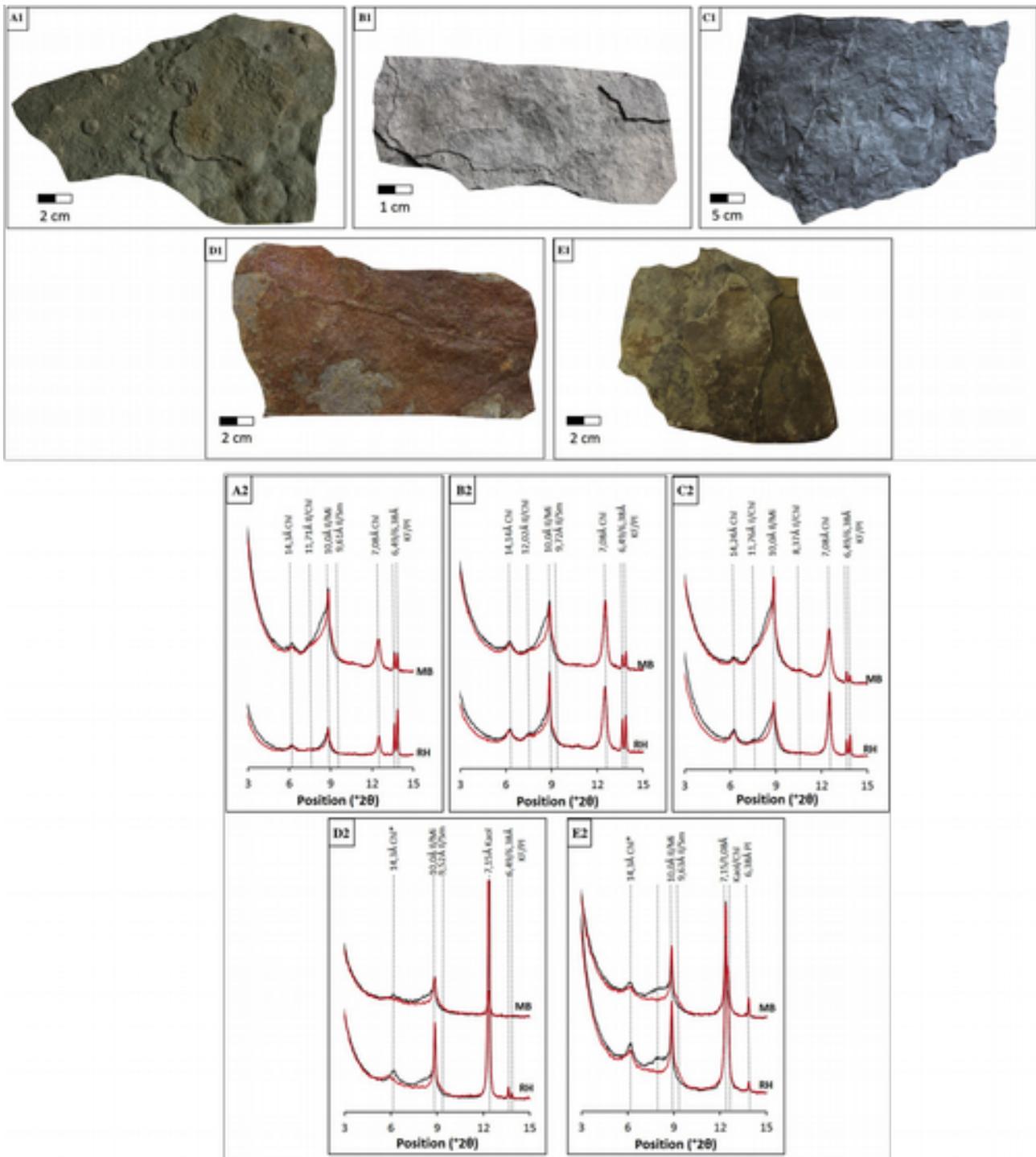


Figure 3.3 Photographies de différents types de tapis bactériens observés dans les Formations FM (A1, B1, C1), FN (D1), UUF (E1) et comparaison de leur minéralogie (A2, B2, C2, D2, E2) propre (MB) en regard de celle de la roche hôte (RH). Les minéraux argileux identifiés sont : (Chl) Chlorite, (Ill/Chl) Interstratifié Illite/Chlorite, (Ill/Sm) Interstratifié Illite/Smectite, Kao (Kaolinite).

Dans la Formation FN, les tapis apparaissent sous forme de pellicules rouille, généralement lisses mais parfois aussi en petits allongements boudinés (Fig. 3.3D₁). Du point de vue minéralogique, et comparé à sa roche hôte, le voile bactérien est très pauvre en minéraux détritiques comme le montre la disparition totale des feldspaths potassiques (Fig.3.3D₂). En revanche, voile et sédiment possèdent un cortège argileux très similaire composé (dans

l'ordre d'importance) de : kaolinite (7,15 Å), mica et chlorite associés à un interstratifié illite/smectite (I/S) très illitique (aucune trace d'interstratifié I/C n'a été détecté dans cette Formation. Si la comparaison des diffractogrammes montre peu ou pas de variation de l'intensité de la réflexion à 10,5 Å de l'interstratifié I/S, on note une nette diminution des réflexions de la kaolinite, du mica et, dans une moindre mesure, de la chlorite.

Dans les dépôts de ces Formations UFF, les mates bactériennes apparaissent comme de larges lambeaux écailleux à surface légèrement boursouflée (Fig. 3.3E₁). La minéralogie du voile bactérien et de son substratum sédimentaire est très semblable à celle observée dans la Formation FN, les différences n'étant pas de nature mais de proportions (Fig. 3.3E₂). En effet, la kaolinite toujours dominante est cependant moins abondante, surtout dans le voile. Mica, chlorite et interstratifié I/S sont bien présents et montrent peu de variations entre les deux entités. Par ailleurs, contrairement aux niveaux de FM et FN où son existence se manifeste par un large épaulement vers 10,5 Å, l'interstratifié I/S des Formations UFF présente une réflexion ou une bande assez bien centrée sur cette valeur, indiquant un meilleur ordonnancement des feuillets dans son empilement. Il semble donc que le degré de cristallisation de cet interstratifié I/S soit plus élevé dans la roche hôte que dans le voile bactérien.

III.2.2 Les structures en chevrons

Morphologie

Le niveau basal de la Formation FN - ou les empreintes de type Ediacara ne sont plus détectées - contient des ensembles constitués de nombreuses structures radiales (Fig. 3.4), qui ont été interprétées comme des structures « cone-in-cone » (Kolokol'tsev, 2001). Ces structures, essentiellement carbonatées, se sont formées dans des sédiments silteux. Les ensembles définissent des surfaces bosselées, qui selon le diamètre moyen des différentes structures (jusqu'à 2 cm), ont un aspect mamelonné (Fig. 3.4A) à boursoufflé (Fig. 3.4B). En surface une structure apparaît comme une figure centro-symétrique constituée d'un « noyau » massif autour duquel s'organise un système de stries concentriques, parallèles entre elles (Fig. 3.4D). Si le contact entre la base d'une structure donnée et la roche hôte est franc (Fig. 3.4E), la partie supérieure montre en revanche que le sédiment vient épouser sa surface irrégulière en « cônes » (Fig. 3.4F). Cette organisation semble indiquer que ces structures ont commencé à se former sur un matériau consolidé, mais que leur développement, syn- ou post-sédimentaire, s'est fait en relation avec un matériau meuble.

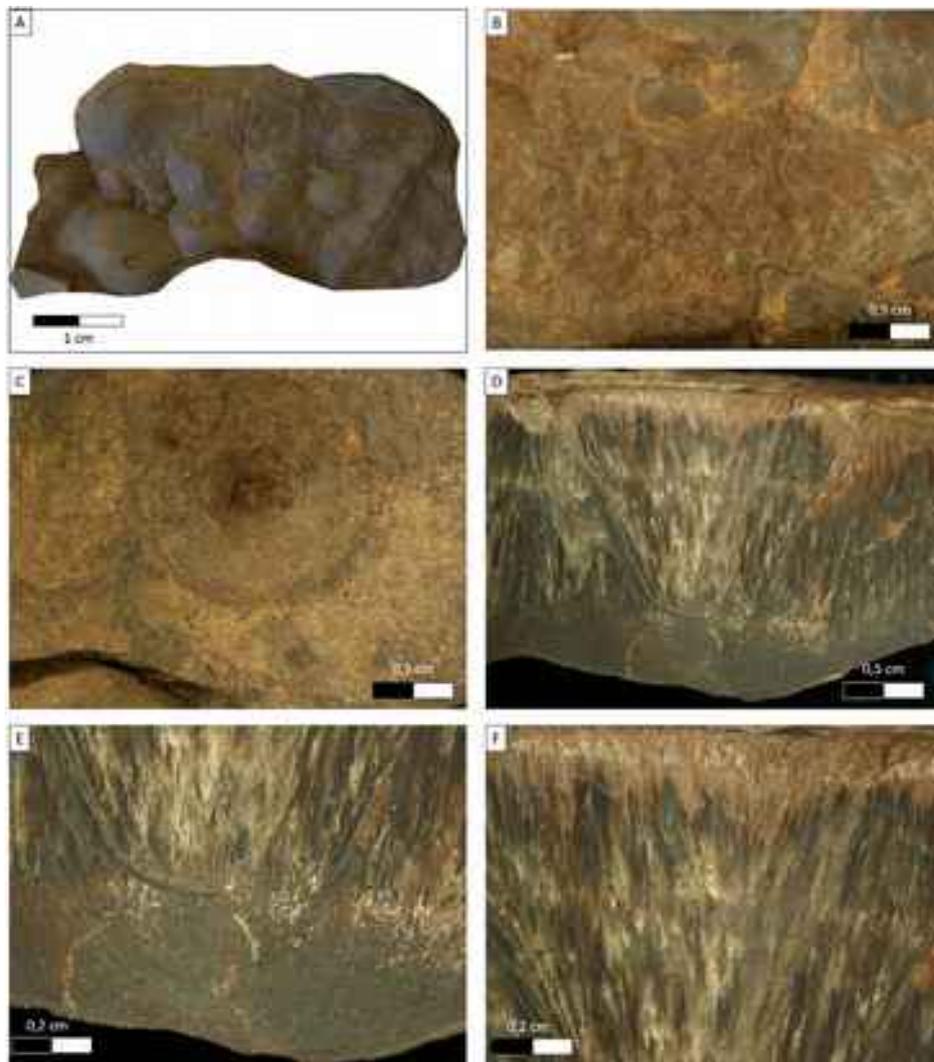


Figure 3.4 Photographies de deux ensembles de structures « cone-in-cone » d'un système de croissance bactérien montrant leur surface mamelonnée (A) ou boursouflée (B), ainsi que l'organisation centro-symétrique apparente d'une structure (C). En section et sous loupe binoculaire, l'organisation interne d'une structure apparaît fibro-radiée ; sa partie basale repose par un contact franc sur le sédiment sous-jacent (E) tandis que ce dernier moule sa partie supérieure (F).

Spécificités minéralogiques

L'analyse minéralogique en roche totale de ces structures « cone-in-cone » montre leur nature essentiellement carbonatée, composé presque exclusivement de calcite associée à de faibles teneurs en quartz (Fig. 3.5A). La fraction argileuse (<2 μm) ne peut être analysée qu'après destruction de la calcite; elle est composée de chlorite, illite bien cristallisé, kaolinite et interstratifié de type Illite/Smectite, avec la dominance d'illite (I/S \approx 90:10) (Fig.3.5B). La faible valeur du ratio d'intensité $I_{(001)}/I_{(002)}$ de la chlorite suggère un terme riche en fer (clinochlore-Fe ou chamosite ?).

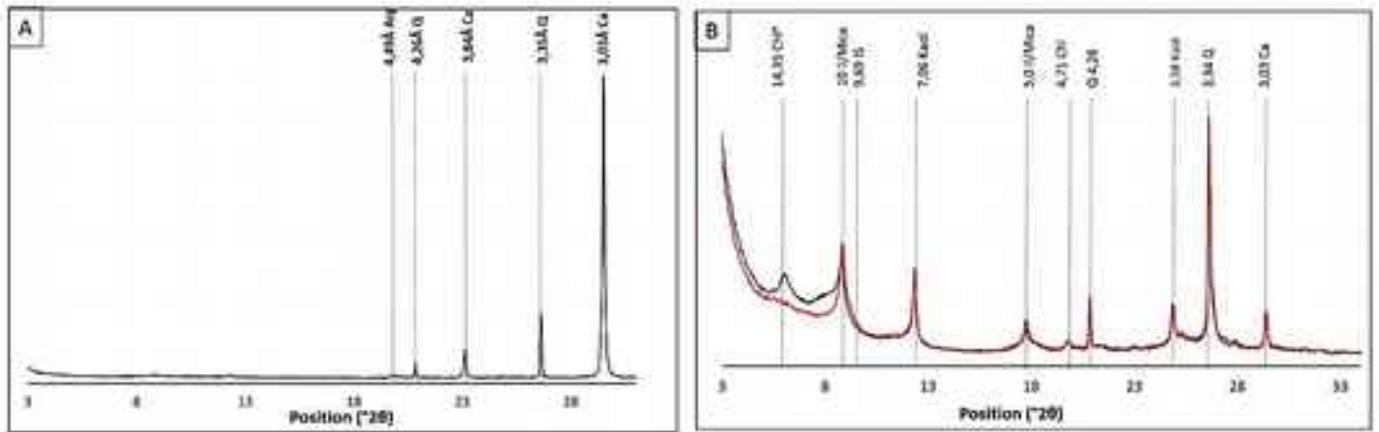


Figure 3.5 Diffractogrammes de la minéralogie de la roche totale (A) et de la fraction argileuse <2µm (B) pour l'échantillon « stromatolithe-like » (cone-in-cone)

III.2.3 Le macrobiote de type Ediacara

Dans le bassin sédimentaire de Podolya, la présence d'une faune de type Ediacara est attestée par l'existence d'empreintes fossiles de formes discoïdales et arrondies de différentes tailles (quelques millimètres à quelques décimètres de diamètre), ainsi que de nombreuses formes de traces de mouvement. Quelle que soit leur morphologie, les empreintes préservées correspondent à des moulages d'organismes mous par le matériau silicoclastique hôte sur lequel leur corps s'est déposé.

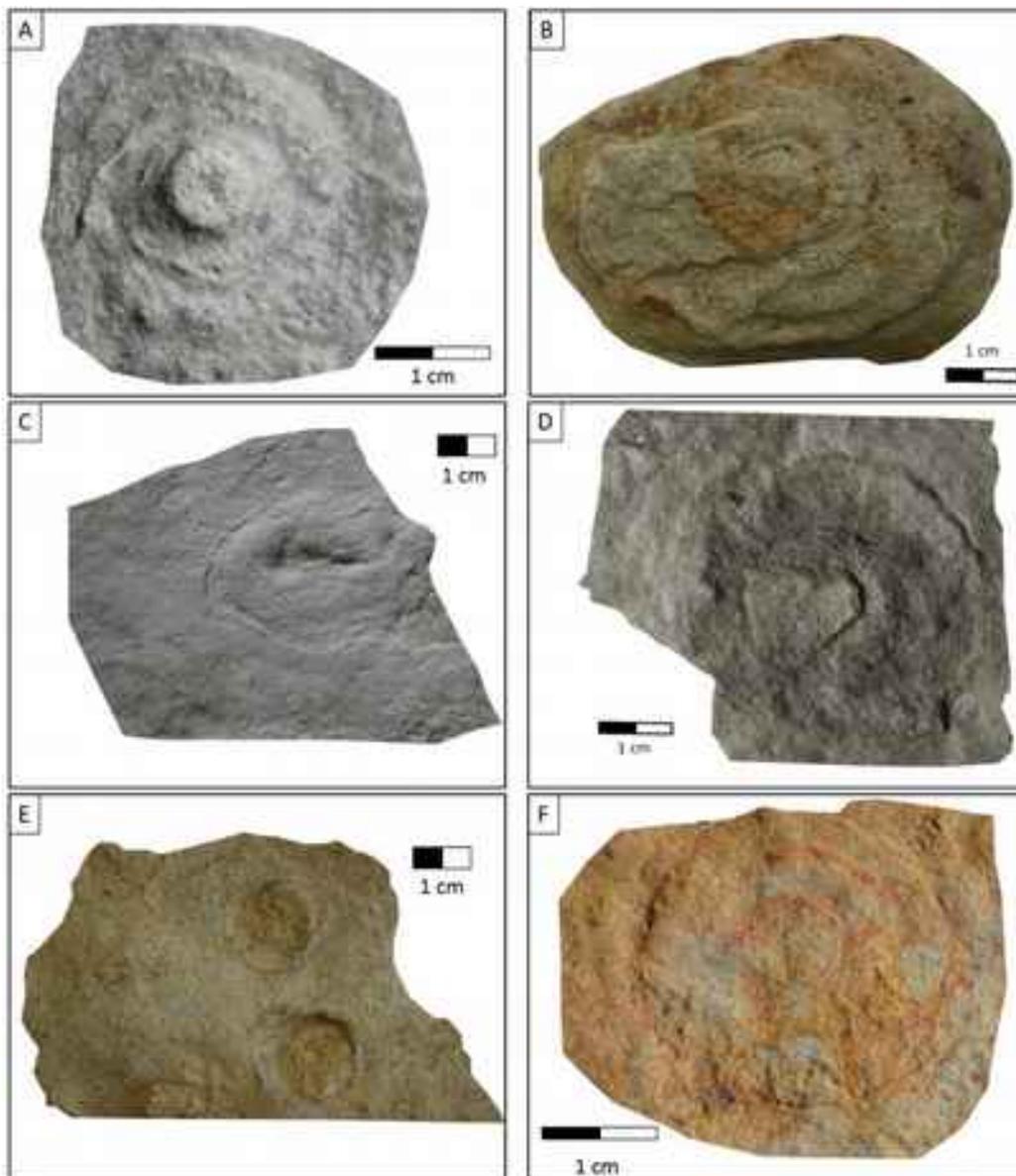


Figure 3.6 - Photographies des empreintes arrondies de fossiles édiacariens des séquences V2lom et V2yam (FM) du bassin de Podolya : A, B - *Tirsiana conformis* Palij (1976) ; C - *Gritcenia nana* Menasova (2003), D - *Protodipleurosoma wardi* Sprigg (1947) ; E - F - *Beltanella velikania* Menasova (2003) (d'après Ivantsov et al., 2015).

Les empreintes

Lorsque ce mode de préservation, favorisé par le développement d'un fin tapis microbien à la surface des organismes morts, a permis la conservation de formes discoïdales isolées (Fig. 3.6) ou assemblées en « colonies » (Fig. 3.7), elle est qualifiée tantôt de "Flinders-style" tantôt de "Death mask-style", selon le processus microbien de fossilisation ayant oeuvré (MacGabhann, 2007).

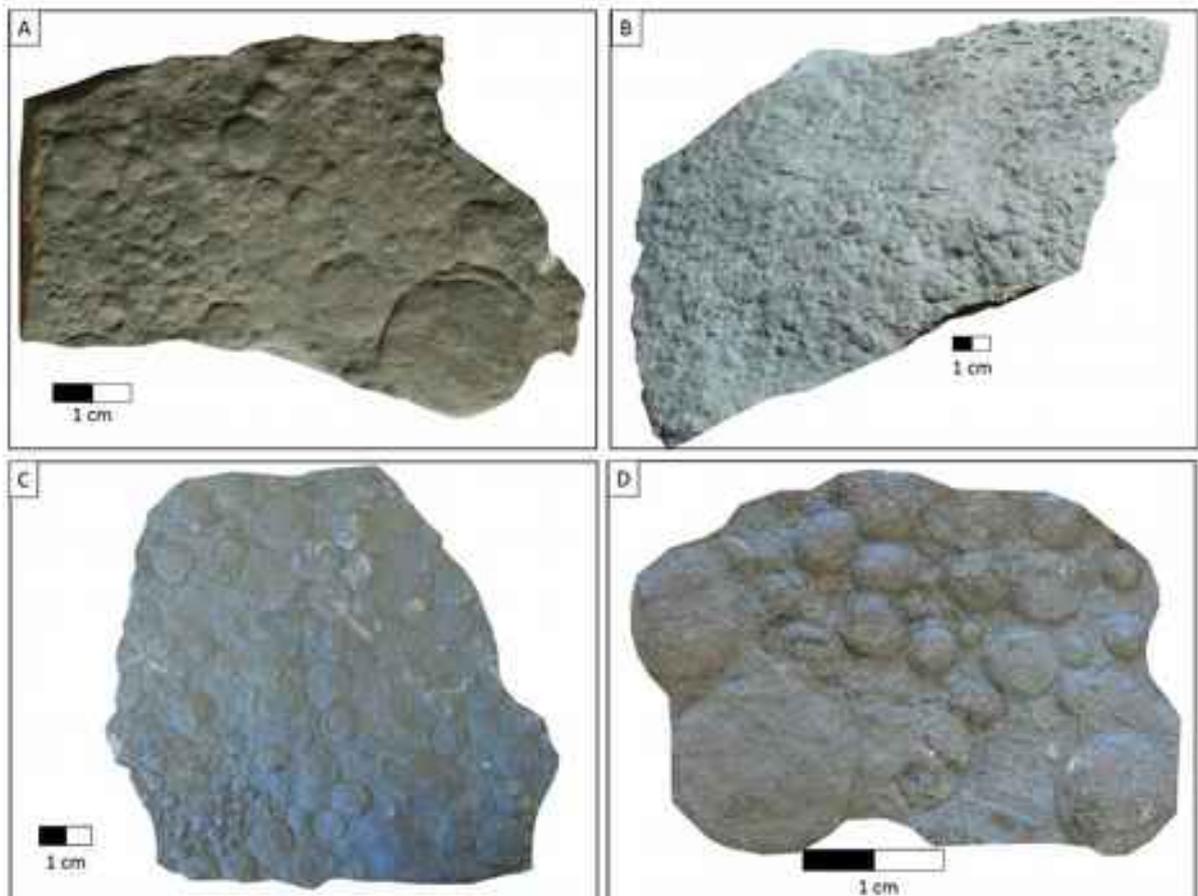


Figure 3.7 Photographies d’empreintes arrondies de fossiles édiacariens des séquences V2lom et V2yam (FM) du bassin de Podolya montrant la variabilité de la taille et de la densité (A, B, C) des « colonies » de *Nemiana simplex* Palij, (1976), parfois associés à des voiles bactériens (D). (d’après Ivantsov *et al.*, 2015).

Dans le bassin sédimentaire de Podolya, les empreintes de type édiacarien les plus abondantes correspondent essentiellement à des macrofossiles à formes discoïdales et arrondies. Les premiers niveaux fossilifères se rencontrent dans les dépôts silteux et silto-gréseux constituant la base de la Formation FM. Ces morphotypes arrondis sont centro-symétriques, structurés à partir d’une partie centrale ou « cœur » faisant souvent relief, autour duquel s’ordonnent des discoïdes plus ou moins circulaires empilés les uns sur les autres selon un espacement apparent régulier (Fig. 3.6 A, B). A ce morphotype peuvent également être associées des formes presque parfaitement symétriques et sans relief (Fig. 3.6 F). D’autres possèdent des contours plus flous (Fig. 3.6 C) ou ne permettent pas de distinguer de partie centrale individualisée (Fig. 3.6 D) mais montrent en revanche une partie externe semblable à une collerette dont la bordure et l’intérieur trahissent également une organisation radiale. Enfin, certaines formes arrondies montrent une partie centrale dépourvue de « cœur » et sans structure apparente, si ce n’est parfois des figures en lunules, entourée d’une corolle asymétrique constituée d’une partie interne lisse et d’une partie externe constituée d’un bourrelet (Fig. 3.6 E).

Les bioturbations

Localisées au sommet de la formation FY (séquence V2bron), des traces vermiformes ont été observées dans des faciès silto-argileux lithographiques (Fig. 3.8 A). Elles sont classiquement interprétées comme des témoins de la mobilité de certains organismes. Dans ce cas, la fossilisation résulte du remplissage des pistes puis de la silicification plus ou moins complète des matériaux de comblement, comme en atteste les cristallisations de quartz aux épontes et au cœur de ces figures (Fig. 3.8 B, C, D).

Au-dessus, dans les faciès argileux de la Formation FN, les formes typiques du biote édiacarien disparaissent totalement, à l'exception de rares empreintes (bioturbations ?) conservées dans les niveaux argileux les plus indurés (Fig. 3.9 A, B).

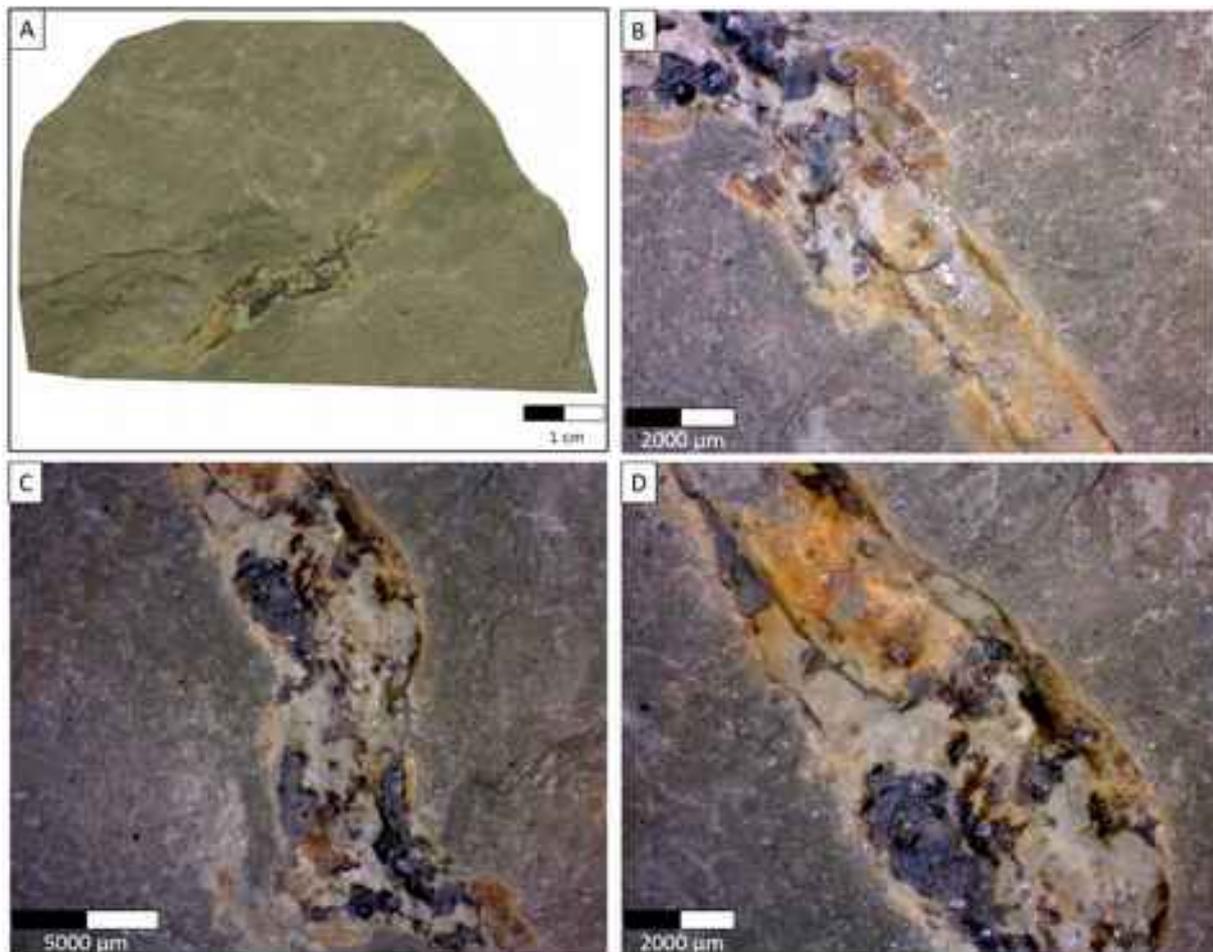


Figure 3.8 Photographies de la trace (probablement, de la bioturbation) dans le matériau silteux de la séquence V2bron de la formation FY du bassin de Podolya : A – vue générale de la surface ; B, C, D – vues détaillées de la trace remplie successivement par un matériau brun-noir, encore partiellement présent au contact du sédiment, puis d'un matériau vert pâle de quartz.

Au sommet du Néoprotérozoïque supérieur, dans les séquences appartenant aux Formations UUF, la sédimentation redevient de plus en plus grossière, et seules quelques traces de type bioturbation ont été observées, mais aucune empreinte mégascopique semblable à celles des niveaux basaux n'y réapparît.

Enfin, à la transition Néoprotérozoïque-Cambrien, des empreintes caractéristiques de déplacements sont observables dans des grès glauconieux à grain fin (Fig. 3.9 C), finement lités mais dépourvus de structures sédimentaires. Au-dessus de cette transition, les faciès sédimentaires diffèrent complètement avec le passage aux grès cambriens et aux calcaires argileux siluro-ordoviciens, qui sont caractérisés par la présence de fossiles de types ostracodes et échinodermes.

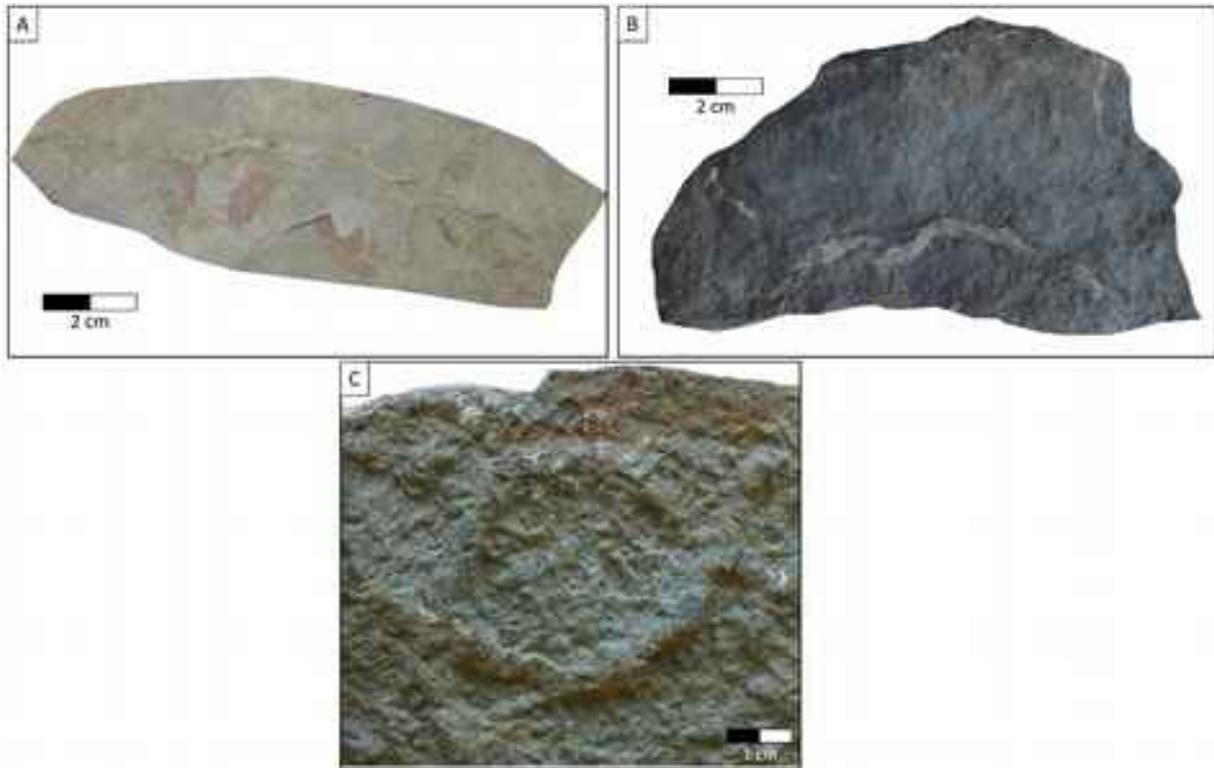


Figure 3.9 Photographies des traces de la probable bioturbation : A – dans un niveau silteux de la séquence V2pil (UUF inférieur) ; B – dans une strate silto-gréseuse de la séquence V2ka (Formation FY) ; C - traces dans le dépôt de grès glauconieux formant la transition Néoprotérozoïque – Cambrien.

III.3 Les conditions de préservation du macrobiota vendien

III.3.1 Les empreintes de macro-organismes

Pendant longtemps, seules des empreintes édiacariennes d'organismes isolés avaient été décrites. Puis, dans le cas des morphotypes discoïdaux et arrondis, ont été découvertes de véritables « colonies » pouvant regrouper 3 à 4000 individus (de différentes tailles) au mètre carré (Narbonne, 2005). Ce type de préservation très commun dans le bassin de Podolya a été nommé *Nemiana simplex Palij*. Ces assemblages coloniaux sont particulièrement abondants dans les dépôts gréseux et grésosilteux, tandis que dans les dépôts à grain plus fin se rencontrent préférentiellement des individus isolés.

La préservation des colonies de *Nemiana* a souvent été favorisée par le dépôt antérieur de matériaux plus fins, argileux. Cette différence de granulométrie déjà perceptible à l'échelle macroscopique se révèle plus nettement encore en stéréomicroscopie (Fig. 3.10 A, B), où la surface des empreintes arrondies est recouverte d'un dépôt fin tandis que les entités sont séparées par un matériau quartzeux plus grossier. En réalité, comme il s'agit du moulage de macro-fossiles à corps mou (« soft-bodies »), et non de leur fossilisation, il serait plus pertinent de parler d'empreintes (partie inférieure du moulage) dans le substrat gréseux et de contre-empreintes (partie supérieure du moulage) pour ce qui est du lit argileux. En effet, après la mort des organismes, il semble que leur corps ait été momentanément conservé grâce au développement de tapis bactériens qui, dans un premier temps, en ont préservé la morphologie avant d'en dégrader les tissus organiques. Cette activité biologique a pu en outre favoriser l'accumulation locale de matériaux fins argileux, de même que cela a été observé (sur de longues durées) lors de l'édification des structures stromatolithiques.

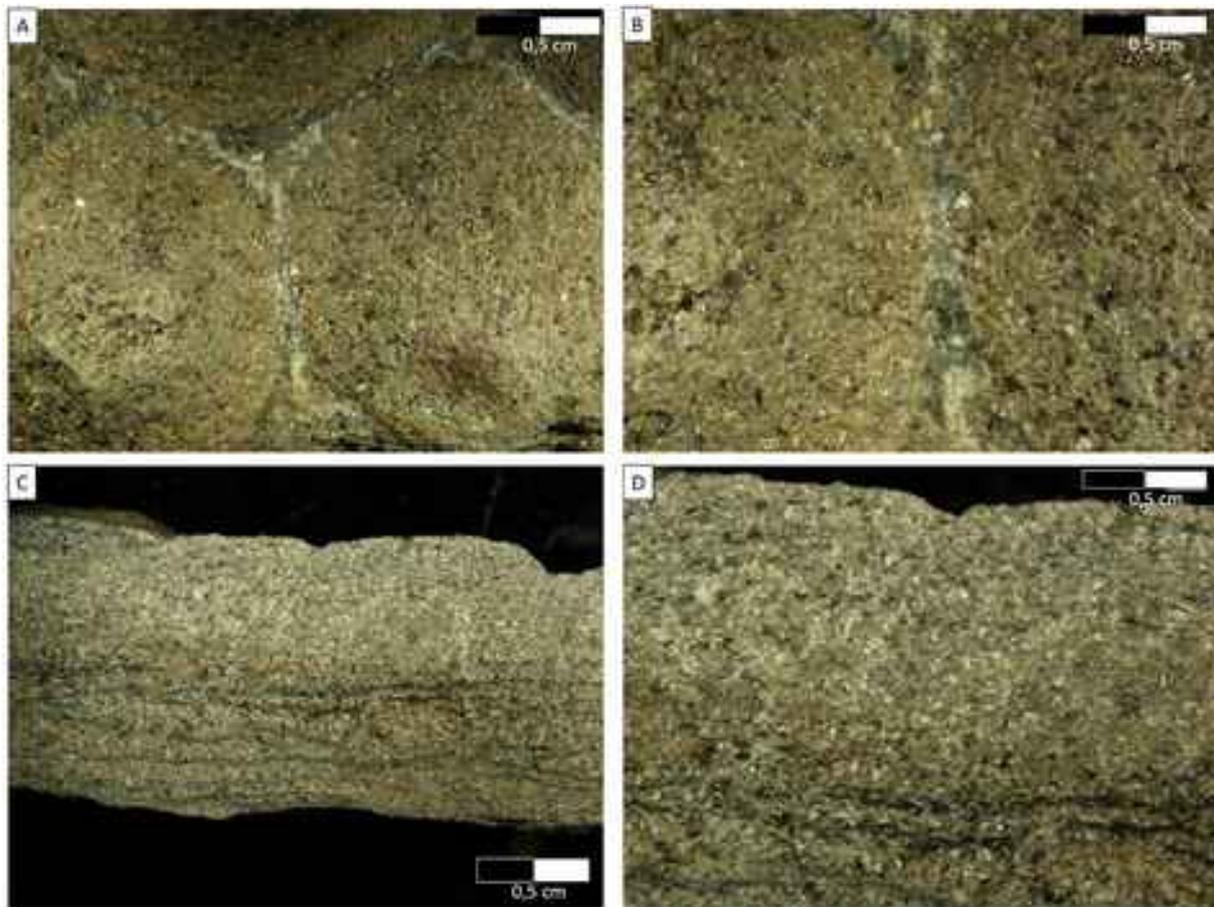


Figure 3.10 Micrographies montrant l'association de plusieurs empreintes d'une colonie de *Nemiana simplex Palij* moulées dans un substrat gréseux. A – les entités sont séparées par un matériau quartzeux qui dessine un réseau d'allure polygonale ; B – la surface des empreintes est recouverte par un matériau argileux ; C, sur section, contact entre le substrat gréseux et la pellicule argileuse (voiles bactériens) ; D – détail du matériau argileux parcouru d'un entrelacs de petits lits noirs attribués aux résidus organiques des anciens tapis bactériens.

Toutefois, lorsque les organismes ne possédaient pas une morphologie initialement aplatie très favorable au processus de moulage, le dépôt de leur corps mort s'est accompagné de la formation de replis des parties molles. On peut alors supposer que le développement du voile bactérien n'ait pas été uniforme non plus que le piégeage local de particules argileuses ; ce qui pourrait expliquer leur conservation partielle et des effets de déformation plus accentués sous le poids des sédiments surincombants. Les variations apparentes de taille et de morphologie inférant rendent ainsi délicates les comparaisons entre des morphotypes édiacariens de même groupe, comme celui des discoïdes. L'impossibilité d'observer la structure interne des fossiles préexistants - puisque l'on est en présence de moulages externes - s'accompagne même parfois de la difficulté à déterminer si l'on est en présence d'empreintes isolées ou d'assemblage de plusieurs entités (Fig. 3.10 C, D). A ce titre, l'étude tomographique (Fig. 3.11) permet de mieux distinguer ces entités et donc d'avoir une vision plus exacte et tridimensionnelle des contours de leurs enveloppes respectives (Fig. 3.11 B). De plus, pour une empreinte isolée, il est possible d'obtenir un excellent contraste entre les

minéraux (détritiques ou néoformés) associés respectivement à l’empreinte et à la contre-empreinte (Fig. 3.11 D, E), et ainsi de mieux comprendre les processus de fossilisation.

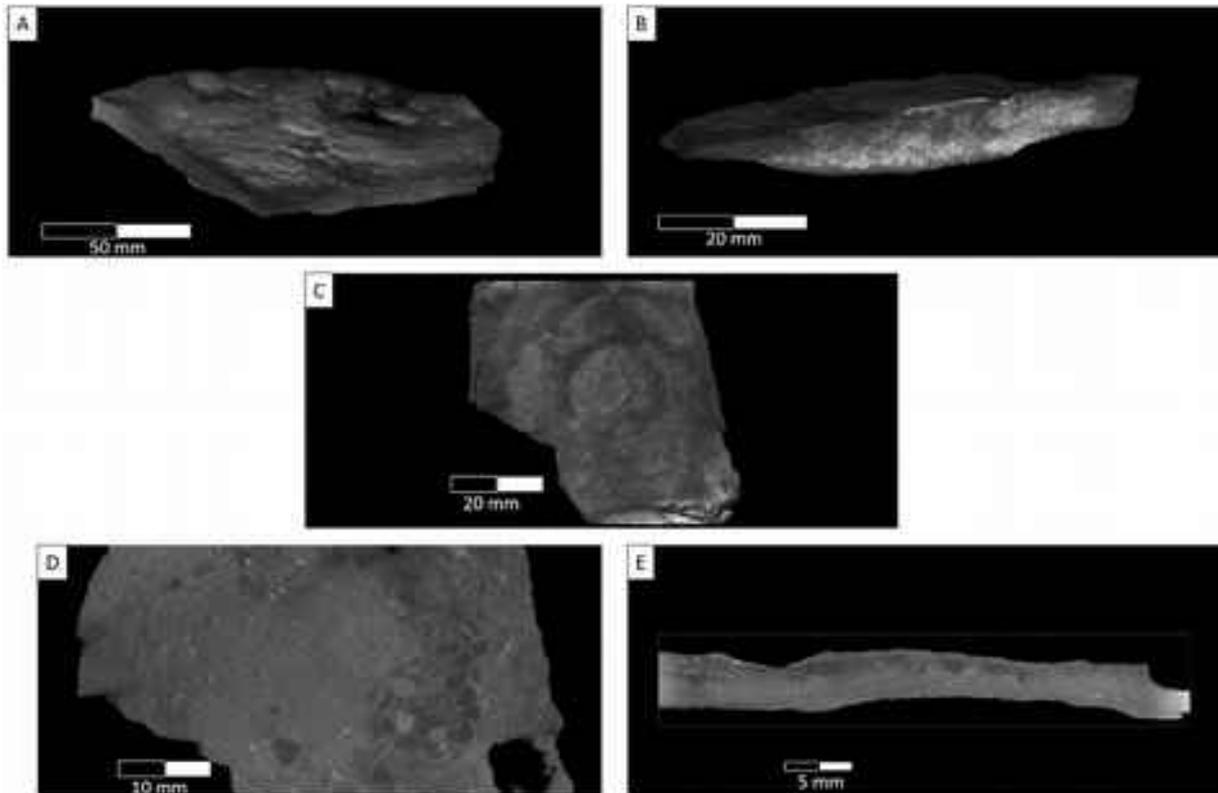


Figure 3.11 Micro-tomographies 3D : A, B - *Nemiana simplex* Palij, (1976), A – vue de la surface, B – coupe verticale virtuel ; C – E - *Protodipleurosoma wardi* Sprigg (1947), C – vue de la surface, D – coupe horizontale virtuel, E – coupe verticale virtuel.

III.3.2 Les traces de bioturbations

Dans les dépôts néoprotérozoïques du bassin de Podolya, les indices biologiques attribués à de probables traces de bioturbation sont globalement moins abondants que ceux relatifs aux formes arrondies et discoïdales. On les détecte surtout dans des faciès silteux à silto-gréseux des Formations FY et FN. Dans la Formation FY, ces traces sont fréquemment recouvertes de plaquages brunâtres, voire presque noirs, qui suggèrent des phénomènes d’oxydation apparemment identiques à ceux associés aux traces trouvées dans les dépôts grésoglaucconieux localisés à la transition Néoprotérozoïque-Cambrien. Cependant, si l’origine biologique de telles traces a été postulée, les arguments avancés pour soutenir cette hypothèse – telle que la présence de lits argileux liés à l’activité bactérienne (Fig. 3.12) - restent sujets à controverse.

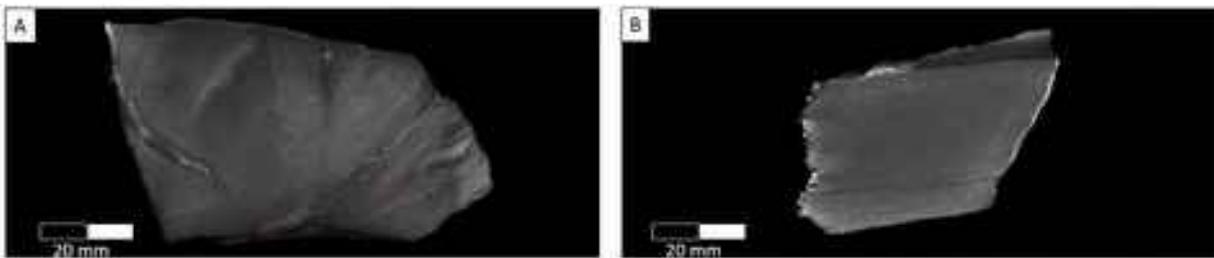


Figure 3.12 Photographies des traces (probablement, de la bioturbation) : A – vue de la surface, B – coupe verticale virtuelle qui confirme la présence d’un lit de matériau fin sous la trace (témoignage probable de l’activité d’une bactérienne).

III.4 Synthèse

Les traces de vie du bassin de Podolya se caractérisent par leurs diversités et par une distribution discontinue tout au long du bassin sédimentaire. Apparemment, les formes typiquement Ediacarienne sont localisées plutôt dans la partie basale du bassin, dans les dépôts des Formations FM et partiellement FY. Elles sont associées avec des faciès silto-gréseux, voir gréseux, et se disparaissent presque totalement dès que le caractère de la sédimentation change brusquement, avec la dominance absolue des faciès très argileux de la Formation FN. Sauf le critère des faciès associés, le facteur des structures sédimentaires semble d’être important dans la mode de distribution du biota Ediacarien dans le bassin. Les formes arrondies et discoïdales sont placées souvent dans le sédiment silicoclastique riche en structures sédimentaires entrecroisée, ce que confirme le milieu pas très profond, avec l’énergie du courant assez forte.

Quant à l’activité biologique bactérienne, sa distribution dépende en même temps et du facteur pétrographique, et de la complexité structurale. Si on se focalise sur les structures « cone-in-cone » (qu’on a appelé également « stromatolite-like ») et sur les concrétions, évidemment il s’agit de l’appartenance des deux structures aux roches très différentes d’ensemble du bassin de Podolya. Tout d’abord, les roches d’encaissant sont à grains très fin, appauvries des formes Ediacarienne ; en plus, les structures « stromatolite-like » ainsi que des concrétions ont une phase primaire commune, absente ou très réduite pour les dépôts sous- et sus-jacent – les carbonates manganésiennes. Néanmoins, les traces de l’activité bactérienne en forme des mats sont détectables au long de toute la colonne sédimentaire du Podolya. Cependant, ce ne sont que les structures « cone-in-cone » et les concrétions qui possèdent l’organisation bactérienne comparativement complexe ; comme par hasard, ces deux types de structures sont associées avec des carbonates, et les concrétions ont une phase minéralogique secondaire supplémentaire – phosphatisation. En même temps, les autres structures bactériennes ne s’organisent que sous formes des mats continus, sans essayer de créer les structures plus complexes dans le substrat uniquement silicoclastique, en n’ayant pas de phases minéralogiques « exotiques ».

Chapitre IV

Lithostratigraphie de l'Ediacarien du bassin de Podolya

IV.1. Introduction

Pour cette étude, neuf coupes ont été choisies d'après les critères de leur importance stratigraphique. L'objectif principal étant d'étudier les coupes les plus représentatives permettant de décrire la plus grande partie sud-est du bassin Néoprotérozoïque de Podolya. La totalité des affleurements englobe la pile sédimentaire depuis la transition "socle paléoprotérozoïque – couverture néoprotérozoïque" jusqu'à la transition supposée « Précambrien – Cambrien ». Une attention particulière a été accordée aux affleurements contenant des empreintes de macrofaune, d'autres manifestations d'activités biologiques et des cendres volcaniques.

IV.2 Description des sites étudiés

IV.2.1 Site de Novodnistrovsky

Ce site (Fig. 4.1A), proche de la localité de Novodnistrovsky (48°34'N, 27°26'E), correspond à une carrière de grès en exploitation, où affleurent les premiers termes du Vendien du bassin de Podolya. Le front de taille permet ainsi d'observer directement la transition entre le socle granitique mésoprotérozoïque et les sédiments vendiens.

D'une puissance d'environ 5 m, cet affleurement débute par un dépôt silicoclastique métrique (1,0 à 1,5 m) de micro-conglomérat gris (Fig. 4.1B, Fig. 4.2A), qui repose sans discordance angulaire apparente sur la surface érosive du socle granitique. Les éléments figurés sont essentiellement composés de fragments de granite rosâtre, de grains de quartz gris et de feldspaths blanchâtres. Ces éléments sont globalement isogranulaires, millimétriques à demi-centimétriques, possèdent une morphologie ovoïde à subanguleuse, et sont cimentés par une matrice pélito-argileuse gris verdâtre. Localement des silicifications sont visibles.

Ce dépôt est surmonté par deux bancs massifs de grès fin gris clair (Fig. 4.2B), de 0,6 et 0,8 m d'épaisseur respectivement, entre lesquels s'intercale un dépôt argileux (Fig. 4.2C) gris verdâtre dont l'épaisseur varie latéralement de 0,4 à 0,6 m. Les grès à grain fin sont très homogènes et constitués par l'alternance régulière de lits millimétriques à infra-millimétriques. Le niveau argileux intercalaire est compact et montre un litage souligné par l'alternance de lits argileux et argilo-silteux gris verdâtre plus ou moins foncés.

Au-dessus, les grès passent à des dépôts d'argilite silteuse gris verdâtre finement feuilletée (débit millimétrique) dont l'épaisseur cumulée est voisine de 2 m. A sa base, sur une épaisseur de 0,2 m, un banc de matériau apparemment plus grossier présentant un aspect micro-conglomératique s'intercale dans l'argilite. Toutefois, une observation sur section (Fig. 4.2D) a révélé qu'il s'agit d'éléments millimétriques à demi-centimétriques relativement arrondis, constitués d'un matériau très fin, homogène et gris-vert sombre, qui sont emballés dans une matrice argileuse dont la composition semble très proche de celle de l'argilite. Il est donc probable que ce dépôt résulte d'un remaniement de pente d'un matériau argilo-

silteux – galets mous - plus ou moins consolidé. En revanche, dans la partie supérieure, jusqu'à 1,4 m, les matériaux intercalaires deviennent un peu plus grossiers, passant à des grès fins gris, à mince litage horizontal fin (Fig. 4.2E, F), dans lesquels s'observent des structures de rides. Ils se manifestent également au sein de structures lenticulaires isolées, dans lesquelles s'observent des passées discontinues d'argilite feuilletée ainsi qu'une grande abondance de minéraux noirs pouvant passer latéralement, sur quelques mètres, à des structures boudinées voire presque oeilées et fortement disymétriques (Fig. 4.1C).

C'est à la transition du niveau induré à galets mous et des lentilles gréseuses qu'apparaît un niveau fossilifère très riche en macro-organismes de type édiacarien, caractérisés par des morphologies rondes de type « *Némiana* » associées à de probables traces de bioturbations.

La transition (Fig. 4.1D) s'opère par un nouveau dépôt conglomératique (Fig. 4.3A) de 2 m d'épaisseur qui repose sans discontinuité sur le niveau précédent. Les éléments figurés de taille centimétrique sont essentiellement monocristallin, quartz et feldspath potassique rose de type microcline. Leur morphologie, ovoïde à sub-anguleuse, traduit un degré d'usure certain même si les habitus des feldspaths (notamment) sont encore nettement reconnaissables. Contrairement au micro-conglomérat de base, le ciment semble constitué d'une matrice silteuse homogène, grise, très massive, dépourvu de fraction argileuse.

Au-dessus, la sédimentation passe à 1,2 m d'argile gréseuse grise présentant un litage grossièrement feuilleté.

Le faciès surincombant est de nature gréseuse. Sur une puissance de 8 à 9 m, s'est déposée une succession de 8 bancs de grès massifs, de 0,5 à 2 m d'épaisseur, fortement fracturés. Les fractures sont à l'origine du débit en prismes métriques de ces différents bancs. A la base, les bancs sont très indurés – notamment le banc inférieur - ce qui est dû au développement d'un ciment quartzeux (Fig. 4.3B), tandis que les grès sommitaux possèdent un degré de cohésion moindre (ciment plus silteux). Ces derniers bancs contiennent de nombreuses structures sédimentaires, telles que stratifications entrecroisées et rides de courant. Enfin, cette partie supérieure des grès contient également des empreintes de fossiles de type édiacarien tel que « *Némiana* ».

La sédimentation continue par 5 m d'un dépôt grésosilteux massif passant progressivement à des argilites gréseuses où abondent les stratifications obliques à entrecroisées (Fig. 4.3C). Certains lits noirs peuvent être très riches en matière organique associée ou non à des agrégats pyriteux (Fig. 4.3D). Plus haut, ces argilites se disposent en lits d'épaisseur irrégulière (Fig. 4.3E) dont les surfaces de contact trahissent des phénomènes d'érosion (courants de fond ?). Ces argilites, qui constituent le niveau sommital de la carrière Novodnistrovsky, se terminent par un faciès d'argilites silteuses brun-vert foncé (Fig. 4.3F), où l'on observe des argilites brun-ocre foncé intercalées de lits millimétriques d'argile verdâtre.

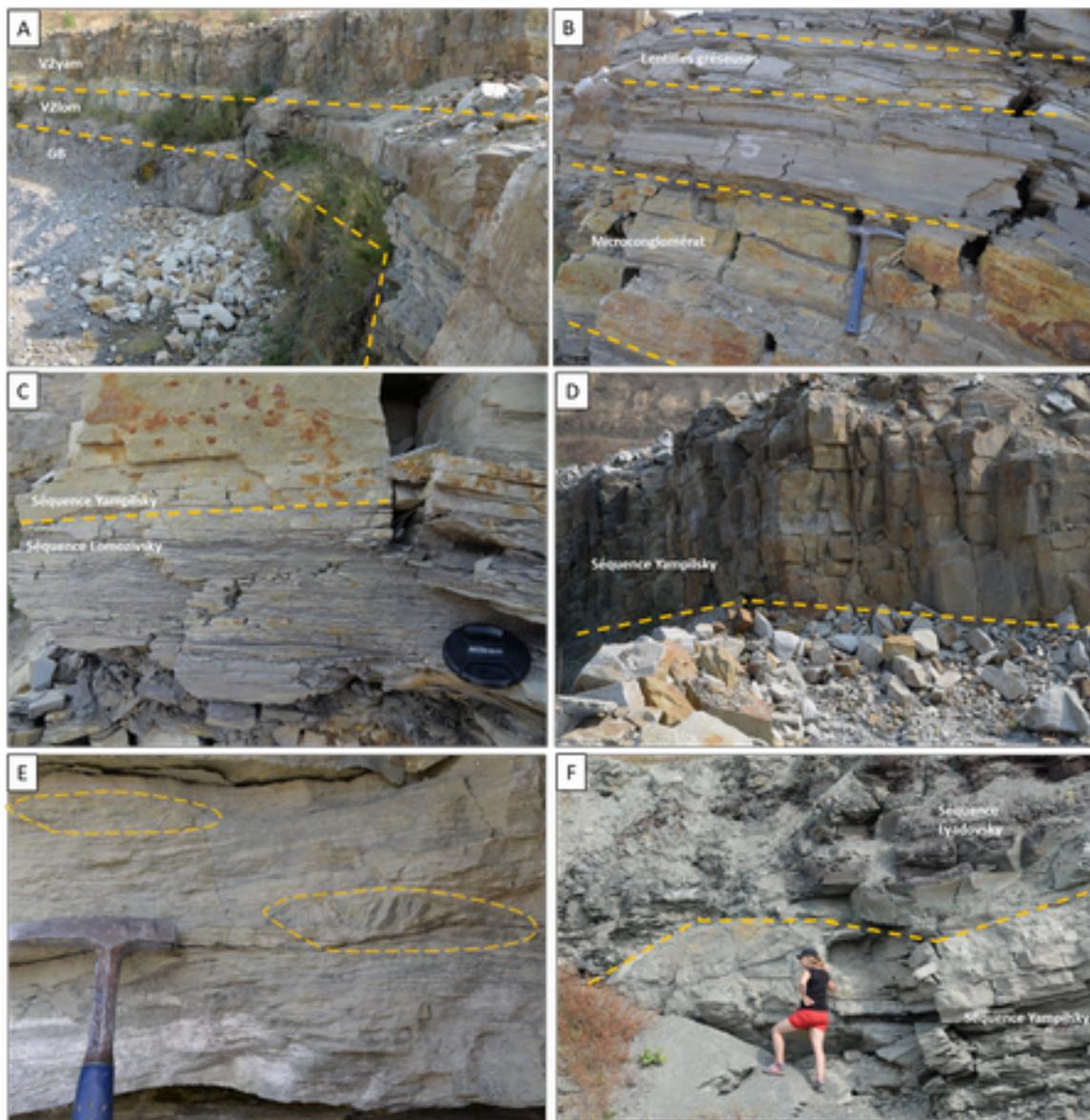


Figure 4.1 A) Affleurement de la carrière Novodnistrovsky montrant la transition socle (GB)-couverture cristallin et les dépôts de base du Vendien (Ediacarien), séquences Lomozivsky (V2lom) et Yampilsky (V2yam); B) Passée microconglomératique et des lentilles gréseuses intercalées dans les niveaux argilo-silteux de la séquence Lomozivsky; C) Structures oeillées et boudinées; D) Succession des bancs gréseux de la séquence Yampilsky; E) Stratifications entrecroisées dans les argilites gréseuses sommitales de la séquence de Yampilsky ; F) Transition supposée entre les Formations Yampilsky et Lyadovsky.

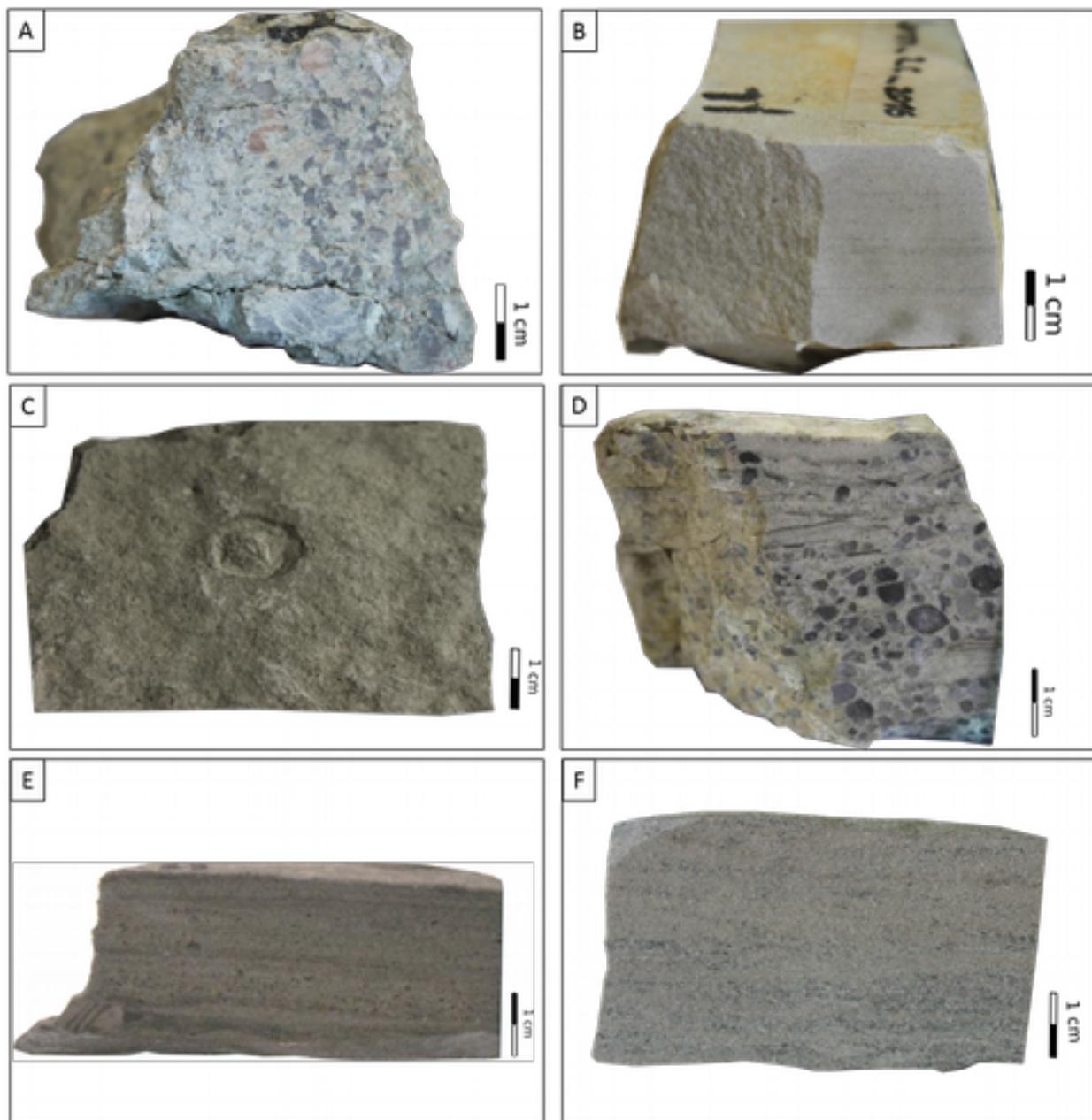


Figure 4.2 Photographies des faciès caractéristiques de la séquence Lomozivsky : A) microconglomérat de base où des monocristaux plurimillimétriques de quartz et feldspath sont cimentés par une matrice silto-argileuse gris verdâtre, B) grès fin gris clair et massif à litage millimétrique de la séquence Lomozivsky. C) argilite gris verdâtre à débit grossièrement feuilleté de la séquence Lomozivsky, D) microconglomérat intercalaire dans l'argilite à clastes millimétriques à demi-centimétriques, relativement arrondis, constitués d'un matériau très fin, homogène et gris-vert sombre, et emballés dans une matrice argileuse, E) et F) alternances millimétriques silto-gréseuses.

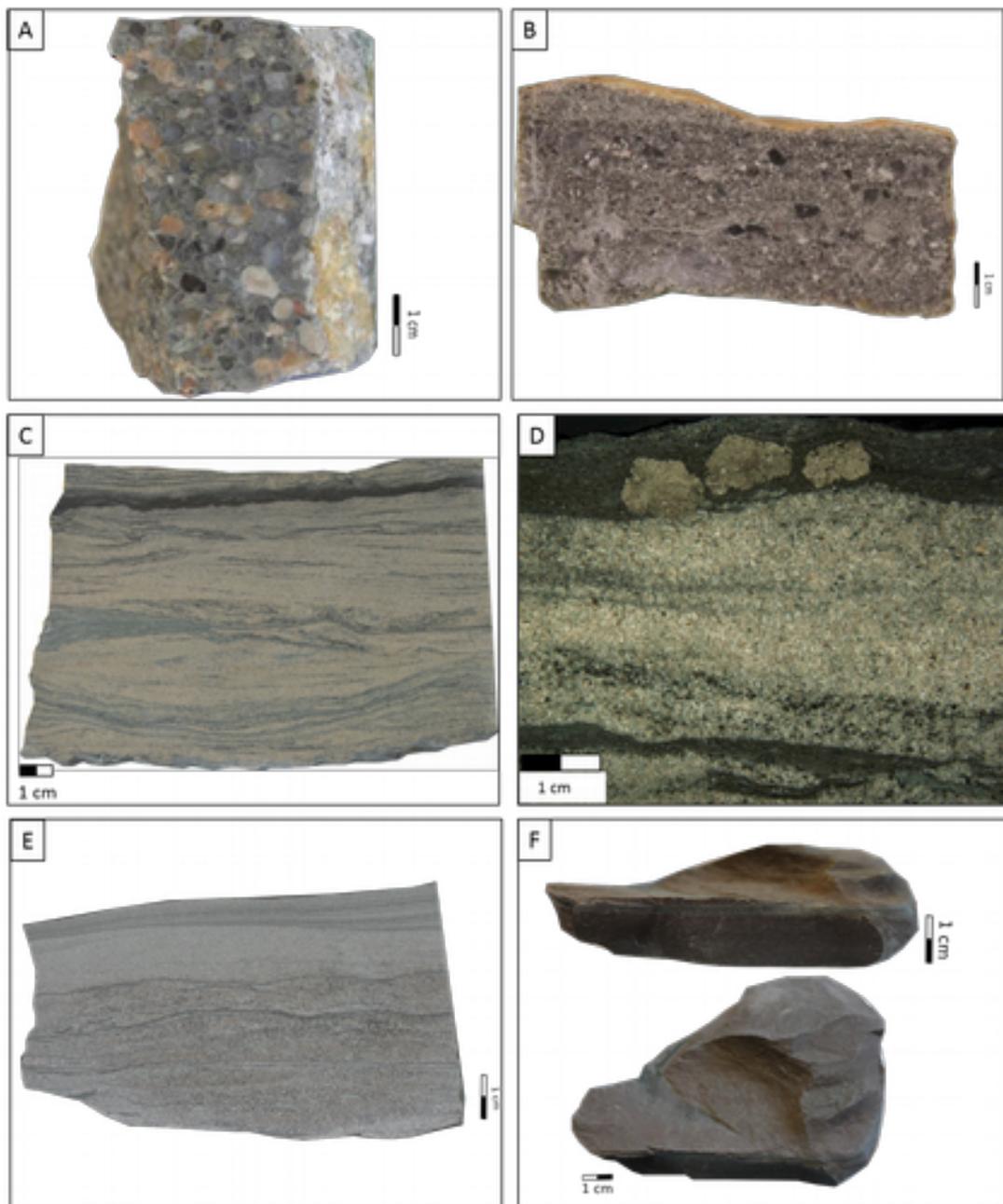


Figure 4.3 Photographies des faciès caractéristiques de la séquence Yampilsky : A) conglomérat à clastes monocristallin centimétriques, de quartz et microcline essentiellement, ovoïdes à sub-anguleux, B) grès à ciment quartzeux montrant des clastes millimétriques à demi-centimétrique, sub-anguleux, blanc, gris et noirs, C) structures sédimentaires entrecroisées dans les silts gréseux à silto-gréseux, D) cristallisations pyriteuses dans un lit riche en matière organique du faciès silto-gréseux précédent, E) dépôts grésosilteux à surfaces érosives soulignées par un liseré riche en matière organique et scellées par des dépôts argilo-silteux laminaires, F) argilites brun-ocre foncé à intercalations de lits millimétriques d'argile verdâtre soulignant son fin litage; cette argilite d'aspect massif se caractérise par un débit conchoïdal.

IV.2.2 Site de Bendashevka

Proche du village de Bandeshevka (48°39'N, 28°03'E), ce site est localisé au droit d'une carrière de grès actuellement exploitée. On peut y observer le passage d'une sédimentation à dominante silteuse (SA) à la base de la séquence Yampilsky à une sédimentation gréseuse (GM, GC) dans sa partie supérieure (Fig. 4.4A).

Ainsi, la sédimentation visible débute (Fig. 4.4A) par 2 m d'une alternance de lits millimétriques silteux gris blanchâtre et silto-argileux verdâtres, dont l'épaisseur devient brusquement centimétrique vers le haut. En de nombreux endroits, les niveaux les plus clairs sont parsemés de taches rouille, indicatives de l'oxydation du fer. Dans l'ensemble, ces dépôts à grain fin, mais à litage mal défini, possèdent un débit lié à l'épaisseur des lits, c'est-à-dire en plaquettes à la base (Fig. 4.5A) et grossièrement feuilleté vers le haut (Fig. 4.5B). Certaines passées à caractère plus gréseux semblent silicifiées. Tandis que des lits de la base contiennent des minéraux sombres. Enfin, dans les niveaux silto-argileux, la matrice argileuse peut représenter au moins 30% du volume de la roche. A partir de 1,3 m, le caractère gréseux s'accroît et le litage apparaît plus net (Fig. 4.5C). Certains lits à grains fins sont très clairs, gris à presque blancs. Enfin, qu'ils soient finement gréseux ou grésosilteux, le débit feuilleté ou en plaquette permet d'observer la morphologie toujours onduleuse des surfaces obtenues (Fig. 4.5D). Cette géométrie ainsi que les lits de grès fins biseautés semblent être l'état fossilisé de surfaces porteuses de figures de courants ou d'anciennes rides.

Au-dessus, par un contact stratigraphique plan, d'un pendage apparent d'environ 13°NE, les dépôts deviennent gréseux. Localement, ce contact peut être perturbé par la présence de faille (Fig. 4.4A). A la base, ces grès massifs (GM) à grain moyen montrent des lits plus ou moins fins de matériau argileux verdâtre, tantôt sub-horizontaux tantôt onduleux voire sigmoïdaux, qui sont généralement discontinus et tendent à s'anastomoser (Fig. 4.6A). Vers le haut, ces grès deviennent plus grossiers et sont silicifiés, ce qui explique le développement de bancs (Fig. 4.4B). Au-dessus, ces bancs sont coiffés (Fig. 4.4B) par 0,5 m de dépôts gréseux moins cohérents (GC), dont le litage peu visible est parfois souligné par la présence d'un produit noir (oxydes de Fe et/ou Mn ?). Ce surlignage peut être finement boudiné, discontinu ou se manifester sous forme de liserés ocre et d'alignements de patches de minéraux sombres (Fig. 4.6B). Au contraire, certaines zones de ce faciès sont tavelées de rouge sombre (oxyde de fer ?). Enfin, ce faciès gréseux est caractérisé en bas par la présence de stratifications obliques. A 1,5 m au-dessus de ces dernières, les dépôts deviennent grésosilteux à silteux sur une épaisseur de 0,8 m. L'alternance de ces lits se caractérise par une rythmicité des dépôts selon des cycles de 1 à 10 cm d'épaisseur ; ce qui est à l'origine de leur débit schisteux voire ardoisier (Fig. 4.4C). La sédimentation de ces matériaux fins a été favorable à la conservation de nombreuses empreintes fossiles (EF) de forme ronde, dont la taille et la structure interne ont été comparées aux éléments morphologiques de certains taxons édiacariens. D'autres empreintes offrent l'aspect de plages ocre aux contours irréguliers semblable à celui de tapis et de films microbiens fossilisés dans des contextes de dépôts similaires. Ce niveau fossilifère est scellé par un niveau gréseux silicifié formé par des lits centimétriques irréguliers, presque lenticulaires, séparés par des plaquages

millimétriques de matériaux silteux à silto-argileux (Fig 4.6C). Sur cassure, la surface de ces derniers est parsemée de produit noir (oxydes Fe, Mn?, traces d'altération ?).

Surmontant ce faciès massif sur 5 à 15 cm d'épaisseur, les lits de même composition minéralogique apparente présentent un litage plus fin. Là encore le grès contient des patches de grains sombres. Puis sur 4 à 5 cm, le grès redevient plus massif, et son débit se fait en plaquettes aux joints desquelles s'observent des plaquages plus argileux. Ces rapides variations de la granularité et de l'épaisseur des lits, toujours formés des mêmes constituants minéralogiques, soulignent des variations de la rythmicité de la sédimentation. Quelques dizaines centimètres plus haut, le faciès devient franchement gréseux, massif et dépourvu de figures sédimentaires. Il s'agit d'un grès quartzeux à grain fin à moyen sans ciment apparent, ce qui lui confère un aspect quartzique (Fig. 4.6D). Il est isogranulaire à l'exception de minéraux noirs disséminés de manière assez homogène et dont la taille est légèrement supérieure à celles des quartz. Enfin, en remontant de 3 à 4 m, on atteint le toit de la séquence de Yampilsky affleurant à Bandedshevka. Il s'agit de faciès gréseux massifs apparaissant en bancs bien marqués dans la topographie. Du point de vue stratigraphique, ces grès sommitaux sont les équivalents latéraux des grès massifs de la séquence Yampilsky décrits précédemment dans la carrière Novodnistrovsky (Fig. 4.4D).

La texture générale de ces grès massifs montre peu d'évolution du bas (8b) vers le haut (9b), si ce n'est une très légère augmentation de la taille de grain. Les seules différences notables sont le développement de zones et d'auréoles de couleur rouille témoignant de phénomènes d'oxydation (passés ou actuels ?), et la teinte verdâtre du grès (Fig. 4.6D) tout au sommet de la séquence (1-2 m).

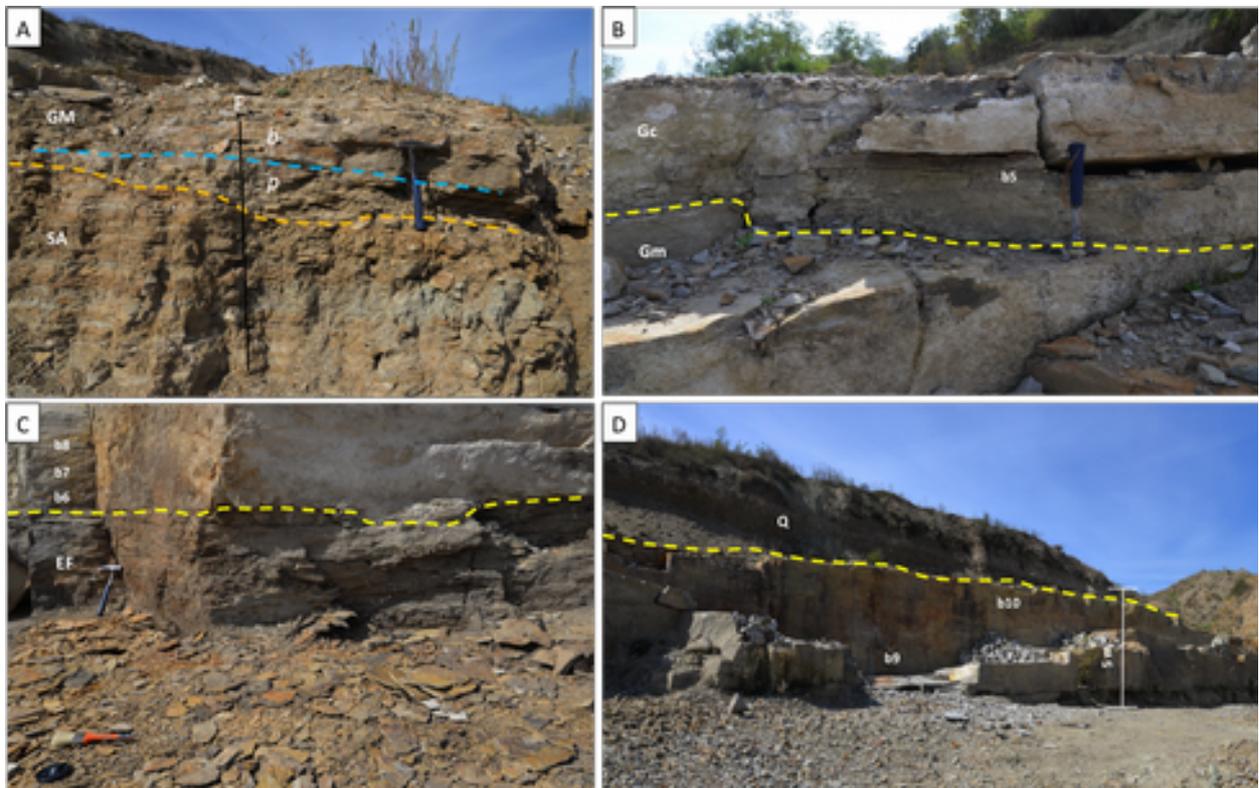


Figure 4.4 Vues des affleurements de la séquence Yampilsky dans la carrière de Bandeshevka : A) base de la séquence formée par l'alternance de lits silteux et silto-argileux (SA) coiffée par des grès massifs (GM), en plaquettes (p) puis en bancs (b). Le contact entre les deux faciès a un pendage apparent de 13°NE, qui est localement affecté par la présence d'une faille (F) ; B) transition entre les bancs de grès massifs (GM) et les niveaux de grès moins cohérents (Gc). A la base, ces dépôts (b5) ont fossilisé des stratifications obliques (b5). C) grès à débit ardoisier riche en empreintes fossiles (EF) surmonté par un banc gréseux massif dépourvu de traces fossiles (b6, b7, b8) ; D) grès massifs sommitaux (b9 et b10) terminant la séquence Yampilsky sur laquelle repose en discordance la couverture quaternaire (Q).

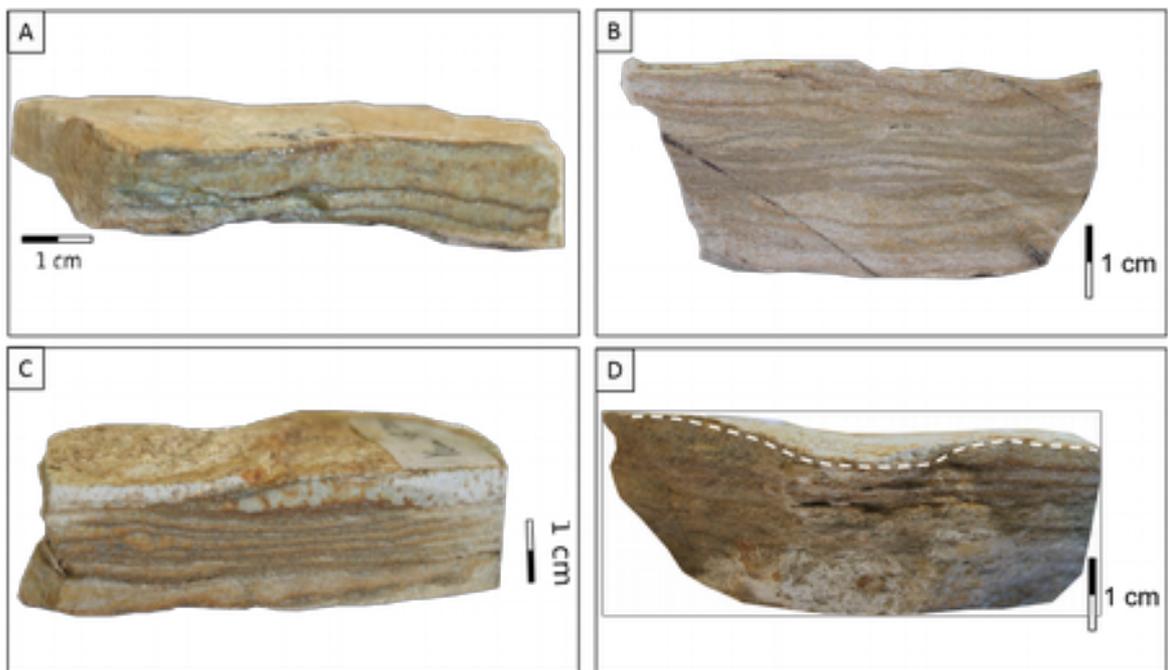


Figure 4.5 - Photographies des faciès grés-silteux à silto-argileux (SA) de la base de la séquence Yampilsky : A) grès silteux à grain fin et débit en plaquettes, constitués de lits demi-centimétriques de matériaux gris et de matériau ocre. A la base, certains lits gris sont riches en grains sombres (minéraux lourds), B) dépôt silto-gréseux à gréseux présentant un litage fruste et un débit feuilleté grossier. Sur cassure, les plaques débitées montrent une surface onduleuse (figures de courants ?), C)/D alternances gréseuses à grés-silteuses où les grès fin gris clair sont disposés en lentilles pouvant se chevaucher partiellement (anciennes rides ?).

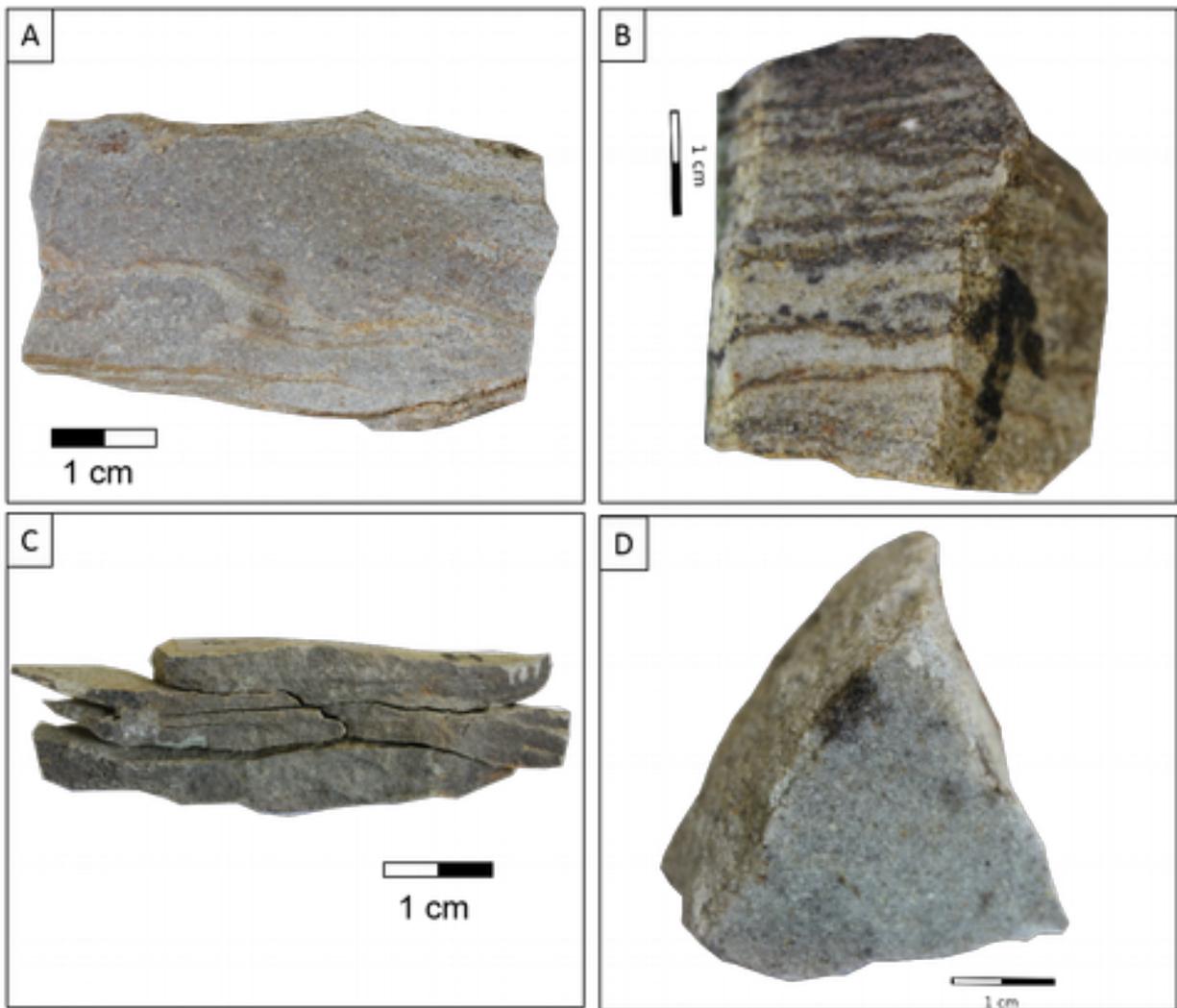


Figure 4.6 Photographies des faciès gréseux (GM, GC) constituant la partie supérieure de la séquence Yampilsky : A) grès quartzeux massif (4b) quartzeux dont la partie inférieure montre des lits argileux beiges à ocre, subhorizontaux à onduleux, discontinus et anastomosés, B) grès moyen (5b) à litage irrégulier, parfois peu visible, souvent souligné par des lisérés ocres et des patches de produits noirs C), grès silicifié (6b) au toit du niveau fossilifère (EF) se présentant en lits centimétriques irréguliers presque lenticulaires, D) grès quartzeux (8b) à grain moyen, isogranulaire et très massif

IV.2.3 Site de Popeluhi

Proche de la localité de Popeluhi (48°24'N, 28°96'E), ce site affleure en flanc de vallée (Fig. 4.7A).

La sédimentation débute avec des dépôts de siltites litées à intercalations de lentilles silto-pélitiques (Fig. 4.7B) d'une puissance de 2,5 m. Localement, ce faciès est découpé par des failles obliques. A la base, sur 20 à 30 cm, le matériau est constitué par un dépôt désordonné de petits blocs centimétriques d'une argile grise, assez homogène mais peu cohérente. Les faces de ces blocs montrent un litage millimétrique. Ce faciès correspond au remaniement d'un niveau silteux préexistant et à sa redéposition à proximité ; le matériau friable d'origine n'ayant pas été désagrégé sous l'effet d'un long transport. La présence simultanée de failles obliques et de ce type de dépôt semble traduire des phénomènes locaux d'instabilité de pente.

C'est dans la partie haute de ce faciès argileux qu'apparaissent les premières lentilles silto-pélitiques dont l'épaisseur atteint 7-10 cm. Ces lentilles tranchent dans l'encaissant par leurs teintes blanchâtre à brunâtre, qui semblent en liaison avec la présence plus ou moins abondante d'une fraction micacée, mélange de micas noir et blanc (Fig. 4.8A). En outre, leur structure montre une alternance de lamines silto-argileuses et grés-silteuses. Dans l'ensemble, les siltites se débitent en plaquettes d'épaisseur pluri-millimétrique à centimétrique, qui montrent une évolution de la rythmicité dans le temps (Fig. 4.8B) ; de plus, chacune de ces plaquettes se compose elle-même d'une succession de lamines millimétriques symptomatique d'un emboîtement de cycles de sédimentation « longs » (plaquettes) se superposant à des cycles « courts » (lamines). Enfin, à la surface des plaquettes silteuses s'observent de nombreux traces des fossiles édiacariens et, parfois, des structures de type «peau d'éléphant».

La transition entre faciès silteux et gréseux se fait par l'intermédiaire d'un niveau de 40 à 50 cm (Fig. 4.7C) qui repose sur le toit érodé des silts (Fig. 4.7D). Il s'agit de lits de grès fin, silteux, se débitant en plaquettes et larges lames d'épaisseur centimétrique (Fig. 4.7C).

Le matériau de la zone de transition est un grès fin isogranulaire, assez homogène, où la morphologie des lits souligne des rides de courant entre lesquelles apparaissent des stratifications obliques (Fig. 4.8C). Vers le haut de la séquence, on passe à des niveaux de grès massifs. Si le matériau semble similaire à celui de la zone de la transition, en revanche on n'observe plus de structures sédimentaires (Fig. 4.8D). Par ailleurs, la base des grès, montrent parfois des zones où le dépôt laminaire a été érodé. Puis, la surface d'érosion a été scellée par un nouveau dépôt gréseux apparemment de même composition, mais massif et sans litage. Ceci semble témoigner de phénomènes de remaniements des dépôts et de changement dans l'énergie des flux qui transportent les sédiments.

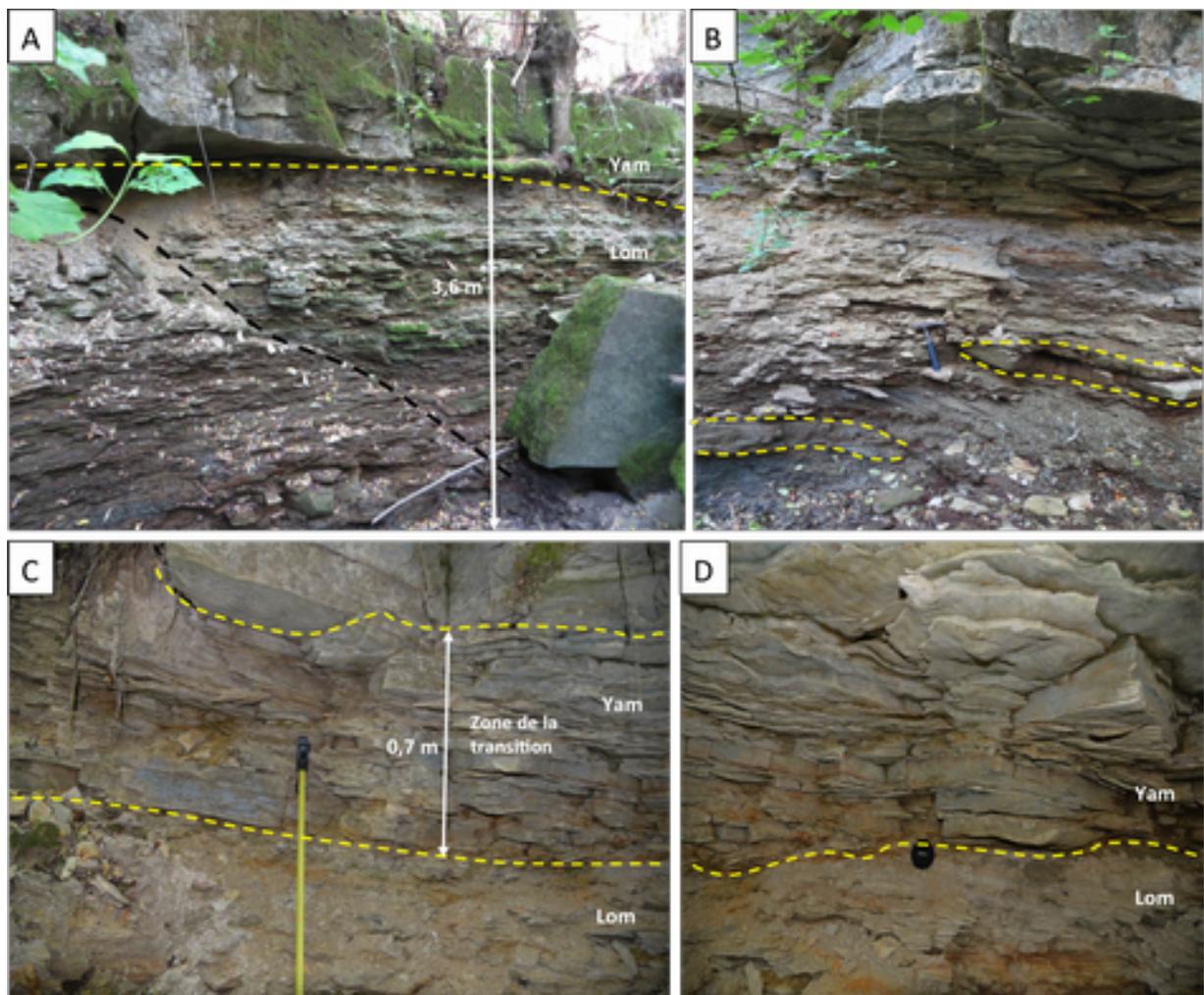


Figure 4.7 Photographies des faciès appartenant aux séquences Lomozivsky et Yampilsky sur le site de Popeluhi : A) dépôt silteux de la séquence Lomozivsky (Lom) affecté par une faille oblique (tirets noirs) et recouvert (tirets jaunes) par les grès basaux de la séquence Yampilsky (Yam), B) intercalations de lentilles gréseuses dans les dépôts silteux de la séquence Lomozivsky, C) niveau de transition entre les séquences Lomozivsky et Yampilsky, D) surface érosive des niveaux silteux sur laquelle repose les grès de la séquence Yampilsky.

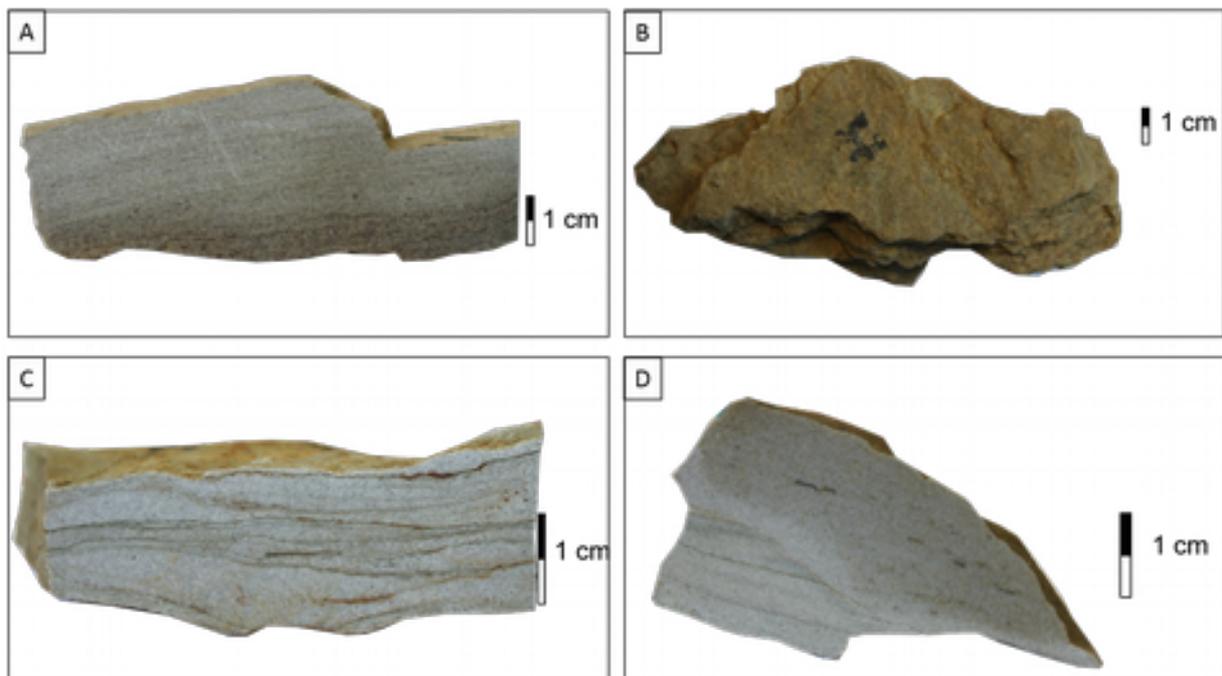


Figure 4.8 Vues détaillées des faciès du site de Popeluhi : A) faciès silto-pélitique micacé (Lom-2p), à fines alternances de lits blanchâtres et brunâtres, B) faciès silteux micacé à grain fin (Lom-3p), C) grès fin isogranulaire montrant des rides de courant et des stratifications obliques, D) dépôt gréseux fin (Yam-2p), massif et dépourvu de litage, biseautant (surface érosive) un niveau de grès laminaire dont certains lits sont soulignés par de petits minéraux verts oblongs.

IV.2.4 Site de vallée Borshive

Proche de la ville Moguilive-Podilsky (48°44'N, 27°82'E), ce site est localisé dans la vallée Borshive (Fig.4.9A). De bas en haut, les séquences présentent des faciès de pélites argileuses verdâtres ayant préservé un niveau intercalaire de bentonite, des faciès gréseux massifs et enfin des faciès de pélites compactes.

La sédimentation visible débute par 3 m de pélites argileuses gris verdâtre. A la base, ce matériau pélitique est très homogène, organisé en alternances très régulières de fines lamines millimétriques gris-vert pale et jaune clair (Fig 4.10A), à l'origine de sa structure feuilletée. Son débit offre à voir des surfaces possédant une microtopographie faite de zones en relief supportant un plaquage de matériau marron-rouille et des zones en creux constellées de petites cupules (Fig. 4.10B).

Une vingtaine de centimètres au-dessus, le matériau, toujours pélitique, est constitué par l'empilement de plusieurs lamines millimétriques de matériau gris-vert pâle prises en sandwich entre des lamines beiges indurées et d'épaisseur pluri-millimétrique. Les 15 cm suivants se caractérisent par l'augmentation de la densité des plaquages marron-rouille sur les surfaces beiges indurées (Fig. 4.10C), qui semblent avoir fixé de petits granules millimétriques.

En remontant ce faciès pélitique jusqu'à une couche intercalaire à caractère bentonitique, on note que la granularité du matériau gris-vert tend à augmenter, comparativement aux pélites sous-jacentes. Ce changement se traduit par un litage apparent devenant plus frustré. Par ailleurs, la teinte générale du faciès s'assombrit et passe à un gris-vert foncé. Du point structural, le nombre de lamines gris-vert dans un empilement compris entre deux lamines beiges successives est plus important. Sur cassure, les surfaces des lamines verdâtres peuvent être localement lisses, mais sont le plus souvent recouvertes d'une pellicule de grains très fins et de paillettes micacées (Fig. 4.10D).

A 3 m de la base, la présence d'un niveau argileux versicolore tranche dans l'encaissant pélitique gris-vert. Bien que le matériau soit uniformément argileux on y distingue une zonation très nette due à des variations de teintes (Fig. 4.9B). Aux contacts inférieur et supérieur avec les pélites, l'argile est blanc cassé à gris pâle et parcourue des liserés beiges tandis qu'au centre l'argile est mauve à lie-de-vin. Entre les deux s'intercale une argile beige à jaunâtre dont l'épaisseur est très variable et qui semble se prolonger par des digitations dans l'argile mauve. Enfin, on notera que le contact inférieur de ce niveau bentonitique avec la pélite s'opère par un changement de couleur de cette dernière, qui passe du gris-vert à un ton ocre-beige.

Le faciès argileux suivant est une pélite argileuse, fine et verdâtre contenant des intercalations gréseuses disposées de manière irrégulière (Fig.4.9C). Ces intercalations peuvent se présenter en lits continus (Fig.4.9C) ou sous forme de lentilles (Fig.4.9C, D) de 10 à 30 cm d'épaisseur.

Le matériau pélitique présente un aspect très homogène. Les lamines sont plus épaisses (quelques millimètres), incorpore des éléments sombres et clairs ; il n'y a donc pas d'alternance de lits sombres puis clairs. Sur cassure, les surfaces des lamines sont

irrégulières et légèrement boursouflées. Enfin, des granules ou agrégats millimétriques de produit noir à brun foncé sont disséminés dans la masse des lamines.

Certaines lentilles gréseuses sont structurées par l'alternance de lits d'épaisseurs inégales, (millimétrique et centimétrique), respectivement constitués de matériau fin gris, très cohérent et de porosité apparente faible, et de matériau gris jaunâtre de porosité plus importante (Fig.4.10E). La surface externe de la lentille, qu'elle soit supérieure ou inférieure, est totalement recouverte d'un plaquage de produit brun à mauve. D'autres corps gréseux lenticulaires présentent un aspect plus massif (Fig.4.10F). Ainsi, dans le niveau pélitique (Fig. 4.9 C), une lentille massive de grès fin à moyen est constituée, dans sa partie inférieure, par un matériau verdâtre assez poreux et, dans sa partie supérieure, d'un matériau plus clair et moins poreux montrant des zones mauves et blanchâtres. Ces deux parties du corps gréseux sont séparées par un lit millimétrique à onduleux composé par de fines lamines de produit argilo-silteux vert. Ces petits lits sont localement parsemés de granules blanchâtres. Sur cassure, les surfaces des lits verdâtres présentent des zones en relief soulignées par des plaquages boursoufflés ocre dont la surface est parsemée de paillettes de mica (Fig.4.10G).

Le faciès suivant se compose de 2 m de grès massif, qui se divise en trois bancs et présentent probablement des zones érosives. Parfois, des lits des cristaux noirs soulignent les structures sédimentaires, comme les stratifications obliques et entrecroisées (Fig. 4.9E). Le banc basal est constitué d'un grès à grain moyen. Des cristaux gris clair, verts et noirs y sont abondants. A la base du banc, la surface est recouverte d'une couche millimétrique d'un matériau fin, ocre jaunâtre, présentant des craquelures et parcouru par de fines traces d'un matériau sombre. Une quinzaine de centimètres plus hauts, le matériau toujours gréseux devient plus cohérent, et plus quartzueux. Les cristaux noirs forment des lits individualisés de 3 à 5 mm d'épaisseur ou apparaissent en patches dans la masse du grès; dans ce cas la porosité de la roche augmente nettement. Le litage de ce faciès est souligné par des lits de matériaux plus jaunâtres. Au sommet du banc, les grès deviennent encore plus riches en cristaux verts (Fig. 4.10H). En remontant dans le faciès, le matériau s'enrichit encore davantage en lits ocre jaunâtre; par ailleurs les lits de pélite verdâtre deviennent plus épais et de teinte plus foncée.

Le matériau au contact entre les faciès gréseux et argileux est très différent. Il s'agit d'un grès massif et très cohérent de grain plus fin et de teinte générale gris-beige (Fig. 4.11A). On y observe par ailleurs des lits millimétriques jaunâtres, plus ou moins continus et sans rythmicité apparente, ainsi que des figures de fluage. La cassure de ce grès se fait en suivant le plan des lits ocre-jaune, *i.e.* selon une surface ondulée, qui se révèle alors parsemée de petites paillettes de mica. Les caractéristiques de ce faciès gréseux semblent liées à une augmentation du taux de sédimentation engendrant des phénomènes de tassement différentiel dans un sédiment encore meuble.

Au-dessus, sur 15 cm, le matériau devient plus hétérogène (Fig. 4.11B), passant du bas vers le haut d'un grès à grain moyen, voire presque grossier, sans structure sédimentaire apparente, à un matériau argilo-pélitique verdâtre incorporant des micro-clastes et présentant une structure laminaire. En général, les grains ne sont peu ou pas arrondis, ce qui traduit leur faible degré de transport. Les patches blanchâtres sont moins nombreux que dans les faciès gréseux sous-jacents.

Comme précédemment, la présence d'agrégats de minéraux noirs correspond à l'augmentation locale de la porosité. Enfin, la surface supérieure de ce banc gréseux est recouverte d'un film de pélite argileuse brun verdâtre à vert foncé qui moule des rides de courant de faible amplitude et de très courte longueur d'onde (Fig. 4.11C).

Plus haut, le matériau devient pélitique et légèrement argileux. Il est de couleur gris pâle à verdâtre et présente un débit lithographique caractéristique. La surface inférieure de ce niveau est faite d'un matériau brun jaunâtre, presque noir, dans laquelle sont moulés des éléments arrondis à ovoïdes de 3 cm en diamètre et de 1 cm en épaisseur (Fig. 4.11D). La surface supérieure de ces éléments est légèrement crevassée à boursouflée tandis que sur cassure sa partie interne ne présente pas de structure et semble de même nature que la roche encaissante (nodules ou empreinte biologique ?). Enfin, le contact entre cette dernière et l'élément est franc.

La séquence suivante groupe un ensemble de faciès pélitiques massifs, composé d'un matériau assez homogène montrant des zones beige-gris verdâtre et mauves sans organisation évidente (Fig. 4.9F).

A la base, le matériau est pélitique, gris-vert pâle et homogène. Malgré un litage assez mal défini, le débit est schisteux à feuilleté. Sur débit, les surfaces des dalles montrent des zones gris verdâtre et des plages plus rouille riches en paillettes micacées. D'autres plages sont couvertes d'une pellicule de matériau mauve à marron-rouille. Enfin, ponctuellement, on observe les taches blanchâtres millimétriques, notamment sur les plans de cassure perpendiculaires à la surface.

Au-dessus, sur 20 cm, tout en conservant le même aspect général, le matériau est plus dur et sa teinte plus verdâtre, tandis que son débit devient ardoisier. Les surfaces débitées sont plus claires mais toujours couvertes par un matériau marron. Sur cassure, il est possible d'observer un véritable micro-relief dont les micro-pentes entaillent les alternances de lamines gris pâle et de lamines claires. Ces dernières sont plus indurées et constituent systématiquement le sommet des micro-reliefs. Parfois, entre les lamines grisâtres s'intercalent les liserés de matériau ocre.

Plus haut, le matériau reste pélitique et homogène, mais sa teinte est vert sombre et son toucher plus soyeux (Fig.4.11E). Par ailleurs, on y distingue de petits granules clairs associés aux plans de stratification ; le litage est alors mieux visible.

Surmontant ce niveau, le faciès pélitique est plus massif et plus dur. La couleur vert sombre des pélites sous-jacentes est fortement oblitérée par de larges zones mauves, mais apparemment du même nature minéralogique. Le litage de ce faciès est mal défini, même si le matériau mauve s'y distribue grossièrement en lits soulignés par des granules blanchâtres. Enfin, des minéraux sombres, peu abondants, sont disséminés dans l'ensemble du faciès.

Au sommet, le matériau mauve devient dominant (Fig. 4.11F) et les granulations blanchâtres davantage abondantes. Il contient par ailleurs de probables traces fossiles qui ont été remplies par un matériau vert clair plus fin et scellées par un matériau marron-rouille.

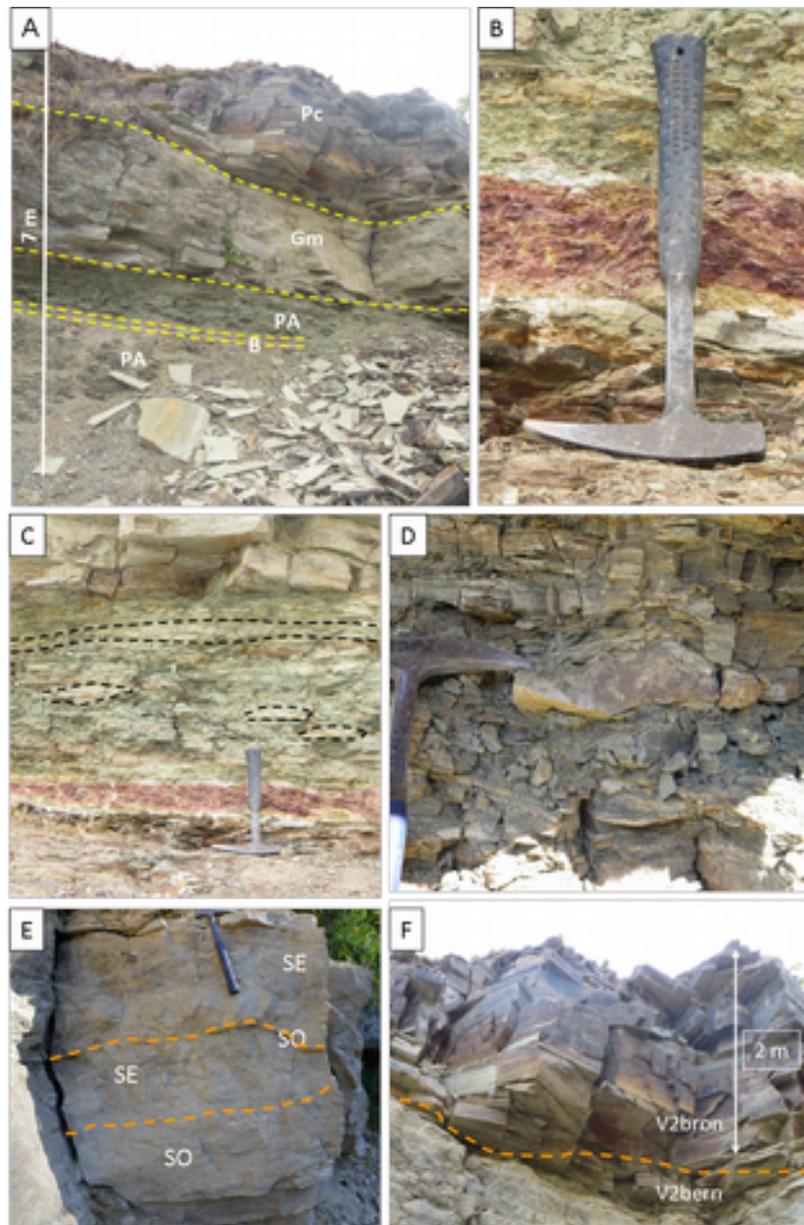


Figure 4.9 Photographies des affleurements de la partie supérieure de la séquence Bernashevsky au front de la falaise de la vallée Borshive : A) Vue générale montrant la succession depuis la partie supérieure de la séquence Bernashevsky constituée de: pélites argileuses(PA), d'un niveau intercalaire de bentonite (B), et de grès massif (Gm), jusqu'à la base de la séquence Bronnitsky formée par des pélites compactes (Pc), B) niveau de bentonite versicolore, C) Distribution spatiale de lentilles et d'un lit gréseux dans le faciès pélitique feuilleté, D) Morphologie et contact d'une lentille gréseuse avec le sédiment hôte, E) Succession de stratifications obliques (SO) et entrecroisées (SE) dans le faciès gréseux de la partie sommitale de la séquence Bernashevsky, F) Empilement des faciès pélitiques de la séquence Bronnitsky.

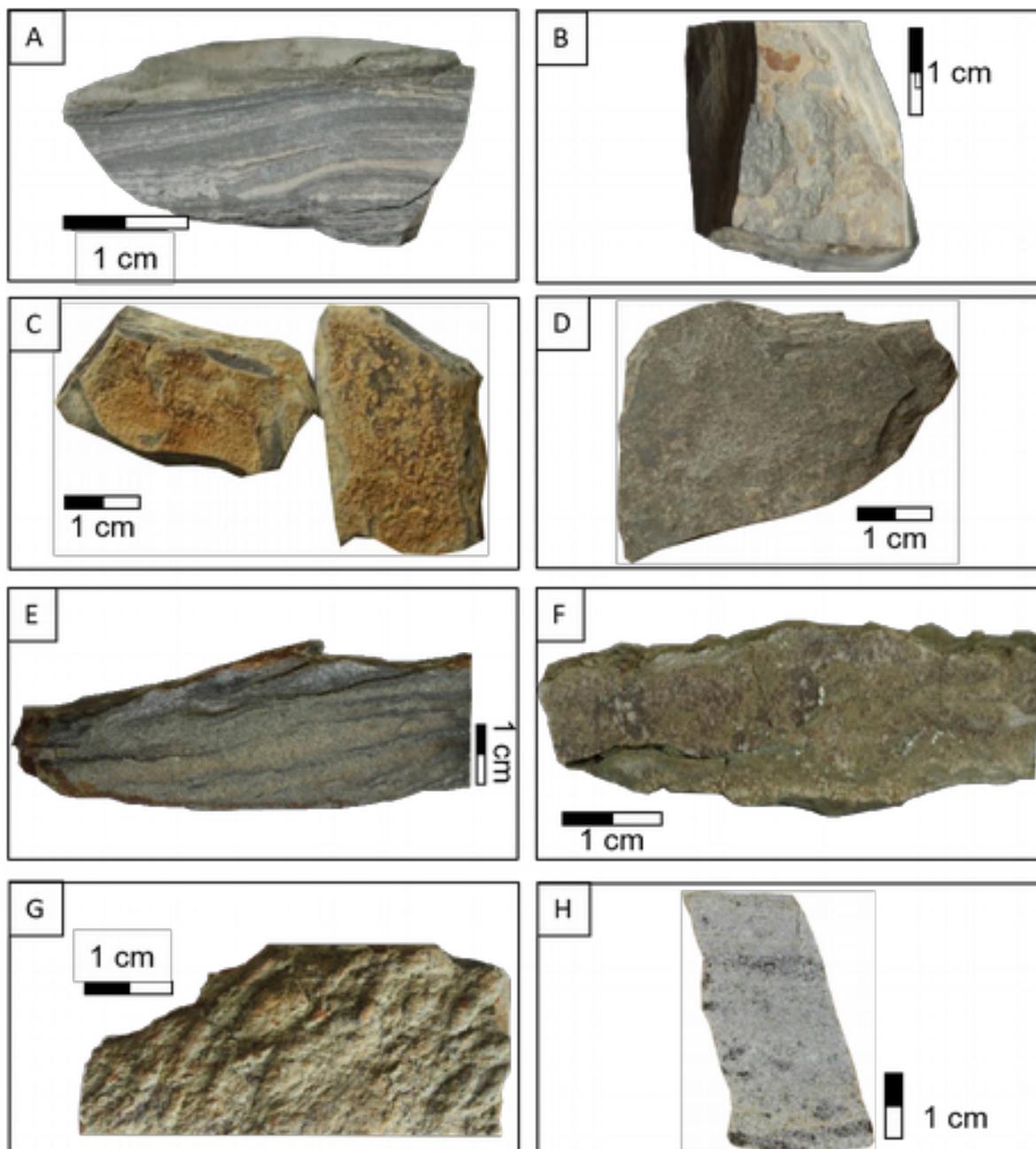


Figure 4.10 Vues macroscopiques des faciès inférieurs de la séquence Bernashevsky : A) matériau pélitique à alternance régulière de lamines gris-vert pâle et jaune clair, B) surface d'une lamine du faciès précédent montrant des figures d'érosion en forme de cupules, C) pélite verdâtre se délitant en plaques dont la surface est indurée par des plaquages de produit d'oxydation marron-rouille, D) pélite verdâtre à surfaces légèrement micacées, E) structure interne d'une lentille gréseuse, F) organisation interne d'un corps gréseux lenticulaire, et variation de la porosité entre un matériau verdâtre assez poreux et un matériau plus clair moins poreux, G) aspect boursoufflé de la surface des lentilles gréseuses; H) grès massif gris à patches et lits de cristaux noirs.

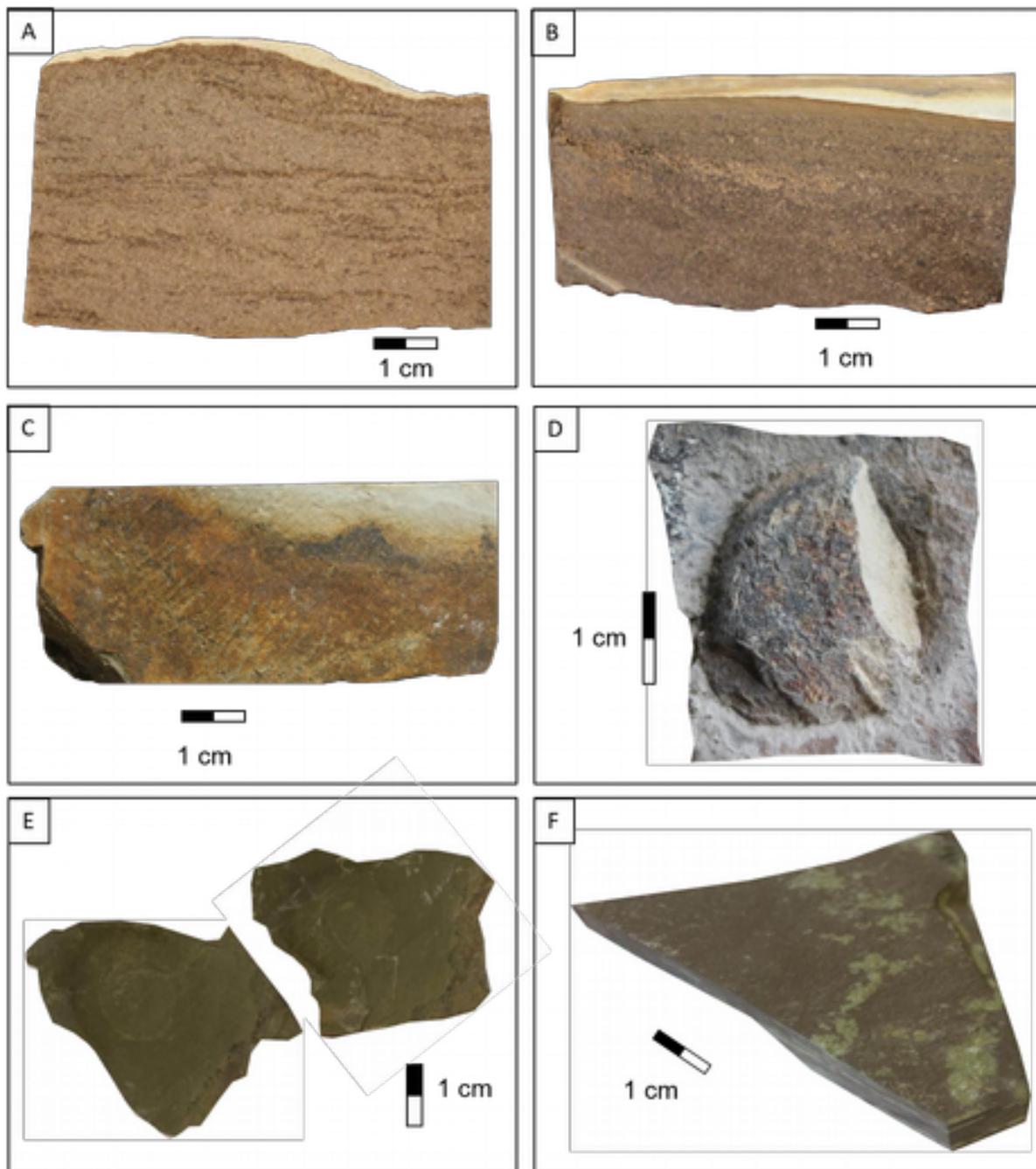


Figure 4.11 Micrographies des faciès gréseux supérieurs de la séquence Bernashevsky et pélitiques de la séquence Bronnitsky : A) grès massif, avec les lamines millimétriques jaunâtres subhorizontales et mal définies et figures de fluage; B) surface d'érosion et figure de remaniement au sein du matériau gréseux, C) phénomène d'oxydation soulignant la présence de rides de courant dans le grès, D) pélite légèrement argileuse, gris pâle à verdâtre, ayant préservé une empreinte probablement d'origine biologique (forme énigmatique), E) pélite argileuse verdâtre très homogène se délitant en fines plaquettes, F) pélite massive mauve et verdâtre, finement laminée et à débit lithographique.

IV.2.5 Site de Voloshkove

Proche de village de Voloshkove (48°48'N, 27°49'E), ce site est localisé à la frontière entre Ukraine et Moldavie. L'affleurement présente sur moins d'un mètre (0,36 m) une alternance non rythmique de lits pélitiques fins, brun verdâtre (Fig. 4.12A), très riches en concrétions phosphatées formant des grappes ou des amas coalescents d'éléments de 2-3 cm en diamètre (Fig. 4.12C, D).

Le matériau pélitique vert brunâtre est très homogène (Fig. 4.13A). Il possède un débit schisteux responsable de son délitage en petites plaquettes (Figs. 4.12B & 4.13B) dont la surface est définie par une succession de bosses et de cupules très aplaties (Fig. 4.13C, D). L'ensemble de ces surfaces est couvert d'un matériau marron-rouille (oxydation) et de petits cristaux micacés disséminés.

Les trois niveaux des concrétions phosphatées coalescentes ont été observés dans le faciès pélitique, où elles forment des alignements parallèles à la stratification du sédiment hôte (Fig. 4.12B, C, D).

Sur section, les concrétions révèlent une structure fibroradiée organisée autour d'un cœur de forme ovoïde (Fig. 4.14A) de couleur grisâtre et composé d'un mélange intime de carbonate et de pyrite (Fig. 4.14B). Dans la partie médiane, le phosphate brunâtre semble avoir remplacé tout ou partie d'un carbonate primaire blanchâtre. Les reliques de ce dernier subsistent en amas cristallins formant des ilots (Fig. 4.14C) ou des bandes accolées parallèlement à des bandes de phosphate (Fig. 4.14D). Le développement du phosphate fibreux s'arrête brusquement au contact de la matrice argileuse grisâtre qui emballe la concrétion (Fig. 4.14E).



Figure 4.12 Photographies du faciès pélitique (A) de la séquence Kalusky se délitant en micro-plaquettes (B) et contenant plusieurs horizons de concrétions phosphatées plus ou moins coalescentes (C et D).

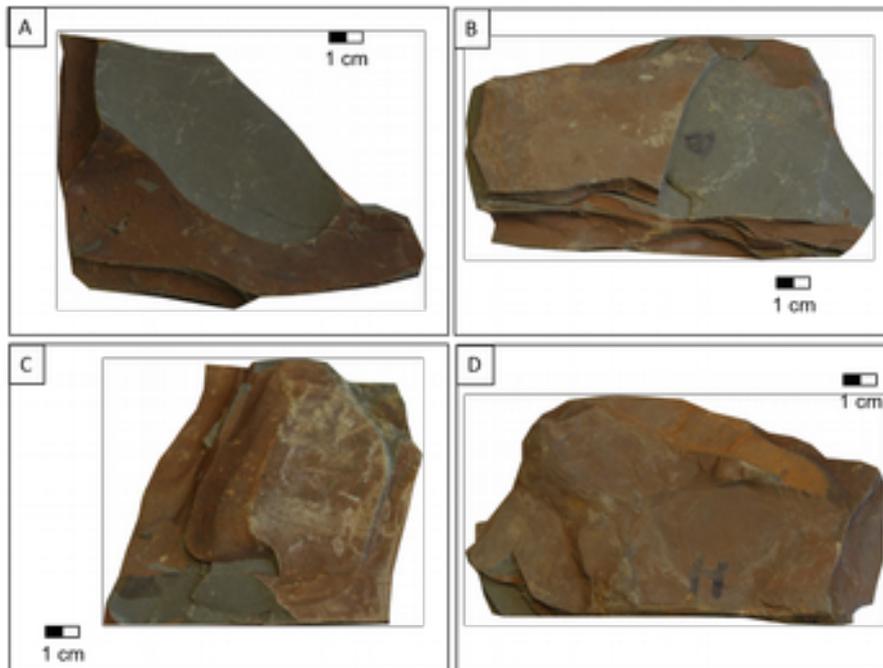


Figure 4.13 Macrographies du matériau pélitique gris verdâtre très homogène (A) se délitant en plaquettes (B) dont la surface onduleuse (C) est recouverte d'un produit d'oxydation ocre-rouille (D).

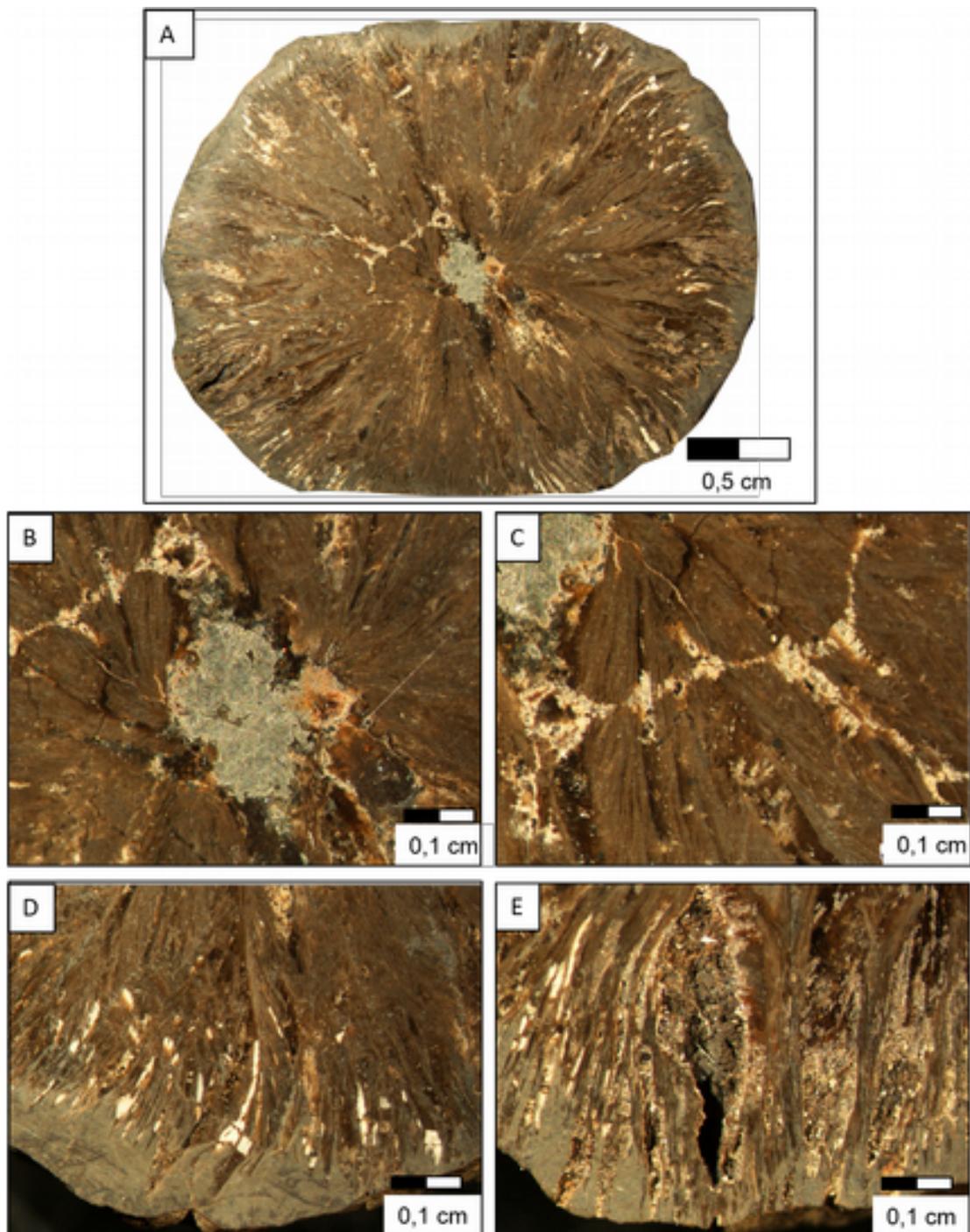


Figure 4.13 Macrographies d'une section de concrétion phosphatée montrant sa structure interne fibroradiée (A) dont le cœur est constitué de carbonate et de pyrite en gris (B). Le phosphate brun a partiellement digéré le carbonate blanc dont il ne reste que des îlots (C), des granules (D) ou des bandes allongées parallèlement à celle du phosphate (E). La couronne externe grise est argileuse.

IV.2.6 Site de Lipchany

Proche de village de Lipchany (48°31'N, 27°29'E), ce site est localisé sur la rive gauche du Dniestre, à 400 mètres de la station hydroélectrique. L'ensemble de la séquence se présente par l'alternance arythmique de matériaux pélitiques fins, plus ou moins massifs, de couleur générale brun verdâtre. Dès la base de la séquence, on observe un dépôt pélitique à débit feuilleté à schisteux dans lequel s'intercalent des passées de pélites massives (Fig. 4.15A, B). Ce matériau pélitique basal verdâtre foncé est fin et homogène. Après délitage, les plaquettes montrent des surfaces en larges cupules aplaties (Fig. 4.17A) parfois couvertes par un produit d'oxydation marron-rouille parsemé de taches noires et/ou de petits cristaux micacés sont disséminés.

Au-dessus, sur 0,3-0,4 m d'épaisseur le matériau pélitique brun devient plus massif et plus induré (Fig. 4.17B). On y observe de petites « nodulisations » de 0,5 à 1,5 cm qui, sinon par leur taille, semblent difficile à distinguer des concrétions et des nodules précédemment décrits dans le sédiment pélitique hôte (Fig. 4.17C, D). Une observation plus détaillée en stéréomicroscopie montre des structures « cone-in-cone » (Fig. 4.17E, F) qui sont attribuées soit à la cristallisation de calcite sous pression (Kopeliovich, 1965), soit à l'influence d'une activité microbienne (Matveev, 1953). C'est à la base et au sommet de ces pélites massives que se positionnent les deux premiers niveaux de nodules phosphoriques de cette séquence (Fig. 4.15B). Ces concrétions phosphatées sub-sphériques (Fig. 4.16A, B) à ovoïdes (Fig. 4.16C) sont emballées dans le matériau pélitique fin dont le litage vient en mouler les formes (Figs. 4.16D, E). Cette relation géométrique systématique entre nodule et sédiment suggère que le phénomène de concrétionnement s'est produit alors que le sédiment hôte n'était pas encore consolidé.

Puis le matériau pélitique redevient fin, verdâtre, et reprend un débit schisteux à feuilleté (Fig. 4.18A). Sur cassure, les surfaces des plaquettes sont caractérisées par la présence de larges cupules très aplaties et de dépôts noirs dont la distribution est généralement liée à celles de craquelures. Au sommet de ce niveau pélitique, deux autres alignements de nodules phosphatés sont visibles. Le sédiment hôte est alors affecté par une fracturation sinueuse mais globalement verticale (Fig. 4.15C), non sécante aux nodules. La morphologie des concrétions reste globalement arrondie, mais certaines présentent un certain degré d'aplatissement (Fig. 4.16C).

L'alignement suivant de concrétions phosphatées est situé un mètre plus haut dans 0,2 m d'une pélite massive brun verdâtre foncé au litage mal défini (Fig. 4.18B). Les surfaces ne montrent pas de figures en cupules, les plaquages rouille sont peu abondants mais des paillettes micacées sont présentes.

Le dernier alignement de nodules rencontré au sommet de la séquence pélitique de Lipchany (Fig. 4.15D) est composé de concrétions à la surface boursoufflée (Fig. 4.16F). Latéralement à ces concrétions, le matériau pélitique massif est brun-gris foncé. Il se débite en fragments aplatés de 0,3-0,5 cm et se casse selon des figures en loupe (Fig. 4.18C). Enfin, au toit de la séquence, le matériau pélitique semble fortement oxydé comme en témoigne sa teinte marron-rouille très foncée (Fig. 4.16 D).

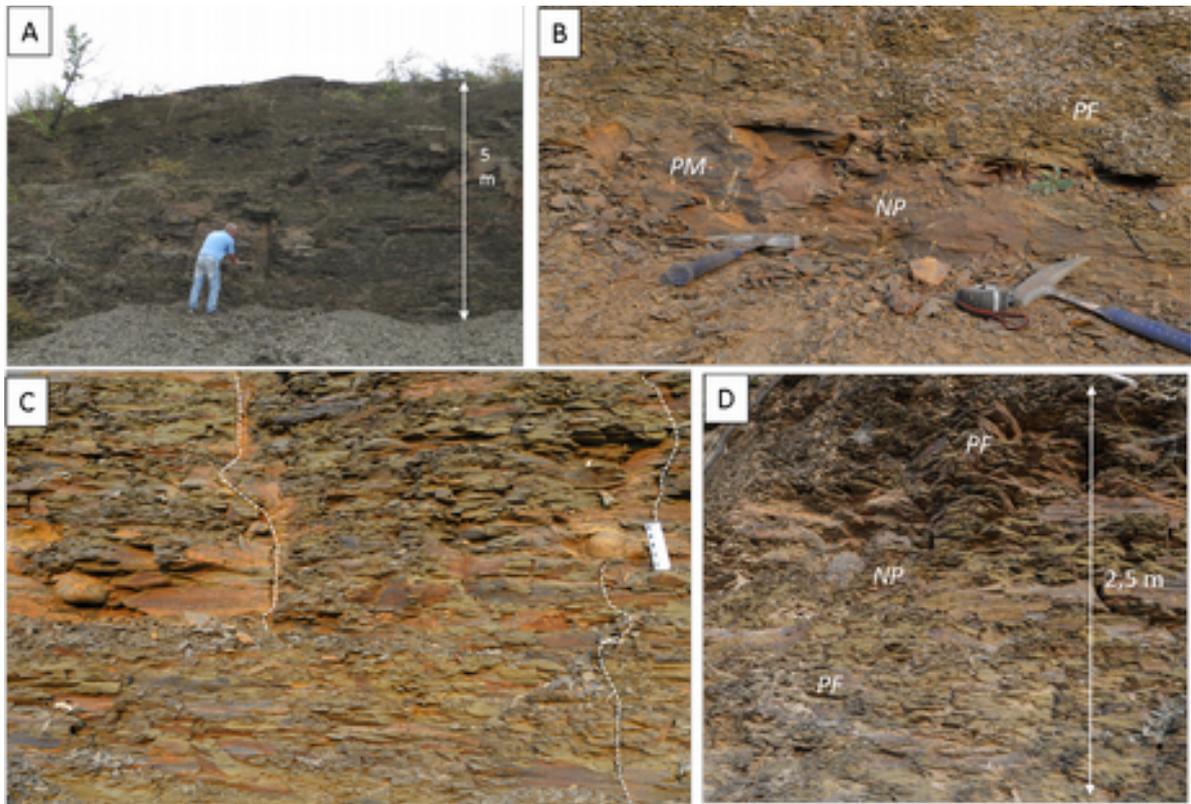


Figure 4.15 Vues générales du site Lipchany (A) montrant l'alternance (B) des pélites fines (PF) et des pélites massives (PM) et la fracturation associée (C). La position des différents alignements de nodules phosphatées (NP) est généralement associée à des niveaux pélitiques indurées (C) ou non (D), comme dans la partie sommitale de l'affleurement.

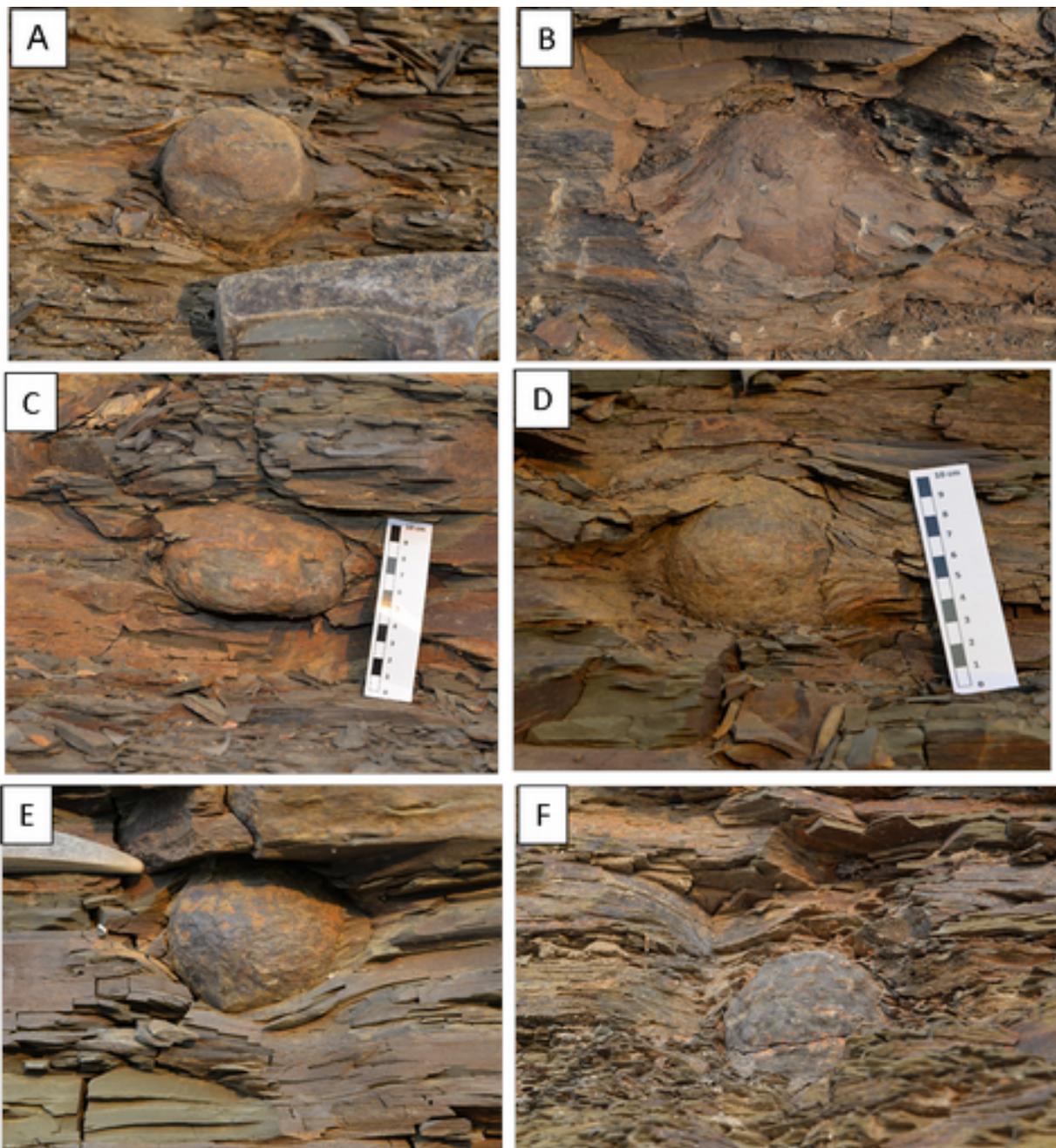


Figure 4.16 Vues détaillées *in situ* des concrétions phosphatées : A) concrétion sub-sphérique; B) concrétion dans un niveau de pélite massive, C) relation géométrique entre une concrétion ovoïde aplatie et une fracture de la pélite hôte, D) moulage d'une concrétion le litage de la pélite , E) relations géométriques entre une concrétion arrondie montrant le degré de déformation, respectivement fort et faible, du litage de la pélite fine sous-jacente et de la pélite massive sus-jacente; F) surface boursoufflée d'une concrétion.

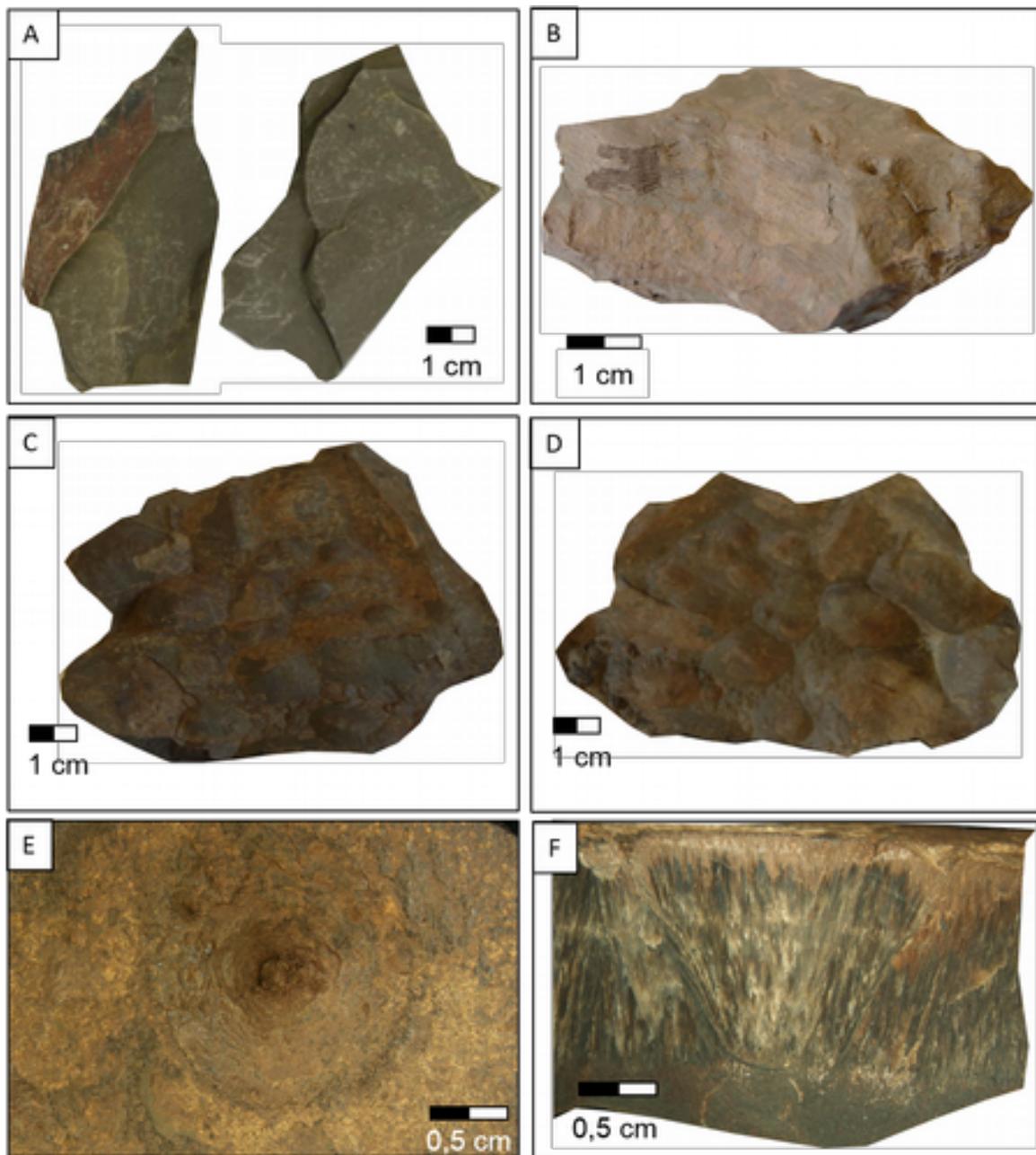


Figure 4.17 Photographies les relations entre les concrétionnements phosphatés et la base de la séquence pélitique de Lipchany : A) pélite verdâtre à plaquages de matériau oxydé marron-rouille; B) striation rougeâtre probablement d'origine bactérienne, C) éléments nodulaires en amas, D) structures polygonales, E) traces concentriques autour d'un cœur nodulaire, F) section d'une concrétion dévoilant sa structure interne « cone-in-cone ».

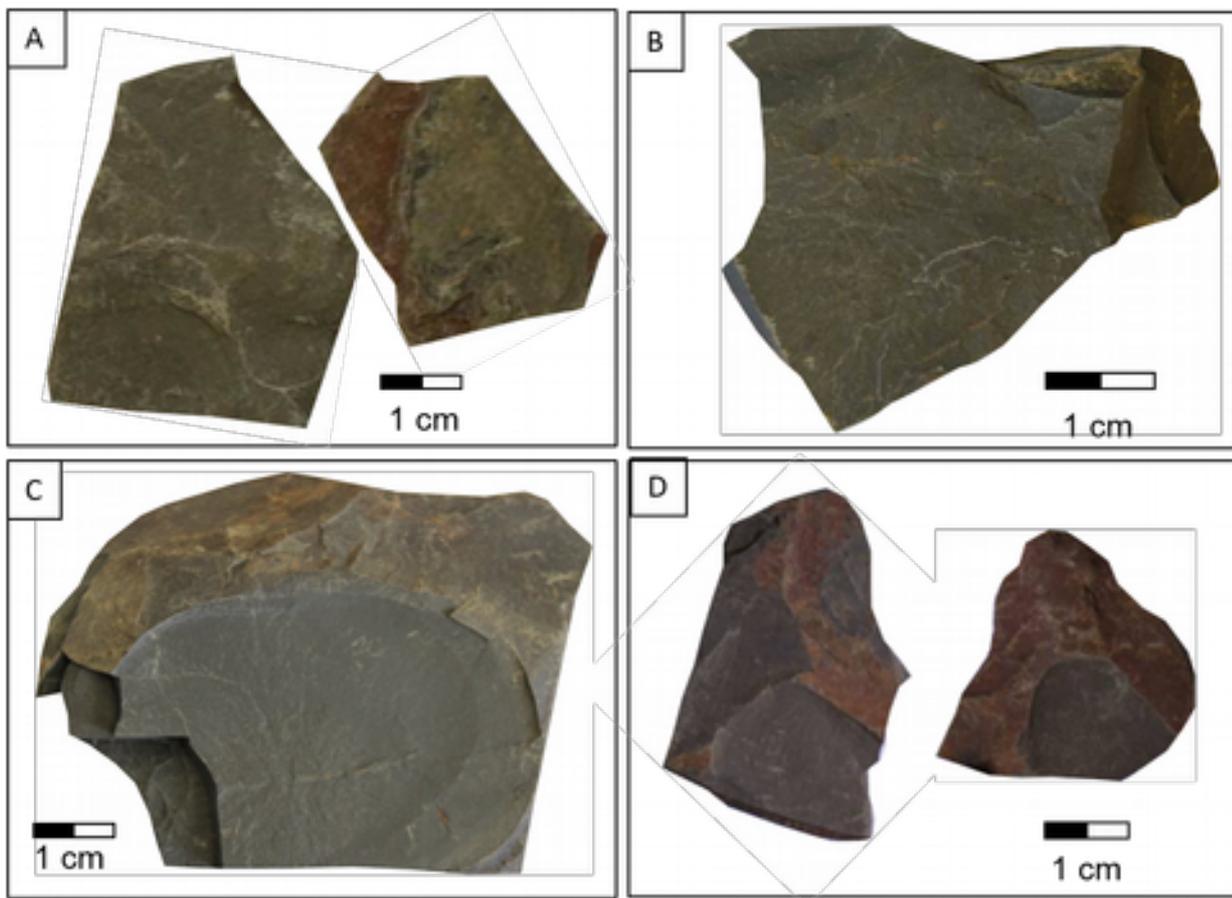


Figure 4.18 Micrographies montrant la variabilité du faciès pélitique de Lipchany : A) plaquettes de pélite verdâtre à surface en cupules aplaties et traces de produit noir associé aux craquelures ; B) pélite brun verdâtre foncé homogène et sans figure de surface ; C) pélite massive gris-vert à cassure en loupe, D) pélite sommitale fortement oxydée.

IV.2.7 Site de Timkive

Ce site, localisé dans la vallée près du village de Timkive (48°78'N, 27°08'E), permet d'observer la transition entre des dépôts pélitiques et une succession grésopélitique (Fig. 4.19A).

A la base, les trois premiers mètres de l'affleurement sont constitués d'un matériau pélitique fin, brun verdâtre, ponctuellement taché de marron-rouille (Fig. 4.19B). Le litage peut être souligné par l'alternance de fins lits de matériau gris clair, probablement responsable du débit schisteux à feuilleté de ce faciès. Les surfaces des éléments délités montrent des morphologies en larges cupules (phénomènes érosifs ou de compaction différentielle ?) parfois tapissées de produit oxydé rougeâtre; tandis qu'en d'autres endroits, ces surfaces sont plaquées d'un produit noir (Fig. 4.20A).

Vers le haut, le matériau pélitique très fin perd son litage et devient plus verdâtre sur 1 m d'épaisseur. Ses caractéristiques sur cassure et débit sont très proches de celles du matériau sous-jacent. En progressant vers le haut, la couleur de ce faciès s'assombrit davantage, passant à une teinte brun foncé, tandis que la densité des taches marron-rouille s'accroît (Fig. 4.20B). Le litage irrégulier correspond à des lits de 5 à 6 mm d'épaisseur dans lesquels aucune lamination n'est visible. Sur cassure, les surfaces sont presque entièrement recouvertes de larges cupules dont le fond devient concave. Entre ces cupules, les surfaces montrent des boursouflures.

Au-dessus se sont déposées des pélites verdâtres (0,3 m) et des pélites argileuses verdâtres (0,1 m) peu compactes (Fig.4.19C). Le litage de ces matériaux pélitiques est mal défini, ou simplement suggéré par des alternances irrégulières de lits très fins du matériau blanchâtre. Sur cassures, il apparaît que les surfaces des lits blanchâtres sont généralement riches en micas. Des zones marron-rouille sont disséminées de manière apparemment aléatoire dans la pélite, formant tantôt des lits discontinus tantôt des taches. Parfois, sur quelques centimètres, le litage horizontal réapparaît plus nettement, souligné par l'alternance de lits millimétriques de pélite verdâtre et de lits infra-millimétriques d'un matériau gris-brun clair. Sur cassure, certaines de ces surfaces sont presque plates et recouvertes de paillettes de micas, d'autres au contraire présentent des micro-reliefs tourmentés (rides irrégulières ?) dont la topographie est marquée par des liserés très fins de matériau blanchâtre (Fig. 4.20C).

Juste avant la transition des faciès pélitiques et grésopélitiques, le matériau change brutalement devenant argileux, verdâtre et peu cohérent. Il est constitué de plaquettes millimétriques argilo-pélitiques qui semblent accolées les unes aux autres par une matrice argileuse intercalaire (Fig. 4.20D). Au-dessus de la transition, qui s'opère sans discordance apparente, la base des grès de la séquence montre des fentes de dessiccation (Fig. 4.19D, E). Le faciès commence par un matériau gréseux à grain fin à moyen, gris et massif, de 0,7 m d'épaisseur (Fig. 4.20E). Des passées de grains sombres sont associées à une porosité moins importante du matériau. Aucun litage n'est apparent, bien que ce faciès gréseux forme de petits bancs séparés par de fins lits de dépôt marron-rouille.

Puis la sédimentation reprend un caractère périto-gréseux sur 1,2 m d'épaisseur. Le matériau verdâtre (Fig. 4.20F) se délite en lits cohérents et finement laminés de 0,5-0,7 cm d'épaisseur, et contient des passées lenticulaires de matériau blanchâtre plus grossier. Sur

cassure, les surfaces sont couvertes par des plaquages de matériau marron-rouille clair. Le litage est parfois recoupé par des formes plus ou moins tubulaires, de quelques millimètres d'épaisseur et de 13 à 15 cm d'extension, remplies de matériau blanchâtre (figures d'échappement ou bioturbations ?).

En remontant vers le haut, sur 0,3 m, le matériau grésopélitique devient laminaire (Fig. 4.21A) tandis que sa surface peut être parcourue par des traces sinueuses (figures d'écoulement ?) remplies de matériau blanchâtre (Fig. 4.21B).

Le sommet de l'affleurement (Fig. 4.19F) est occupé par un matériau pélitique à pélitogréseux verdâtre et massif, au litage mal défini, très semblable aux matériaux pélitiques de la base. Il s'en distingue toutefois par une teinte générale mauve qui « tache » les surfaces ou colore des lits discontinus (Fig. 4.21C), ainsi que par le développement de micro-dendrites de matériau noir (manganèse ?). Enfin, au sommet, ce matériau devient plus massif (Fig. 4.21D) et se structure en petits bancs centimétriques dont la surface supporte des boursoufflures et des patches de couleur mauve.

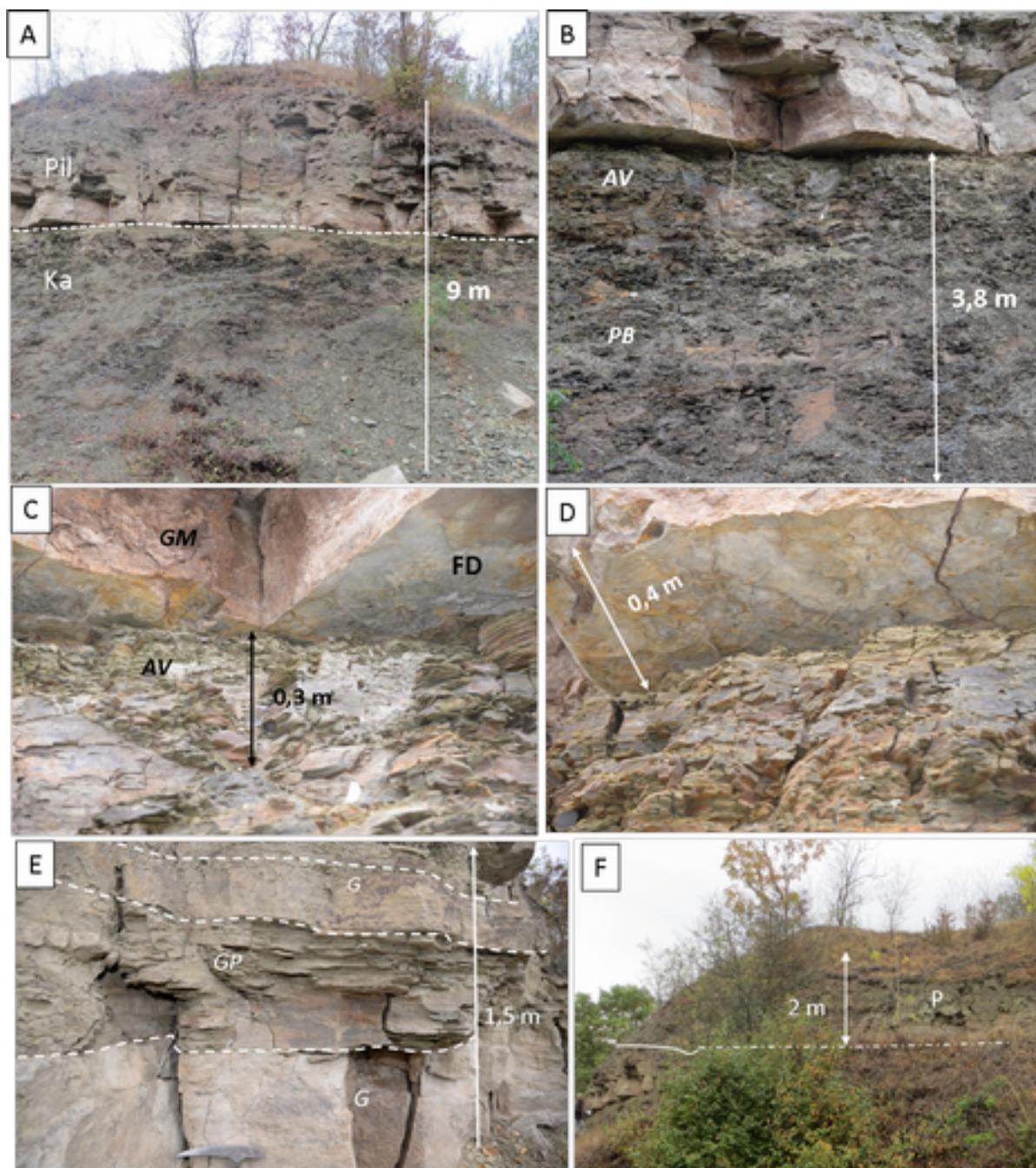


Figure 4.19 Photographies des affleurements de Timkive montrant **(A)** la transition des séquences Kalusky (Ka) et Pilipivsky (Pil). La première montre une évolution depuis **(B)** un faciès pélito-argileux massif et brunâtre à la base (PB) jusqu'à **(C)** un faciès très argileux et verdâtre au sommet (PV). Au-dessus de la transition avec les argilites verdâtres (AV) des fentes de dessiccation (FD) apparaissent à la base des grès massifs (GM) de la séquence Pilipivsky **(D)**. L'essentiel de ces bancs de grès est constitué d'une alternance **(E)** de niveaux gréseux (G) et grésopelitiques (GP). Au toit **(F)**, la séquence se termine par un faciès pélitique (P).

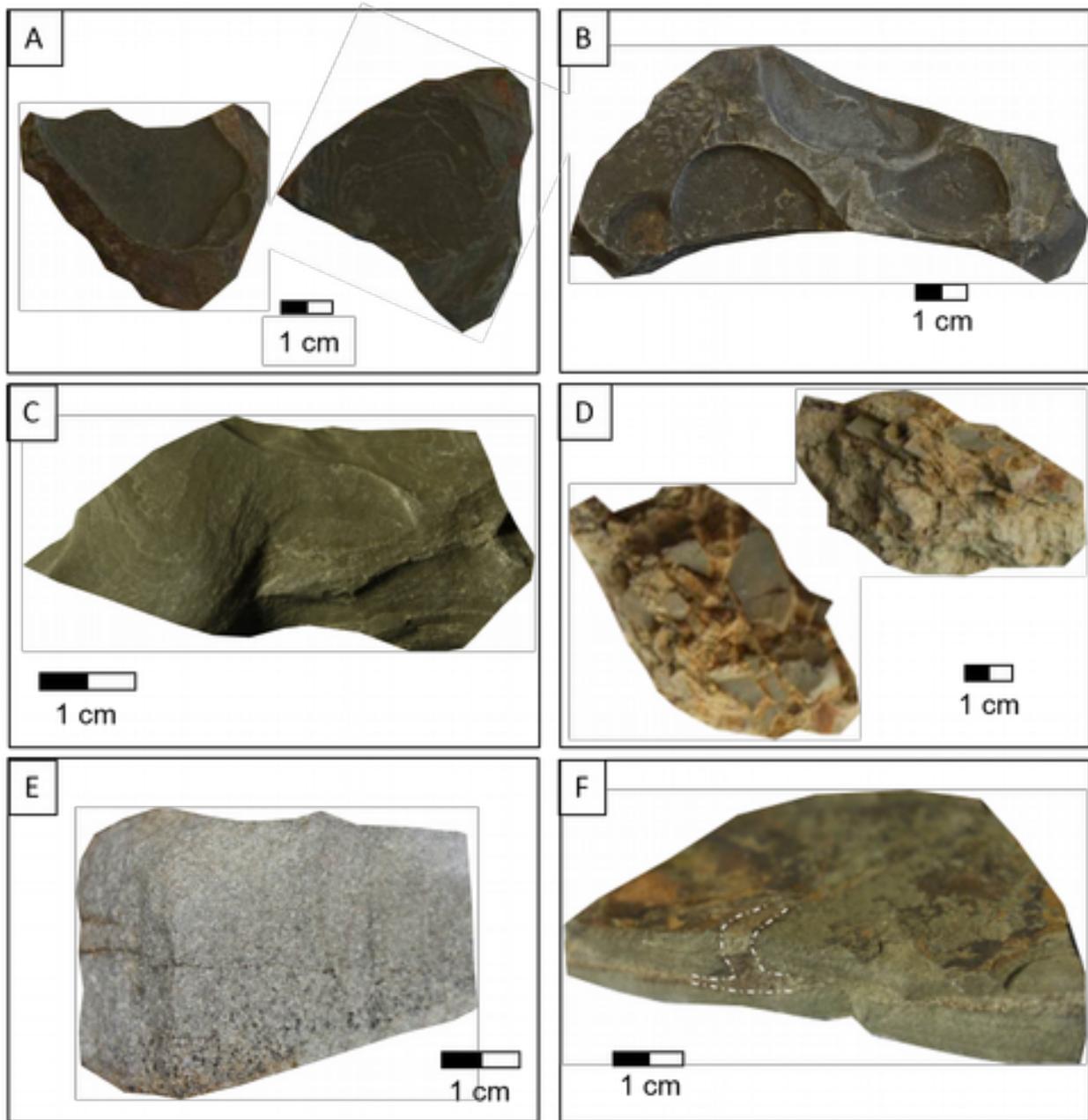


Figure 4.20 Macrographies de détail des faciès de Timkive : A) pélite gris-vert foncé à surfaces en cupules sur cassure, B) pélite gris verdâtre foncé dont la surface est parsemée de forme en cupule et en marmite dont le fond est parfois recouvert par un produit oxydé rouille, C) pélite verte montrant un micro-relief (rides irrégulières ?) dont la topographie est soulignée par des liserés de matériau blanchâtre très fin, D) matériau craquelé (« mud-cracks » ou remaniement ?) peu cohérent formé de plaquettes millimétriques argilo-pélitiques emballés dans une matrice argileuse, E) Grès à grain fin à moyen, gris et massif, F) matériau pélito-gréseux verdâtre à grains fins montrant des figures remplies de matériau blanchâtre qui recourent le litage (figures d'échappement ?).

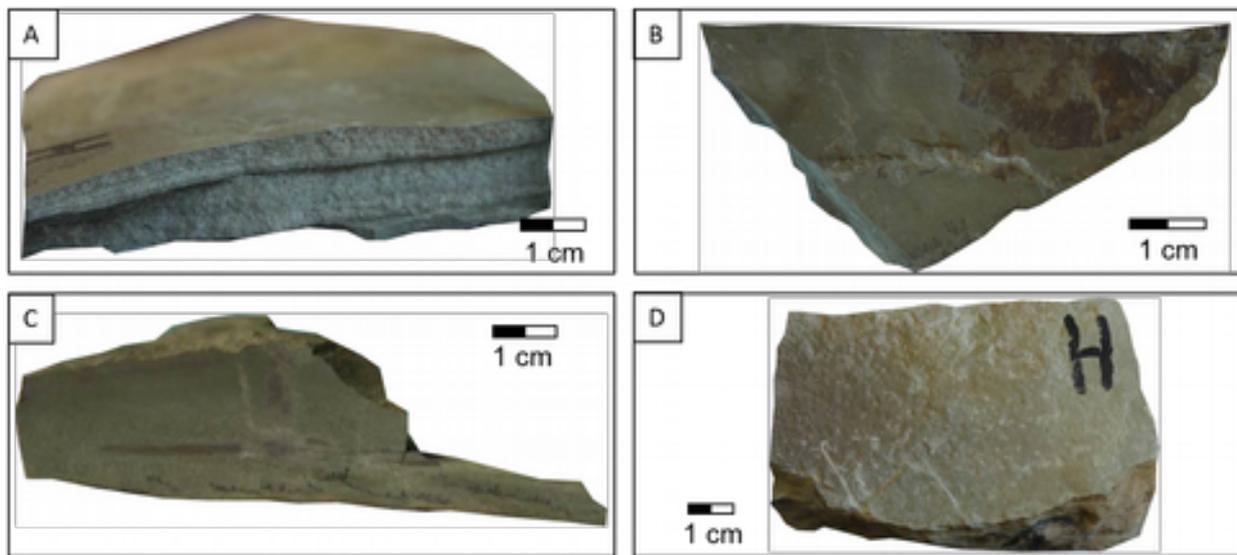


Figure 4.21 Macrographies de détail des faciès de Timkive : A) matériau grésopélitique verdâtre finement laminé ; B) pélite gréseuse verdâtre à grain fin contenant des traces remplies par le matériau blanchâtre (anciens chemins d'écoulement ?), C) pélite massive verdâtre à litage mal défini où s'intercalent des lits discontinus de matériau mauve, D) pélite gréseuse verdâtre, massive, dont la surface est légèrement boursoufflée.

IV.2.8 Site du barrage de Bakota

Ce site est localisé sur les rives du barrage de Bakota (Fig. 4.22A) dont les eaux recouvrent l'ancien village de Staraya Ushicia (48°58'N, 26°99'E).

Sur toute l'épaisseur de la partie basale, affleurent des alternances de matériaux pélitiques fins, tantôt argileux tantôt gréseux, que traduisent des variations de couleurs, depuis le gris jusqu'au vert. (Fig. 4.22B).

A la base, les pélites silteuses gris verdâtre possèdent un litage millimétrique. Ponctuellement, des lits grisâtres (0,4-0,5 cm d'épaisseur) s'intercalent entre les lits argileux plus verdâtres. Après délitage, les surfaces apparaissent légèrement boursoufflées, micacées et envahies de patches brun-noir (Fig. 4.23A). Tandis que sur section, on observe des successions dépôts laminaire et de figures de fluage (Fig. 4.23B).

Au-dessus, le matériau devient un peu plus grossier. Il se débite en plaques dont les surfaces sont fripées et parsemées de petits vermicules blancs et de paillettes de micas (Fig. 4.23C). Plus haut (0,3 – 0,5 m), ces surfaces (Fig. 4.23D) portent des sillons et des traces rondes noirâtres (activités biologiques ?).

En remontant, le caractère plus grossier s'affirme et le faciès devient pélito-gréseux sur 1 à 1,2 m malgré la présence d'intercalations de matériau plus fin. Ce faciès gris verdâtre clair (Fig. 4.23F) montre un mauvais litage millimétrique permettant néanmoins de distinguer des stratifications entrecroisées. Les surfaces obtenues sur cassure sont micacées, et les surfaces supérieures sont parsemées de granules blanchâtres.

Au-dessus, les dépôts redeviennent plus fins, et l'on observe une pélite verdâtre à litage millimétrique (Fig. 4.23G) dans laquelle s'intercalent des lentilles très étirées de matériau blanchâtre plus grossier (Fig. 4.23H). Sur cassure, les surfaces supérieures sont très riches en paillettes de micas et cristaux gris brillants (micas altérés ?), tandis que les surfaces inférieures sont maculées de taches d'oxydation marron-rouille.

Vers le haut du faciès, le matériau est à nouveau pélitico-gréseux, gris verdâtre, et à débit grossièrement feuilleté (Fig. 4.24A). Sur délitage les surfaces apparaissent boursoufflées et craquelées, ce qui résulte apparemment de la déformation (mud-cracks ?) du dépôt arythmique de lits dont l'épaisseur varie de 1 à 10 mm (Fig. 4.24B). Puis, sur 0,7 m, le faciès prend une teinte marron et son litage devient moins net. Les surfaces sur cassures sont alors lisses (Fig. 4.24C) ou fripées (Fig. 4.24D) mais toujours riches en paillettes micacées ; leur surface basale est plus boursoufflée que la surface supérieure. Vers le haut, le litage s'affirme, tandis que des lits de matériau marron-ocre soulignent des structures de rides (Fig. 4.24E). Puis la sédimentation passe au dépôt laminaire de matériau gréseux dont les lamines sont soulignées par un dépôt noir. Sur cassure, ce matériau noir se distribue en agrégats et/ou en taches.

Le niveau suivant est constitué d'une pélite argileuse beaucoup plus cohérente et indurée que celle du faciès précédent. Sa structure est faite d'une alternance de lits millimétriques verdâtres, apparemment argileux, et de lits gris rosé. Cet ensemble montre des figures de déformation de type slump (Fig. 4.24F) témoignant d'un taux de sédimentation important.

La transition avec la partie supérieure de la séquence est marquée par 3 m de pélites grises à verdâtres très indurées possédant un débit en dalles d'épaisseur décimétrique (Fig. 4.22C). Chacune de ses dalles possède un débit grossièrement feuilleté lié à la rythmicité du dépôt. Certaines d'entre elles se sont révélées riches en traces de bioturbation. A la base le matériau présente un litage millimétrique, plus ou moins continu, qui explique son débit presque ardoisier. Les surfaces obtenues sur cassure sont micacées, et permettent parfois d'observer des traces et des empreintes d'organismes. Plus haut, le matériau pélitique devient beaucoup plus massif et perd son débit feuilleté (Fig. 4.25A). Des lamines discontinues blanchâtres s'intercalent entre les dépôts laminaires de pélites. Parfois, ce matériau blanchâtre contient des cristaux sombres pouvant former des lits individualisés de 0,5-1 cm d'épaisseur. Les surfaces débitées sont également riches en petits micas. A la base des pélites à débit feuilleté, s'observent également des intercalations à caractère gréseux (Fig. 4.25B) de forme étirée, plus ou moins lenticulaire. Leur structure est composée par l'alternance de lits millimétriques blanchâtres et verdâtres. Sur cassure, leurs surfaces montrent des empreintes remplies de matériau gréseux blanchâtre.

Au-dessus, la sédimentation redevient plus fine. Elle débute par une pélite grise et massive constituée par l'alternance de passées millimétriques mal délimitées de matériaux blanc et verdâtre (Fig. 4.25C). Elle contient d'autre part un grand nombre de lamines filiformes noires disséminées soit sans régularité apparente ou soulignant des structures de courant. Puis la sédimentation se poursuit par le dépôt de 0,5 m de pélite verdâtre massive très finement laminée (Fig. 4.25D). La lamination résulte de l'alternance régulière des lits fins de matériaux verdâtres et sombres, seulement interrompue à la base par des lits plus épais (0,1 – 0,5 cm) et plus ou moins continus de matériau blanchâtre. Enfin, au sommet visible de la séquence, le matériau pélitique devient plus dur (Fig. 4.25E), et montre une alternance de lits onduleux de matériaux verdâtres fins et blanchâtres très fins (Fig. 4.25F). Parfois, le litage est souligné par des concentrations de grains gris sombre.

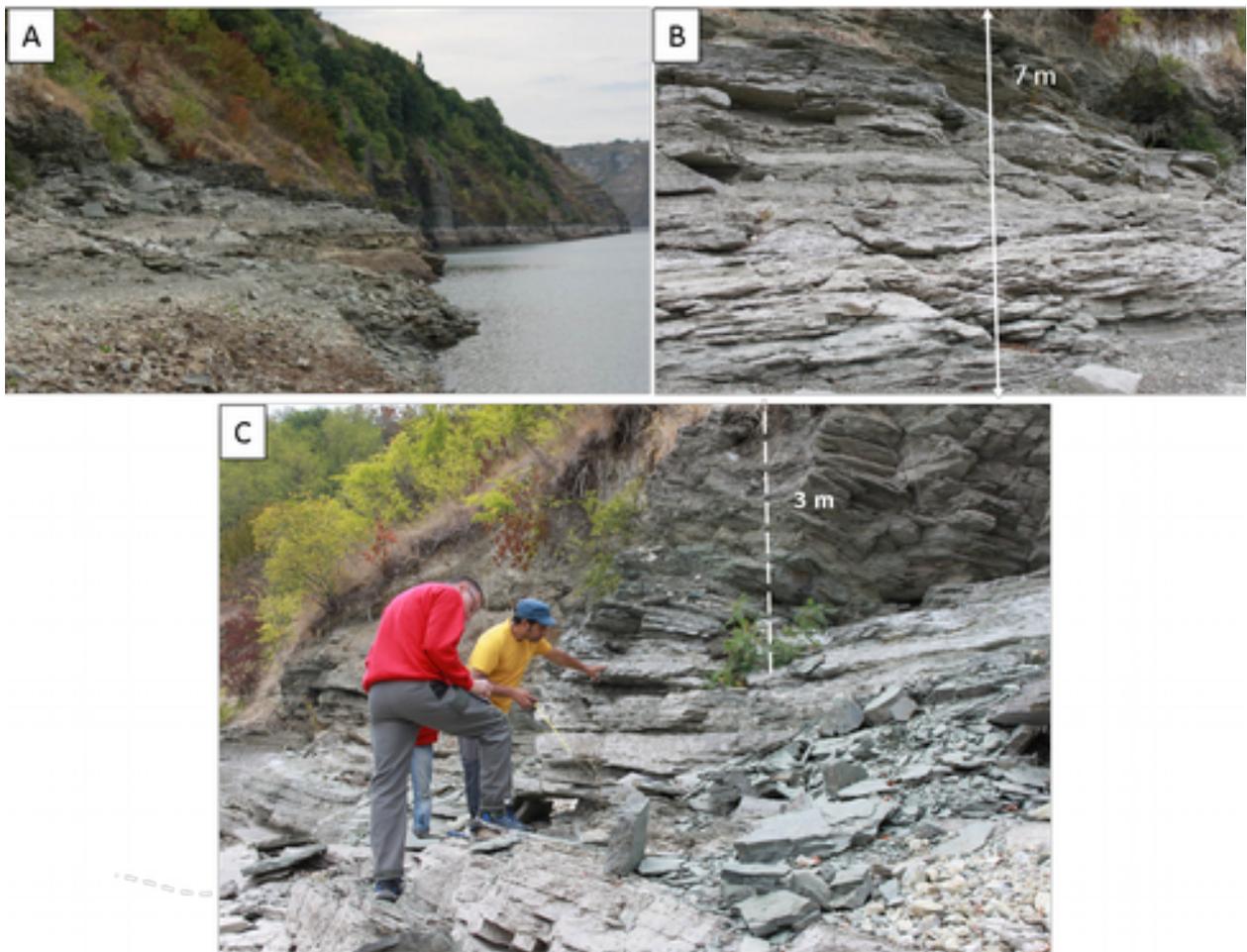


Figure 4.22 A) Vue générale du site de Bakota, B) faciès pélito-gréseux formant la base de l’affleurement, C) dalles décimétriques de pélites massives, alternativement grises et verdâtres, formant la partie supérieure de l’affleurement.

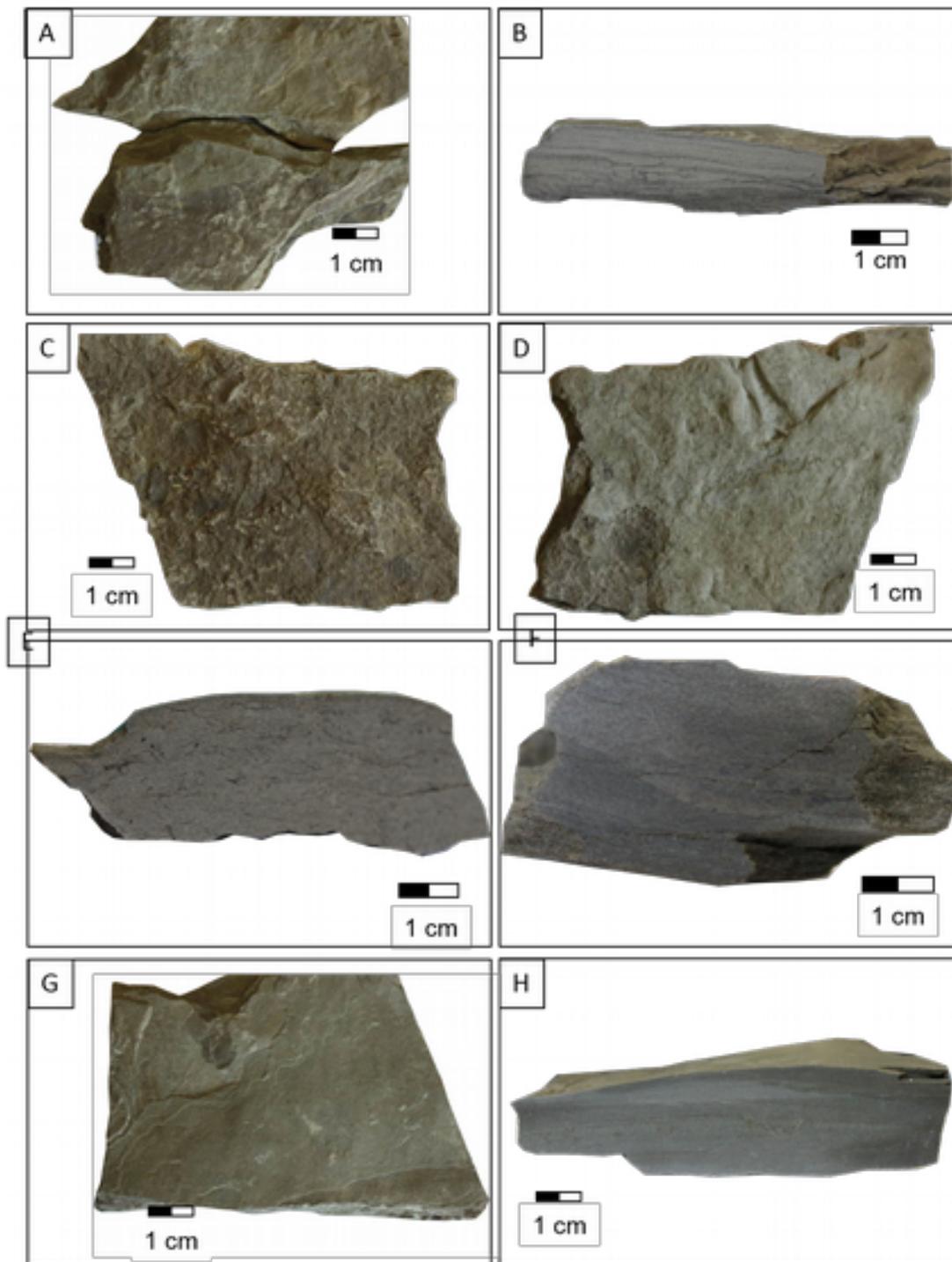


Figure 4.23 Micrographies du faciès basal de pélite silteuse gris verdâtre : A) litage millimétrique apparent, B) alternance de laminations et de figures de fluage C) aspect fripé de la surface supérieure d'une plaquette abondamment parsemée de vermicules blancs, D) aspect boursoufflé de la surface inférieure d'une plaquette montrant également des sillons et traces rondes, E) pélite gréseuse non litée mais très riche en traces filiformes disposée sans orientation apparente, F) intercalations de matériau plus fin; G) dépôt finement laminaire à lentilles de matériau fin et blanchâtre (H).

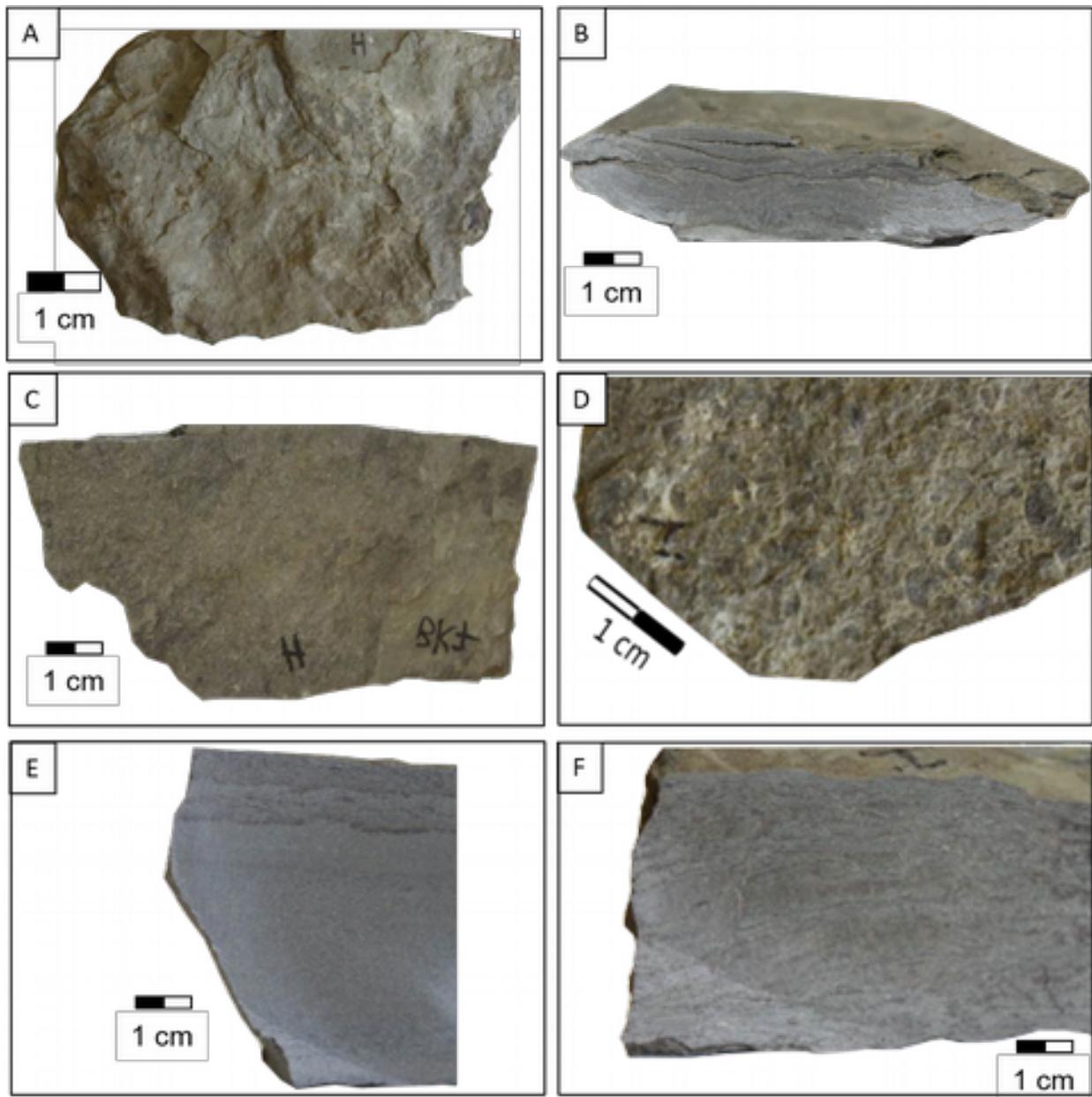


Figure 4.24 - A) Pélite gréseuse gris verdâtre à surfaces boursoufflées et craquelées (« mud-crack » ?) montrant des B) figures de déformation du litage, et dont les surfaces lisses (C) ou fripées (D) après délitage s'avèrent riches en paillettes micacés ; E) transition entre une sédimentation très homogène et une sédimentation rythmique marquée principalement par les variations de couleur et associée à de micro-rides ; F) figures de déformation de type slumps dans un matériau pélito-argileux très induré.

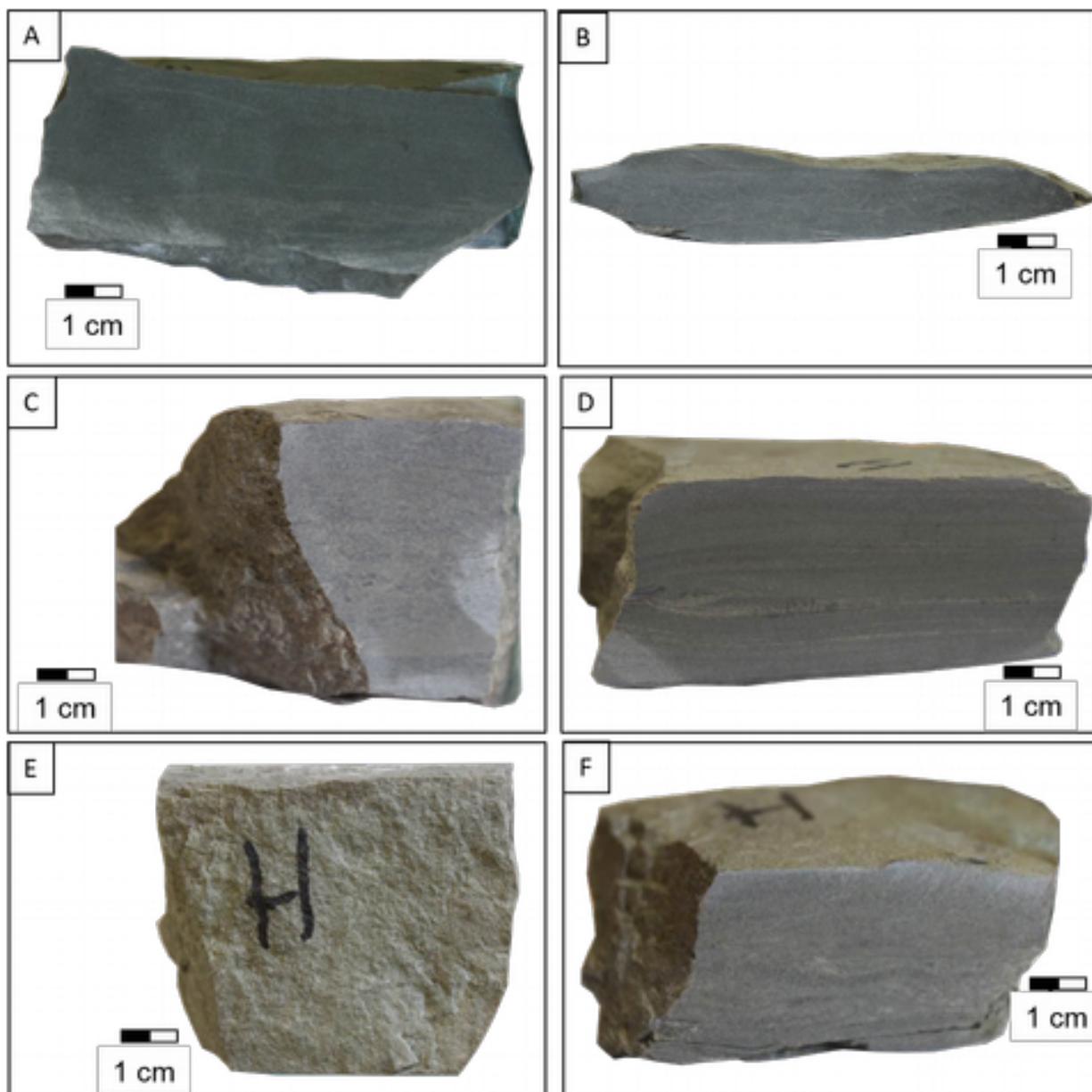


Figure 4.25 A) Matériau pélitique cohérent et massif ; B) intercalation gréseuse extrait de la pélite hôte présentant une structure résultant de l'alternance de lits millimétriques blanchâtres et verdâtres; C) pélite grise et massive à lits millimétriques de matériau blanc et lamines filiformes noires disséminées dans le matériau, D) pélite laminaire verdâtre et massive; E) matériau pélitique très induré composé par l'alternance de petits lits verdâtres et de très fins lits blanchâtres (F).

IV.2.9 Site de Kitaygorod

Ce site, proche de la localité de village Kitaygorod (48°65'N, 26°79'E), se trouve dans une ancienne carrière (Fig. 4.26A).

La sédimentation visible débute par 5 m de dépôts silteux verdâtres (Fig. 4.26B) et assez massifs caractérisés par l'alternance de niveaux tantôt plus argileux tantôt plus gréseux. A la base, où le matériau possède un débit feuilleté, des figures d'échappement sont nettement reconnaissables. Sur cassure, les surfaces de ce matériau sont parfois chiffonnées (Fig. 4.27A) et présentent des fentes de dessiccation (« synaeresis cracks » ?) remplies par un matériau plus fin et plus clair, légèrement micacé.

Au-dessus, le matériau silteux est plus induré et prend un débit en petites plaquettes d'épaisseur centimétrique (Fig. 4.27B). Malgré son caractère assez massif et la présence de structures lenticulaires très étirées et de nature carbonatées (Fig. 4.27C), il est possible d'y distinguer des alternances de lits millimétriques blanchâtres et verdâtres (Fig. 4.27D). Sur section (Fig. 4.27C), sont parfois visibles des structures micro-dendritiques remplies par un matériau noir phosphaté.

En remontant dans la partie basale de la coupe, le matériau montre à nouveau un débit grossièrement feuilleté ou parfois même esquilleux (Fig. 4.27E, F). Mais ses caractéristiques faciologiques varient peu, excepté la disparition des figures lenticulaires et son aspect de plus en plus homogène (Fig. 4.26C).

Vers 7 m, apparaît une pélite brun verdâtre se débitant en minces plaquettes dont les surfaces peuvent être boursoufflées et parcourues de fentes de dessiccation (synaeresis cracks ?) et, probablement, de traces de bioturbation (Fig. 4.28A). Parfois, les surfaces basales de ces plaquettes sont partiellement couvertes de produit rougeâtre (Fig. 4.28B, D). Dans ce faciès pélitique, les intercalations de matériau très induré visibles sur l'affleurement (Fig. 4.26C) correspondent à un grès fin finement laminé (Fig. 4.28C).

A 15 m un dépôt silto-gréseux a révélé les premiers indices de glauconie (grains ovoïdes vert foncé), marqueur régional de la transition entre les terrains néoprotozoïques et cambriens dans le bassin de Podolya (Fig. 4.28E). Deux mètres plus haut, le matériau gris-vert devient gréseux, très fin, assez massif et sans litage apparent. La proportion de grains de glauconite croît par rapport au niveau sous-jacent (Fig. 4.29A). Dans ces deux niveaux silto-gréseux et gréseux, on observe des intercalations de pélite gréseuse gris-vert pale, à la granulométrie homogène et litage très fin. Si le litage peut être horizontal, les lits dessinent également des figures complexes, biseautées et lenticulaires (Fig. 4.28F).

Enfin, la partie sommitale du site correspond à des faciès carbonatés (Fig. 4.29A) très différents des matériaux vendiens silico-clastiques. Ces niveaux calcaires sont riches en traces d'organismes à forme bacillaire ou de crosse (Fig. 4.29B) fossilisées par un matériau noir. En section, on observe que la roche est parcourue par des microfissures (Fig. 4.29C) et contient de micro-géodes (Fig. 4.29D) qui sont remplies par des produits blanc et jaunâtre (recristallisations de carbonates ?).

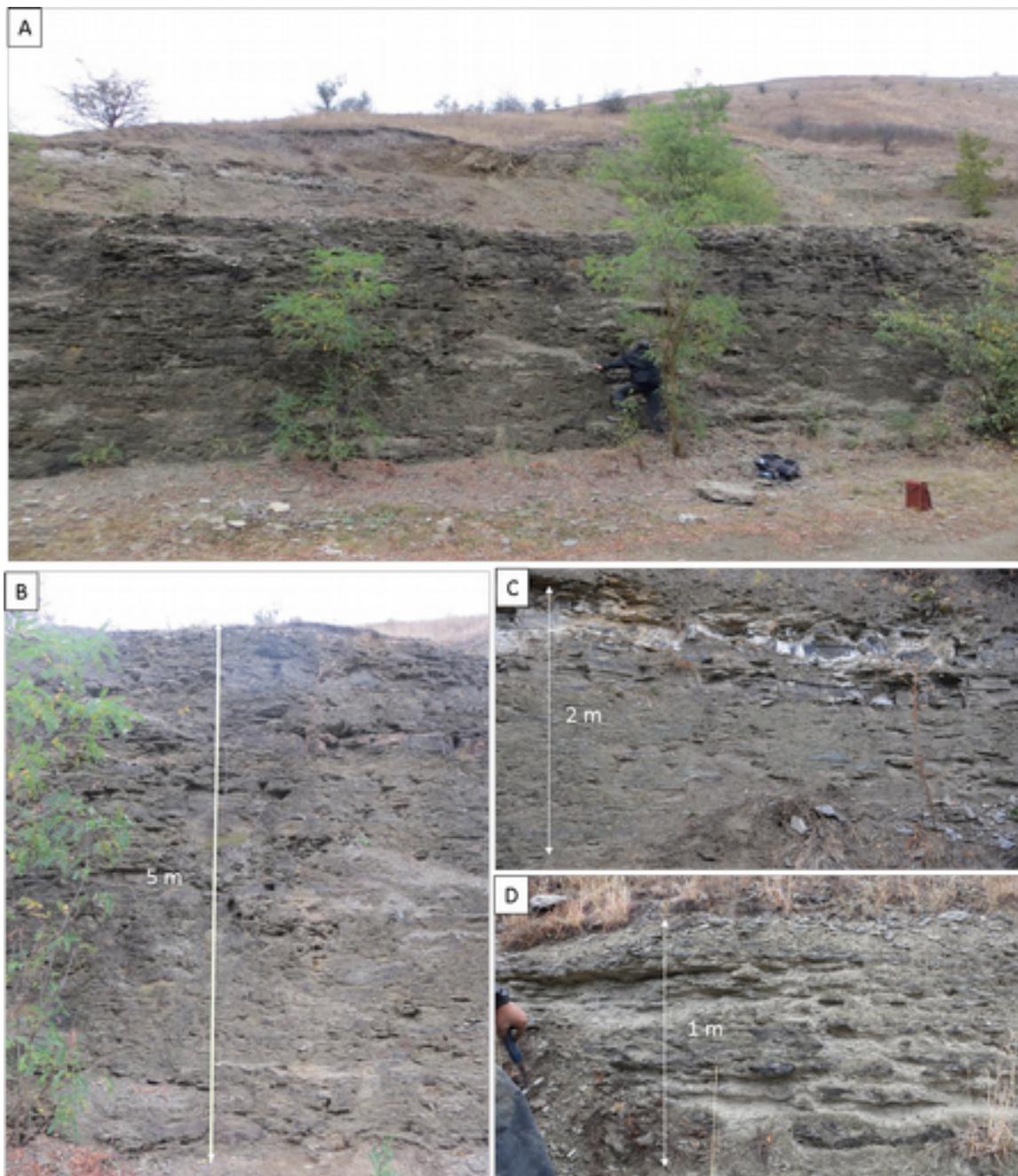


Figure 4.26 A) Vue générale du site de Kitaygorod, B) alternance de dépôts de silts, tantôt argileux tantôt gréseux, à la base de l’affleurement, C) passée silto-gréseuse intercalée dans des niveaux plus argileux de la partie médiane du site, D) niveau de grès glauconieux marquant la transition entre des terrains néoprotozoïques et phanérozoïques du bassin de Podolya.

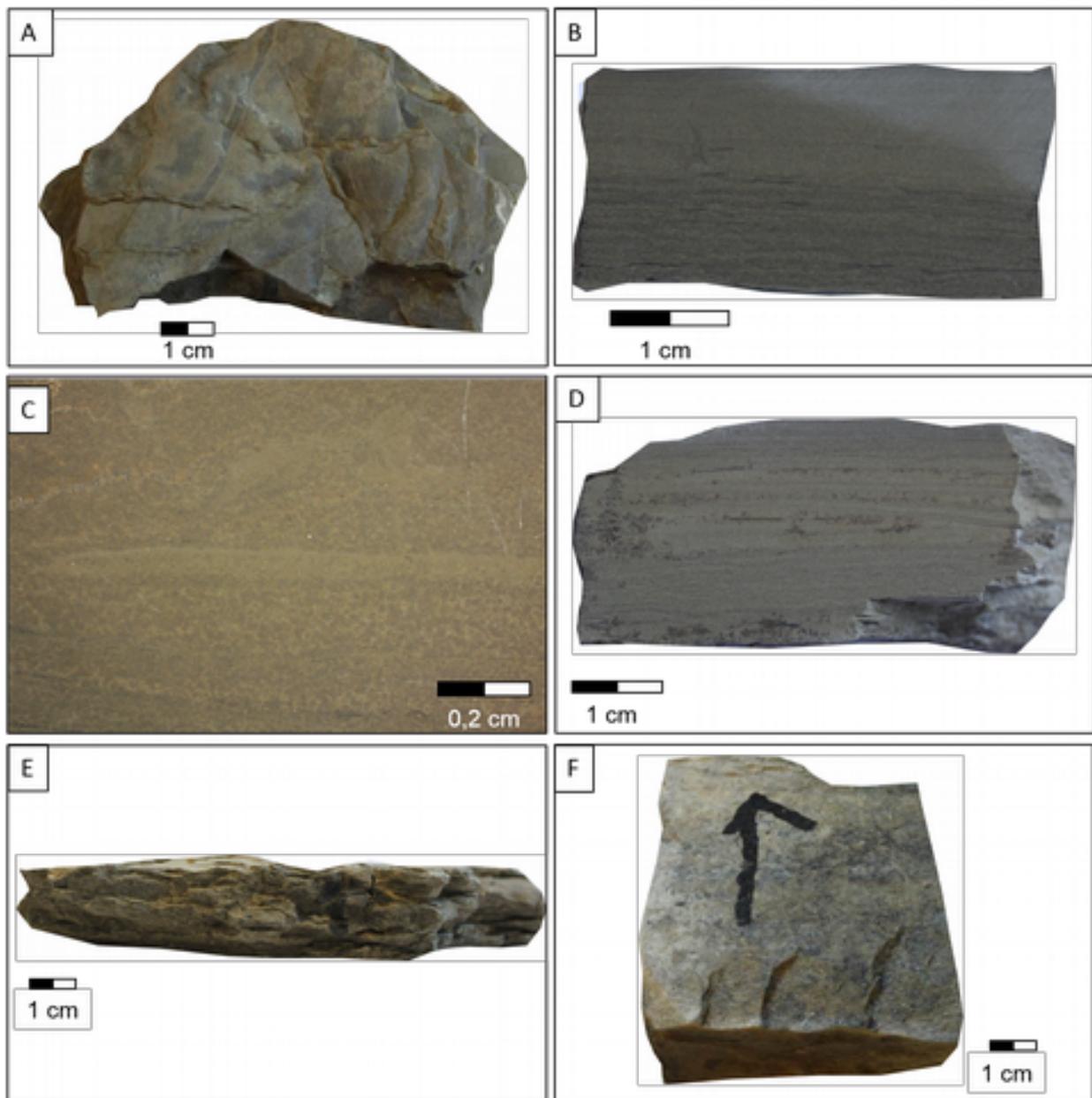


Figure 4.27 A) Pélite basale se délitant en feuillets, dont les surfaces à l'aspect chiffonné montrent des fentes de dessiccation; B) matériau silteux à débit en petites dalles d'épaisseur centimétrique où l'on distingue des lits millimétriques blanchâtres et verdâtres mal délimités; C) micrographie d'une pélite brunâtre à structures micro-dendritiques; D) pélite verdâtre massive finement litée, E) pélite brunâtre se délitant en feuillets épais ou en esquilles grossières, F) pélite gréseuse à surface ridée.

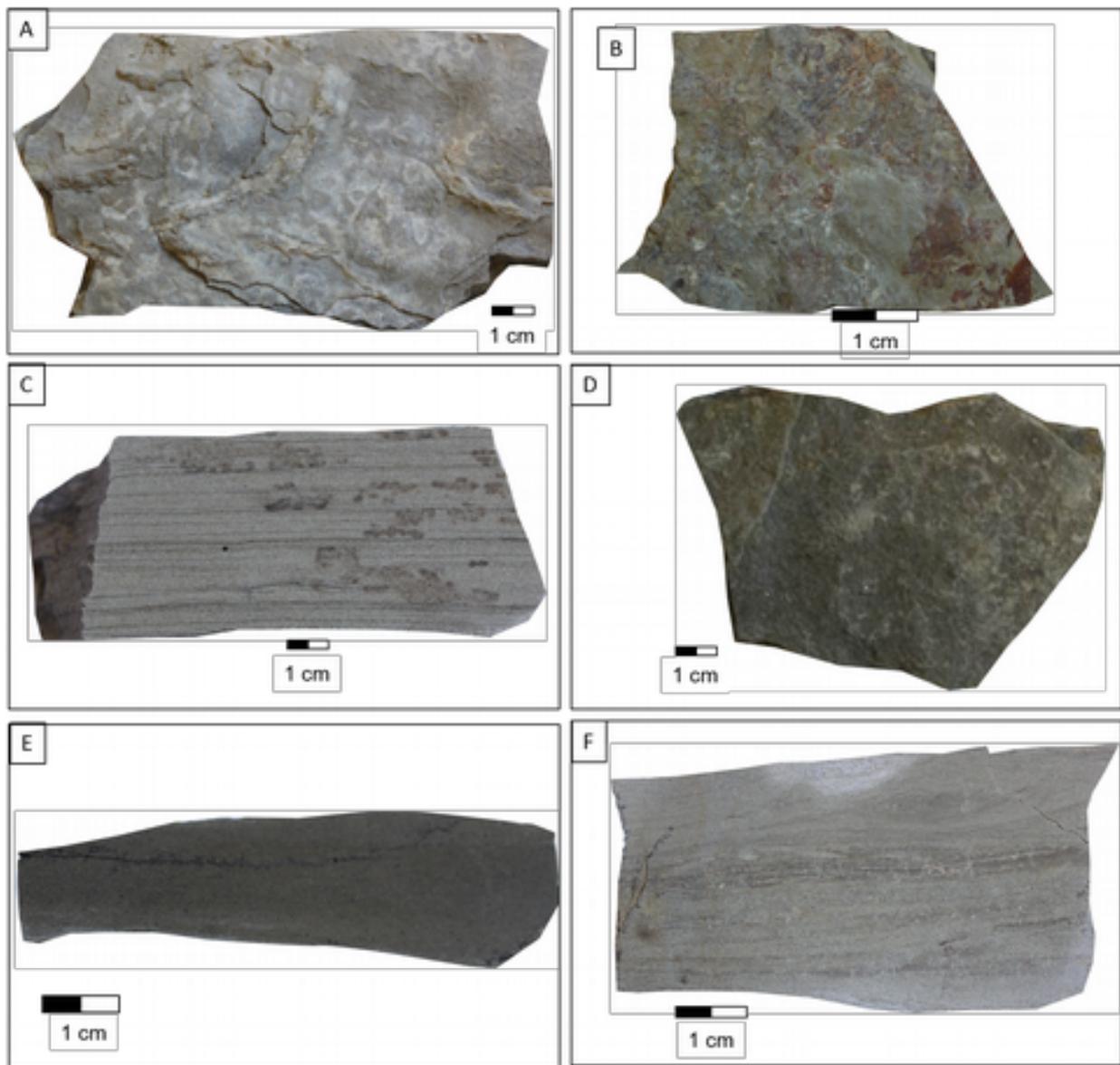


Figure 4.28 - A) Surface boursoufflée et parcourue de fentes de dessiccation (« synaeresis cracks ») d'une pélite brun verdâtre; B) pélite verdâtre dont la surface basale est partiellement couverte d'un produit rougeâtre; C) pélite gréseuse grisâtre à laminations fines et régulières, D) pélite verte à gris foncé portant des traces remplies de matériau noir sur ses surfaces, E) pélite vert foncé, massive, très homogène et dépourvue de structures sédimentaires, F) pélite gréseuse gris-vert pale dont les lits peuvent être subhorizontaux, se biseauter (stratifications obliques ?) ou former des structures lenticulaires.

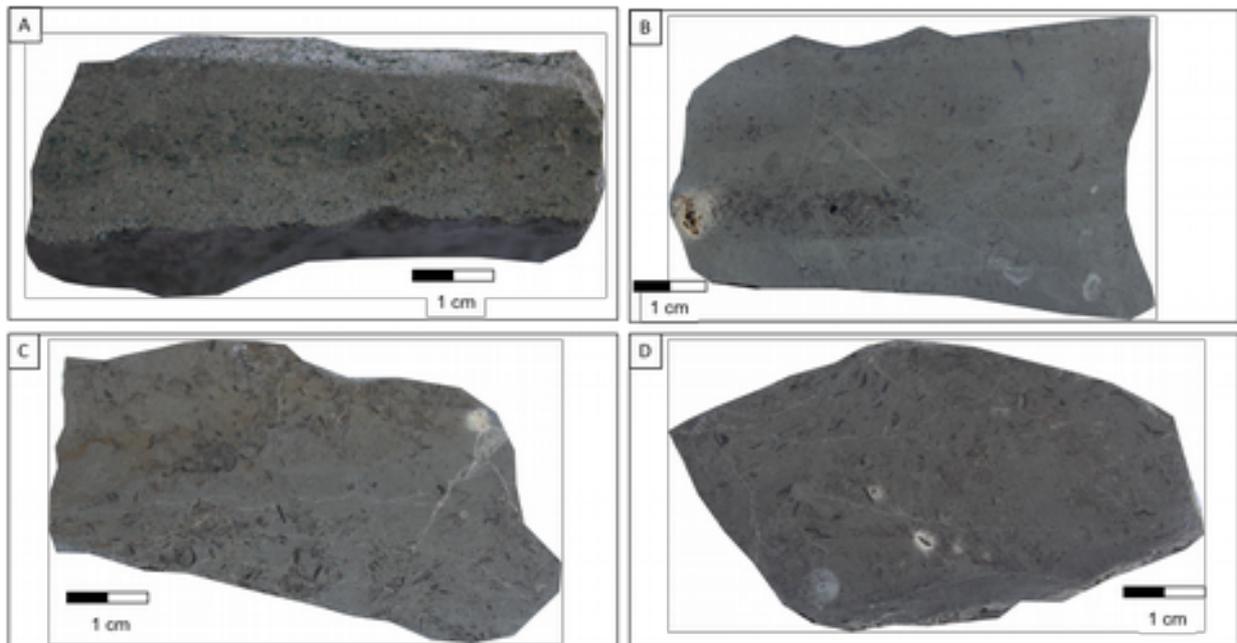


Figure 4.29 A) Grès très fin, gris-vert, assez massif et sans litage apparent, riche en grains de glauconie vert foncé ; B) calcaire riche en traces d'organismes à morphologie bacillaire et en forme de crosse qui ont été fossilisées par un matériau noir. Sur section, ce calcaire apparaît parcouru par un réseau de microfissures (C) en relation géométrique ou non avec de micro-géodes (D) remplies de produit blanc et jaunâtre (recristallisations de carbonates ?).

IV.3 Séquences et Formations de Podolya

IV.3.1 Formation Moguilivska (FM)

L'étude des affleurements des sites de Novodnistrovsky (Nov) (Annexe 1, Figure 1A), Bendashevka (Bend) (Annexe 1, Figure 1B) et Popeluhi (Pop) (Annexe 1, Figure 1C) a permis d'observer l'organisation et la nature des sédiments vendiens supérieurs (édiacariens) qui, dans le bassin de Podolya, sont classiquement attribués aux séquences Lomozivska (V2lom), Yampliiska (V2yam) et Lyadovska (V2lyad) de la Formation Moguilivska (FM).

La transition entre le socle granitique mésoprotérozoïque et les dépôts sédimentaires néoprotérozoïques de FM a été décrite dans la carrière de Novodnistrovsky, où la séquence V2lom débute par des dépôts gris micro-conglomératiques, accumulés sur 1,0 à 1,5 m d'épaisseur, qui reposent sans discordance angulaire apparente sur la surface érosive du socle granitique.

Latéralement, sur le site de Popeluhi, la sédimentation débute en revanche par une pélite argileuse grise, assez homogène, mais peu cohérente. Ce faciès peut être facilement corrélé au faciès argilo-pélitique intercalé dans les dépôts microconglomératiques de la partie médiane de la séquence V2lom du site de Novodnistrovsky.

La transition entre les séquences V2lom et V2yam est également observable sur ces deux sites. Dans la carrière de Novodnistrovsky cette transition s'opère par un dépôt grossier à caractère conglomératique, tandis que sur le site de Popeluhi elle correspond à la sédimentation des dépôts moins grossiers à caractère gréseux, qui reposent sur le toit érodé des silts de la séquence V2lom.

Les dépôts de la séquence V2yam affleurent tout ou partie sur les trois sites étudiés. Dans l'ensemble, ils correspondent à des faciès de grès à grain fin à moyen plus ou moins riches en fractions silto-argileuses, ce qui se traduit par des variations de leur degré de cohérence. Ainsi, dans les localités de Novodnistrovsky et de Bendashevka, les niveaux de grès forment des bancs métriques qui tranchent dans la topographie locale. A Popeluhi, les affleurements gréseux sont limités à la partie basale de la séquence V2yam ce qui ne permet pas d'en apprécier l'organisation générale.

La transition entre les séquences V2yam et V2lyad n'a pu être observée qu'au sommet de l'affleurement du site de Novodnistrovsky, où elle correspond à la fin de la sédimentation et au début d'une sédimentation plus fine à caractère argilo-silteux. Toutefois, la réalité de cette limite stratigraphique fait encore débat à ce jour.

V.3.2 Formation Yarishivska (FY)

Cette Formation est composée des séquences Bernashevsky (V2bern) et Bronnitsky (V2bron), qui affleurent partiellement sur le site de la vallée Borshive (Annexe 1, Figure 2A). De bas en haut, les séquences montrent une succession de pélites argileuses verdâtres, des

grès massifs et des pélites compactes. A l’affleurement, la transition avec la séquence V2lyad sous-jacente n’apparaît pas au front de taille de la vallée, en effet, dès la base de la falaise, les dépôts appartiennent à la séquence V2bern.

La sédimentation visible de cette séquence débute par des pélites argileuses gris verdâtre qui ont la tendance à s’assombrir en remontant dans cette séquence. En position intercalaire a été conservé un niveau versicolore de bentonite au-dessus duquel les pélites deviennent légèrement plus grossière et contiennent des lentilles grésopélitiques. La sédimentation devient brusquement plus grossière avec le dépôt de grès massifs montrant un grand nombre de stratifications entrecroisées. Enfin, la séquence se termine par le dépôt peu épais (0,4 m) et plus fin d’une pélite légèrement argileuse.

Sur le site de Lipchany, la séquence Bronnitsky est constituée par l’empilement de faciès pélitiques massifs, assez homogènes. Ces pélites sont généralement beige-gris verdâtre mais une coloration peut envahir de manière diffuse ces matériaux. La transition entre les séquences V2bern et V2bron ne montre pas la discordance angulaire.

V.3.3 Formation Nagoryanska (FN)

Les sites de Lipchany (Annexe 1, Figure 2B) et de Timkive (Annexe 1, Figure 2C) ont permis d’observer partiellement la séquence Kalusky (V2ka) de la Formation Nagoryanska (FN).

Ainsi, à Lipchany, la transition avec la séquence Jurjivsky (V2jur) sous-jacente n’y apparaît pas et, dès la base, les dépôts appartiennent à la séquence V2ka. L’ensemble de la séquence se présente comme une alternance arythmique de dépôts brun verdâtre à caractère pélitique. Sur ce site correspondant à la base de la séquence V2ka six niveaux de concrétions phosphatées ont été observés dans une succession argilo-pélitique. Il s’agit essentiellement de nodules, arrondis à ovoïdes, à la surface externe parfois boursoufflée à verruqueuse (notamment dans l’alignement supérieur), indices de leur origine bactérienne dans un sédiment hôte encore meuble.

La partie supérieure de la séquence V2ka a été décrite sur le site de Timkive. Contrairement au site de Lipchany, les faciès silto-argileux ne contiennent aucune concrétion phosphatée. En progressant vers le haut, le faciès pélitique fin – identique au site de Lipchany – s’assombrit davantage, passant à une teinte brun foncé. Enfin, au sommet de la séquence V2ka se sont déposés de minces niveaux verdâtres de pélites (0,3 m) et d’argilites (0,1 m), peu compactes.

V.3.4 Formations supérieures indifférenciées

Si les Formations et Séquences du Vendien supérieur sont bien délimitées du fait des variations de faciès et de la présence de discordances, il n’en va pas de même pour les Formations du Vendien terminal qui apparaissent au-dessus de FN. Cela résulte du faible degré de variation faciologique et des nombreuses variations latérales qui rendent l’établissement d’une stratigraphie claire très difficile. Aussi, ces Formations observées sur les sites de Timkive, Bakota et Kitaygorod ont-elles été regroupées sous l’appellation de Formations Supérieures Indifférenciées ou « Upper Undifferentiated Formations » (UUF).

La partie supérieure de l’affleurement de Timkive (Annexe 1, Figure 2C) permet d’observer la transition entre le toit de la séquence V2ka de la Formation FN et la base de la séquence Pilipivsky (V2pil) des Formations Supérieures Indifférenciées, c’est-à-dire entre les Séries Moguilive-Podilska et Kanilivska

Cette transition correspond à un dépôt grésopélique dont la base, sur 2 m d’épaisseur, montre des fentes de dessiccation. Au-dessus de ce faciès grossier, la sédimentation prend un caractère pélique qu’elle conserve tout au long de la séquence V2pil dans cet affleurement. Ces dépôts monotones ne sont interrompus que par quelques intercalations de matériaux plus grossiers, tels que des pélites gréseuses ou des grès fin. Dans la partie sommitale, le matériau devient progressivement argilo-pélique mais sans litage défini, ce qui lui confère un aspect massif.

Le site de Bakota permet d’observer partiellement la partie supérieure de la série Kanilovska, rapportée soit à la partie médiane soit à la partie sommitale des Formations UUF (Annexe 1, Figure 3A). Sur toute son épaisseur l’affleurement montre des alternances de matériaux péliques, tantôt plus argileux tantôt plus gréseux, soulignées par les variations de couleur, gris, gris verdâtre et vert.

Sur le site de Kitaygorod, il est possible d’observer les faciès supérieurs des Formations UUF qui appartiennent au sommet de la Série Studenitska. Il s’agit là encore d’alternances de pélites argileuses et d’argiles silteuses dans lesquelles s’intercalent des lentilles gréseuses, plus rarement des bancs, notamment dans la partie inférieure de l’affleurement. En effet, dans la partie supérieure de la séquence le caractère argileux domine.

Enfin, au sommet de l’affleurement de Kitaygorod, la sédimentation change radicalement avec l’apparition de dépôts carbonatés qui reposent par discordance sur les terrains silico-clastiques du Vendien. Ce changement faciologique, ainsi que l’apparition de grains de glauconie, sont classiquement considérés comme révélateurs de la transition Néoprotérozoïque – Paléozoïque (Annexe 1, Figure 3B).

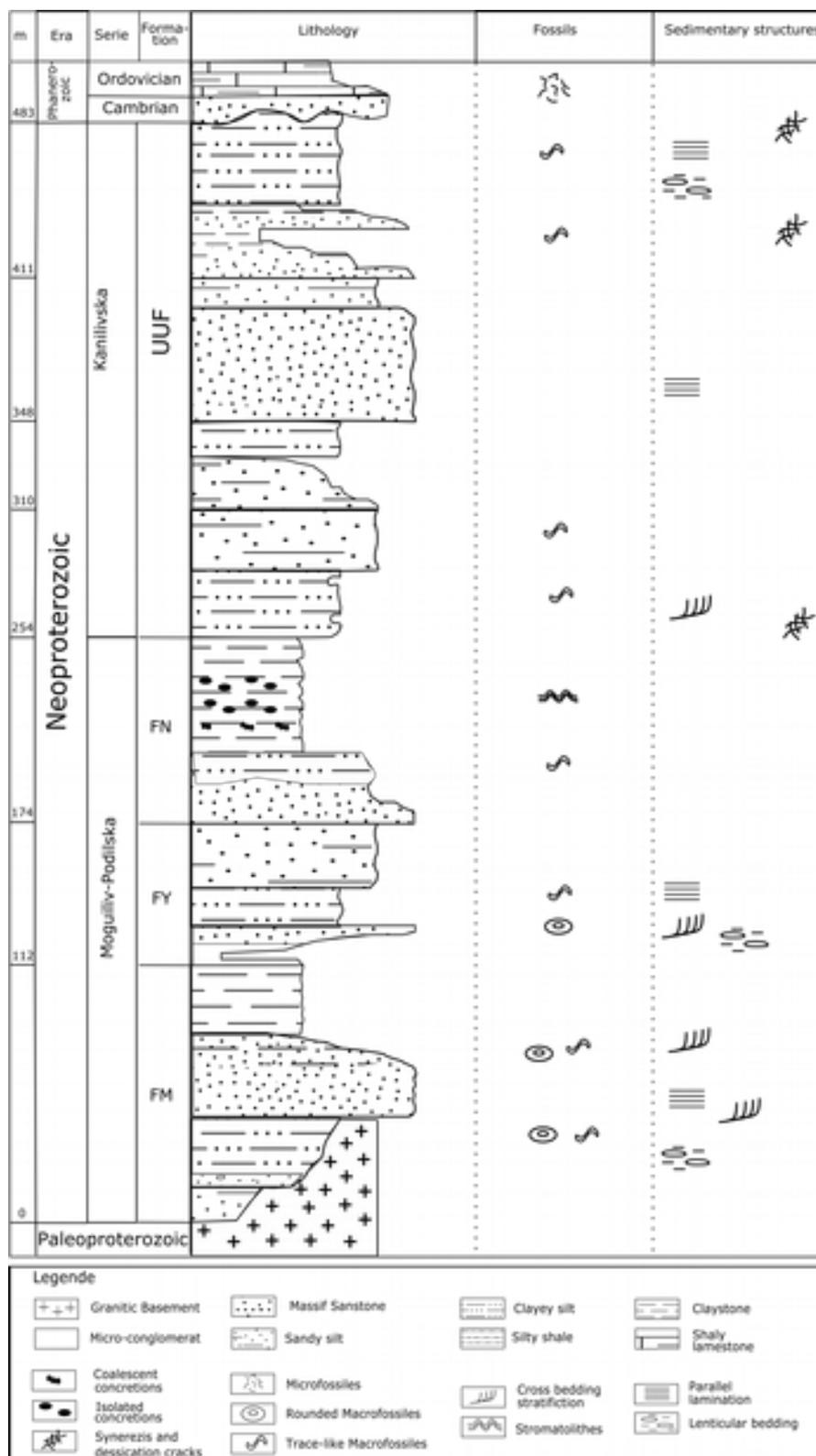


Figure 4.30 Log lithostratigraphique synthétique des Formations silico-clastiques du Vendien supérieur (Ediacarien) de la région sud-est du bassin sédimentaire de Podolya, établi d'après la bibliographie et des observations relatives aux affleurements étudiés dans ce domaine géographique.

En comparant le log lithostratigraphique général du bassin de Podolya - établi en tenant compte des épaisseurs maximales des différentes séquences et proposé dans plusieurs publications – avec les observations et descriptions réalisées sur les affleurements des différents sites, il est possible d'établir le log lithostratigraphique des formations silicoclastiques néoprotérozoïques du domaine géographique étudié (Fig. 4.30). La présentation des sites étudiés confirme sa représentativité dans l'ensemble lithostratigraphique du bassin de Podolya.

Chapitre V

Etude pétrographique et minéralogiques des Formations sédimentaires du bassin de Podolya

V.1 Etudes pétrographiques

Introduction :

Le choix des échantillons pour les études pétrographiques était basé tout d'abord sur leur répartition régulière sur l'ensemble de la colonne sédimentaire. Pour chaque formation, un intérêt particulier a été porté aux faciès silto-gréseux et gréseux susceptibles de fournir des informations sur l'état de conservation du matériau silicoclastique et sur leur nature – héritée ou néoformée. Vingt cinq prélèvements ont été analysés en utilisant conjointement des méthodes de microscopies optique et électronique à balayage pour fournir une information complète sur la texture des grains et leurs relations dans des faciès correspondants.

V.1.1 Formation Moguilivska (FM)

Séquence V2lom

Les premiers dépôts de la séquence V2lom, et donc de la Formation FM, sont principalement constitués d'une matrice de petits grains de quartz (0,05-0,10 mm) emballant des clastes (0,4-3,0 mm) plus ou moins anguleux en général, mais parfois très arrondis. Le rapport entre la matrice et les clastes est d'environ 40:60. Les clastes de ce faciès micro-conglomératique sont essentiellement des assemblages polycristallins de quartz engrenés, plus rarement des phénocristaux (Fig.5.1 a, b). En outre, ces clastes sont souvent intensément fracturés, ce qui se traduit par un phénomène d'extinction roulante et indique que ces éléments ont été soumis à des pressions élevées. Quelques feldspaths potassiques de grande taille de 5-6 mm (Fig.5.2 a, b) ainsi que des plagioclases (Fig.5.1 c, d) montrent une altération argileuse se propageant selon les plans de clivage; dans le cas des feldspaths potassiques (Fig.5.2 d) le produit d'altération finement pailleté possède une composition chimique proche de l'illite (« séricitisation »). Parfois l'altération se développe également selon des systèmes de fractures perpendiculaires aux clivages. Quelques plagioclases en inclusions solides dans les feldspaths potassiques sont quant à eux peu ou pas altérés (Fig.5.2 c). La matrice est essentiellement constituée de quartz, de plagioclases, de rares feldspaths potassiques (Tab. 5.1), et d'un ciment argileux inter-granulaire peu abondant, qui ponctuellement peut former de petits lits. A ces constituants majeurs, sont associés quelques rares micas (biotite et muscovite) disposés sans orientation préférentielle. Les nombreux contacts entre les grains de la matrice sont plans ou concavo-convexes, et les contacts entre clastes et matrice sont francs et ne montrent pas trace d'altération. Enfin, des cristaux de pyrite sont parfois présents en inclusions ovoïdes dans les phénocristaux de quartz (Fig. 5.3 d, e, f).

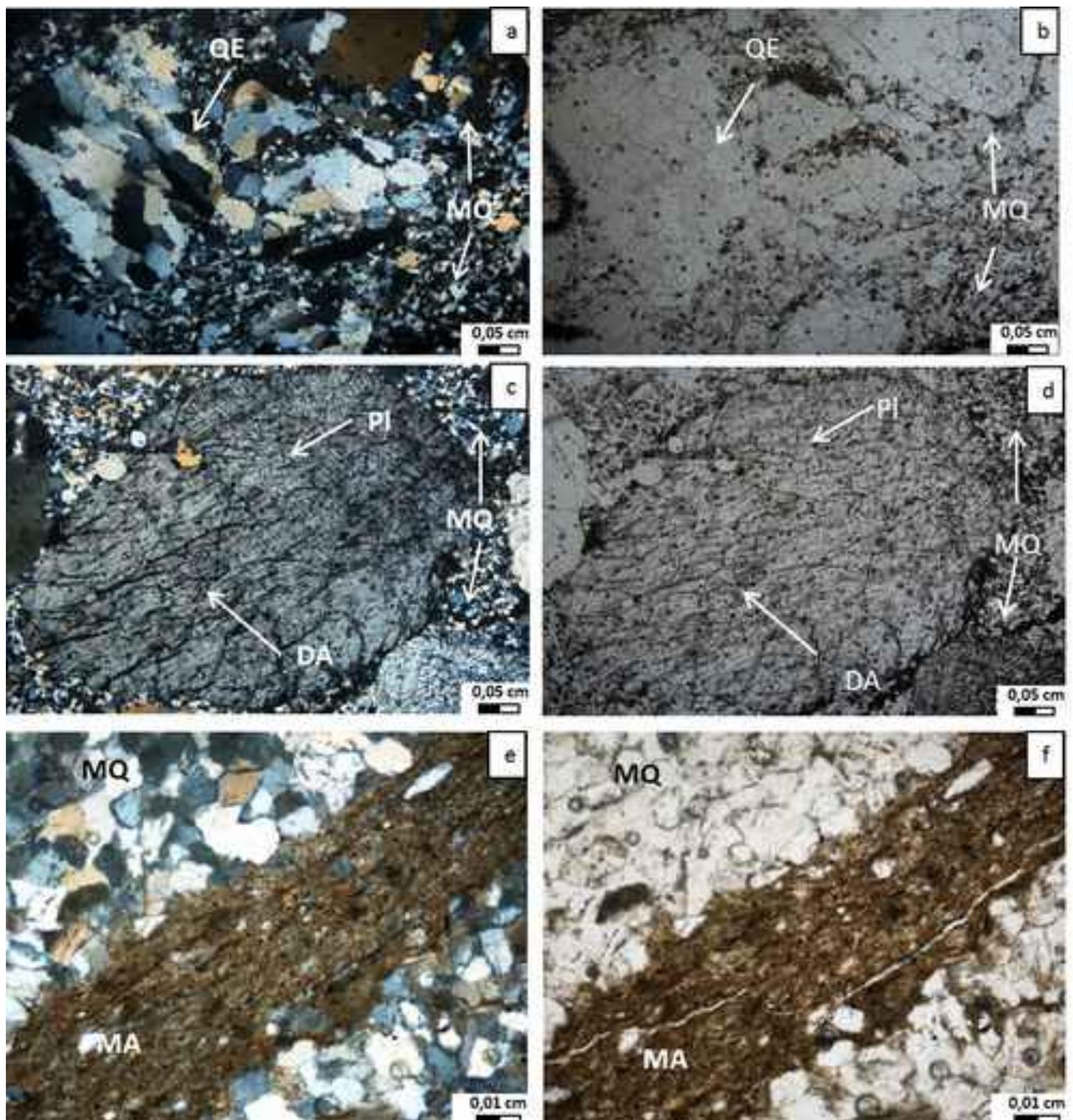


Figure 5.1 Micrographies du faciès micro-conglomératique (FM3) en LPNA (gauche) et LPA (droite) montrant : (a, b) des assemblages polycristallins de quartz engrenés (QE) emballés dans la matrice quartzreuse (MQ) ; (c, d) de phénocristaux de plagioclase (Pl) montrant une altération (DA) naissante qui se développe selon des systèmes de fractures subparallèles et perpendiculaires aux plans de clivage; (e, f) d'une matrice argileuse (MA) marron foncé peu abondante dans la porosité de la matrice quartzreuse (MQ) mais pouvant former de petits lits au sommet du faciès.

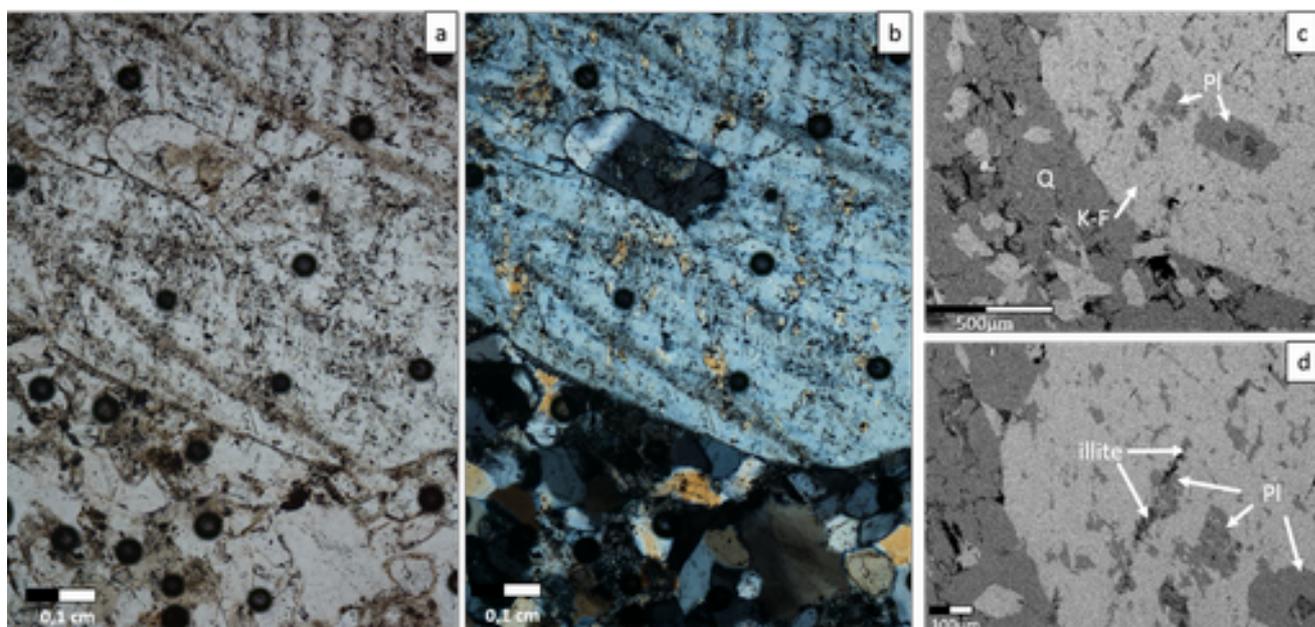


Figure 5.2 Micrographies de détail (FM3) montrant (a, b) une inclusion solide de plagioclase non altérée dans un feldspath potassique (K-F) faiblement altéré (petits agrégats pailletés jaunâtres). Au MEB-EDS (c, d), ces agrégats sont de composition illitique (séricite) et parfois associés à des plages diffuses de composition albitique (Annexe 2 Tableau 6.1).

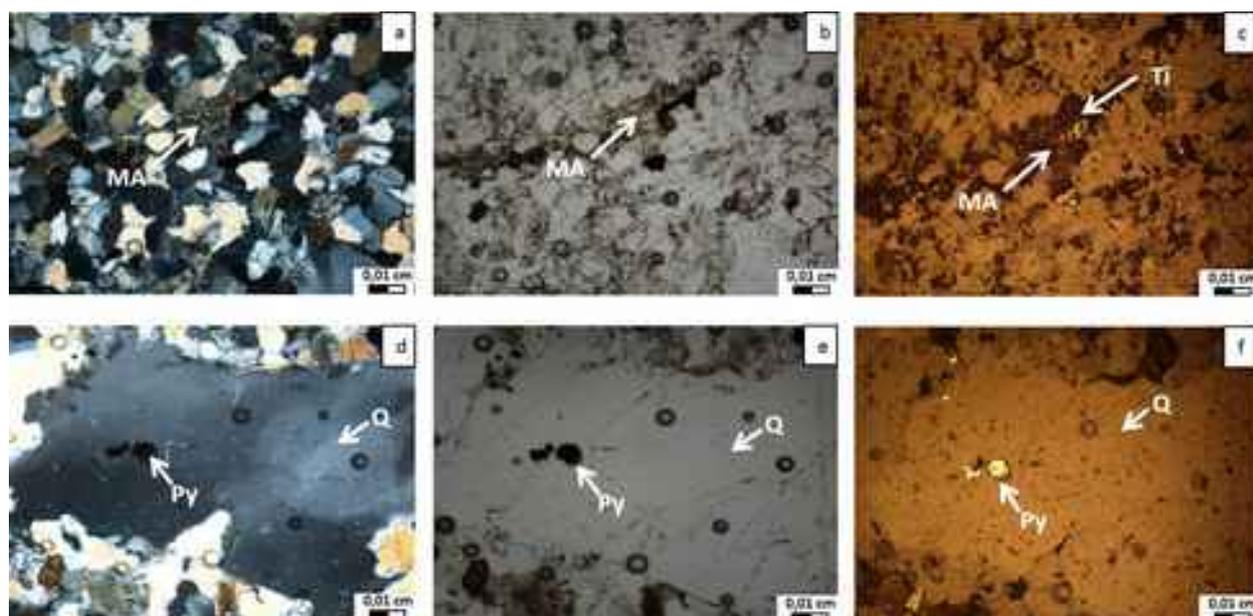


Figure 5.3 - Micrographies de détail (FM3) montrant : (a, b, c) la cristallisation de petits granules d'oxyde de titane (Ti) généralement localisés au contact des grains de quartz corrodés et de la matrice argileuse (MA) remplissant la porosité; (d, e, f) des inclusions ovoïdes de pyrite dans des phénocristaux de quartz (Q).

Vers le haut du faciès, la teneur en clastes diminue considérablement et la matrice finement granulaire devient dominante. Parallèlement se développe une matrice argileuse cryptocristalline marron foncé (Fig.5.1 e, f), qui ne montre aucune structure ou s'organise en cutanes. Dans ce faciès, il est fréquent d'observer des cristallisations d'oxyde de titane, qui apparaissent soit en bordure de fantômes de minéraux primaires (Fig. 5.4 b), probablement des biotites, soit en petits globules associés à des zones de contact entre quartz corrodés et matrice argileuse (Fig. 5.4 a, b), qui soulignent d'anciens chemins de circulation de fluides.

L'ensemble de ces oxydes de titane semble correspondre à deux phases de cristallisation successives. Toutefois, si l'on considère que la phase primaire porteuse du titane est la biotite, force est de constater que les cristallisations de minéraux du titane sont relativement proches de cette source, ce qui est l'indice d'une altération des micas en conditions oxydantes, peu favorables à la mobilité du titane à longue distance.

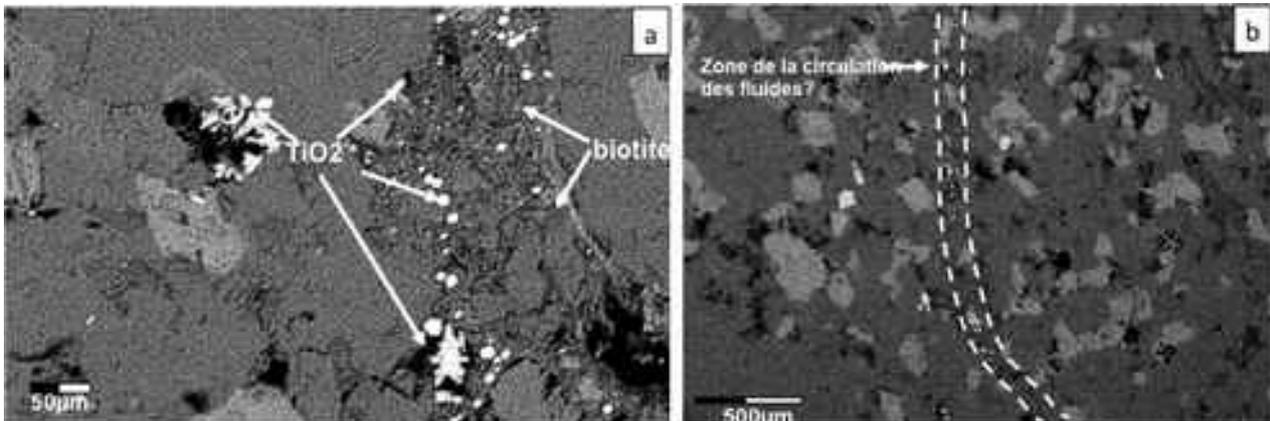


Figure 5.4 Micrographies du faciès silto-gréseux sommital (FM4) montrant la cristallisation d'oxydes de titane (a) en larges plages à la bordure de micas primaires et en globules localisés aux voisinage des contacts entre quartz corrodés et matrice argileuse. Dans ce dernier cas, les recristallisations soulignent d'anciennes voies de circulation de fluides (b).

Au-dessus, la sédimentation passe à un faciès gréso-pélitique très laminaire (FM5). La lamination résulte de l'alternance de lits constitués d'un mélange de quartz et d'une matrice argileuse brunâtre, dont la chlorite est le composant essentiel, et de lits plus clairs presque exclusivement quartzeux (Fig. 5.5 a, b). Le squelette granulaire est composé de quartz sub-arrondis à arrondis, dont la taille moyenne varie de 0,06-0,08 mm. De rares éléments quartzeux mono- et polycristallins, de taille millimétrique, sont observables (Fig. 5.5 c, d). Parfois, des filonnets d'épaisseur faible mais constante (0,02 mm) viennent s'intercaler dans la succession des laminations. Leurs épontes peuvent être tapissés d'un liseré de pyrite, tandis que leur partie centrale est occupée tantôt par un mélange de pyrite et de calcite, tantôt par des cristaux de pyrite (de 0,05-0,06 mm) (Fig. 5.5 e, f, g, h).

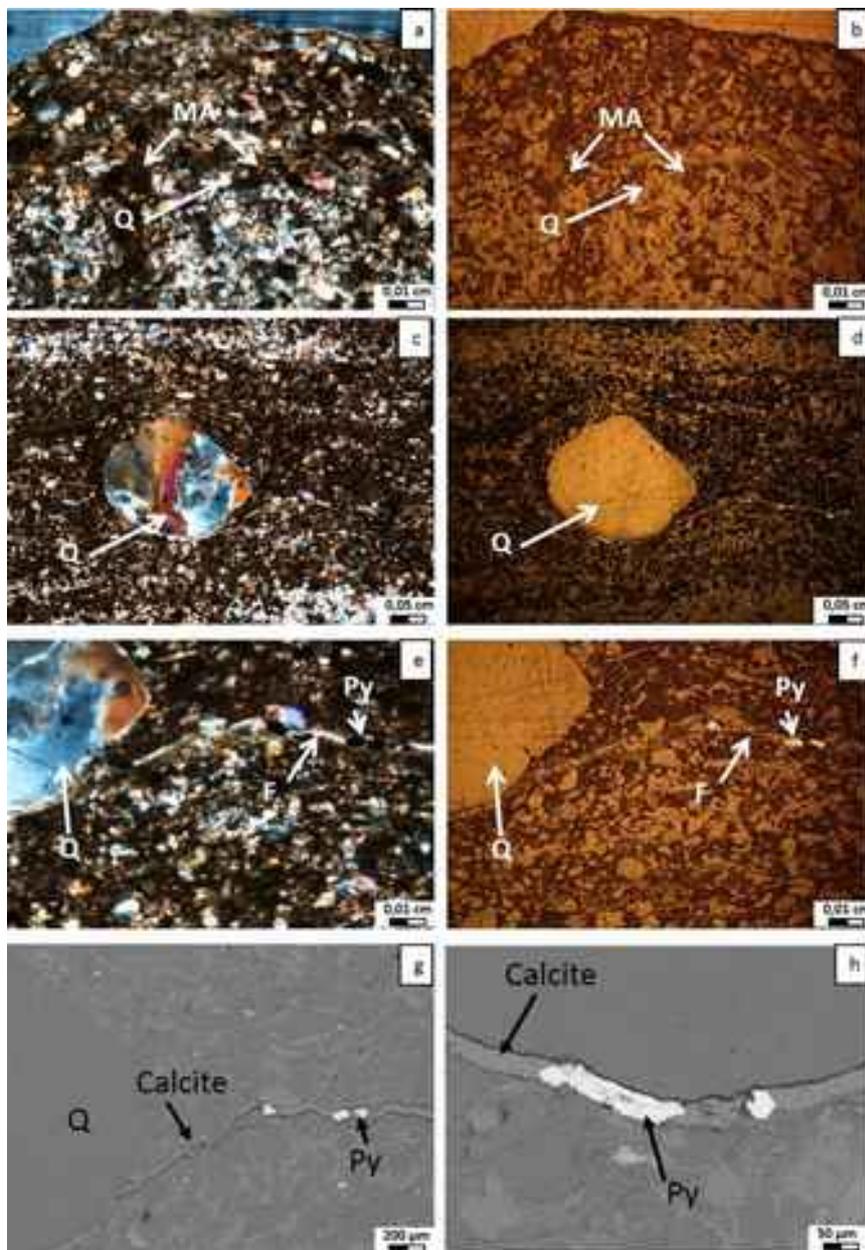


Figure 5.5 - Micrographies (FM5): (a, b) de la matrice argileuse brunâtre (MA) emballant des passages composés presque exclusivement de quartz (Q); (c, d) claste quartzueux polycristallin (Q) de taille millimétrique; (e, f) disposition disymétrique de lamines indiquant un courant de la gauche vers la droite et montrant la présence d'un filonnet (F) localisé dans la zone de plus faible énergie, et (g, h) partiellement rempli de calcite et ponctuellement par des granules pyriteux (Py).

Vers la partie sommitale de cette séquence, le faciès silto-gréseux est constitué d'un mélange de petits clastes emballés dans une matrice plus fine. Puis, la matrice fine (0,05-0,10 mm) devient largement prépondérante et seuls quelques clastes restent visibles.

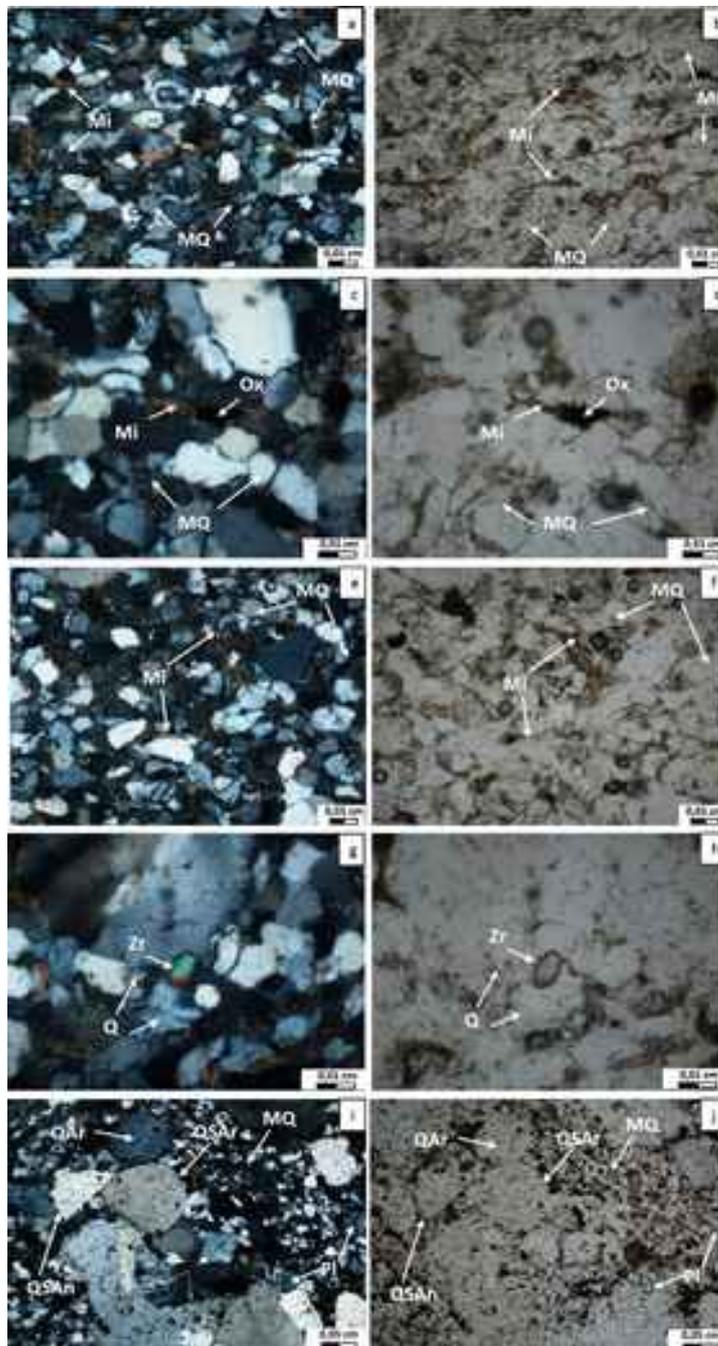


Figure 5.6 Micrographie (FM5): **(a, b)** d'une matrice quartzeuse (MQ) avec des feuillets du mica orientés (Mi) sur le plan de la sédimentation (partie basale du faciès); **(c, d)** d'une matrice quartzeuse (MQ) contenant des lamelles de mica (Mi) au début d'oxydation, en formant des oxydes de fer opaques (Ox); **(e, f)** des lamelles de mica pas ordonnées (Mi) dans la matrice quartzeuse (MQ); **(g, h)** des cristaux de zircon (Zr) présents en inclusions entre les phénocristaux de quartz (Q) (partie basale du faciès); **(i, j)** des assemblages de quartz arrondis (QAr), sub-arrondis (QSAr) et sub-anguleux (QSAr) ainsi que les cristaux de plagioclase (Pl) emballés dans la matrice quartzeuse (MQ).

Cette évolution souligne donc un grano-classement au cours du dépôt. D'autre part, les formes sub-anguleuses des grains de quartz attestent de leur faible degré d'usure. Quartz et feldspaths sont généralement peu altérés (peu de golfes de corrosion et clivages nets des plagioclases) et les joints de grains sont plans ou concavo-convexes. La matrice quartzreuse contient également des lamelles de rares muscovites et plus couramment de biotites (Fig.5.6 a, b) à divers stades d'altération; certaines de ces dernières étant partiellement envahies par des oxydes de fer (Fig.5.6 c, d). Lorsque la matrice fine est dominante, ces lamelles de micas sont préférentiellement orientées selon le litage (Fig.5.6 a, b), mais sans orientation en présence de clastes (Fig.5.6e, f). Enfin, les seuls minéraux accessoires observés sont des cristaux de zircon, automorphes et de grande taille (100 μm en moyenne), présents en inclusions des phénocristaux de quartz (Fig.5.6 g, h). Situés à base du faciès, les clastes sont soit des phénocristaux de quartz ou de feldspath, soit des assemblages polycristallins de quartz engrenés. Ces éléments dont la taille varie de 0,9 – 1,2 mm, sont généralement sub-arrondis à sub-anguleux. Mais, parfois, certains d'entre eux sont très émoussés et quasiment ovoïdes (Fig.5.6 i, j). Il semble donc que ces clastes possèdent des origines et des histoires sédimentaires distinctes.

Au sommet de la séquence, la texture générale des dépôts est celle de grès fins, bien triés et très homogènes (0,12-0,22 mm). Aucun litage n'y est visible, seules des micro- stratifications entrecroisées sont soulignées par une matrice plus argileuse. Le cortège minéral est dominé par le quartz, les feldspaths potassiques et les plagioclases, associés à des plages de biotite et muscovite altérées, disposées sans orientation préférentielle (Fig.5.7 a, b). En outre, les quartz contiennent un grand nombre d'inclusions solides, telles que des apatites bacillaires (Fig. 5.7 c, d). Enfin, quelques rares zircons isolés ont été observés (Fig.5.7 e, f).

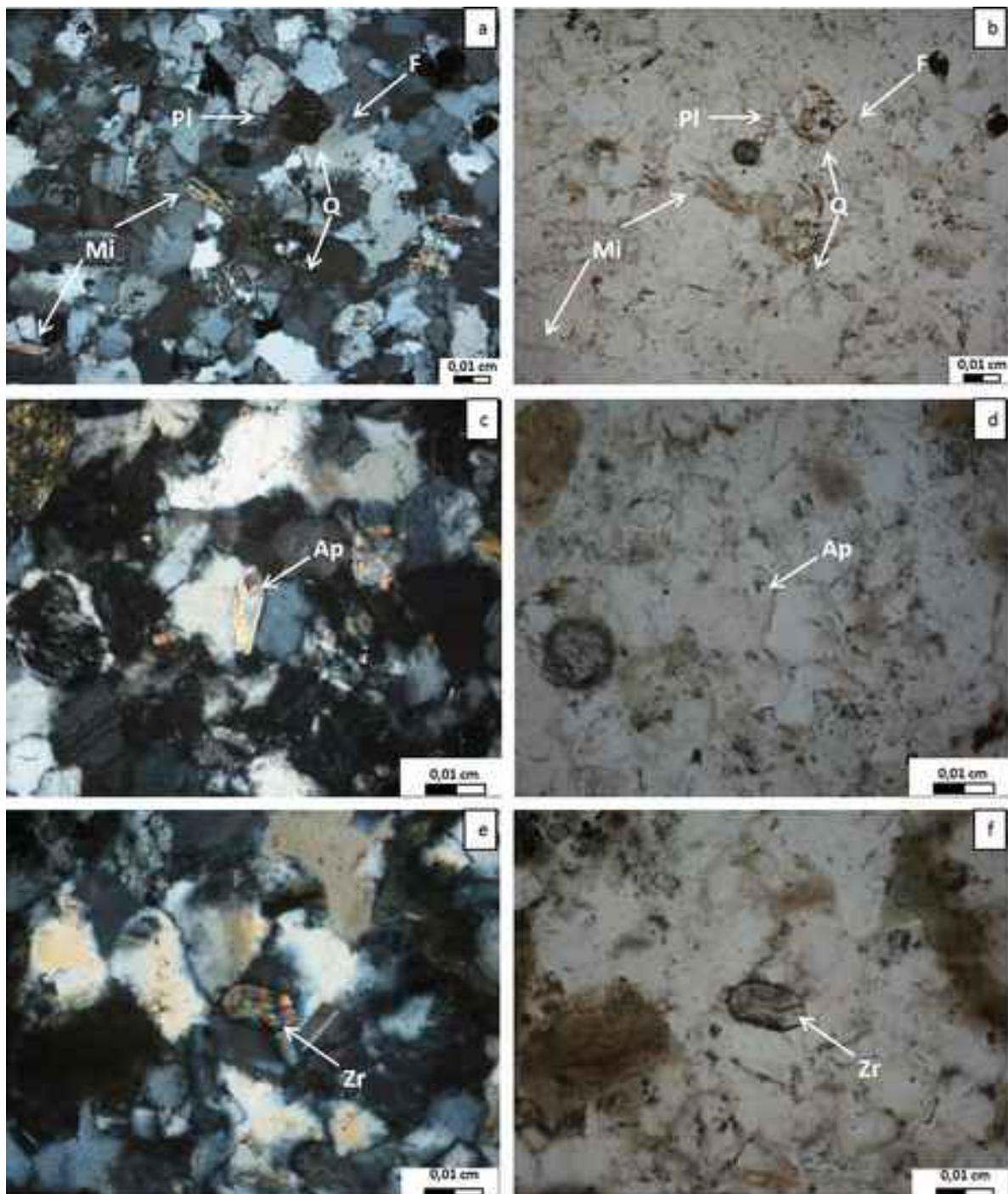


Figure 5.7 Micrographie (FM5): (a, b) du cortège minéral de quartz (Q), des feldspaths potassiques (F) et les plagioclases (Pl), associés à des plages de biotite et muscovite altérées (Mi), disposées sans orientation préférentielle; (c, d) inclusion d'apatite (Ap) dans un quartz; (e, f) cristal du zircon subautomorphe (Zr).

Séquence V2yam

A la base de la séquence V2yam, le matériau est composé à 40 % d'une matrice granulaire (ϕ_{grains} de 0,25 à 0,5 mm) et à 60% de clastes de 0,7-1,0 mm de diamètre en moyenne, pouvant ponctuellement atteindre 3-5 mm. Ces fractions granulaires sont essentiellement composées de quartz, associés à des plagioclases et des feldspaths potassiques.

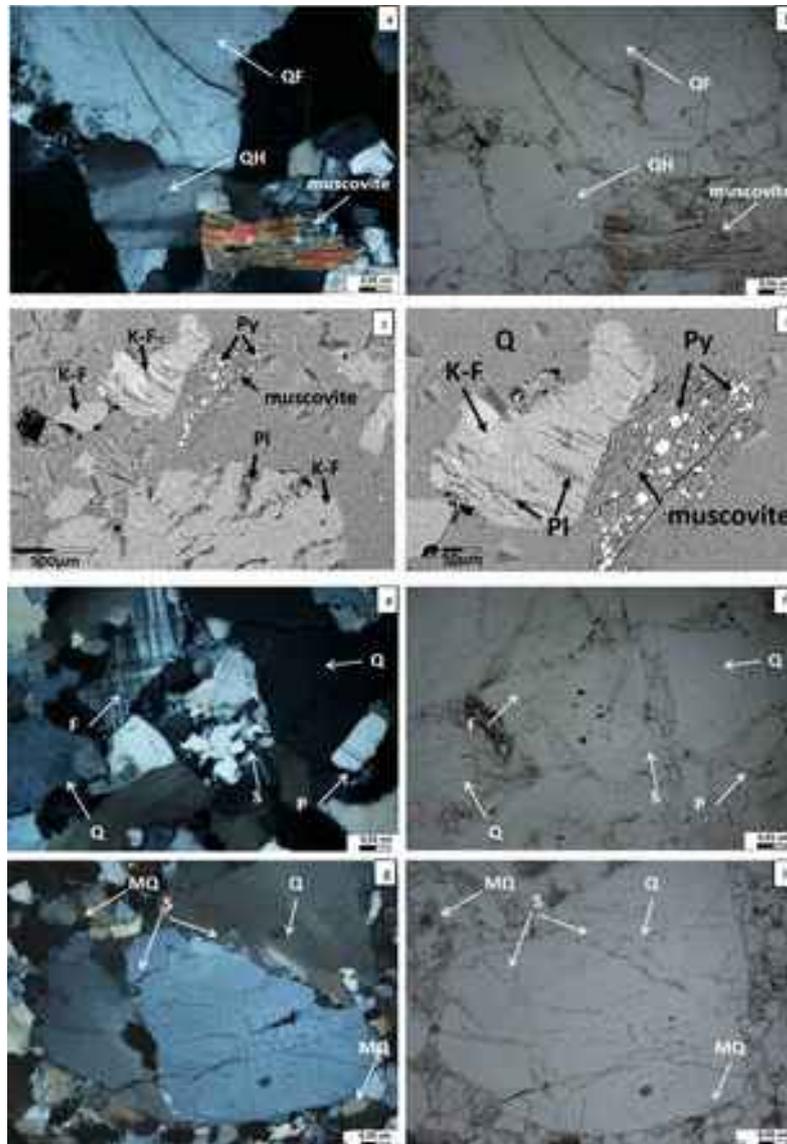


Figure 5.8 Micrographies (FM7) montrant : (a, b) des cristaux de quartz homogènes (QH) et fracturés (QF) et des feuillets de muscovites disposés sans orientation préférentielle dans un niveau clastique; (c, d) une plage de muscovite altérée par des granules de pyrite (Py) associée à des feldspaths potassiques (K-F) altérés par du plagioclase (Pl) (Annexe 2 Tableau 6.1 et 6.2) (e, f) des silicifications (S) aux joints des grains de quartz (Q) et de feldspath (F) clastiques; (g, h) des contacts stylolithiques (S) à l'interface de quartz (Q) appartenant à un agrégat polycristallin emballé dans la matrice granulaire quartzreuse (MQ).

La présence de ciment argileux dans la porosité est extrêmement faible, aussi ces grains sont le plus souvent jointifs et montrent des contacts concavo-convexes dans la matrice et

engrenés dans les clastes. Les autres minéraux associés sont des muscovites relativement altérées, mais peu abondantes (Fig. 5.8 a, b), ainsi que de rares apatites (Fig. 5.8 e, f). Quelques muscovites altérées montrent des chapelets de petits grains pyriteux le long des anciens plans de clivage, ce qui traduit un processus de cristallisation en conditions réductrices. Toutefois, la présence de pyrite strictement limitée à ces plages de muscovites aux bordures nettes, pourrait indiquer que ce type d'altération réductrice est antérieur au dépôt. Les clastes quant à eux sont constitués de quartz ou de plagioclases mono- et polycristallins. Dans ce cas, les contacts inter-granulaires au sein de ces clastes sont généralement engrenés, mais parfois forment des joints stylolithiques (Fig.5.8 g, h).

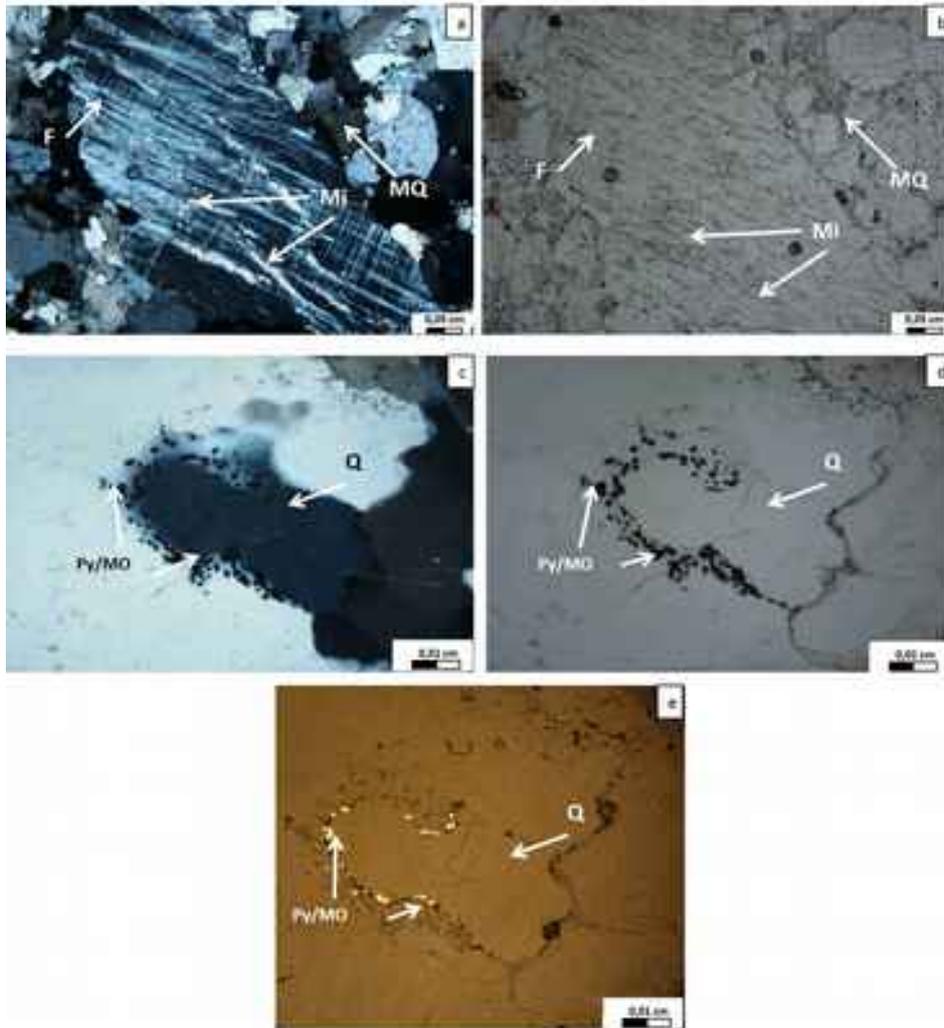


Figure 5.9 Micrographies (FM7) montrant : (a, b) l'altération micacée (Mi), sous forme de petits agrégats de paillettes blanches (séricite), se développant selon les plans de clivage d'un cristal de feldspath (F) emballé dans la matrice granulaire quartzreuse (MQ) ; (c, d) des grains de quartz (Q) auréolés de granulations opaques, dont l'observation conjuguée en lumière réfléchie (e) suggère un mélange intime de matière organique (MO) et de pyrite (Py).

Ces phénomènes de pression-dissolution peuvent également être accompagnés par la formation de bordures silicifiées (Fig.5.8 e, f). Parmi ces quartz clastiques, certains sont intensément fracturés et présentent un aspect chiffonné souligné par une extinction roulante en lumière polarisée, tandis que d'autres ne le sont pas (Fig.5.8 a, b). De même, les feldspaths sont très diversement altérés ; dans ce cas, ils montrent un développement de petits micas blancs (« séricite ») soit parallèlement aux lames de clivage, soit dans les fractures qui les affectent (Fig. 5.9 a, b). En outre, dans le domaine inter-granulaire de la matrice on observe parfois, ourlant certains grains, des chapelets de granules noires (LPN), opaques en lumière polarisée (LPA), dont une partie correspond à de petits cristaux de pyrite (lumière réfléchie), le reste semblant attribuable à de la matière organique (Fig.5.9 c, d, e) ; ce qui suggère une relation génétique intime liée à de la diagenèse précoce.

VI.2 Formation Yarishevka (FY)

Séquence V2bern

Dans la partie médiane de la formation FY, au-dessus du niveau bentonitique (B4), le matériau se présente comme un grès fin laminé, constitué d'un assemblage de minéraux détritiques comprenant des quartz et des feldspaths, essentiellement potassiques (Tab. 6.1), dont les formes sont anguleuses à sub-arrondies (Fig. 5.10 a, b). Du point de vue granulométrique, ces éléments présentent une distribution unimodale assez stricte (0,13-0,21 mm), ce qui atteste d'un matériau homogène et bien trié. Ces grains (Fig. 5.10 c, d) sont généralement peu jointifs du fait de la présence d'une abondante 40-50%) matrice fine, jaune verdâtre (LPNA).

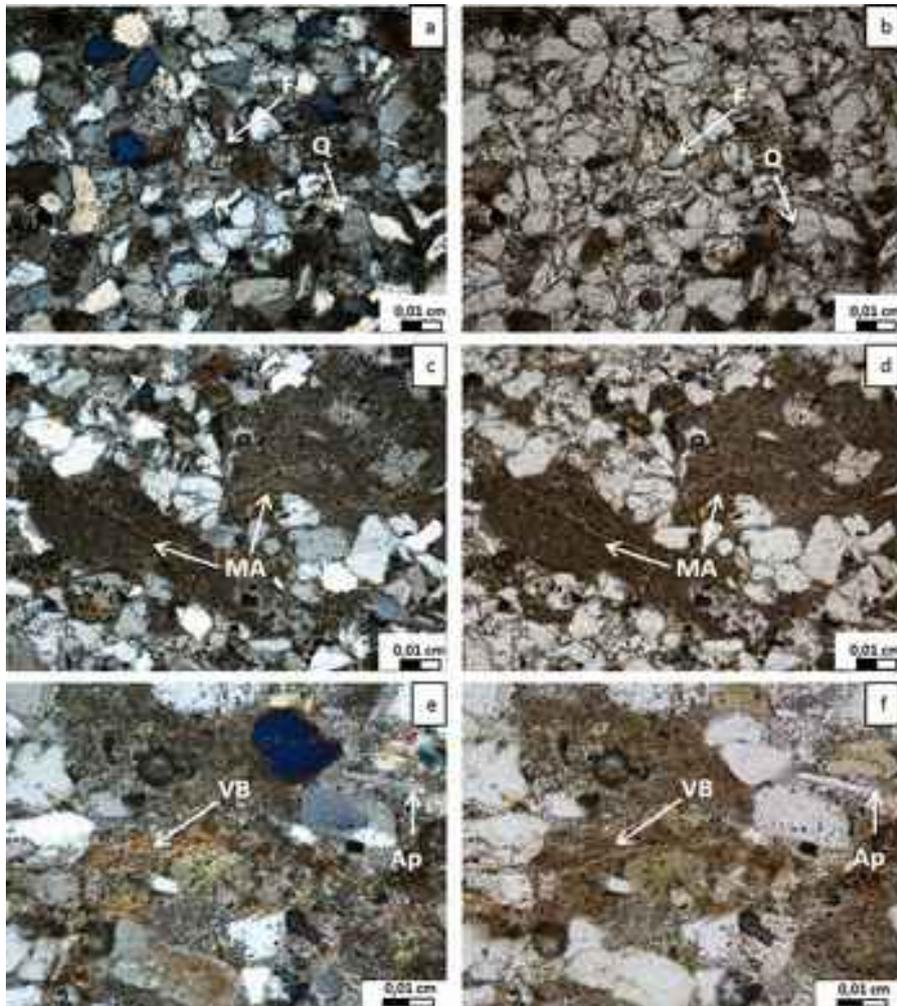


Figure 5.10 Micrographies (FY1): (a, b) d'un assemblage détritique de quartz (Q) et de feldspaths (F), aux formes anguleuses à sub-arrondies ; (c, d) d'une matrice fine argileuse (MA), jaune verdâtre; (e, f) de matériau argilo-pélitique formant des cutanes semblables à ceux créés par l'activité de voiles bactériens (VB); d'un cristal isolé d'apatite (Ap).

Vers le haut (FY11), la proportion de la matrice intergranulaire diminue légèrement et les joints de grains, caractérisés par des contacts plans, sont alors plus fréquents. L'espace intergranulaire est généralement rempli par une matrice argilo-péltique brunâtre (LPNA), parfois silicifiée ou, plus rarement, occupé par des plages vert pale (LPNA). Ce même matériau péltique peut également s'organiser en lamines ou en cutanes, dont certaines moulent la surface des quartz sous-jacents (Fig. 5.10 e, f). Ces structures en cutanes sont très semblables à celles produites par l'activité de voiles bactériens dans des contextes similaires. Enfin, quelques cristaux épars d'apatite sont observables dans l'ensemble du matériau (Fig. 5.10 e, f).

Du point de vue de l'altération (Fig. 5.11 a, b), comme dans le faciès précédent, le plagioclase semble avoir remplacé tout ou partie de feldspath potassique en suivant les plans de clivage (albitisation). Cette première phase a été suivie par la cristallisation de calcite et de silice secondaire dans l'espace intergranulaire fin. Ces deux phénomènes n'ayant pu être observés de manière contiguë, il est difficile d'en déterminer l'ordre ou les relations génétiques. Enfin, l'espace poral plus ouvert a finalement été cimenté par une matrice argileuse riche en kaolinite.

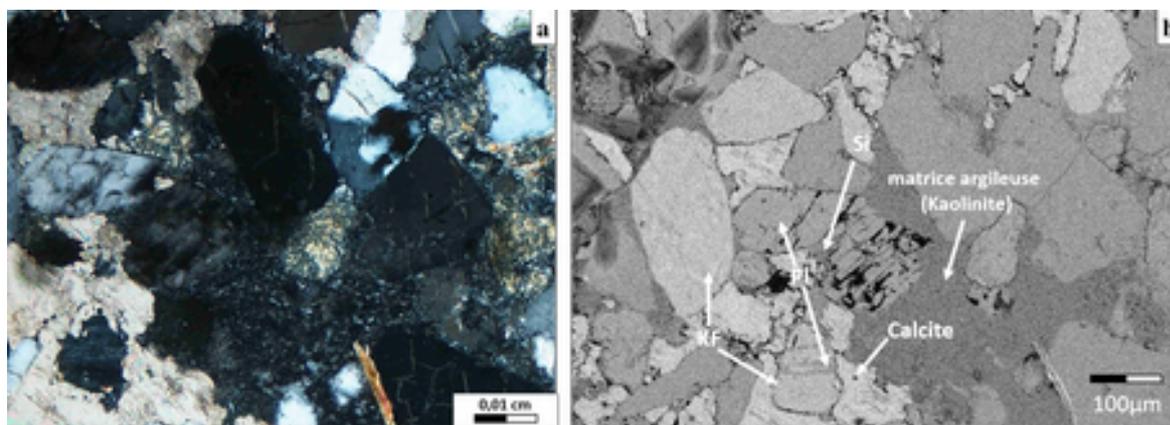


Figure 5.11 Micrographies (FY11) montrant : (a, b) un assemblage de feldspaths potassiques (KF) et de plagioclases (PI) ponctuellement cimentés par des silicifications (Si) et des plages de calcite (Ca). Dans les zones à porosité plus ouverte, l'espace est occupé par une matrice argileuse riche en kaolinite.

Le faciès sus-jacent (FY13) possède une texture gréseuse à arkosique. Les grains de 1,3-2,0 mm sont essentiellement des quartz, associés à des feldspaths potassiques et des plagioclases, moins abondants (Fig.5.12 a, b). A cela s'ajoute la présence de quelques clastes polycristallins (ϕ : 3-4 mm) dans lesquels les contacts intergranulaires sont engrenés. En revanche, les grains de la matrice gréseuse, lorsqu'ils sont jointifs, présentent entre eux des contacts plans. L'ensemble de ces grains présente en général un assez fort coefficient d'usure. Enfin, à ces constituants majeurs sont associés des fantômes de petits micas, probablement de la biotite à l'origine, très chloritisés (Fig.5.12 c, d, e).

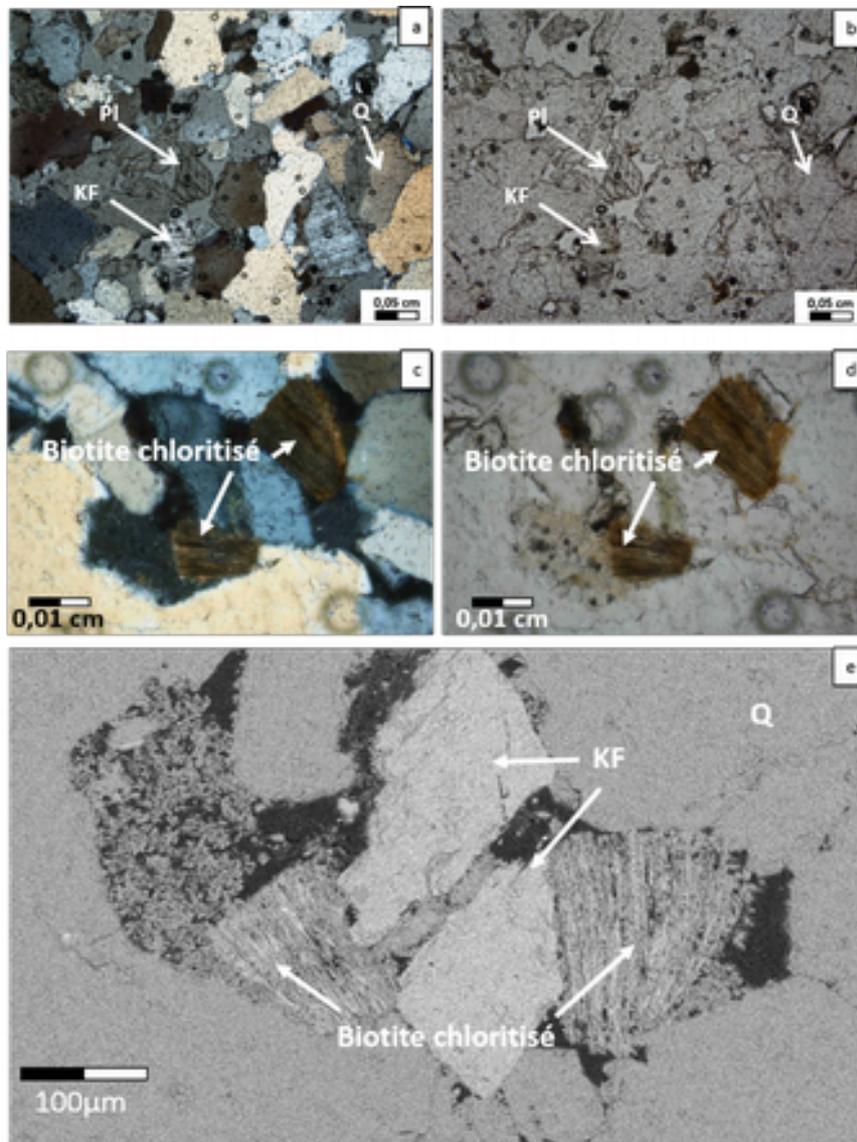


Figure 5.12 Micrographies (FY13) : (a, b) des quartz (Q), largement dominants, associés à des feldspaths potassiques (KF) et des plagioclases (Pl); (c, d, e) fantôme de biotite tout ou partiellement chloritisé (Annexe 2 Tableau 6.1 et 6.2)

En remontant, la minéralogie reste sensiblement identique avec toutefois une diminution de la taille de grain, comprise entre 0,5 et 0,8 mm (Fig.5.13 a, b). Le degré d'altération, assez faible, varie selon la nature des minéraux ; pratiquement inexistante pour les quartz et faible pour les feldspaths, il peut être plus poussé pour les rares micas observés. Enfin, la porosité beaucoup plus réduite (5%) et encore ponctuellement remplie de calcite (Fig. 5.13 c, d, e).

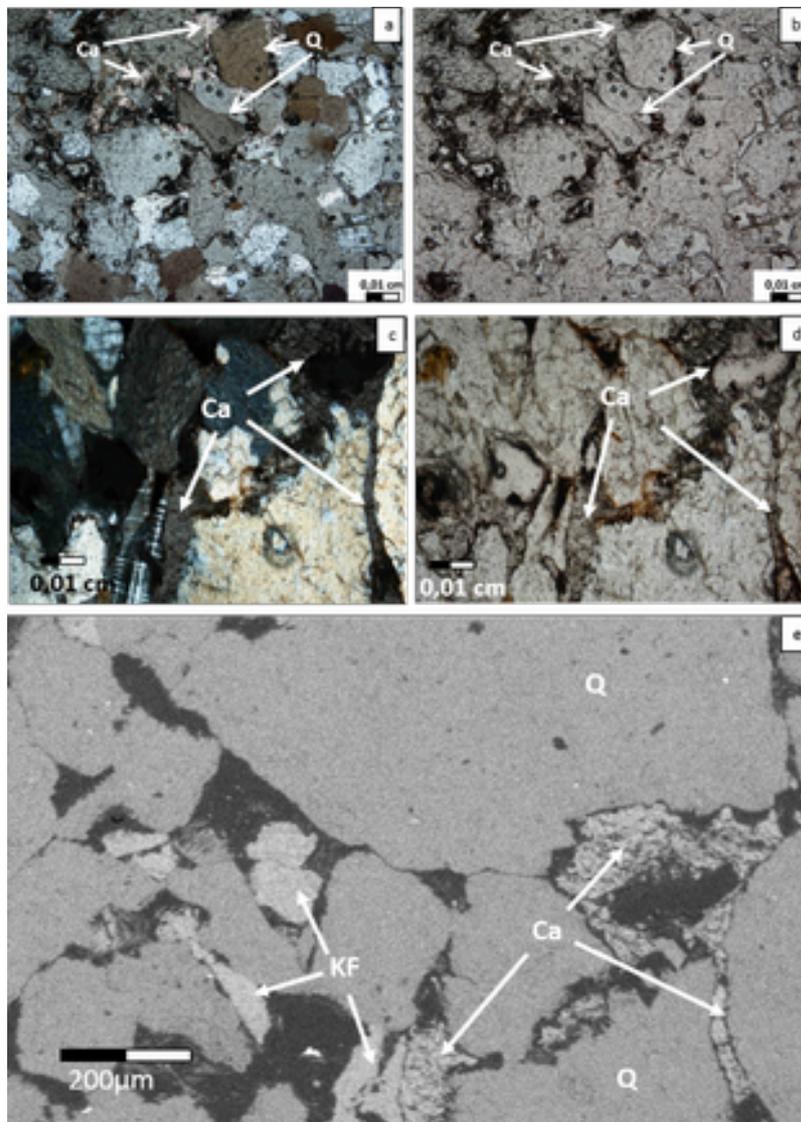


Figure 5.13 Micrographies (FY15) montrant : (a, b) la porosité du squelette quartzo-feldspathique (Q, KF) remplie par calcite (Ca). Les quartz au contact de la calcite sont fréquemment affectés par des golfes de corrosion (c, d). Au MEB (d), il apparaît que la calcite cristallise généralement masses poreuses.

Au sommet de la séquence, le faciès se caractérise par une alternance arythmique de matériaux fins puis plus grossiers. Cette variabilité concerne autant la granulométrie des minéraux que l'épaisseur des lits qu'ils constituent (Fig. 5.14 a, b). Le faciès est constitué des grains de quartz fins de 0,01-0,03 mm qui sont associés à de petit micas bruns (biotite) ainsi qu'à des plages brunâtres (LPNA) à la texture fibreuse (Fig. 5.14 c, d). Plus haut, la granulométrie de ce niveau pélitique devient beaucoup plus grossière, et l'on observe alors la présence de clastes de 0,05-0,07 mm de diamètre moyen (Fig. 5.14 e, f).

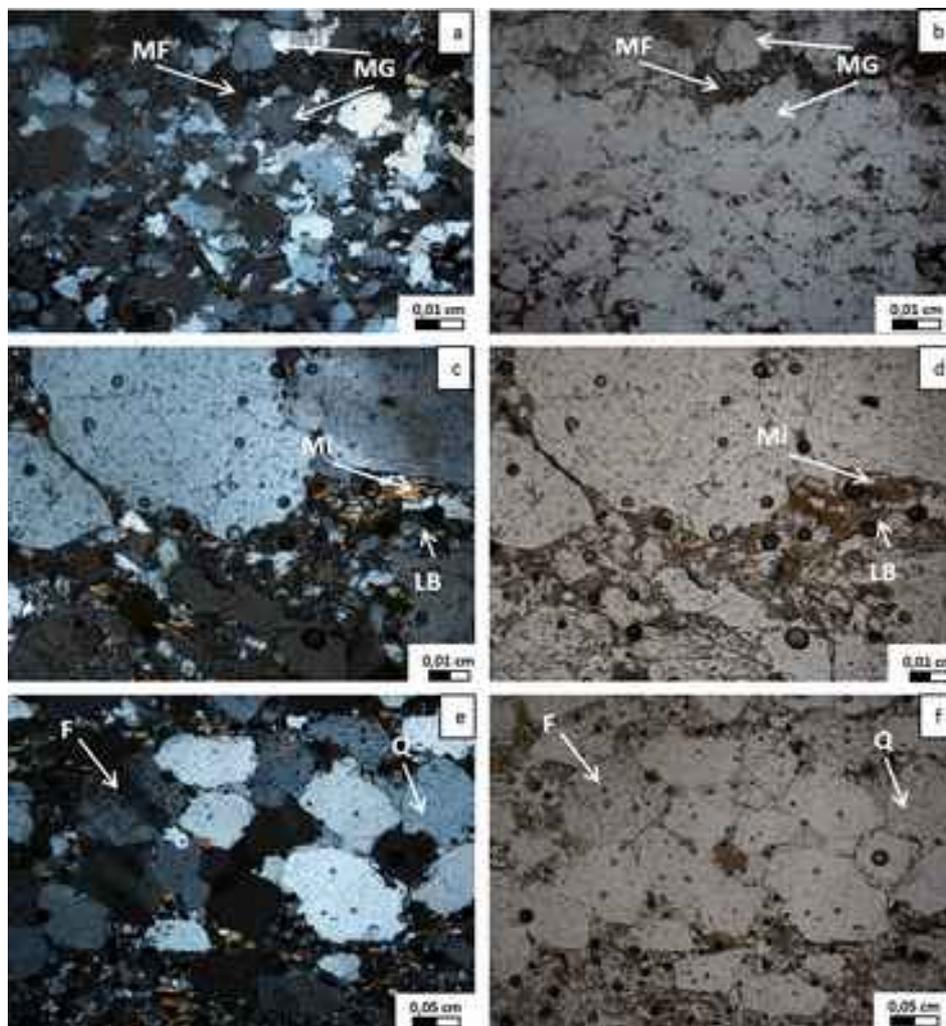


Figure 5.14 Micrographie (FY15): (a, b) d'une alternance arythmique de matériau fin (MF) et plus grossier (MG); (c, d) des feuilletts de micas (Mi) et de plages brunâtres à texture fibreuse ; (e, f) des clastes grossiers de quartz (Q) et feldspath (F).

A la transition des séquences V2bern et V2bron de la Formation FY, on observe (FY17) la présence d'un faciès riche en une matrice argileuse très fine (50-60%), emballant quelques cristaux de quartz (5-7%) et de feldspaths (3-5 %) de 0,03-0,05 mm, anguleux à sub-anguleux, et des micas altérés (20-30%). Des patches d'oxydation marron-rouille sont disséminés dans l'ensemble de cette matrice argileuse. Le litage micrométrique souligné à la base par les micas devient moins visible vers le haut. Parallèlement, la présence de cristaux anguleux de quartz, et parfois de feldspaths, s'accompagne localement d'une plus grande concentration de feuilletts micacés (Fig. 5.15 a, b). En d'autres endroits, ces micas soulignent également ce qui ressemble à des micro-rides (Fig. 5.15 c, d).

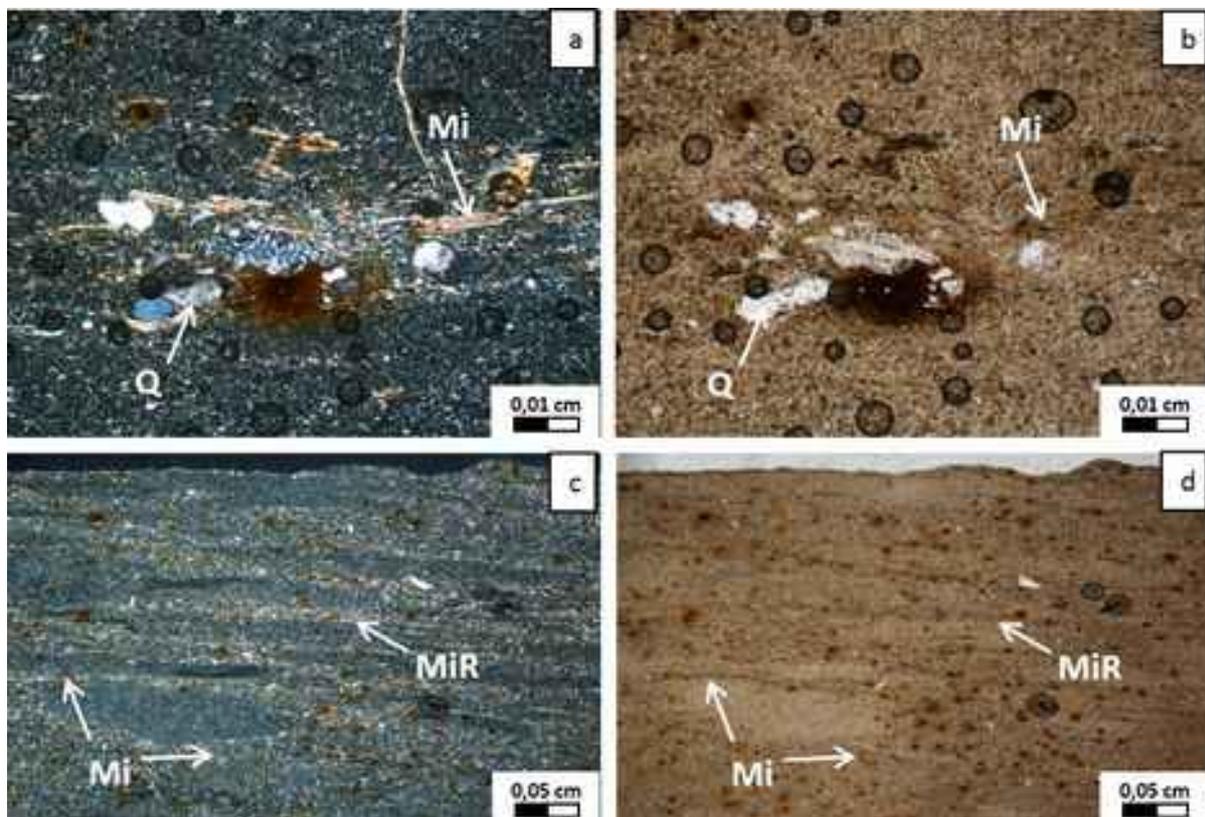


Figure 5.15 -Micrographies (FY17) montrant : (a, b) la concentration de feuillets micacés (Mi) au voisinage immédiat des cristaux de quartz anguleux (Q); (c, d) des micas (Mi) soulignant des structures de micro-rides (MiR).

Séquence V2bron

Le faciès le plus fréquent de la séquence V2bron est constitué d'une matrice péliito-argileuse, relativement homogène si l'on excepte ses variations de couleur (FY20/21). Ainsi, vers le haut du faciès, les teintes plus claires sont dues à l'apparition de plages blanchâtres (0,2-0,4 mm) de calcite qui se disséminent dans la matrice quartzo-argileuse très fine par ailleurs localement enrichie en concentrations de quartz très fin. Cette distribution irrégulière de plages claires dans une matrice plus sombre confère au matériau un aspect presque « porphyroblastique ». Enfin, dans l'ensemble de l'échantillon, on observe de petits granules de calcite disséminés dans la matrice. Dans la partie rougeâtre, le matériau est essentiellement composé d'une matrice argilo-quartzeuse, beige (LPNA) à brun foncé (LPA), très homogène qui emboîte de petits agrégats microcristallins (0,06-0,08 mm) de calcite (Fig. 5.16 a, b) et de quartz, ces derniers étant les moins abondants. Dans la partie jaunâtre en contact avec la précédente, la teneur en calcite croît sensiblement (Fig. 5.16 c, d, e). Par ailleurs, la distribution non homogène de la calcite se traduit par une texture plus nuageuse sans pour autant souligner une quelconque stratification.

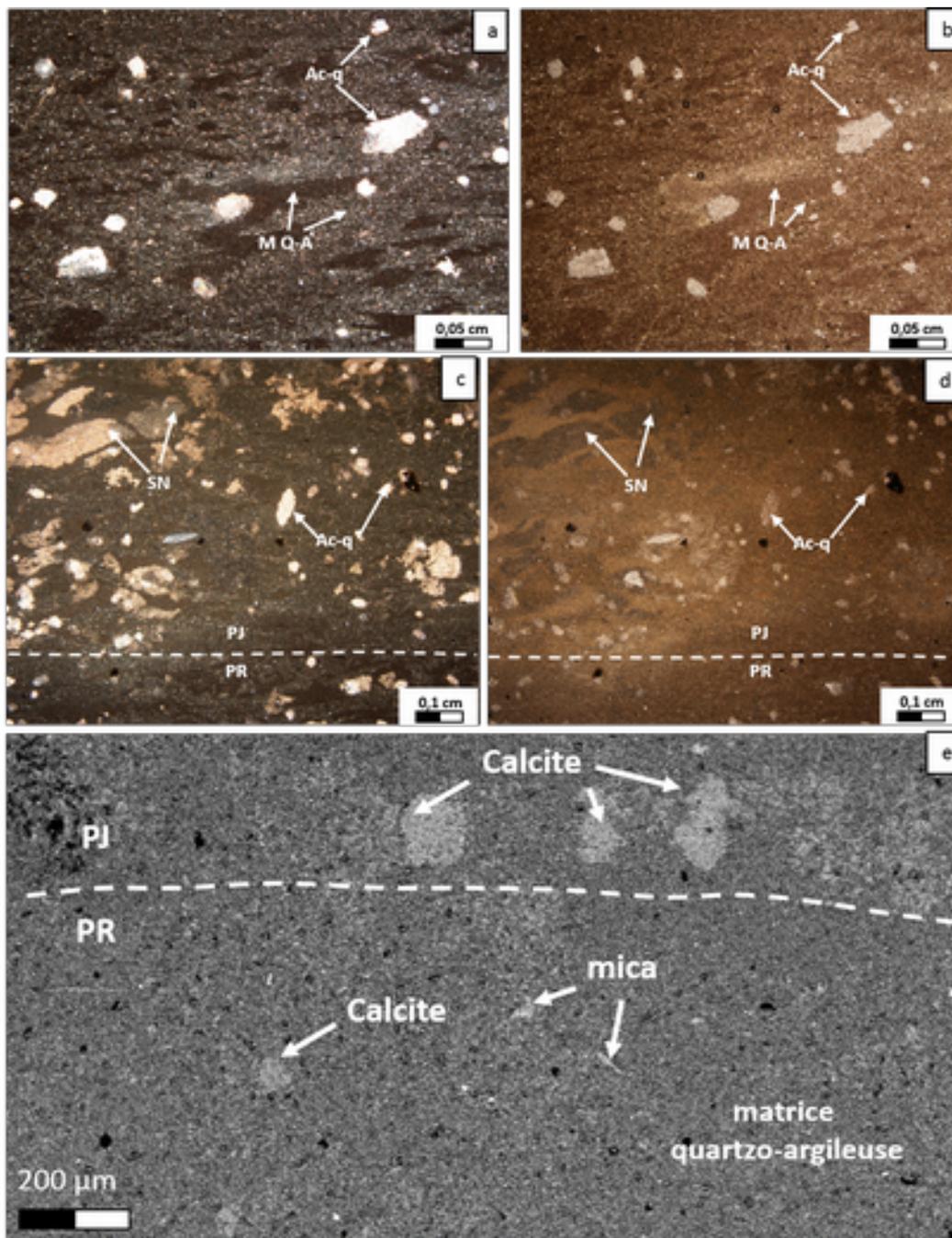


Figure 5.16 - Micrographies (FY20/21) : (a, b) d'une matrice quartzo-argileuse (M Q-A) emballant de petits agrégats microcristallins de calcite et de quartz (Ac-q); (c, d, e) l'augmentation des teneurs en agrégats de calcite et de quartz (Ac-q) et des structures nuageuses (SN) au passage d'un domaine rougeâtre (PR) et d'un domaine jaunâtre (PJ) (Annexe 2 Tableau 6.2).

Plus haut, la texture se complexifie avec des plages successivement brunâtres (LPNA) très argileuses jusqu'à des zones blanchâtres sub-arrondies à nuageuses, constituées de calcite ou composées d'un mélange gris de calcite, de quartz et d'argile (Fig. 5.17 a, b). Enfin, on observe dans l'ensemble de l'échantillon des agrégats de calcite micro-cristalline. Cependant, dans la partie jaunâtre, ces agrégats sont souvent associés avec des taches brun rougeâtre dont la partie centrale est occupée par des plages opaques (Fig. 5.17 c, d) partiellement constituées de cristallites d'oxyde de fer (Fig. 5.17 e). Il est probable que la partie opaque complémentaire soit de la matière organique.

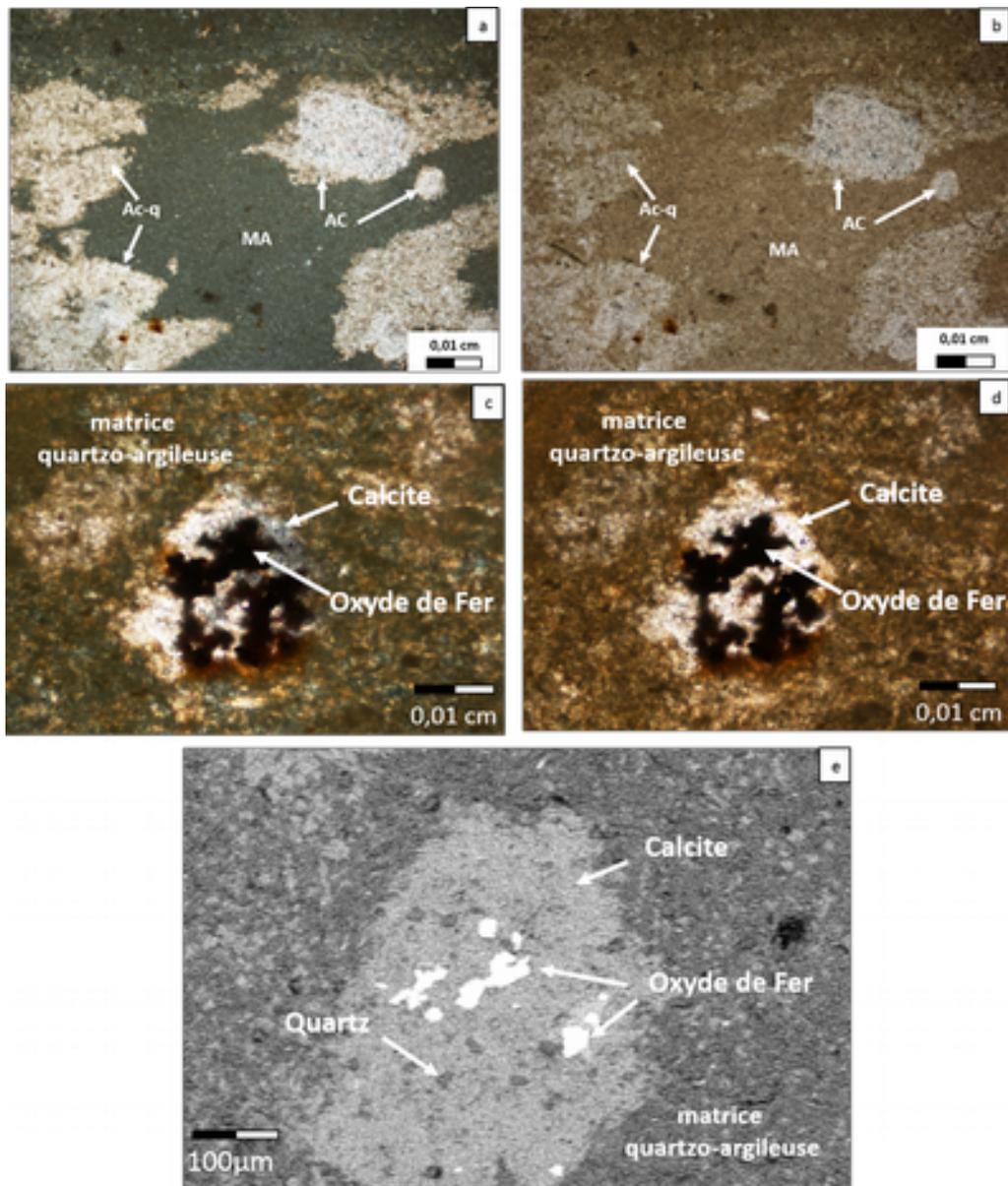


Figure 5.17 Micrographies (FY20/21): (a, b) de la matrice argileuse (MA) envahie d'agrégats de calcite (AC) et de patches composés d'un mélange de calcite et de quartz (Ac-q). Parfois, les agrégats de calcite sont digérés par des matériaux opaques (c, d) dont l'observation MEB (e) révèle une partie centrale est occupée par des oxydes de fer. Les agrégats sont emballés dans la matrice quartzo-argileuse (Annexe 2 Tableau 6.2).

VI.3 Formation Nagoryanska (FN)

Séquence V2ka

Les faciès de la formation FN, à grain beaucoup plus fin que les faciès des Formations FM et FY précédentes, peuvent être qualifiés de silto-argileux à argilo-silteux. A la base, cette séquence a livré des structures en chevrons (« cone-in-cone ») qui font souvent débat quant à leur origine minérale ou biologique (« stromatolite-like »).

Macroscopiquement ces structures (FN2) sont constituées d'une succession de matériaux fins devenant progressivement plus clairs du bas vers le haut. A la base, un matériau fin, grisâtre et taché de plages plus colorées, est recoupé verticalement par des filaments brunâtres distribués sans schéma d'organisation clair. Plus haut, le développement de la matrice grisâtre a été brusquement interrompu par le dépôt horizontal d'un lit micrométrique de matériau brun (apparemment argileux), au-dessus duquel la matrice grisâtre réapparaît, toujours associée à la présence des filaments brunâtres verticaux. La partie sommitale est caractérisée par l'augmentation de la densité des filaments brunâtres. Vers le haut, ce phénomène est tel que l'accumulation des filaments conduit à la formation de petits lits assez homogènes et plus foncés que l'ensemble sur lequel ils reposent.

Sur le plan de l'organisation microscopique, la base de ces structures est constituée par de la calcite colonnaire. Cette morphologie est la conséquence de la croissance contiguë de colonnettes de calcite se développant deux à deux, l'une et l'autre selon le même plan de clivage mais accolée selon le second plan de clivage de ce minéral, qui fait avec le précédent un angle de 60°. Les clivages internes aux cristaux de calcite sont soulignés par de la matière organique noire, tandis qu'entre les cristallites le matériau interstitiel est plus clair, probablement un mélange de matière organique et d'argile (Fig. 5.18). Ces domaines de calcite colonnaire contiennent également des plages opaques et sub-hexagonales possédant des bords très nets révélateurs de leur caractère authigène. En lumière réfléchie (Fig. 5.18), une grande part de ces plages présente une teinte blanche caractéristique d'oxyde de fer de type hématite. L'autre partie, de couleur marron, semble être un mélange de calcite et de matière organique, ce qui suggère que l'oxyde de fer s'est développé par pseudomorphose d'un cristal de calcite préexistant.

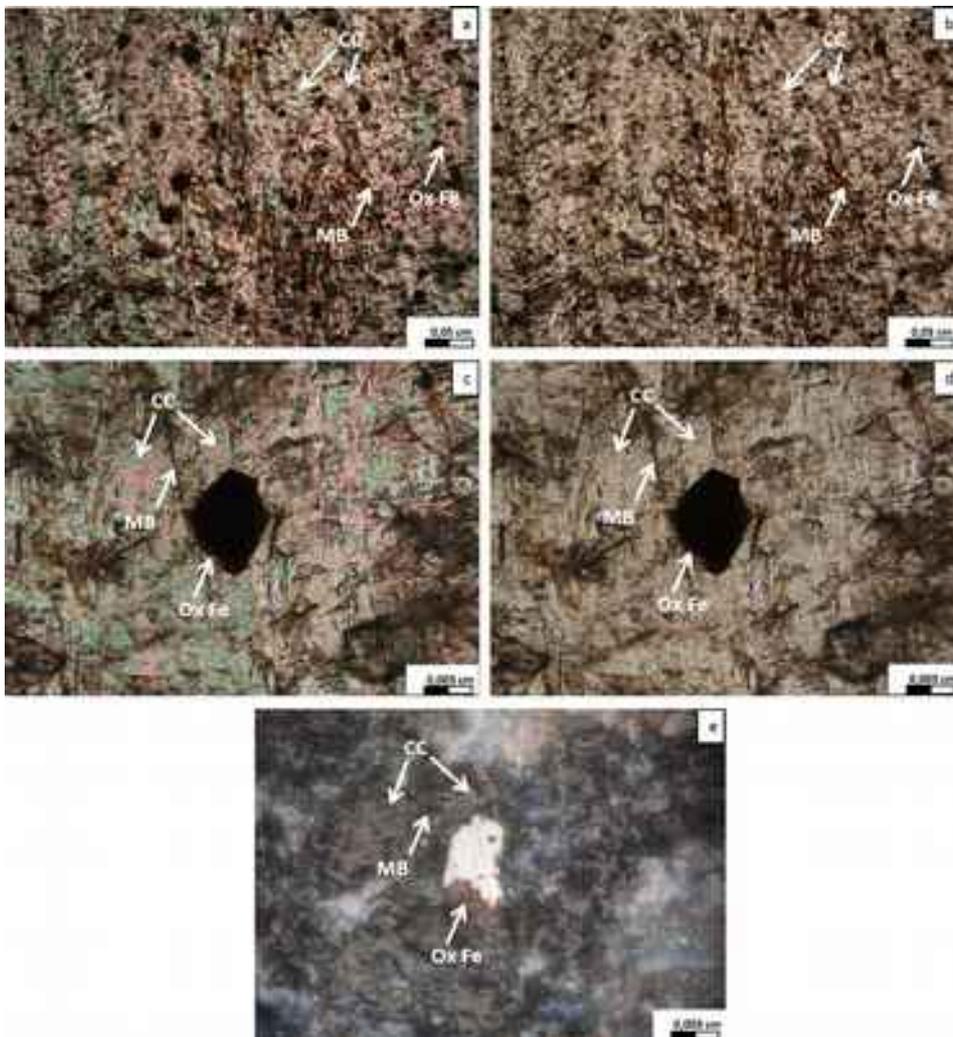


Figure 5.18 Micrographies (FN2): (a, b) de calcite colonnaire (CC) et d'un matériau brunâtre interstitiel (MB) soulignant la bordure des cristallites; (c, d) plages opaques sub-hexagonales constituées (e) d'oxyde de fer (hématite) et d'un mélange de matière organique et de carbonate (lumière réfléchie).

En peu plus haut, l'organisation colonnaire disparaît brusquement (Fig. 5.19 a, b). Des taches brunâtres de matière organique restent visibles, mais elles ne sont plus liées comme précédemment à l'orientation des cristaux de calcite. Par ailleurs, dans ce niveau où la cristallisation du carbonate semble désordonnée, les plages opaques riches en oxyde de fer disparaissent.

Au-dessus du niveau argileux brunâtre précédemment mentionné (Fig. 5.19 c, d ; Fig. 5.20 a, b, c), le dépôt carbonaté montre un aspect colloforme et contient quelques rares traces de matière organique s'orientant verticalement (Fig. 5.21 a, b.). Enfin, les filaments brunâtres deviennent de plus en plus abondants vers le sommet et forment le niveau très riche en matière organique qui scelle cette structure en chevrons (Fig. 5.21 c, d, e).

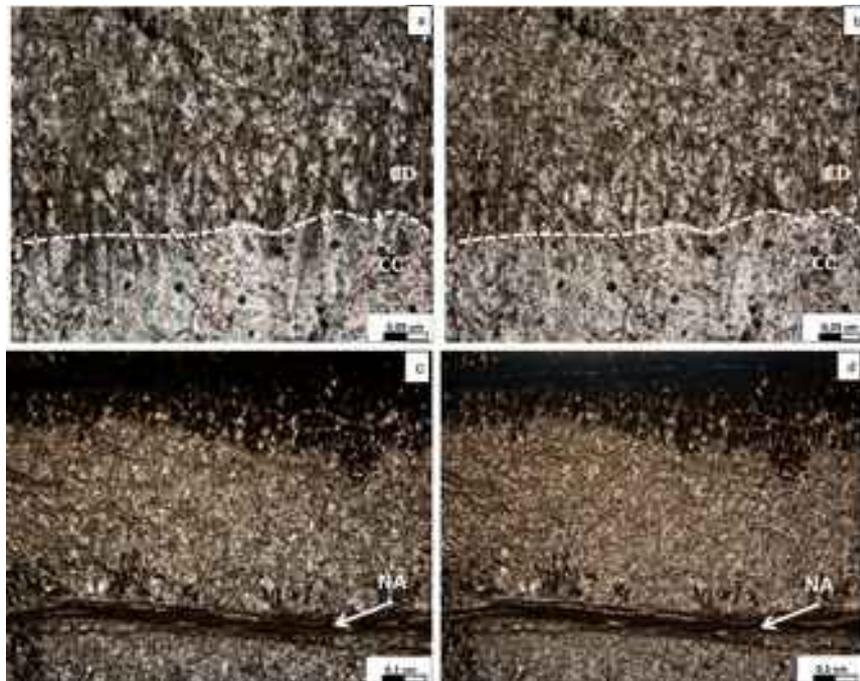


Figure 5.19 - Micrographies (FN2) montrant : (a, b) la transition entre les calcites colonnaire (CC) et désordonnée (CD); (c, d) le lit argileux (NA) brun faisant l'interface.

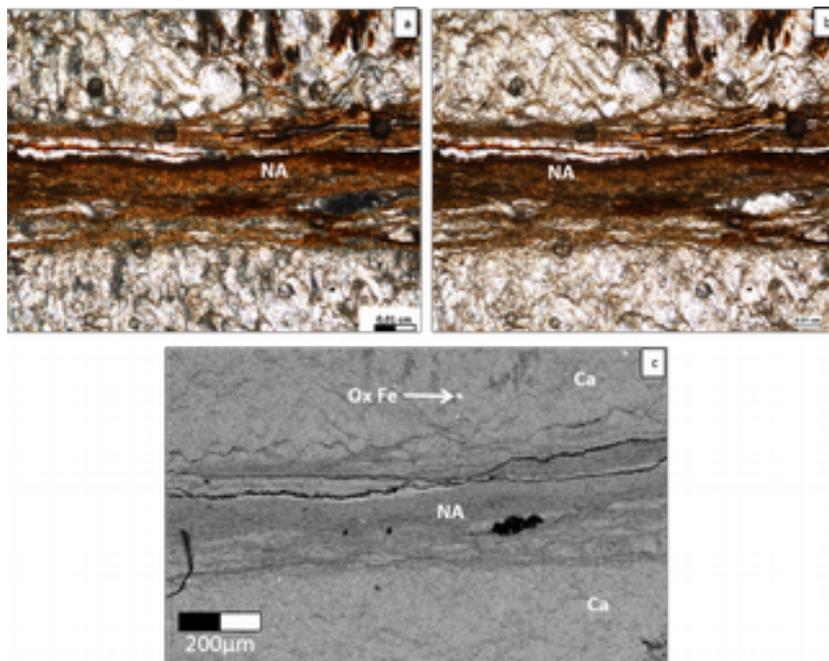


Figure 5.20 Micrographies détaillées (FN2) montrant: (a, b) la structure anastomosée du lit argileux brun du voile bactérien (NA) et (c) la présence de rares cristaux d'oxyde de fer (Ox Fe) dans le dépôt sus-jacent de calcite désordonnée (MEB) (Annexe 2 Tableau 6.2).

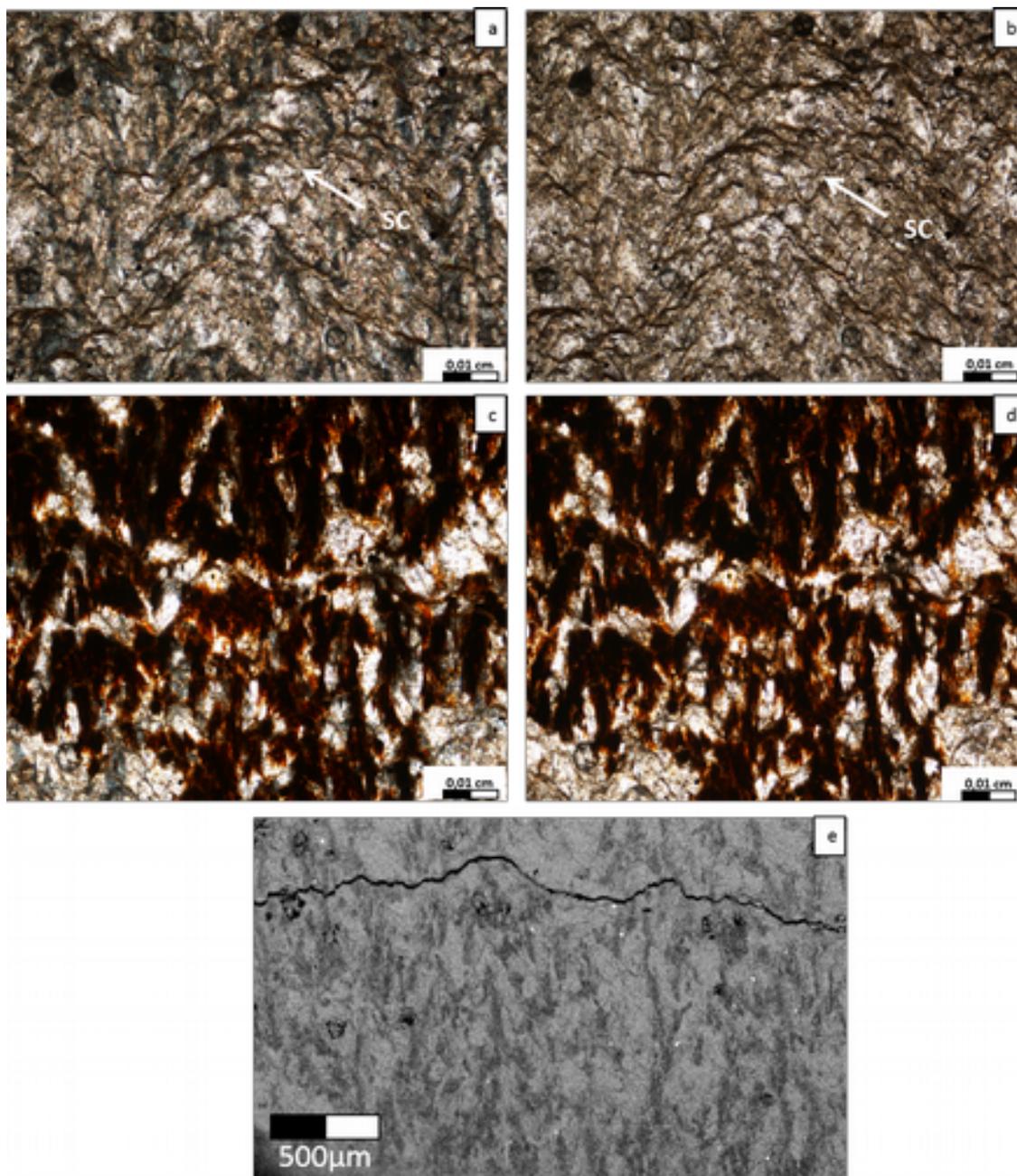


Figure 5.21 Micrographies (FN2): (a, b) du dépôt de calcite à structure colloforme (SC) et (c, d) du niveau très riche en filaments brunâtres, riches en matière organique (MO), coiffant la partie sommitale de la structure en chevrons.

Caractéristiques pétrographiques des concrétions phosphatées

Une étude pétrographique détaillée a été menée sur une concrétion grossièrement sphérique de petit diamètre (2,8 cm) afin d'observer toute la structure sur une seule section de roche. Le cœur de forme allongée (Fig. 5.22 A, B) possède une composition minéralogique hétérogène : sa partie centrale est constituée un assemblage assez compact de cristaux hétérométriques (1 à 50 μm) de calcite. Cette calcite bien cristallisée (Fig. 5.22 C, D) est associée à des agrégats de cristaux de pyrite (Fig. 5.23). La partie externe du cœur, beaucoup moins bien cristallisée, est constituée par une matrice micro- à cryptocristalline faite d'un mélange de calcite et d'apatite, dont les variations de proportions expliquent les variations de couleurs, gris, brun à jaunâtre (Fig. 5.22 E, F, Fig. 5.23, Fig. 5.24).

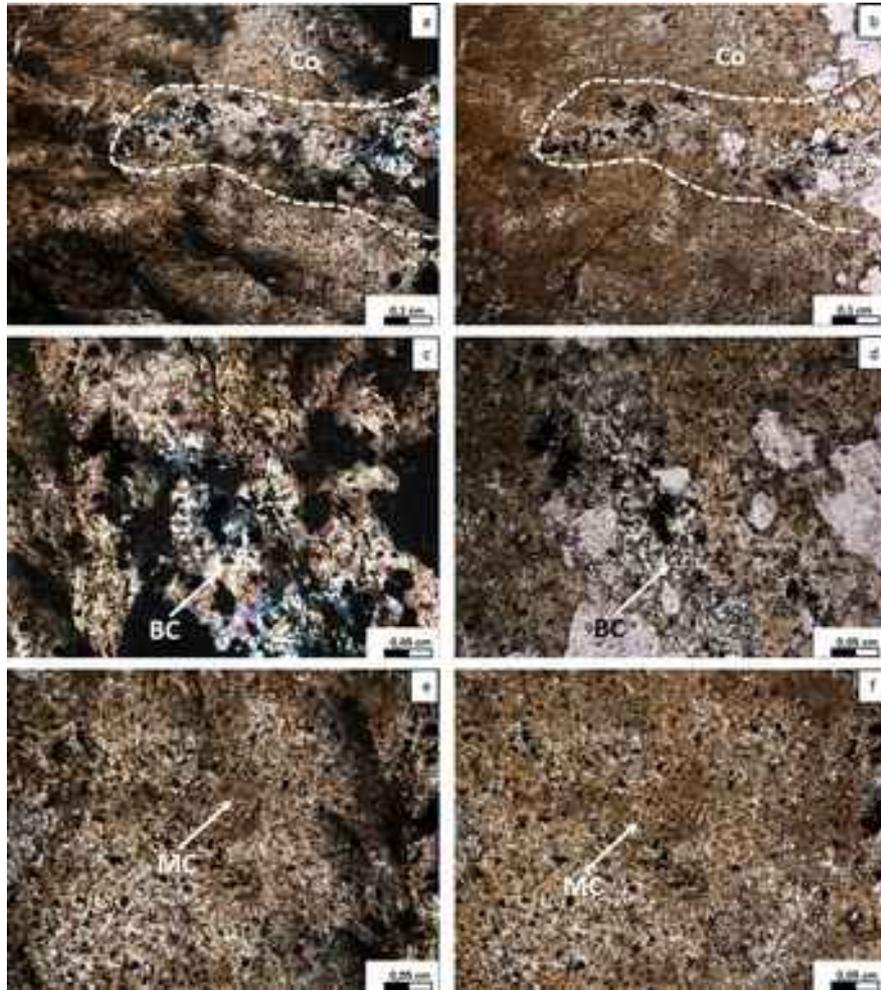


Figure 5.22 Micrographies : (A, B) du cœur allongé de la concrétion (Co); (C, D) des cristaux de calcite bien cristallisée (BC) formant la partie interne du cœur; (E, F) mélange microcristallin (MC) de calcite et d'apatite forme la partie externe du cœur.

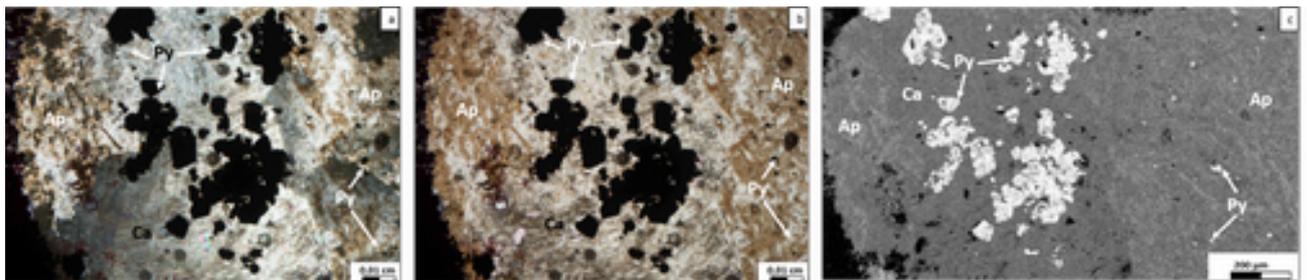


Figure 5.23 Micrographies du cœur de la concrétion, composé essentiellement de calcite (Ca), et localement d'agrégats de cristaux de pyrite (Py) ; entouré l'apatite (Ap).

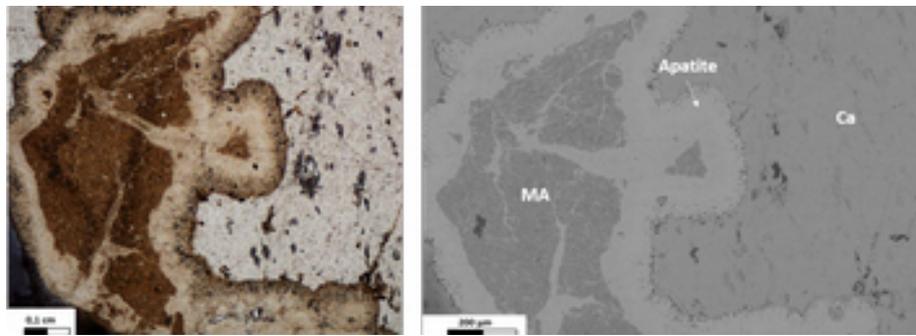


Figure 5.24 Micrographies optique et MEB de la partie centrale de la concrétion montrant le remplacement du carbonate initial par le matériau phosphaté : Ca – calcite ; MA – matrice argileuse.

Vers les bordures, les plages toujours très riches en phosphate deviennent très brunâtres, presque noires, du fait d'un enrichissement en argile et probablement en matière organique (Fig. 5.25). La pyrite est toujours présente, ainsi que des cristaux d'oxyde de fer (hématite) qui ne sont pas observables dans la partie centrale de la concrétion (Fig. 5.25). Enfin, on remarquera que dans ce domaine, des plages importantes de calcite peuvent encore être présentes (Fig. 5.25).

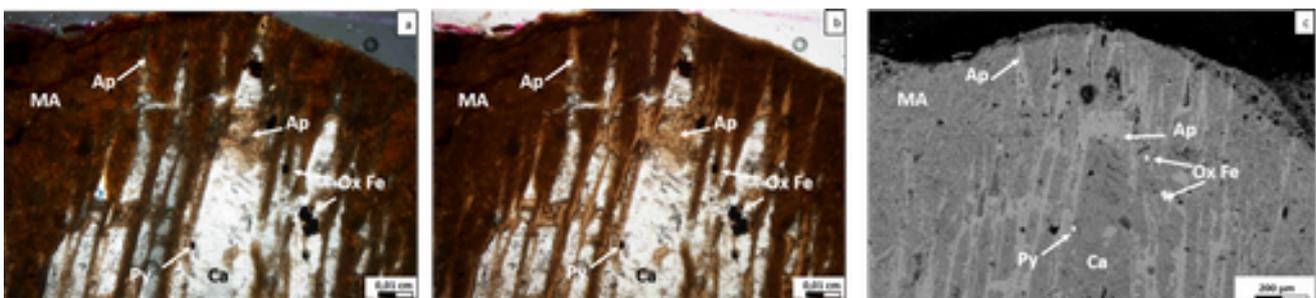


Figure 5.25 Micrographies en lumières LPNA (A), LPA (B) et LR (C) montrant la bordure d'une concrétion constituée d'une matrice argileuse (MA) scellant des plages d'apatite (Ap) ayant tout ou partie remplacé la calcite primaire (Ca). Ce domaine périphérique de la concrétion contient de petits cristaux de pyrite (Py) et d'oxyde de fer (Ox Fe) généralement localisés dans les zones de contact entre apatite et calcite.

VI.4 Formations Supérieures Indifférenciées (UUF)

A la base, cet ensemble de formations comprend une succession de niveaux grésopélitiques à stratifications entrecroisées. Typiquement, ils sont pour l'essentiel constitués de quartz en grains subanguleux et relativement bien triés (0,05-0,10 mm), qui ont entre eux des contacts plans ou concavo-convexes (Fig. 5.26 a, b). Les autres minéraux détritiques sont peu abondants. Il s'agit de micas (muscovite et biotite), orientés selon le plan de stratification (Fig. 5.26 a, b & Fig. 5.27), associés à des plagioclases assez altérés.

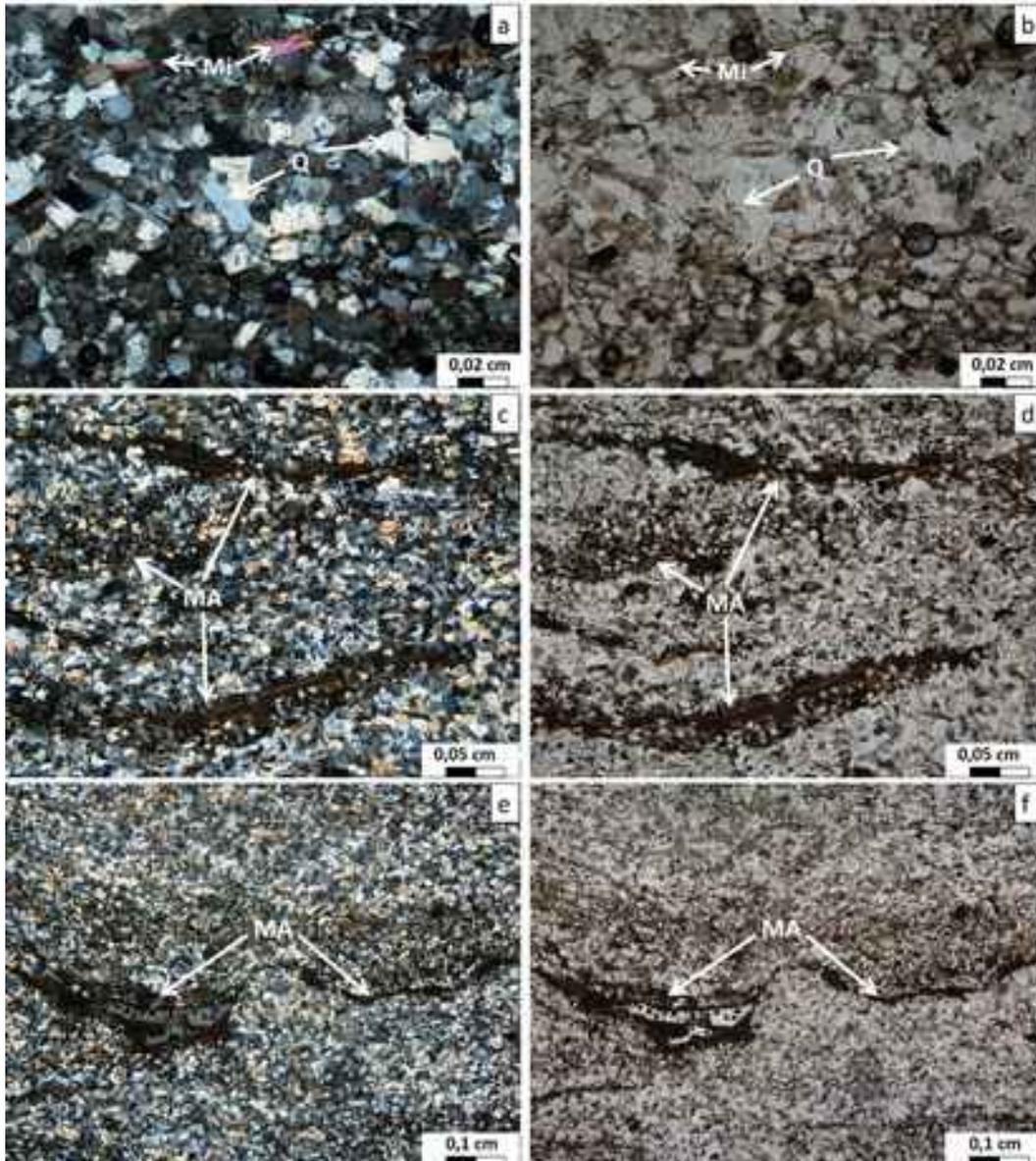


Figure 5.26 Micrographies (UUF1): (a, b) d'un assemblage de grains subanguleux de quartz (Q) relativement bien triés et des micas (Mi) orientés selon le plan de stratification; (c, d), des concentrations en matrice argileuse brunâtre (MA) soulignant des stratifications entrecroisées et (e, f) accumulées dans des dépressions liées à des micro-rides ou des surfaces d'érosion.

Entre ces grains, la porosité est occupée par une matrice micro- à cryptocristalline brunâtre (LPNA), notamment à la base du faciès. De plus, cette même matrice argileuse souligne systématiquement, de manière plus ou moins continue, soit des structures de stratifications entrecroisées - elle repose alors sur un mince lit de quartz plus fin (Fig. 5.26 c-d) -, soit dans des dépressions associées à des micro-rides ou des surfaces d'érosion (« flizzer beddings ? »). Dans ce dernier cas, l'accumulation de cette argile brunâtre peut prendre l'aspect de cutanes. Mais aucun indice tel que la présence de pyrite par exemple ne suggère que leur origine soit biologique. En revanche, localement, le dépôt argileux est associé à la présence d'oxyde de titane (Fig. 5.27), qui indiquent probablement des processus de concentration en minéraux lourds, comme cela est fréquent dans ce type de contexte sédimentaire.

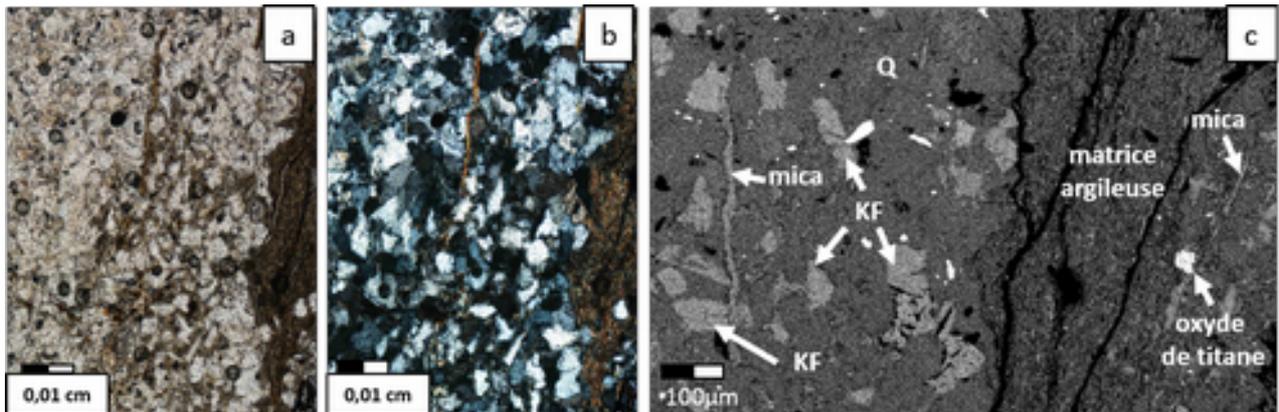


Figure 5.27 Micrographies (UUF1) : (a, b) d'un assemblage quartzo-feldspathique (Q, KF) et de micas orientés selon plan de la stratification au contact de la matrice argileuse brunâtre, contenant (c) des paillettes de micas et des grains d'oxyde de titane (MEB).

Le faciès pélitique sus-jacent (UUF15) est composé d'un squelette quartzueux et d'une matrice argileuse, riche en chlorite. Ce faciès se subdivise en une partie inférieure dépourvue de structures sédimentaires, et d'une partie supérieure à lits millimétriques discontinus et anastomosés (Fig. 5.28 a, b). Ces deux parties sont séparées par une surface faite d'ondulations dissymétriques (anciennes rides de courant ?), qui a été scellée par un mince dépôt argileux brunâtre (LPNA) disposé tantôt en un unique et très fin liseré tantôt comme un enchevêtrement plus épais de cutanes. Ce lit intercalaire contient des paillettes de biotite et de muscovite orientées selon le plan de stratification (Fig. 5.28 c, d). Parfois ce dépôt brunâtre recoupe des lamines préexistantes, ce qui atteste de phénomènes érosifs antérieurs à son dépôt. A la base de la partie supérieure, un horizon de lamines brunes a été interrompu par ce qui semble être un phénomène de glissement (Fig. 5.28 e, f), généralement lié à des conditions d'instabilité de pente.

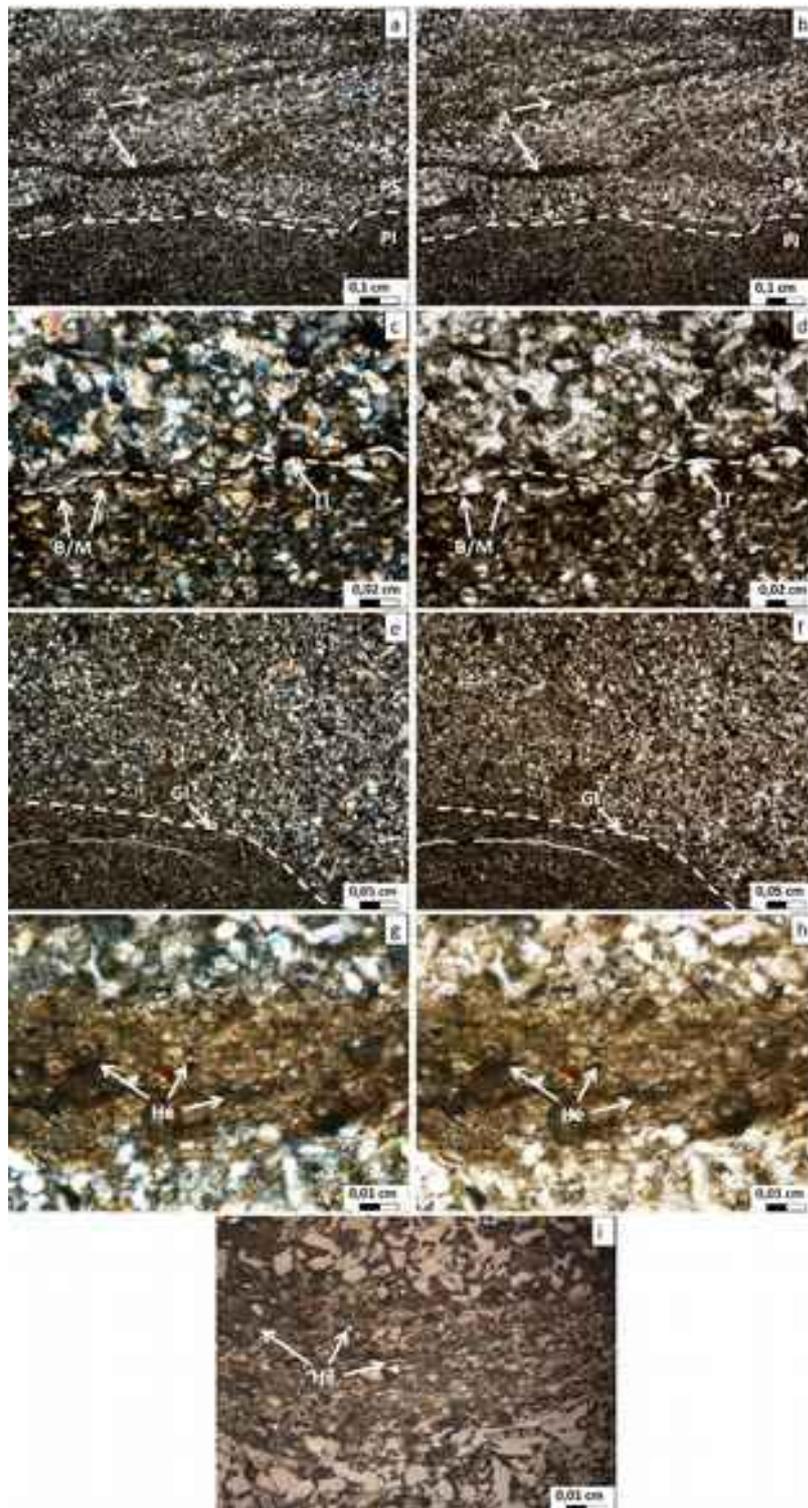


Figure 5.28 Micrographie (UUF15): (a, b) d'une partie inférieure (PI) dépourvue de structures sédimentaires, et d'une partie supérieure (PS) riche en lits millimétriques discontinus et anastomosés (A); (c, d) du lit intercalaire (LI) riche en paillettes de biotite et de muscovite (B/M) orientées selon le plan de stratification; (e, f) d'une trace de microglissement (GI) à la base du niveau, et (g, h) de minéraux opaques (i) de type l'hématite (He) noyés dans la matrice argileuse (MEB).

Cette partie basale est également caractérisée par des quartz fins emballés dans une matrice microcristalline, avec un ratio quartz/matrice de l'ordre de 30:70. Plus haut, ce rapport s'inverse largement en faveur de la fraction quartzreuse dont la granulométrie augmente parallèlement. Cependant, quelle que soit la position dans ce faciès pélitique, les quartz sont toujours anguleux à sub-anguleux, avec toutefois un plus fort coefficient d'allongement dans la partie inférieure. On observe par ailleurs deux populations de quartz l'une à bords francs l'autre à bords très altérés par des golfes de corrosion ; altération qui affecte également les rares plagioclases présents. Lorsqu'ils sont jointifs ces grains de quartz présentent entre eux des contacts plans à concavo-convexes. Les autres minéraux sont essentiellement des micas (muscovite principalement) et des chlorites. Ces dernières apparaissent généralement sous forme des lamelles pléochroïques, vertes à jaune pâle (LPNA), possédant un clivage net. Apparemment, les chlorites sont moins abondantes dans la partie supérieure. Enfin, des grains d'hématite sont associés à la matrice argileuse et distribués parallèlement au plan de stratification (Fig. 5.28 g-i).

Le faciès du niveau sus-jacent (UUF23) est une pélite à structure laminée (Fig. 5.29 a, b). Ces lamines sont alternativement constituées de matrice brunâtre cryptocristalline argileuse emballant des grains de quartz isolés ou en passées, mais de granulométrie assez stricte comprise entre 20 et 60 μm . Par ailleurs, les feldspaths plutôt rares sont des plagioclases très altérés. Les autres minéraux du cortège détritique sont des biotites et des chlorites ainsi que quelques muscovites. Le rapport entre la matrice argileuse et le squelette microgrenu est d'environ 40:60 (Fig. 5.29 c, d). Les grains de quartz bien triés sont assez émoussés et présentent peu de contact entre eux du fait de l'abondance de la matrice argileuse. Lorsqu'ils existent, ils sont majoritairement concavo-convexes, plus rarement plans. Dans les lamines argileuses, des textures brunâtres en cutanes suggèrent des témoignages liés à l'activité de tapis bactériens (Fig. 5.29 c, d).

Plus haut, sur un mètre d'épaisseur (UUF24) le matériau montre le cortège minéral, relativement bien trié, est essentiellement composé de grains de quartz subanguleux plus ou moins émoussés de 0,02 à 0,04 mm intercalé par des lamines régulière argileuses et parfois emballé par une matrice argileuse (Fig. 5.30 A, B). Les feldspaths (plagioclases) restent difficiles à identifier en raison de leur altération.

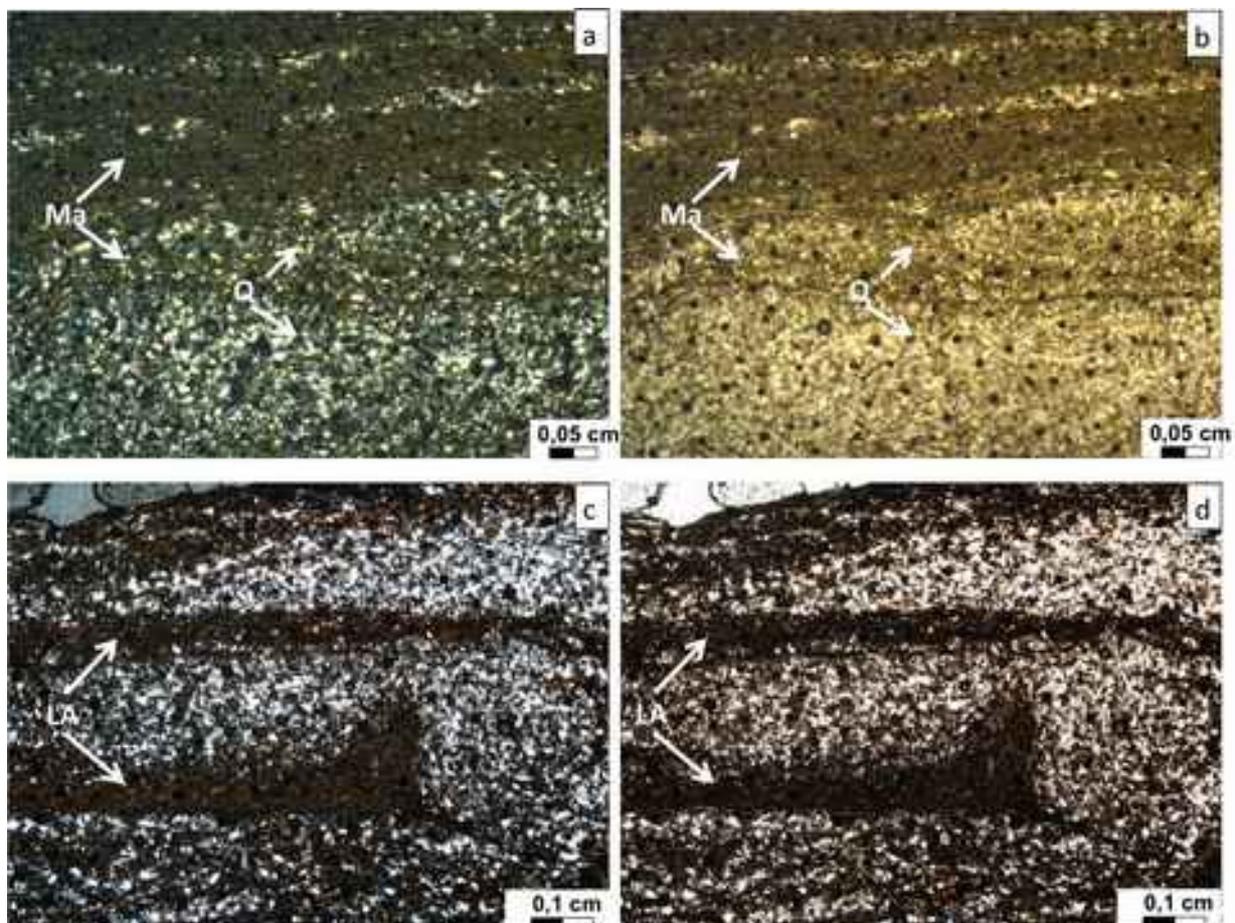


Figure 5.29 - Micrographies (UUF23) montrant : (a, b) passage d'un dépôt quartzeux (Q) massif à un dépôt laminaire riche en matrice argileuse (MA) s'opérant par l'intermédiaire de figures du voile bactérien; (c, d) alternances de lamines quartzieuses claires et de lamines argileuses (LA) brunâtres d'épaisseur irrégulière.

Les autres minéraux du cortège détritique sont des phyllosilicates, biotite, chlorite, et muscovite, dont la plupart sont concentrés dans des lamines et orientés selon le plan de lamination (Fig. 5.30 c, d). Dans les lamines quartzieuses, la présence d'une matrice argileuse rend difficile l'observation des contacts entre les grains. Lorsqu'ils existent, ces contacts sont concavo-convexes, rarement plans.

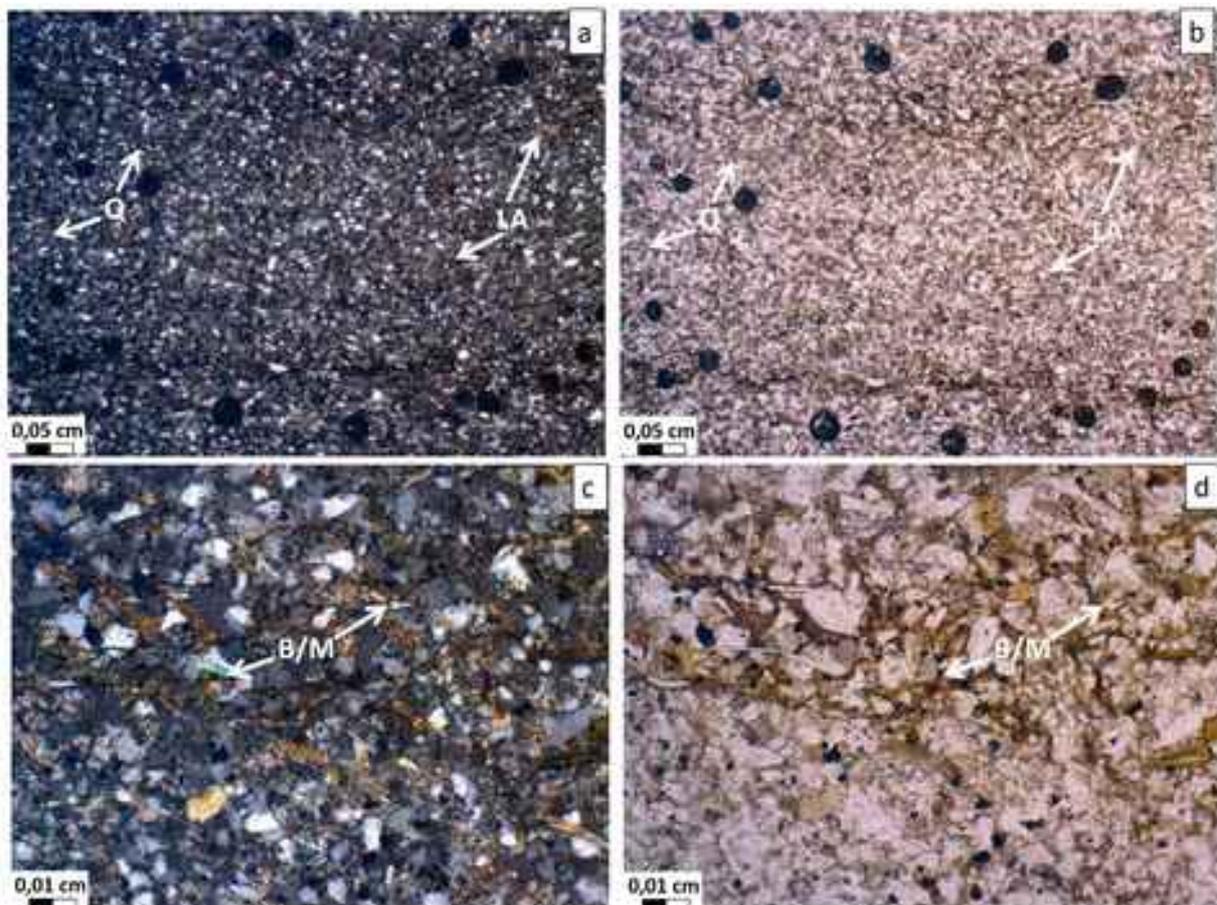


Figure 5.30 Micrographies (UUF24) montrant : (a, b) une lamine de grains de quartz (Q) à angles émoussés intercalée entre des lamines micacées (LA) d'épaisseur régulière; (c, d) des paillettes de biotite et de muscovite (B/M) distribuées parallèlement au plan de lamination.

Le faciès (UUF30) recouvrant le dépôt précédent est lui aussi à une pélite laminée, mais sa lamination est irrégulière. Ces lamines (Fig. 5.31 a, b) sont alternativement constituées de matrice brunâtre argileuse emballant des grains de quartz et de passées essentiellement composées de grains de quartz bien triés (55 à 83 μm). Ces grains fréquemment émoussés possèdent entre eux des contacts essentiellement concavo-convexes et plans, dans une moindre mesure. Les feldspaths sont peu abondants et de nature plagioclasique. Les autres minéraux du cortège détritique sont la biotite, la chlorite, plus rarement la muscovite. Ces minéraux tendent à se concentrer dans des domaines spécifiques formant des passées et des lamines plus ou moins régulières, ou dans des figures d'aspect très contourné qui semblent souligner des phénomènes de fluage au sein du dépôt (Fig. 5.31 c, d). Ainsi, il existe une distribution spatiale assez stricte entre quartz et phyllosilicates. De même, la présence de calcite secondaire semble restreinte à la porosité des domaines quartzueux (Fig. 5.31 e, f). Enfin, au contact du ciment carbonaté, le bord des quartz est généralement corrodé. Malgré cette distribution, il est possible d'estimer le rapport entre la matrice argileuse et l'assemblage microgrenu à environ 40:60. Ce faciès pélitique possède donc un caractère gréseux plus affirmé que les faciès sous-jacents.

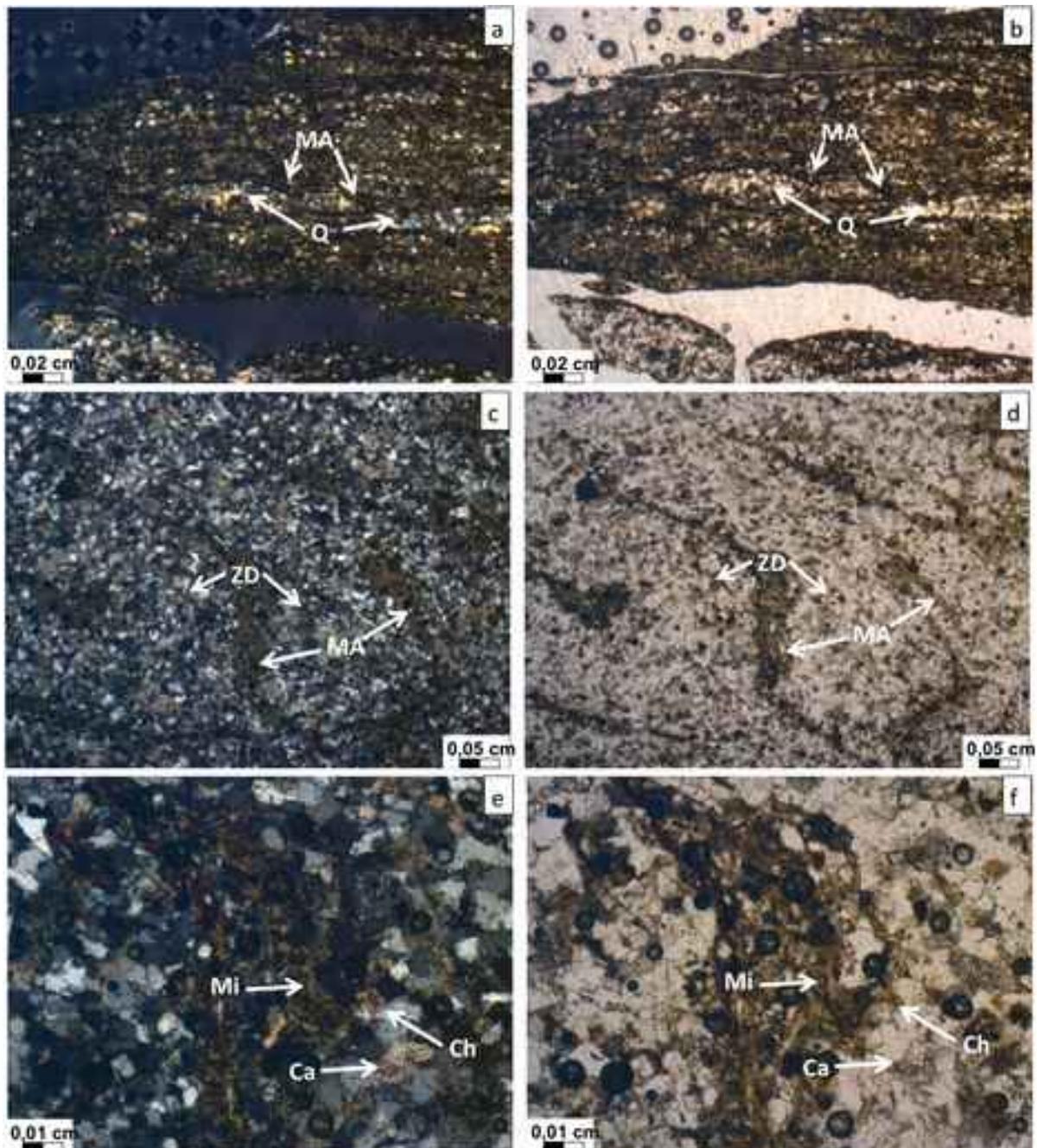


Figure 5.31 Micrographies (UUF30) montrant : (a, b) une passée brunâtre très argileuse (MA) emballant des micro-lentilles de quartz (Q); (c, d) des domaines argileux (MA) à l'aspect très contourné semblant souligner des phénomènes de fluage au sein du dépôt ; (e, f) la concentration de la biotite (Bi) et de la chlorite (Ch) dans les domaines brunâtres tandis que de la calcite (Ca) secondaire se localise dans la porosité des domaines quartzeux.

Au-dessus, sur une épaisseur de 0,5 m, la sédimentation repasse à un faciès grésopélitique (UUF33) à laminations régulières. Alternativement, se succèdent des lamines (Fig. 5.32 a, b), les unes composées de quartz millimétriques aux angles émoussés et aux contacts concavo-convexes, associés à des biotites (plus ou moins chloritisées), à quelques rares grains émoussés de feldspaths potassiques et de plagioclases et de zircons, les autres (Fig. 5.32 c, d) constituées d'une matrice argileuse sombre (argiles) qui emballe des quartz micrométriques

(3 μm en moyenne). Au contact de ces deux types de lamines, il est fréquent d'observer la présence un ciment dans la porosité des lamines quartzieuses.

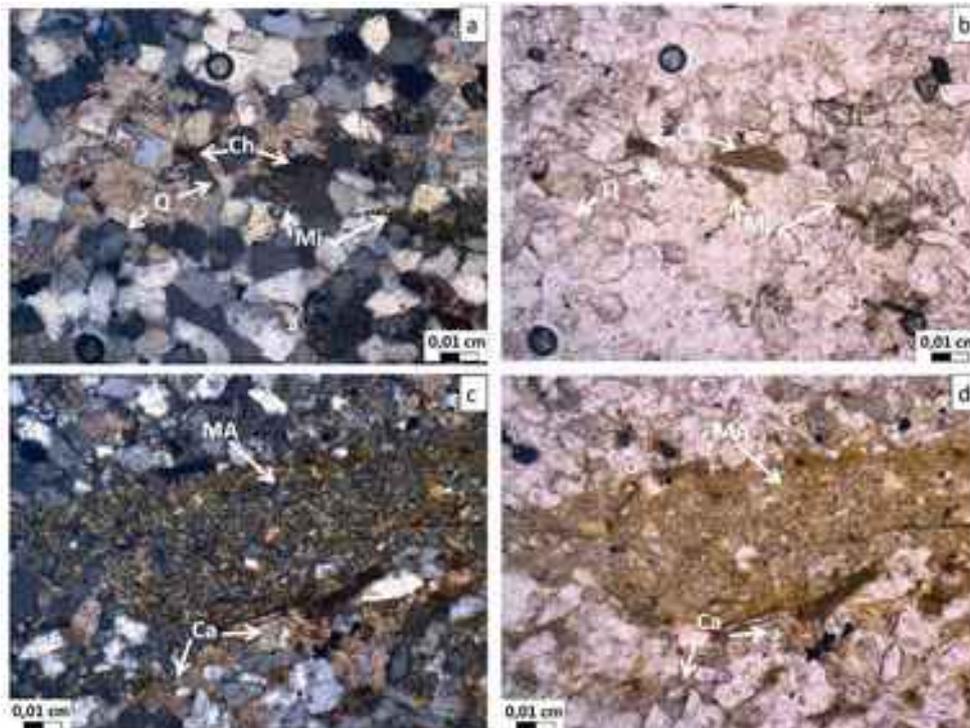


Figure 5.32 -Micrographie (UUF33): (a, b) d'un cortège de quartz (Q), du chlorite (Ch) et des micas (Mi); (c, d) d'une matrice argileuse (MA) et d'une matrice de calcite (Ca).

Selon que la porosité est faible ou importante, le ciment est à prépondérance calcique ou argileux, ce qui suggère que leurs mises en place n'ont pas été synchrones (Fig. 5.33 a). Le développement du ciment riche en kaolinite semble associé à l'altération de plagioclases et de biotites primaires (Fig. 5.33 b) au voisinage desquelles ont recristallisé des oxydes de titane tels que l'ilménorutile (FeTiO_3) et le rutile (TiO_2), ou l'anatase (TiO_2). Le ciment calcique est souvent associé à des plagioclases très altérés (Fig. 5.33 c), mais sa mise en place ne semble pas corrélée à une altération des quartz à son contact, bien que certains éléments quartzieux montrent parfois des surcroissances siliceuses.

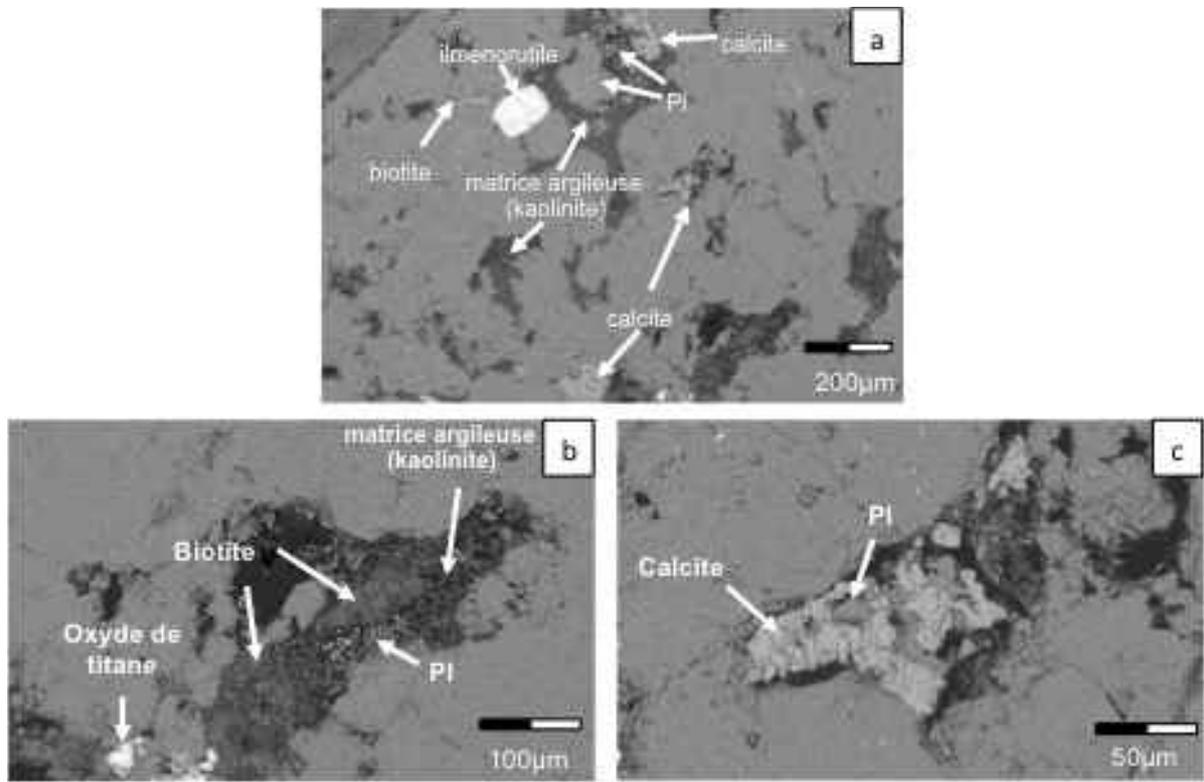


Figure 5.33 Micrographies MEB (UUF33) montrant : (c) la présence de ciments argileux riche en kaolinite et calcique dans la porosité des niveaux quartzeux; (d) du détail de la matrice argileuse (kaolinite) (d) et calcique (e) dans l'espace entre granulaire (Annexe 2 Tableau 6.2).

Au-dessus (UUF33), la sédimentation reprend un caractère franchement pélitique et laminaire, avec toutefois une nette prépondérance des lamines quartzuses (Fig. 5.34 a, b). Le reste du cortège détritique est composé de paillettes de biotite et de chlorite, de baguettes de muscovite et de rares feldspaths potassiques. Le squelette granulaire est composé de quartz anguleux plus ou moins émoussés dont la taille varie de 0,02 à 0,06 mm. Entre eux ces grains présentent des contacts majoritairement concavo-convexes à plans avec, pour certains éléments, des marques de surcroissances. Les lamines argileuses plus brunâtres, organisées en cutanes, ne contiennent pas ou très peu de grains de quartz (Fig. 5.34 c, d). Selon que l'on considère les lamines quartzuses ou argileuses, micas et chlorite sont soit en remplissage désordonné de la porosité soit orientés selon le plan de lamination (Fig. 5.34 e, f).

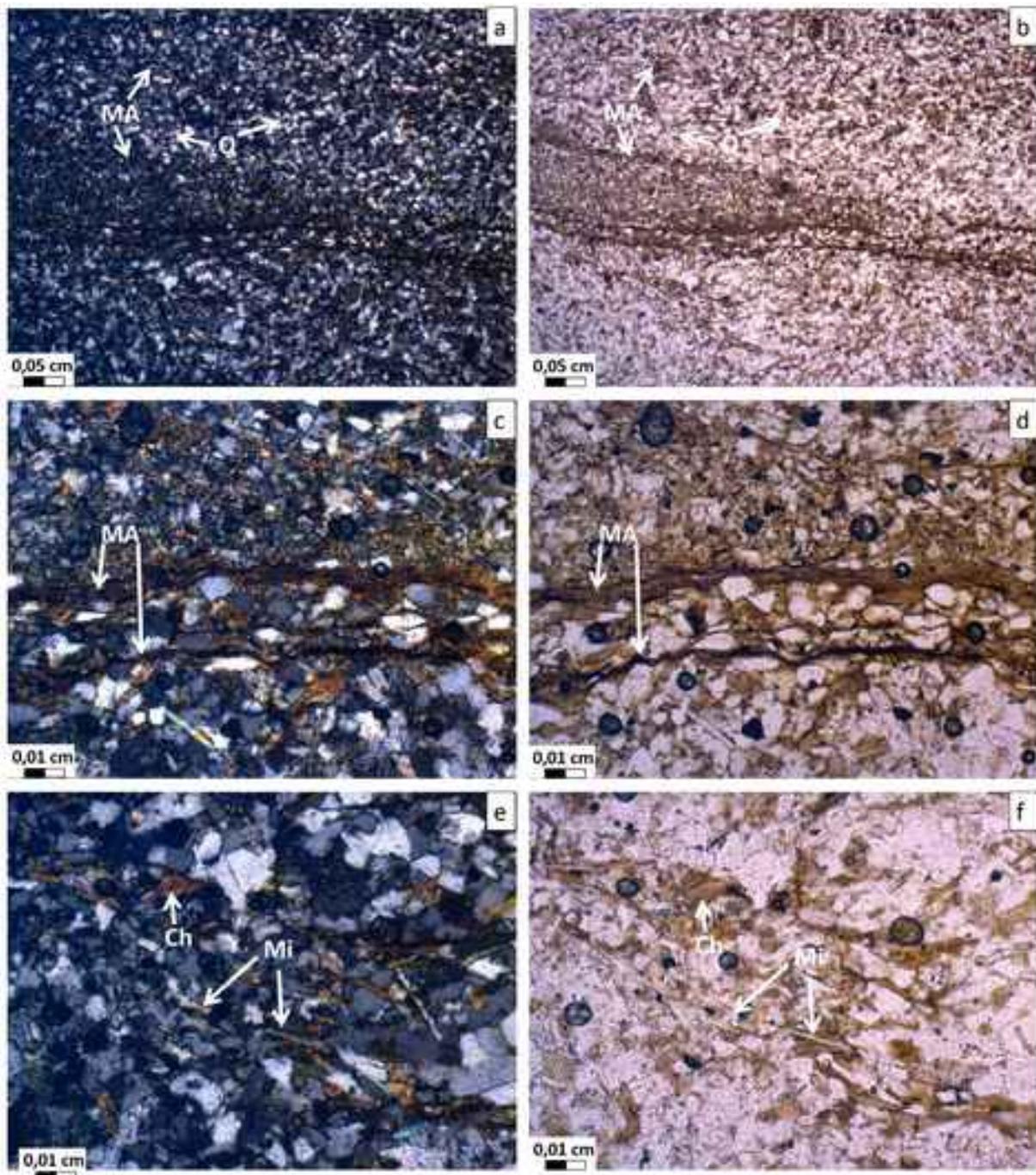


Figure 5.34 Micrographies (UUF33): (a, b) des laminations quartzieuses (Q) prédominantes; (c, d) des minces laminations (MA) argileuses brunâtres déposées en cutanes; (e, f) des micas (Mi) et de la chlorite (Ch) disposés sans orientation préférentielle dans la porosité et parallèlement au plan de lamination (Annexe 2 Tableau 6.2).

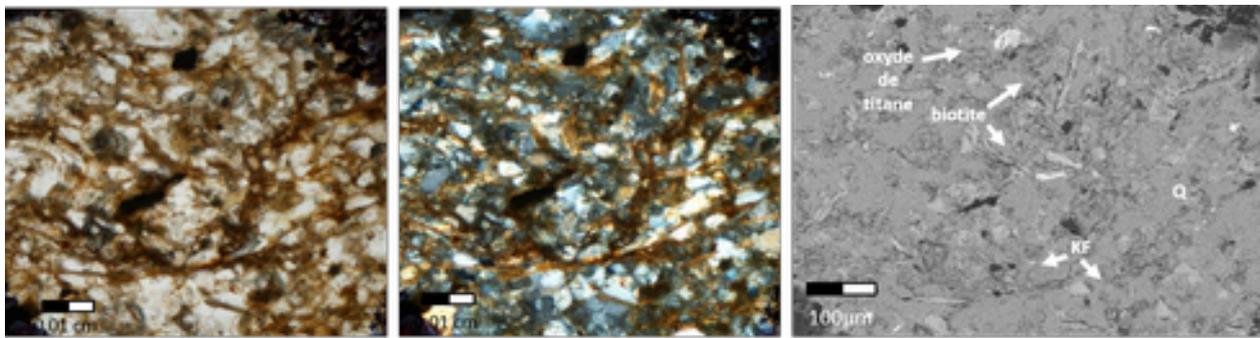


Figure 5.35 Micrographie MEB (UUF33) montrant des cristallisations secondaires d'oxydes de titane au voisinage des biotites plus ou moins altérées, associées à quelques feldspaths potassiques (KF), au sein d'une lamine quartzeuse (Q).

Le dépôt sus-jacent (UUF36), à nouveau grésopélitique, est caractérisé par une lamination fine et régulière où les lamines argileuses brunâtres sont parfois à peine perceptibles (Fig. 5.36 a, b). Contrairement aux faciès précédents de cette Formation, ces dernières sont extrêmement minces et la proportion de muscovite y est plus élevée par rapport à la biotite et à la chlorite. Par ailleurs, les plages micacées ont une allure serpentiforme, ce qui donne à la lamine une morphologie anastomosée (Fig. 5.36 c, d). Enfin, certaines de ces plages montrent la forte intrication de lamelles de muscovite et de biotite et/ou de chlorite (Fig. 5.36 e, f). Le cortège microgrenue est composé majoritairement de grains de quartz de 50 à 90 μm , aux angles émoussés, développant entre eux des contacts plans ou concavo-convexes. Leurs bords sont fréquemment ourlés de surcroissances siliceuses. Le reste du cortège détritique se compose de rares feldspaths potassiques et plagioclases altérés.

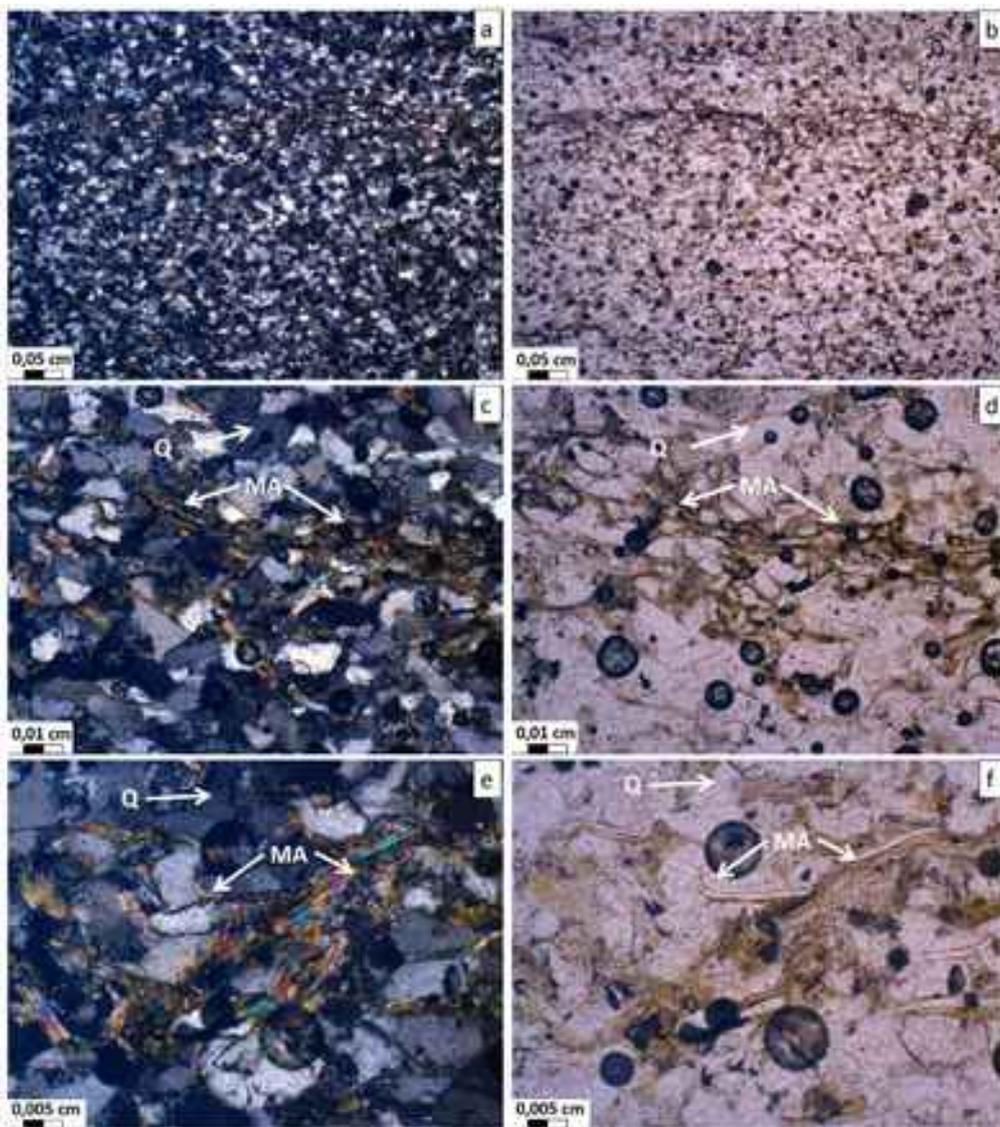


Figure 5.36 Micrographies (UUF36) : (a, b) d'une lamination régulière fine; (c, d, e, f) de minéraux argileux (MA) préférentiellement orienté dans l'ensemble quartzeux (Q).

Le niveau sommital de la Formation UUF, *i.e.* du Vendien supérieur du bassin sédimentaire du Podolya, correspond à un faciès gréséo-pélique (UUF40) localement riche en grains oblongs et des granules globulaires verts (Fig. 5.37 a, b). L'essentiel du matériau se compose d'une abondante matrice granulaire constituée de quartz anguleux de 0,03 à 0,25 mm. Les contacts inter-quartz sont majoritairement concavo-convexes, rarement plans, bien que ponctuellement des figures de pression-dissolution et des surcroissances siliceuses soient observables. Comme dans les faciès précédents, les feldspaths sont peu abondants, ainsi que les phyllosilicates - micas en baguette ou plages chloritisées (Fig. 5.37 e, f), ce qui en revanche les diffèrent.

Entre ces grains de quartz, la porosité est occupée (Fig. 5.37 e -h) soit par un ciment argileux brun clair (LPNA) qui ne s'irise pas (LPA) soit par un ciment carbonaté, jaunâtre pâle (LPNA) à irisé (LPA). Parfois, le ciment carbonaté a complètement digéré des minéraux primaires qu'il n'est plus possible d'identifier.

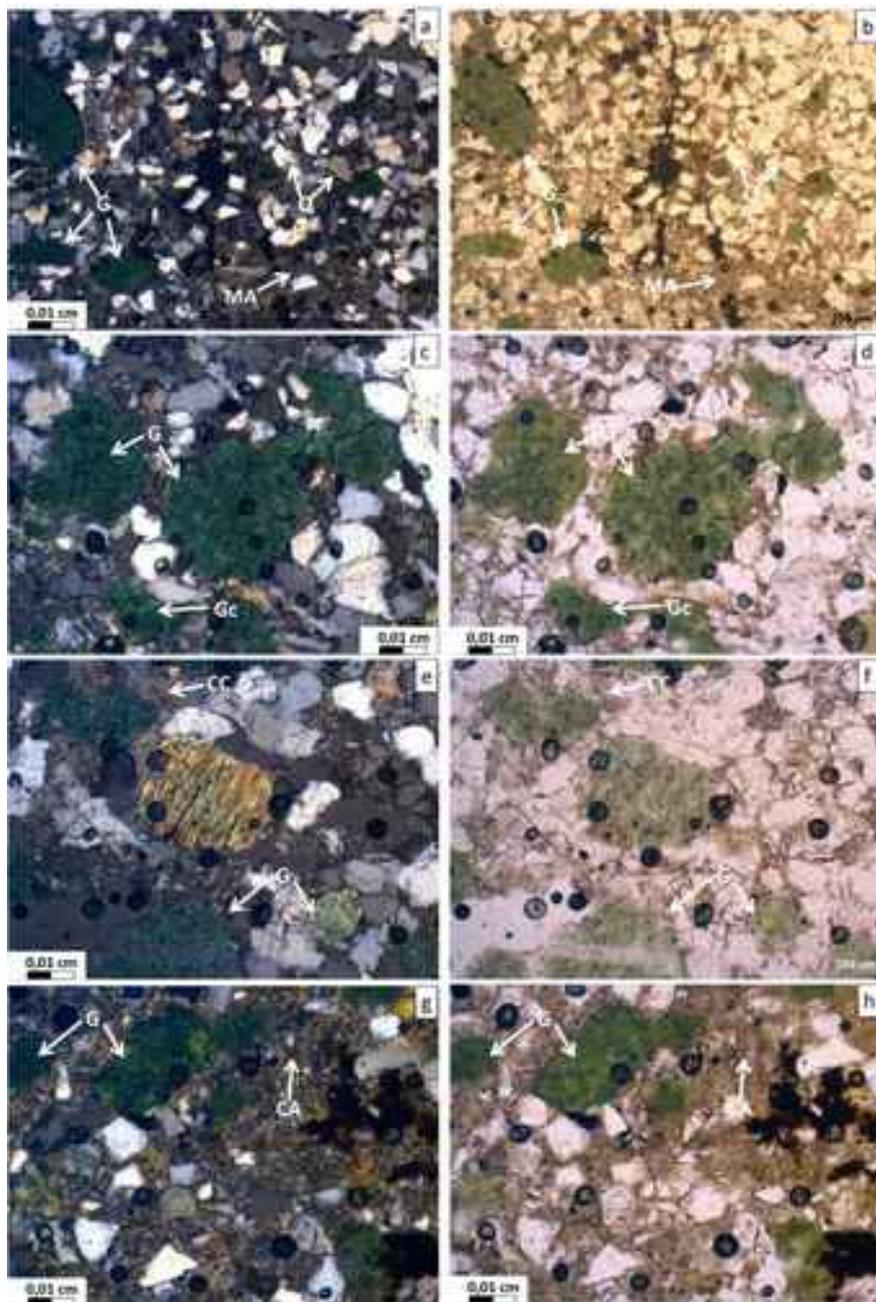


Figure 5.37 Micrographies (UUF40): (a, b) du faciès grésopélique quartzeux (Q) riche en glauconite (G) et cimenté par une matrice argileuse (MA); (c, d) d'amas framboïdaux de glauconite (G) faisant ciment (Gc) ; (e, f) plage micacée chloritisée (Ch) et ciment calcique (CC) ; (g, h) hétérogénéité de teintes de la glauconite traduisant la variation de ses teneurs en Mg.

Lorsque la glauconite est présente, elle se manifeste tantôt en grains isolés tantôt en masses framboïdales (Fig. 5.37 c, d) qui semblent envahir la porosité. Les contours de ces grains sont bien définis, ce qui pourrait suggérer que la glauconite a cristallisé postérieurement aux phases cimentaires. Par ailleurs, ses variations de teintes, vert foncé à vert jaunâtre, notamment sur la bordure des grains indiquent probablement un certain degré de lixiviation du magnésium (Fig. 5.37 g, h).

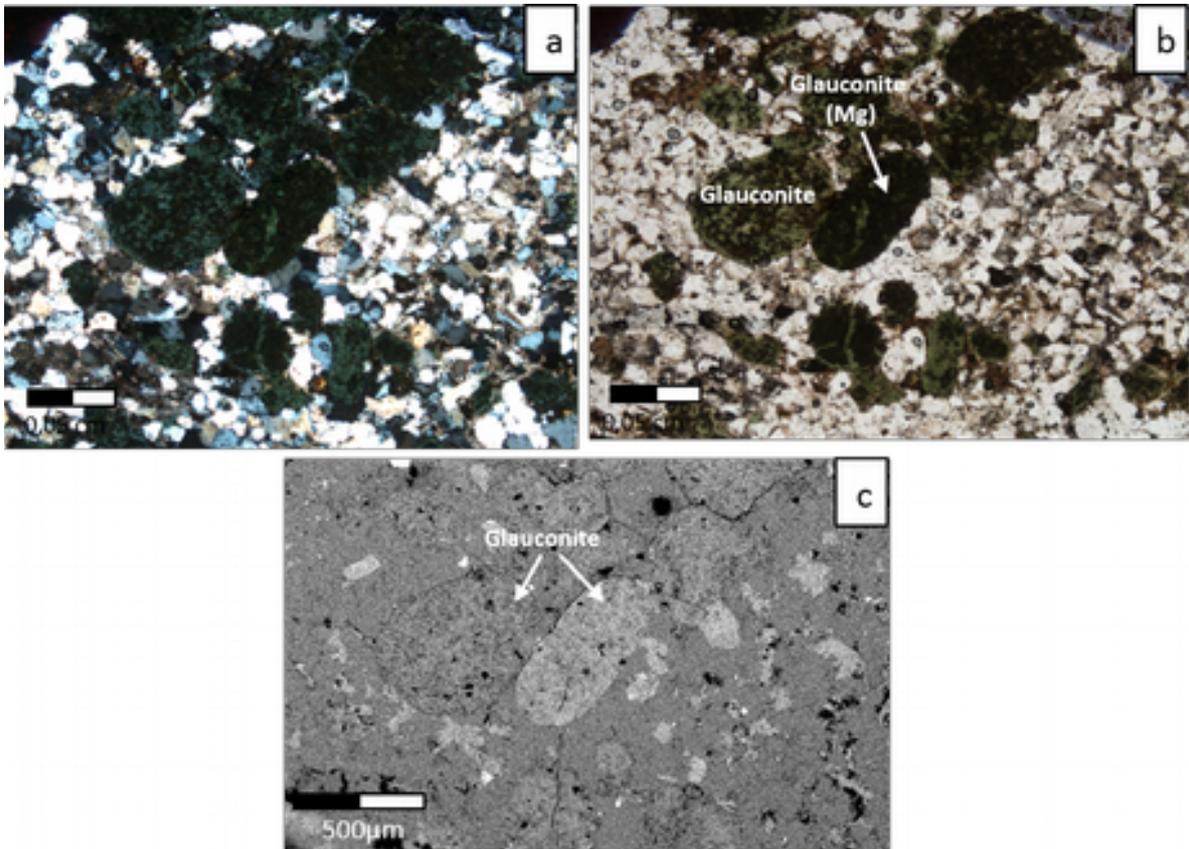


Figure 5.38 Micrographies (UUF40) montrant (a, b) des grains glauconieux plus ou moins foncés (microscopie optique) disséminés dans la matrice essentiellement quartzeuse. Au MEB (c), le contraste de phase fait apparaître en clair les grains les plus riches en Mg et en gris les plus riches en Fe (Annexe 2 Tableau 6.2).

Toutefois, l'observation au MEB-EDS révèle que cette hétérogénéité n'affecte pas seulement la bordure des grains, mais également des zones de fractures internes ou bien le grain dans son ensemble (Fig. 5.38).

V.1.5 Synthèse et commentaire des résultats

A la base de la pile sédimentaire, les dépôts de la Formation FM sont de nature gréseuse à silto-gréseuse et montrent des alternances grano-classées depuis des lits sub-arkosiques jusqu'à des lits de grès fin. Ce phénomène caractérise des variations dans l'énergie des courants ayant transporté ces matériaux. Ceci semble confirmé par l'orientation préférentielle ou non des micas, selon que le matériau est respectivement fin ou grossier. La coexistence de clastes et de grains de morphologies très différentes, anguleuses et arrondies, suggère des phénomènes de remaniement de dépôts préexistants. Les clastes sont généralement des agrégats polycristallins de quartz engrenés montrant parfois des joints stylolithiques.

Dans le domaine médian inférieur, la Formation FY est constituée de dépôts gréseux laminés plus fins, à granulométrie assez stricte (les clastes sont rares), même si certaines passées peuvent avoir un caractère arkosique. Le quartz y est dominant en association avec du feldspath potassique. Les plagioclases sont rares et le plus souvent altérés en relation avec le développement d'un ciment argileux (jusqu'à 60% de sédiment), localement riche en kaolinite, de cristallisations de calcite et, ponctuellement, de surcroissances siliceuses à la surface des quartz voisins. Les laminations sont généralement marquées par des lits argileux brunâtres apparemment riches en matière organique dont la texture en cutanes pourrait témoigner de l'action de tapis bactériens. Au sommet de cette Formation, le caractère argileux s'affirme et les dépôts deviennent argilo-pélitiques. Cette tendance s'accompagne de l'omniprésence de plages carbonatées, parfois associées à la cristallisation secondaire d'oxyde de fer (hématite) qui témoigne de l'existence de processus diagénétiques en condition oxydante. Dans le domaine médian supérieur, l'évolution précédente s'accroît avec les dépôts de la Formation FN, franchement argileux, envahis d'agrégats blanchâtres riches en calcite et/ou en apatite. Plus haut dans cette Formation, la présence des carbonates et des phosphates semble avoir favorisé le développement de structures biogéniques de types stromatolithes et concrétions qui, en retour, ont concentré ces éléments.

Dans la partie supérieure de la pile sédimentaire, les dépôts des Formations UUF repassent à des grès pélitiques et des pélites fréquemment laminés. Les lamines plus ou moins régulières sont souvent marquées par de minces plaquages micacés, moins fréquemment par une matrice argileuse brunâtre. Celle-ci forme parfois des cutanes disséminés dans la masse des lamines quartzieuses. Dans ces faciès les feldspaths sont peu abondants voire rares. Vers le haut, la porosité peut être remplie de ciments calcique et argileux et contenir des recristallisations d'oxydes de fer et de titane, ainsi que des silicifications. Enfin, les derniers dépôts vendiens sont caractérisés par l'apparition de la glauconite.

Dans la totalité de cette colonne sédimentaire, le cortège détritique quartzo-feldspathique est généralement d'une étonnante fraîcheur. Les bords de grains sont la plupart du temps anguleux à subanguleux et légèrement émoussés, leurs bords sont nets et leurs contacts plans à concavo-convexes, ce qui témoigne de leur caractère immature. Les rares figures de pression observées sont liées aux clastes et clairement héritées. De même, certains indices

d'altération, tels que la chloritisation des biotites, la pyritisation de micas et l'albitisation des feldspaths, semblent antérieurs aux dépôts. En revanche des cristallisations de pyrite sur les bordures de quartz montrant des concentrations en matière organique sont clairement diagénétiques. Ce sont également des processus de diagénèse précoce qui ont conduit à la cristallisation de calcite dans la porosité des matrices granulaires, entraînant ponctuellement corrosion des quartz ou au contraire l'apparition de surcroissances siliceuses, l'altération des plagioclases et des micas en association avec la cristallisation d'oxydes de fer et de titane. Ces éléments paraissent indicatifs d'une diagenèse précoce en condition relativement oxydante. Par la suite, les effets de la diagenèse d'enfouissement ont été très limités comme l'indiquent le caractère immature des sédiments et le style des contacts inter-granulaires.

V.2 Etudes minéralogiques

V.2.1 Minéralogie de la roche totale

V.2.1.1 Identification des minéraux majeurs

Comme l'étude pétrographique l'a précédemment montré, les dépôts silico-clastiques du Vendien du bassin de Podolya sont essentiellement constitués de matériaux détritiques issus du démantèlement des roches du bouclier ukrainien. Aussi, de manière systématique, les principaux minéraux constitutifs (Fig. 5.39) sont-ils le quartz (4,26 Å, **3,34 Å**, 2,46 Å, 2,28 Å) et les feldspaths potassiques de type microcline (6,48 Å, 3,29 Å, **3,24 Å**, 2,97 Å) et plagioclasiques de type albite (6,39 Å, 4,03 Å, 3,78 Å, **3,19 Å**) associés à des teneurs variables en phyllosilicates, comme le montre les variations de leur réflexion commune à **4,50 Å**. Les autres minéraux, toujours mineurs, sont les carbonates de type calcite (3,85 Å, **3,04 Å**, 2,49 Å, 2,28 Å) et les phosphates, essentiellement de la fluorapatite (3,45 Å, **2,81 Å**, 2,78 Å, 2,71 Å), commune mais toujours accessoire.

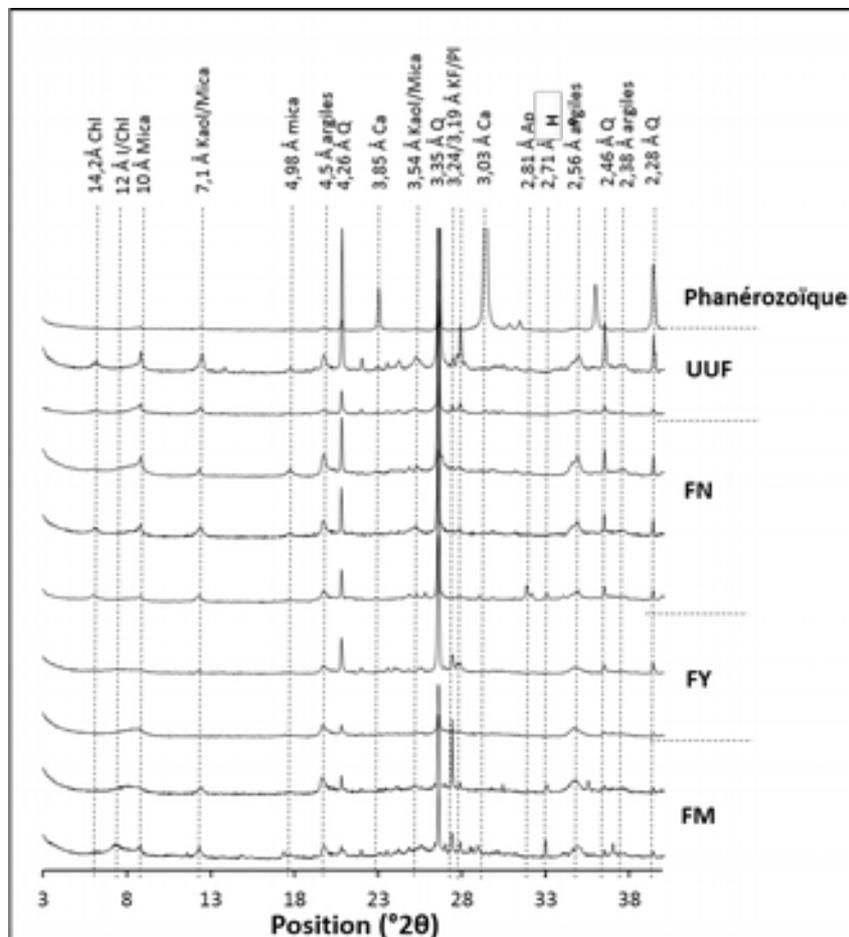


Figure 5.39 – Diffractogrammes de poudres caractéristiques de la composition minéralogique totale des sédiments vendiens du bassin de Podolya : Chl – chlorite, Kaol – kaolinite ; Q – quartz, Ca – calcite ; KF – feldspaths potassiques, Pl – plagioclase, Ap – apatite, H – hématite, I/Chl – interstratifié illite/chlorite.

Le cortège des phyllosilicates contient presque toujours de la chlorite (**14,2 Å**, **7,10 Å**, 4,71 Å, 3,52 Å), des micas (biotite et muscovite) et/ou d'illite (**10,00 Å**, 5,00 Å, 3,32 Å). La kaolinite (**7,15 Å**, 4,37 Å, 4,18 Å, 3,58 Å) est parfois décelée ainsi que certains minéraux de type interstratifiés (réflexions au voisinage de 12,0 Å et de 11,0-10,5 Å).

V.2.1.2 Evolution temporelle des minéraux majeurs

En intégrant la surface de réflexions majeures (en gras) des différentes espèces, il est possible d'établir une semi-quantification de leurs proportions respectives du bas vers le haut de la pile sédimentaire (Fig. 5.40). Les pourcentages calculés sont donnés en annexe 3 (Tab. 7.1 – 7.10).

Les deux séquences V2lom et V2yam formant la base de FM (Fig. 5.40, niveaux 1 & 2) sont presque exclusivement composées de quartz et de feldspath dans un rapport compris entre 1:1 et 1:2. Les plagioclases de type albite dominent à la base et au sommet de ces séquences tandis que le feldspath potassique est prédominant dans la partie médiane. Les phyllosilicates, qui sont généralement mineurs ou même traces dans les niveaux de grès, deviennent légèrement plus abondants dans les niveaux silteux et parfois dans les microconglomérats, mais ne dépassent pas 10 à 20%. Il s'agit essentiellement d'un assemblage de micas blancs (muscovite) et noirs (biotite), souvent bien cristallisés, mais l'asymétrie vers des angles de réflexion à 10 Å indique soit la coexistence de la phase cristalline de très petite taille (fragmentation), soit un état de cristallinité plus faible (illite). Ces micas sont fréquemment associés à la chlorite, observable dans la fraction cimentaire du microconglomérat de base (V2lom). Les minéraux argileux sont principalement représentés par des composés illitiques. Si l'illite est difficile à distinguer en présence de micas, ce minéral présente une phase mixte à 10,5 Å de illite/smectite, riche en illite, dans le faciès silteux et une couche mixte de chlorite/ illite à 12,0 Å dans le faciès silto-argileux. Le premier de ces faciès, qui est riche en empreintes de la faune de type Ediacara, contient également de petites quantités de kaolinite. Dans la partie centrale de la Formation FM, les niveaux successifs de conglomérat et de grès se sont avérés dépourvus de phyllosilicates. Enfin, au sommet de la FM, où les silts argileux ont enregistré des stratifications croisées et des tempêtes (HCS), la kaolinite précédemment absente ou mineure tend à affirmer sa présence, tandis que la chlorite disparaît complètement.

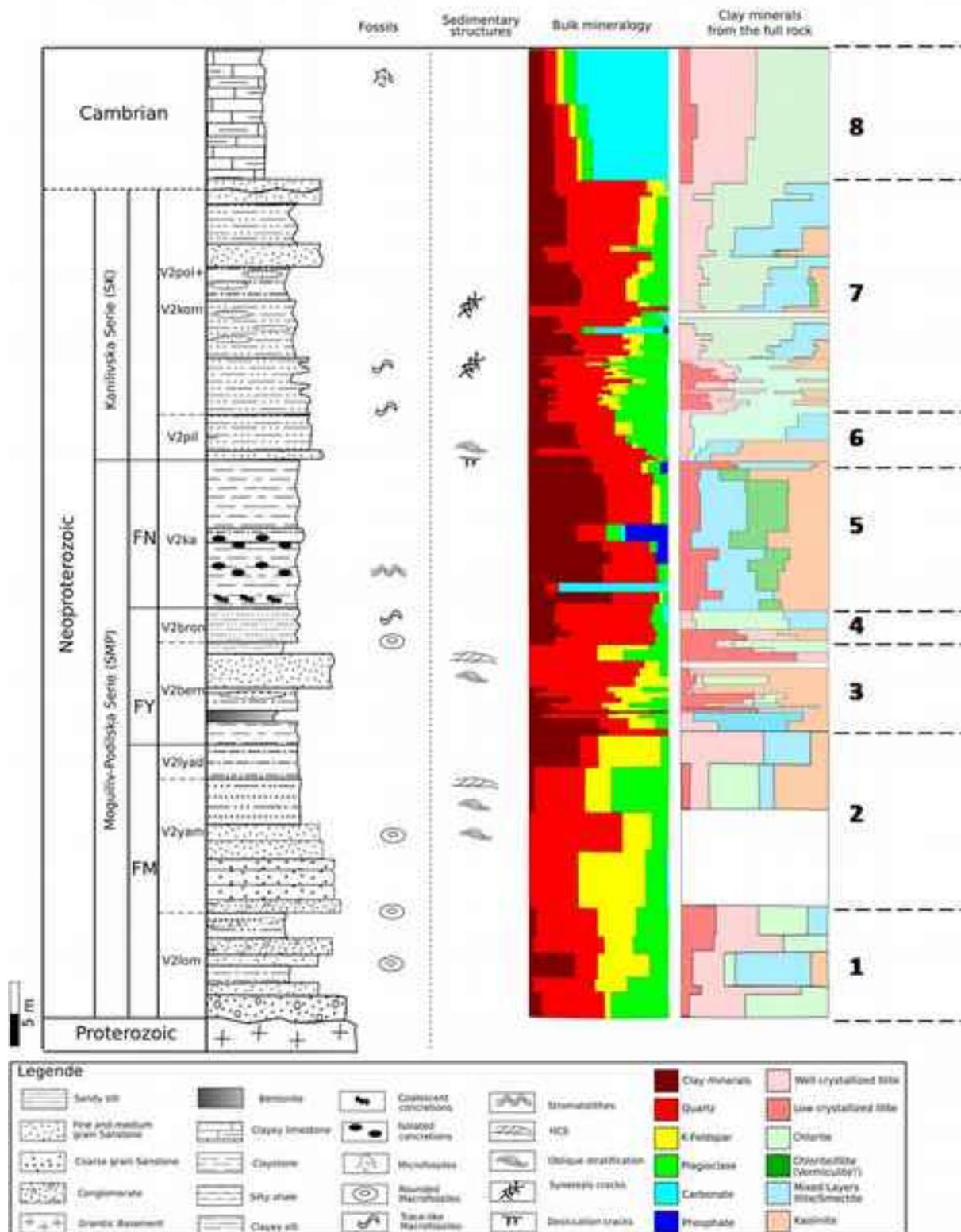


Figure 5.40 Minéralogie globale en fonction de la lithologie du Vendien montrant l'évolution du cortège détritique et des phyllosilicates associés : 1 – séquence V2lom ; 2 – séquence V2yam ; 3 - séquence V2bern ; 4 – séquence V2bron ; 5 – séquence V2ka ; 6 – séquence V2pil ; 7 – séquences V2pol+V2kom ; 8 – dépôts phanérozoïques.

A la base de la Formation FY (Fig. 5.40, niveau 3), dans la séquence V2bern, la tendance initiée dans les dépôts terminaux de FM est exacerbée. De plus, les teneurs en quartz et en feldspaths chutent en faveur des phyllosilicates, qui peuvent devenir majoritaires dans certains niveaux. Ce sont surtout les teneurs en feldspaths, essentiellement potassiques, qui diminuent progressivement, même dans les lits de grès, où le quartz devient le minéral dominant du cortège détritique. Au sommet de la Formation FY, la séquence de V2bron (Fig. 5.40, niveau 4) a une composition minéralogique proche de celle observée à la base, à l'exception de la disparition des feldspaths potassiques. Parallèlement, les phyllosilicates montrent un changement important. En effet, dans la partie inférieure de V2bern, sous la couche de K-bentonite (B4), la phase dominante est une un interstratifié smectite/illite, riche en illite dans la plupart des cas, associée à de petites quantités de kaolinite, ainsi qu'à des traces d'illite et/ou de mica, et parfois de chlorite. En revanche, dans les lits de grès de la séquence V2bern, la kaolinite peut devenir la phase dominante. D'autre part, dans des silts argileux des niveaux V2bron du sommet de FY, des alternances rapides montrent des passées riches en micas et parfois en chlorite, mais relativement pauvres en kaolinite, alternant avec des niveaux où la couche de chlorite et la couche mixte de smectite/illite est largement dans la majorité, seulement associé à une petite quantité de mica. Au final, les dépôts de la Formation FY montrent de rapides et intenses variations minéralogiques symptomatiques de l'instabilité des conditions de sédimentation.

La période suivante qui s'étend sur l'ensemble du FN traduit le retour à une plus grande stabilité (Fig. 5.40, niveau 5). Le cortège quartzo-feldspathique est réduit, avec la quasi disparition des feldspaths potassiques. En revanche, les phyllosilicates deviennent nettement dominants. Ponctuellement, en relation avec la présence de structures en chevrons (« cone-in-cone »), interprétées comme des niveaux de stromatolites, la calcite devient la phase minérale prédominante. Plus haut, ce minéral est également présent au cœur des concrétions, tandis que leur périphérie est occupée par de l'apatite. Ces deux phases, détectable dans les sédiments dès la base de la Formation FN disparaissent totalement dans sa partie supérieure. A l'exception des horizons porteurs de ces objets, l'assemblage des minéraux argileux montre lui aussi une composition minéralogique constante. En effet, les phases principales sont la kaolinite, l'illite et deux minéraux interstratifiés, l'un de type illite/smectite (10,40 Å) et l'autre de type chlorite/smectite et/ou vermiculite/smectite (15,14-16,07 Å) ; si la teneur du premier varie légèrement tout au long de la séquence, celle du second augmente légèrement vers le haut avant de disparaître brusquement au sommet, ainsi que la kaolinite. Enfin, il est à noter qu'aucune trace de chlorite n'a pas été détectée dans cette Formation.

La transition avec la Formation Kanilivska (UUF) signe le retour à une sédimentation plus grossière. Ainsi, à la base, la séquence V2pil montre une franche augmentation du cortège quartzo-feldspathique et notamment des plagioclases, le quartz reste quasiment constant et les feldspaths potassiques très mineurs ou en traces (Fig. 5.40, niveau 6) par rapport à la séquence sous-jacente. Par conséquent le ratio feldspaths potassiques / plagioclases très en faveur de ces derniers différencie nettement les dépôts détritiques de cette Formation, au sommet du Vendien (Fig. 5.40/ 7), d'avec ceux de la Formation FM à la base de la pile sédimentaire. L'assemblage des phyllosilicates est également bien spécifique. Le fait le plus notable est la réapparition et l'abondance de chlorite qui avait complètement disparu dans

les dépôts de FN. Elle est systématiquement associée à de l'illite bien cristallisée ainsi qu'à un interstratifié illite/smectite (10,57-10,27 Å) dont les variations de teneurs semblent cycliques. Un second interstratifié de type chlorite/smectite n'apparaît qu'en relation avec une strate argilo-silteuse à intercalations de lentilles gréseuses. Enfin, la kaolinite montre une diminution progressive, jusqu'à disparaître totalement dans les sédiments gréseux sommitaux.

La transition Protérozoïque-Phanérozoïque est marquée par un changement radical de la minéralogie dans les dépôts phanérozoïques. La calcite devient la phase dominante et sa teneur augmente progressivement jusqu'au sommet de la séquence étudiée (Fig. 5.40/ 8). Les autres constituants sont de petites quantités de quartz, de feldspaths potassiques, de plagioclases et de phyllosilicates. Ces derniers se réduisent à un assemblage dominé par la chlorite, associée à des illites bien et mal cristallisées, les premières dominant les secondes.

V.2.2 Minéralogie des argiles

La fraction des phyllosilicates correspondant aux minéraux argileux, compris aussi bien au sens granulométrique (fraction < 2 µm) qu'au sens cristallographique (hydro-phyllosilicates) a été étudiée plus spécifiquement afin de suivre les phases liées aux processus syn- et post-sédimentaires.

V.2.2.1 Caractérisation des minéraux argileux

Ces espèces ont été caractérisées à partir de préparations orientées de la fraction < 2 µm, qui ont été analysées dans différents états (Fig. 5.41) *i.e.* après séchage à l'air (AD), saturation à l'éthylène glycol (EG) et traitements thermiques (350°C et 550°C). Pour la suite ne seront commentés que les diffractogrammes AD et EG montrant le comportement le plus spécifique des réflexions (001) des différentes espèces de minéraux argileux.

La fraction argileuse (< 2 µm) des échantillons types contient de l'illite (10,04-9,95 Å, 4,96-5,01 Å). Elle est très souvent associée à de la kaolinite (7,19-7,11 Å) et à de petites quantités de chlorite qui se manifestent principalement par une réflexion majeure à 7,19-7,11 Å (la réflexion au voisinage de 14,2 Å étant généralement peu visible), notamment dans la partie inférieure et tout au sommet de la pile sédimentaire. Les autres minéraux identifiés sont des interstratifiés dont la nature et la proportion dépendent fortement de la lithologie.

A la base de la Formation FM (séquence V2lom) coexistent un interstratifié de type illite/chlorite (I/C) dont les réflexions (\approx 24 Å, 11,63 Å, 7,97 Å et 5,69 Å) ne sont pas modifiées au glycolage et un interstratifié de type illite/smectite (I/S) qui se manifeste par un large épaulement centré au voisinage de 10,6 Å (AD). Le sommet de la Formation (séquence V2Yam) montre une inversion complète, avec la disparition de l'interstratifié I/C et la forte augmentation de l'interstratifié I/S, qui se traduit par l'observation de deux réflexions à 11,76 Å et 9,63 Å après glycolage (EG).

Depuis la séquence V2Bern jusqu'à la séquence VBron *i.e.* du bas en haut de la Formation FY, la fraction < 2 µm est essentiellement constituée d'un mélange d'illite et d'interstratifiés de

type illite/smectite dont la présence est caractérisée par de larges bandes respectivement centrées vers 11,2 Å et 11,8 Å (AD), positions indiquant la variabilité du ratio I:S.

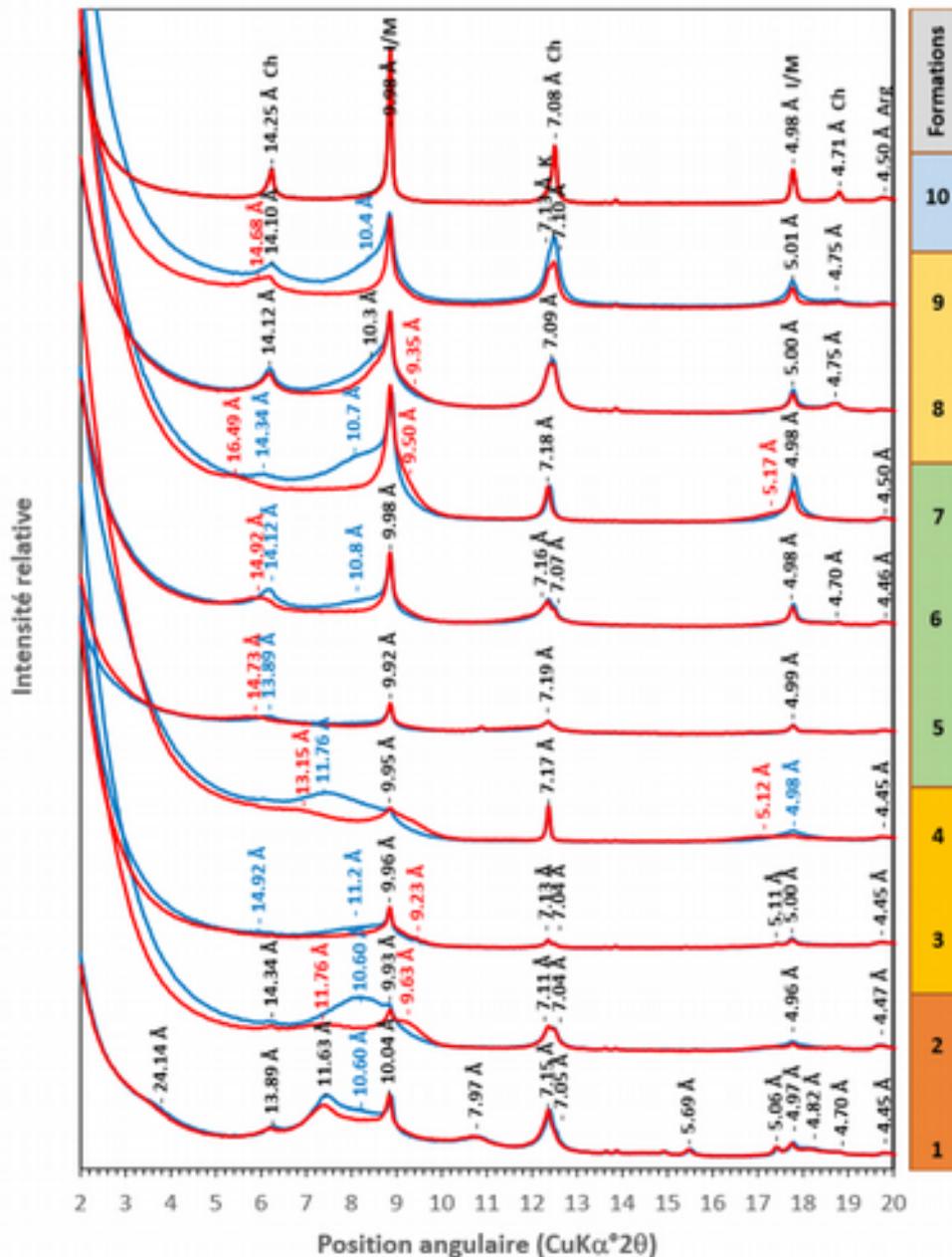


Figure 5.41 Diffractogrammes de préparations orientées séchées à l'air (bleu) puis glycolées (rouge) montrant la variabilité minéralogique des argiles du Vendien du Bassin de Podolya, selon les séquences V2lom (1) et V2Yam (2) de FM, V2bern (3) et Vbron (4) de FY, V2ka (5, 6, & 7) de FN, Kit (8 et 9) de UUF et de la base du Cambrien (10). Minéraux récurrents : (Ch) Chlorite, (I/M) Illite ou Micas, (K) Kaolinite.

A ces phases sont associées (V2Bern) des traces de smectite (14,92 Å), de chlorite (7,04 Å) et de kaolinite (7,13 Å) ; cette dernière étant toutefois la seule encore détectable au sommet de la Formation (VBron).

Le passage aux dépôts de la Formation FN (séquence V2ka) est remarquable par la disparition totale des minéraux interstratifiés de type I/S. La phase dominante est l'illite associé à de petites quantités de kaolinite (7,19 Å) et d'interstratifié chlorite/smectite (C/S)

dont la réflexion à 13,89 Å (AD) migre à 14,73 Å après glycolage (EG). Vers le haut, des interstratifiés de type I/S réapparaissent (larges épaulements vers 10,8-10,7 Å) et deviennent de plus en plus abondants.

Ce processus se poursuit dans les Formations UUF avec toutefois des positions d'épaulements situées au voisinage de 10,3-10,4 Å ainsi qu'une plus forte présence des espèces chloriteuses (14,34 – 14,12Å).

Enfin, la transition entre les dépôts néoprotozoïques et phanérozoïques est caractérisé par un changement radical de l'assemblage des minéraux argileux, qui se limite à un mélange binaire d'illite/mica (9,99 Å, 4,98 Å) et de chlorite (14,25 Å, 7,08 Å, 4,71 Å), bien cristallisées, dans les sédiments carbonatés du Cambrien.

V.2.2.2 Evolution de l'ordre dans les minéraux interstratifiés

Si les types de minéraux interstratifiés (CS, IC et IS) diffèrent d'une Formation à l'autre, ils montrent également une assez forte variabilité dans la proportion et l'ordre d'empilement des pôles (chlorite, illite et smectite) qui les composent. Pour cela, il a été effectué une série de déconvolutions et de modélisations à l'aide du logiciel NEWMOD à partir des diffractogrammes de la fraction < 2 µm saturée Ca puis glycolée de chacune des séquences étudiées.

La Formation FM débute par un niveau dont le cortège argileux (Fig. 5.42 A1), essentiellement composé d'illite et de chlorite ferreuse – probablement de type chamosite si l'on considère le rapport $I_{(001)} / I_{(002)}$ des réflexions à 14,24 Å et 7,08 Å –, est pauvre en interstratifié. La dissymétrie à gauche du pic à 10 Å indique toutefois la faible présence d'une phase dont la réflexion à 10,3 Å (AD) et 10,8 Å (EG) caractérise un interstratifié illite/smectite mal ordonné de type IS R1 riche en illite : $83 \pm 5\%$ d'illite et $17 \pm 5\%$ de smectite.

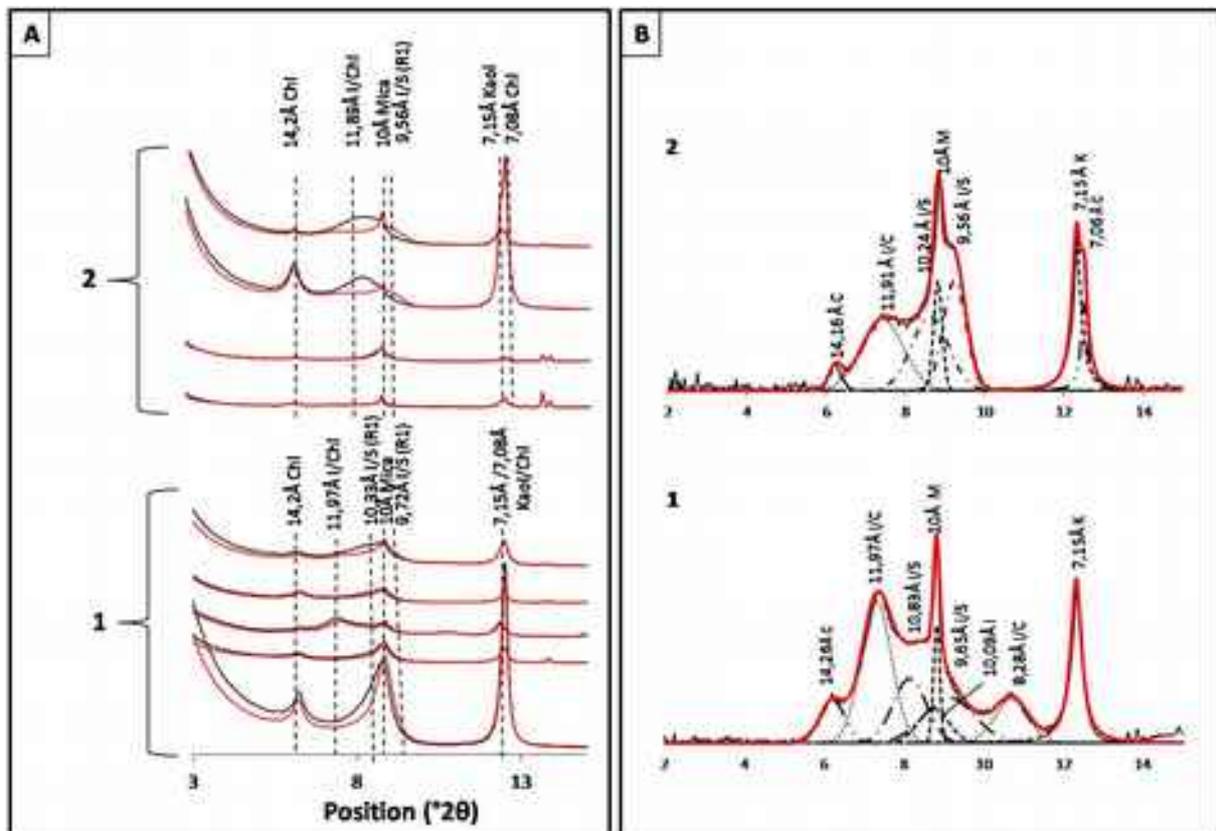


Figure 5.42 Diffractogrammes des préparations orientées (<2 μm) séchées à l'air (noir) et saturées à l'éthylène glycol (rouge) montrant : A) l'évolution des minéraux interstratifiés dans les séquences V2lom (A1) et V2yam (A2) de la formation FM; B) les déconvolutions types des fractions <2 μm glycolées des séquences V2lom (B1) et V2yam (B2).

Un interstratifié IS de même nature est présent dans la partie médiane de cette séquence, mais il est associé à un interstratifié illite/chlorite dont les intenses réflexions à 11,97 Å et 8,28Å démontrent l'existence d'un interstratifié bien ordonné de type IC R1 (?) à dominance illitique : $54 \pm 2\%$ d'illite et $46 \pm 2\%$ de chlorite (Fig. 5.42 B1). Enfin, au sommet de la séquence, l'interstratifié IS RO riche en illite redevient le seul interstratifié présent. Mais à la différence de la partie basale, cet IS est prépondérant par rapport à l'illite.

Au-dessus, la partie supérieure de FM peut être divisée en deux (Fig. 5.42 A2), la partie basale de la séquence V2lyam dépourvue d'interstratifié et la partie sommitale montrant une intense et large bande centrée sur 11,89 Å (AD). Après glycolage, il apparaît que cette réflexion résulte de la contribution de deux interstratifiés (Fig. 5.42 B2). Le premier, caractérisé par un épaulement à 11,97 Å (EG), peut être attribué à un interstratifié IC R0 dont le ratio I:C est proche de celui de la phase IC à la base de FM mais apparemment moins bien ordonné comme semble l'indiquer l'absence de la réflexion seconde vers 8,2-8,3 Å. Le second est surtout visible par sa réflexion à 9,56 Å qui est typique d'un interstratifié IS, riche en illite (ratio I:S environ 62:38) et mieux ordonné que la phase IS basale.

La Formation FY surincombante possède, sur sa totalité, une fraction argileuse essentiellement composée d'interstratifiés associés à des teneurs variables d'illite/mica et de kaolinite, plus ou moins cristallisés (Fig. 5.43). La chlorite est en trace ou absente.

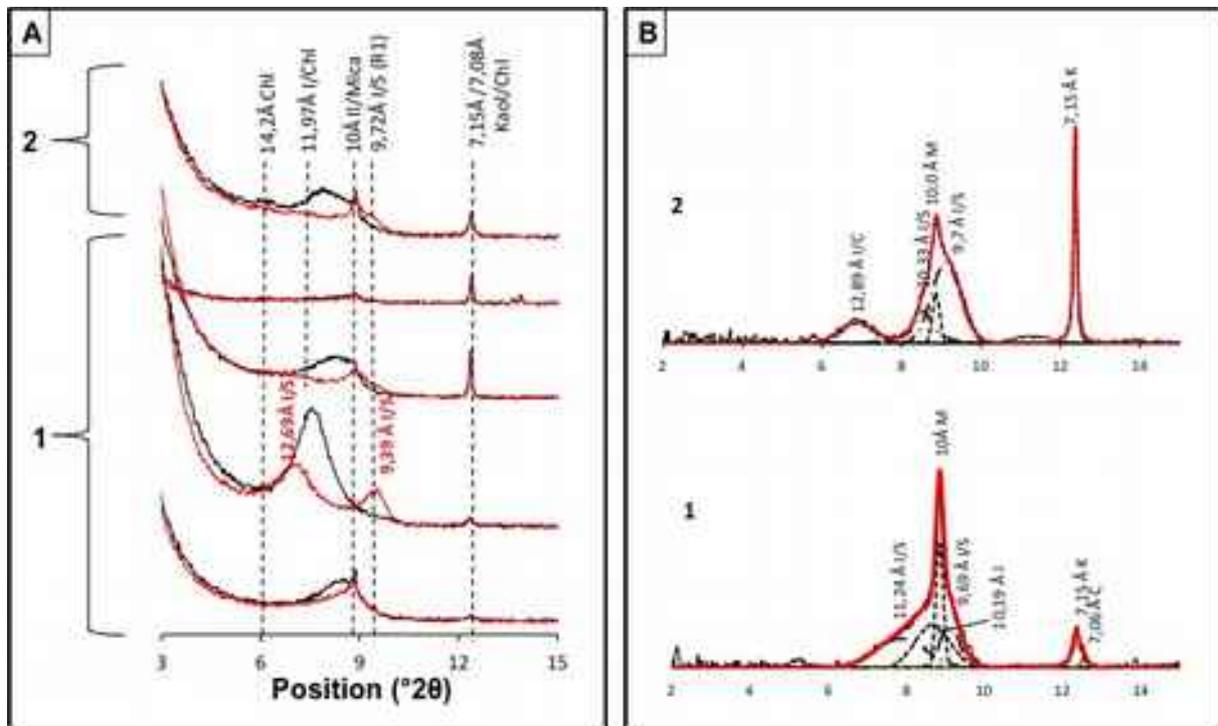


Figure 5.43 Diffractogrammes des préparations orientées (<2 μm) séchées à l'air (noir) et glycolées (rouge) montrant : A) l'évolution des minéraux interstratifiés dans les séquences V2bern (A1) et V2bron (A2) de la formation FY; B) les déconvolutions types des fractions <2 μm glycolées des séquences V2bern (B1) et V2bron (B2).

Les dépôts silteux de la séquence V2Bern (Fig. 5.43 A1) donnent des diffractogrammes AD caractérisés par un épaulement ou une bande, larges, au voisinage de 11,0 à 10,5 Å. Après glycolage (Fig. 5.43 B1), n'apparaît plus qu'un épaulement situé vers 11 Å, qui correspond à la présence d'illite mal cristallisée (réflexion large centrée sur 10,19 Å) et d'un interstratifié IS R0 (11,24 Å, 9,69 Å), riche en illite ($82 \pm 5\%$ d'illite et $18 \pm 5\%$ de smectite). En situation intercalaire, le niveau de bentonite B4 possède une signature minéralogique très différente. Il est en effet presque exclusivement constitué d'un interstratifié illite/smectite bien cristallisé (réflexions EG intenses à 12,69 Å et 9,39 Å) IS R1. Au toit de cette Formation (Fig. 7.5 A2), la séquence V2Bron montre un IS R0 (10,33 Å, 9,70 Å) proche de celui décelé précédemment en association avec un interstratifié IC (30% d'illite et 70% de chlorite). Enfin, on notera par ailleurs que l'ensemble des dépôts silteux (V2Bern) et silto-gréseux (V2Bron) situés au-dessus du niveau de bentonite B4 contiennent systématiquement de la kaolinite bien cristallisée.

La Formation FN, contrairement aux Formations sous-jacentes, montre une assez forte homogénéité de l'assemblage des minéraux argileux (Fig. 5.44). Il se compose de manière récurrente d'un mélange d'illite/mica et d'interstratifié IS (Fig. 5.44 A), ce dernier dominant à la base et au sommet de la séquence V2Ka.

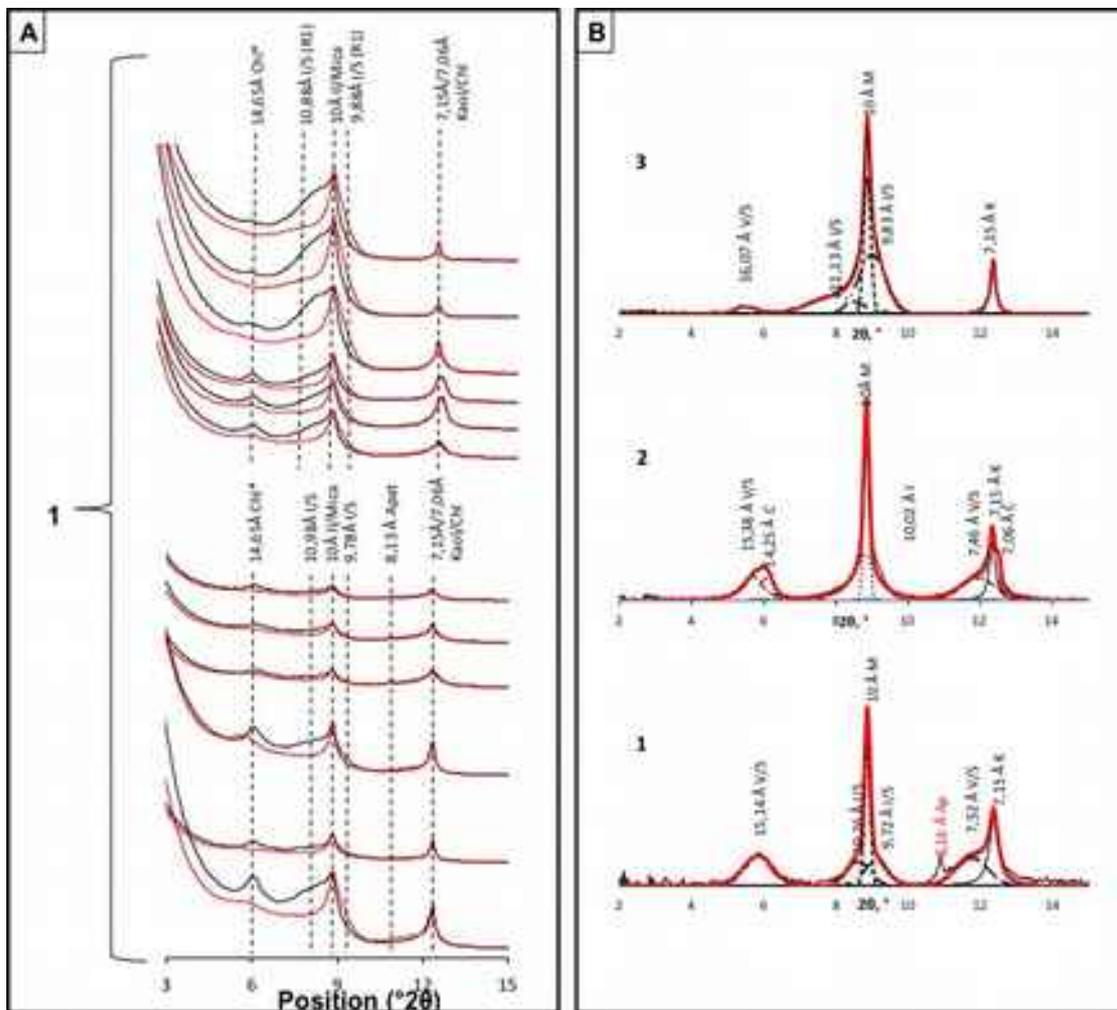


Figure 5.44- Diffractogrammes des préparations orientées (<2 μm) séchées à l'air (noir) et glycolées (rouge) montrant : A) l'évolution des minéraux interstratifiés dans la séquence V2ka (A1, A2 ?) de la formation FN; B) les déconvolutions types des fractions <2 μm glycolées de la séquence V2ka (B1, B2, B3).

Ces variations de proportions ne semblent pas associées ni à de fortes variations du ratio I:S (réflexions EG à 11,13-10,26 Å et 9,83-9,70 Å) ni à des modifications significatives de l'ordre dans l'empilement de cette phase (Fig. 7.6 B1 à B3), qui reste de type IS R0 très riche en illite (85-95% d'illite et 15-5% de smectite) ; caractéristiques assez proches de celles des phases IS présentes dans la Formation FY. En revanche, les dépôts argilo-silteux de FN se distinguent par l'existence d'un interstratifié vermiculite / smectite bien ordonné (Fig. 5.44 B1 & B2) de type VS R1 (réflexions à 15,38-15,14 Å et 7,46-7,52 Å) riche en vermiculite à la base (ratio V:S de [70-63]:([30-37]) devenant moins ordonné (Fig. 7.6 B3) et de type VS R0 riche en smectite vers le sommet (réflexion à 16,07 Å seule) de la séquence. On notera que cet interstratifié est fréquemment associé à de petites quantités de chlorite (14,25 Å).

Les Formations UFF du Vendien terminal, qui correspondent à un grand nombre d'alternances de dépôts silto-gréseux, présentent malgré tout une composition de la fraction < 2 μm remarquablement homogène (Fig. 5.45). La chlorite (14,25 Å, 7,08 Å) est généralement la phase la plus abondante en association avec une phase à 10,0 Å plutôt micacée qu'illitique (Fig. 5.45 A1 & A2). La présence de kaolinite (7,15 Å) est quasi

systématique mais toujours mineure. La phase dont les teneurs relatives sont les plus variables est un interstratifié illite/smectite (réflexions EG à 10,27-10,57 Å et 9,98-9,88 Å) peu ordonné (Fig. 5.45 B1 & B2) de type IS R0 très riche en illite (95% d'illite et 5% de smectite). Enfin, ponctuellement, il a été détecté (Fig. 5.45 B2) un interstratifié chlorite/smectite (réflexion EG à 14,79 Å) de type CS riche en chlorite (80% de chlorite et 20% de smectite), toujours en petite quantité et associé à de la chlorite.

La série phanérozoïque coiffant la série vendienne du bassin de Podolya débute par un dépôt carbonaté d'âge cambrien dont la fraction argileuse (Fig. 5.45 A3 & 5.45 B3) est un mélange de chlorite (14,26 Å, 7,06 Å) et de mica (10,0 Å) bien cristallisés associé à des traces d'illite (10,19Å). Les minéraux interstratifiés ainsi que la kaolinite en sont totalement absents. La transition entre les terrains précambriens et cambriens est donc clairement enregistrée dans les variations du cortège argileux.

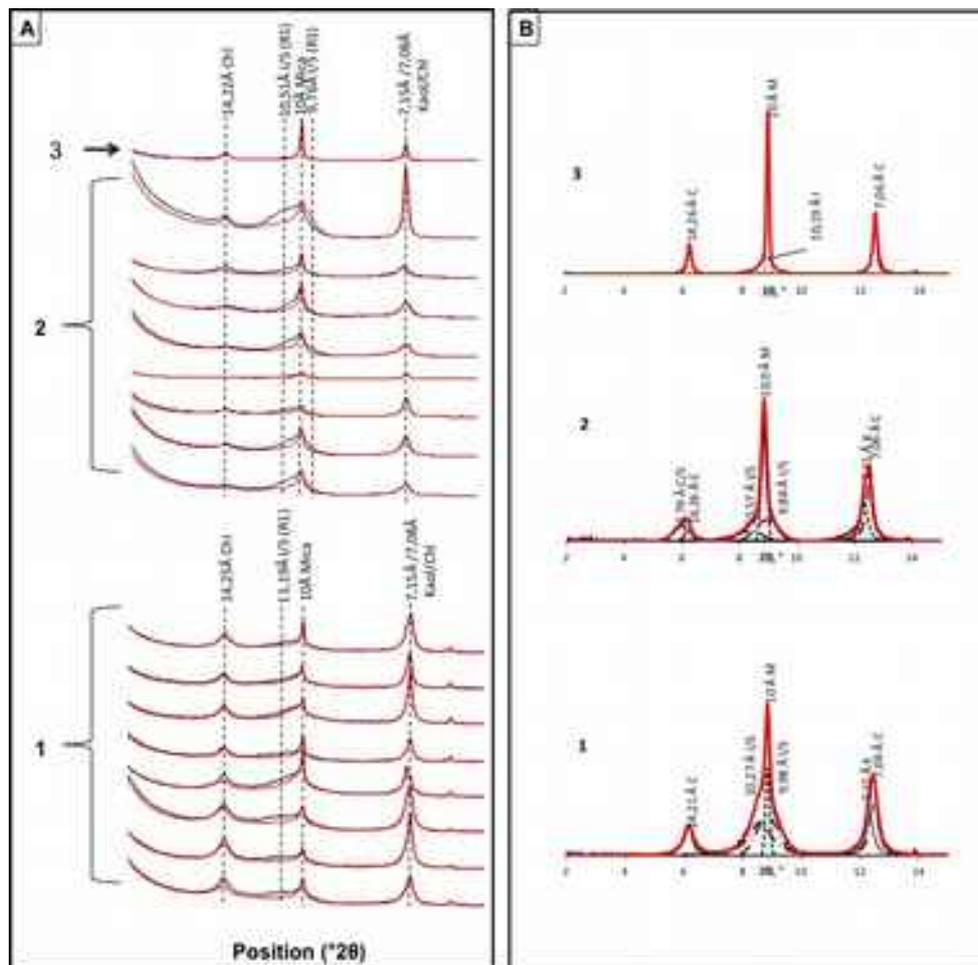


Figure 5.45 Diffractogrammes des préparations orientées (<2 µm) séchées à l'air (noir) et glycolées (rouge) montrant : A) l'évolution des minéraux interstratifiés dans des séquences V2pil (A1) et V2pol (A2) des formations d'UUF et des dépôts phanérozoïques (A3); B) les déconvolutions types des fractions <2 µm glycolées des séquences V2pil (B1) et V2pol (B2) des formations d'UUF et des dépôts phanérozoïques (B3).

V.2.2.3 Le cas des niveaux bentonitiques

Dans la partie inférieure du Vendien supérieur du bassin de Podolya, quatre niveaux très spécifiques (indexés B) ont été reconnus dans les séquences V2lom (B1), près de la transition socle-couverture, et V2yam (B2) de la Formation FM, ainsi qu'à la base (B3) et au sommet (B4) de la séquence V2bern de la Formation FY. Leur présence dans les sédiments silicoclastiques tranche par leur nature très argileuse et les couleurs vives inhabituelles : verdâtre (B1), rouge (B2), violet foncé (B3) et rougeâtre (B4). Malgré ces grandes différences de teintes, leur étude minéralogie globale comparée montre une très grande similarité (Fig. 5.46).

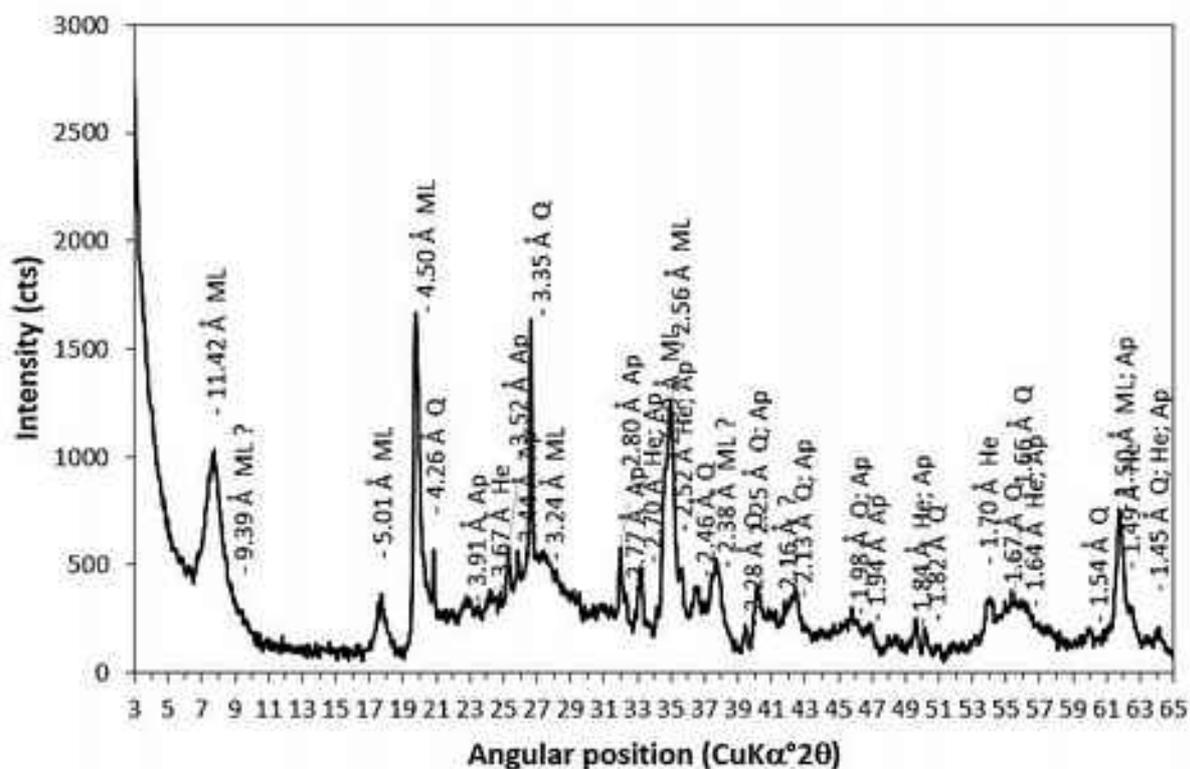


Figure 5.46 Diffractogramme de poudre type du niveau argileux B3. Minéraux: (Ap) Apatite, (He) Hématite (He), (ML) Interstratifié, Quartz (Q).

En effet, la phase principale est toujours de nature smectique et associée à de faibles teneurs en quartz (Fig. 5.46) ainsi qu'à la présence de traces d'apatite, d'hématite ou de pyrite selon le niveau considéré. Une caractérisation de la phase gonflante représentant plus de 95% (en moyenne $96,0 \pm 1,7\%$) de ces matériaux a donc été effectuée.

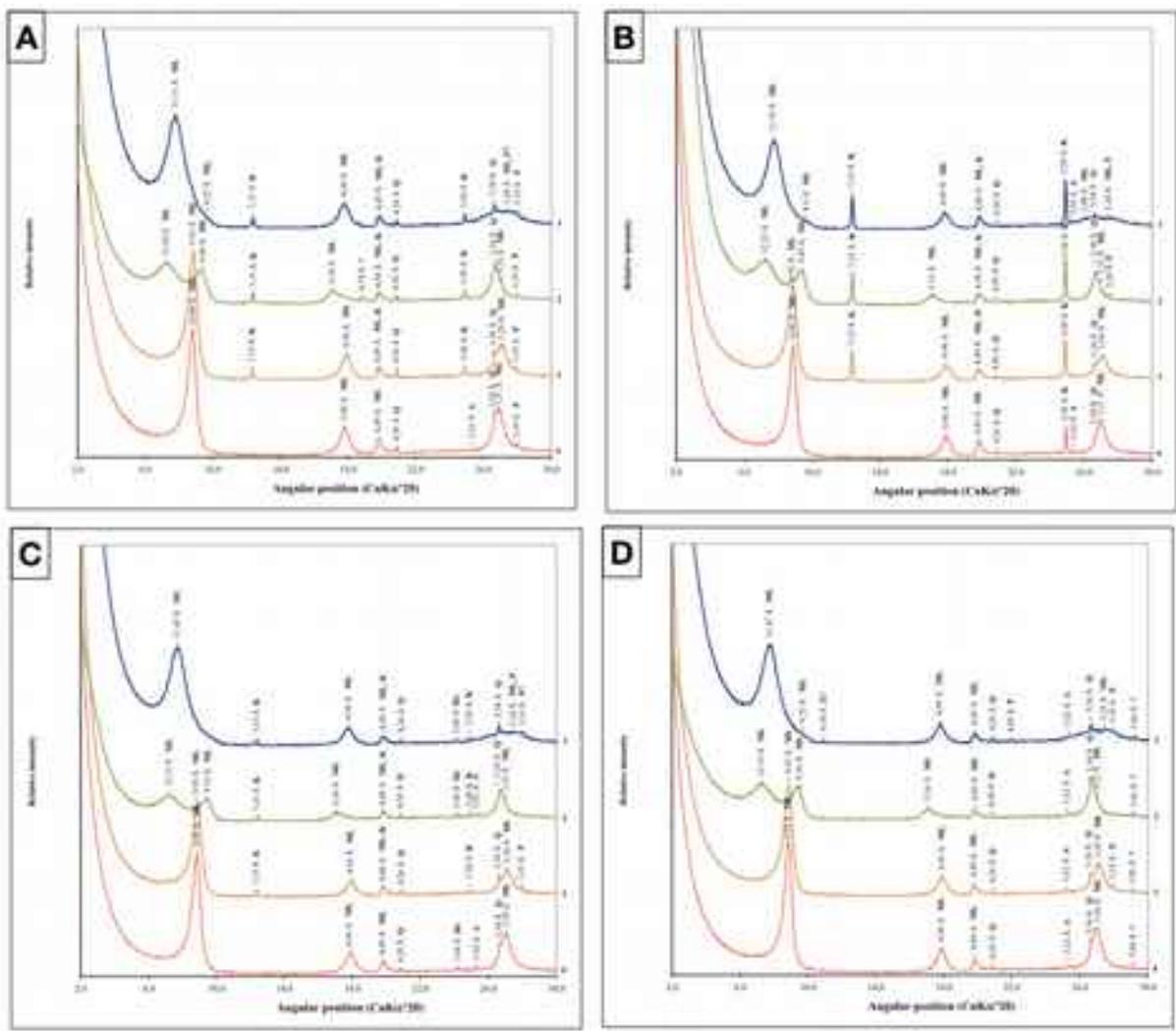


Figure 5.47 Diffractogrammes des préparations orientées pour des niveaux argileux: A) – B1; B) – B2; C) – B3; D) – B4, après séchage à l’air (1), glycolage (2) et traitements thermiques à 350°C (3) et 550°C (4). Minéraux : (A) Anatase; (Ca) Calcite (Ca) ; (F) Feldspath-K ; (J) (ML = IS) Interstratifié Illite/Smectite ; (J) Jarosite ; (K) Kaolinite ; (M) Mica ; (P) Plagioclase; (Q) Quartz.

Là encore, les fractions argileuses (< 2 μm) de ces quatre niveaux sont minéralogiquement très semblables. Elles sont essentiellement constituées d’une phase dont les réflexions (00l) après glycolage (EG) sont situées à 12,33-12,15 Å, 9,49-9,35 Å, 5,20-5,15 Å et 3,34-3,32 Å (Fig. 5.47 A-D). En concordance avec la position des réflexions observées après les traitements standards, cette phase montre un comportement type d’interstratifié illite/smectite très bien ordonné de type IS R1 (à 72% d’illite et 28% de smectite). Par ailleurs, cet interstratifié IS est systématiquement associé à de la kaolinite (7,15 Å), mineure mais toujours très bien cristallisée, à l’exception de l’échantillon B4 dans lequel une réflexion à 8,10 Å est probablement attribuable à une zéolite (indifférenciée).

Si l’on compare par exemple la signature minéralogique du niveau argileux B4 par rapport à celle des sédiments hôtes (Fig. 5.48), on note deux différences majeures : 1) la quasi absence des minéraux quartz, feldspath-K et plagioclase du cortège détritique et 2) une phase argileuse prépondérante de type IS R1 70:30 très différente des types interstratifiés IC R1 et IS R0 85:15 de l’encaissant.

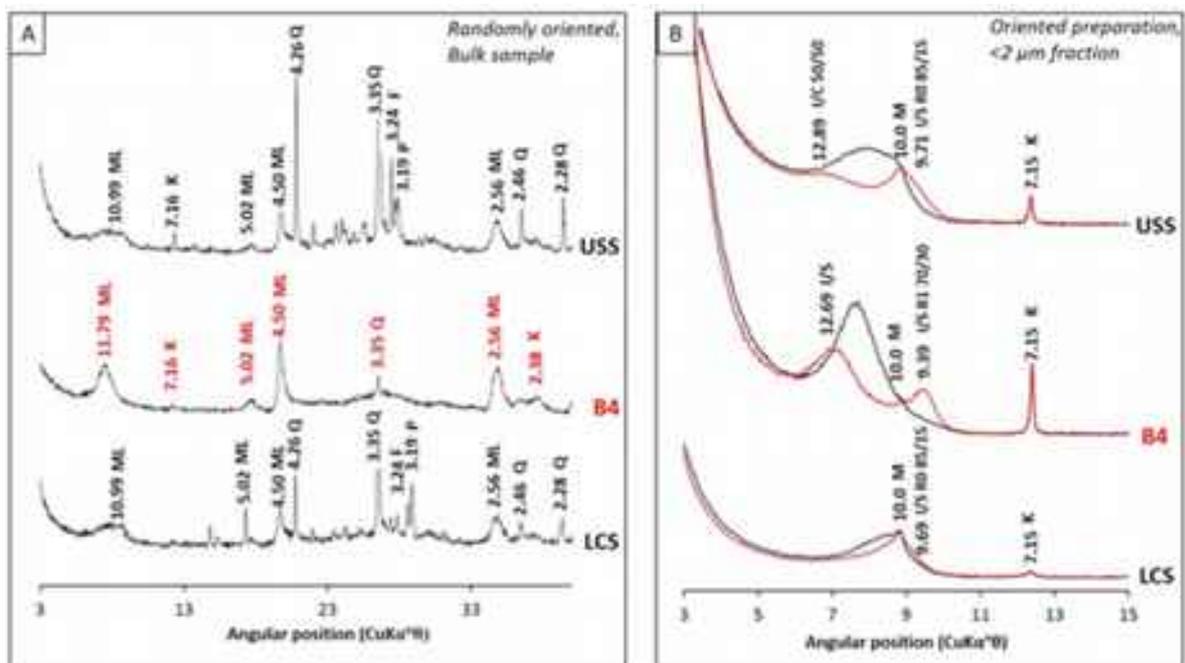


Figure 5.48 Diffractogrammes comparés de : A) la roche totale (poudre) des silts argileux sous-jacents (LCS), des silts gréseux sus-jacents (USS) et du niveau argileux intercalaire B4 de la Formation FY; B) la fraction <2μm (préparation orientée) des mêmes niveaux après séchage à l'air (noir) et glycolage (rouge). Minéraux: (Ca) calcite; (F) Feldspath-K; (IC) interstratifié illite/chlorite; (IS) interstratifié illite/smectite; (K) kaolinite; (M) mica; (ML) interstratifiés indifférenciés; (P) plagioclase; (Q) Quartz.

Pour comprendre l'origine des couleurs très variées observées, différentes fractions ont été séparées par sédimentation séquentielle. L'opération a consisté à disperser les constituants en réalisant des cycles ultrasons-décantation après leur mise en suspension en milieu sodique (4-5 mL de NaCl 1M par litre de suspension). Pour chaque échantillon, il a été séparé trois fractions : (1) très dispersible, (2) peu dispersible, (3) granulaire (< 250 μm).

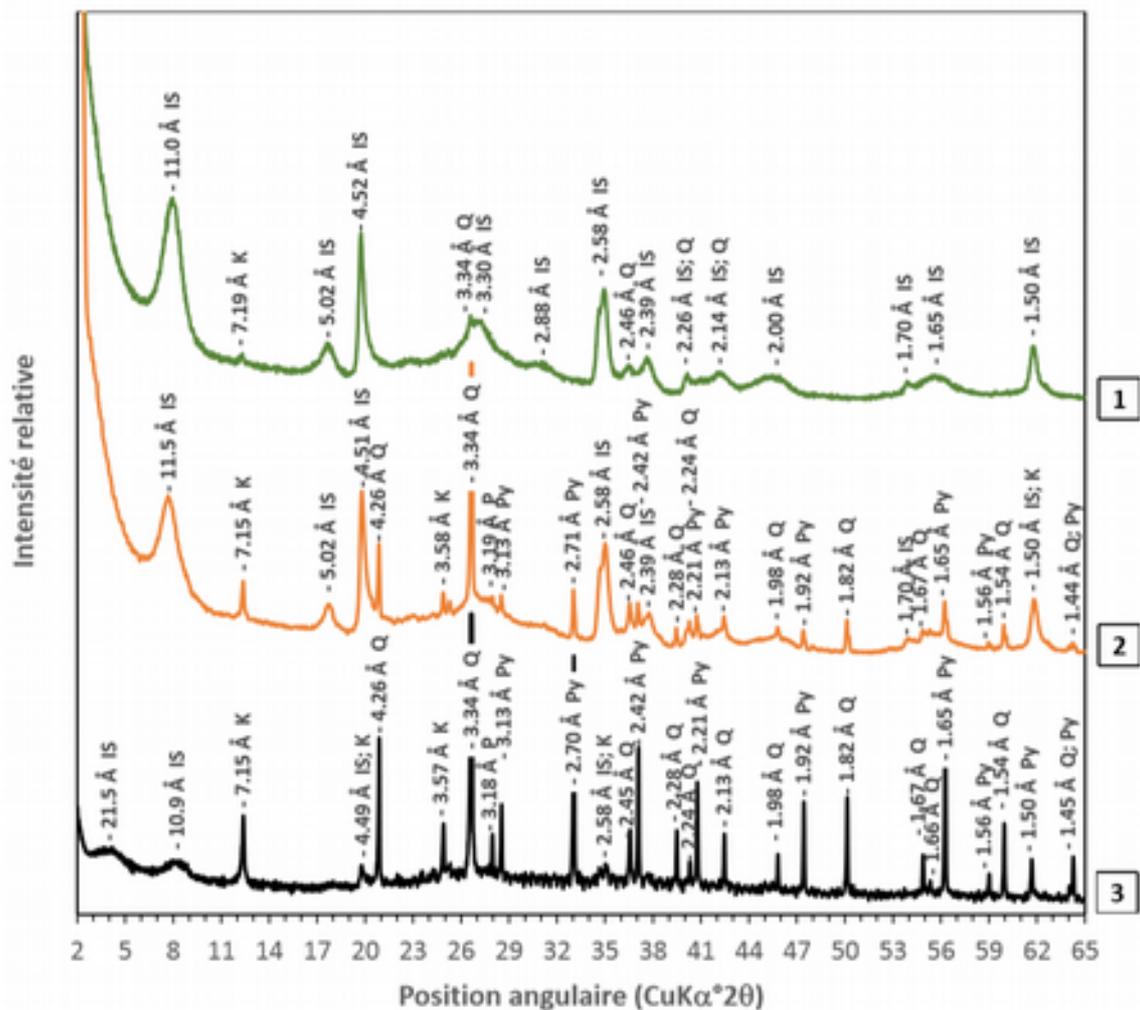


Figure 5.49- Composition minéralogique des fractions dispersible (1), peu dispersible (2) et granulaire (3) du niveau argileux vert B1. Minéraux : (IS) Interstratifié Illite/Smectite, (K) Kaolinite, (P) Plagioclase, (Q) Quartz.

Cette approche permet de distinguer deux groupes à partir des résultats obtenus sur les fractions peu dispersible ($4,0 \pm 1,7\%$) et granulaire ($< 0,5-0,2\%$).

Le premier est constitué par la seule argile verte B1. Il se caractérise (Fig. 5.49) par un assemblage où l'on retrouve l'interstratifié IS R1 72:32, associé avec du quartz, de la pyrite, de la kaolinite et des traces de plagioclase. Ces quatre minéraux deviennent prépondérants dans la fraction granulaire. Cette dernière révèle (réflexions à 21,5 Å et 10,9 Å) en outre la présence d'une phase interstratifiée de type illite/smectite de type IS R1 88:12. Cette phase qui semble pouvoir être rapprochée de l'interstratifié I/S des sédiments encaissants, du fait de sa richesse en illite, s'en montre toutefois très différente par son fort degré d'ordonnement (réflexion de sur-structure à 21,5 Å).

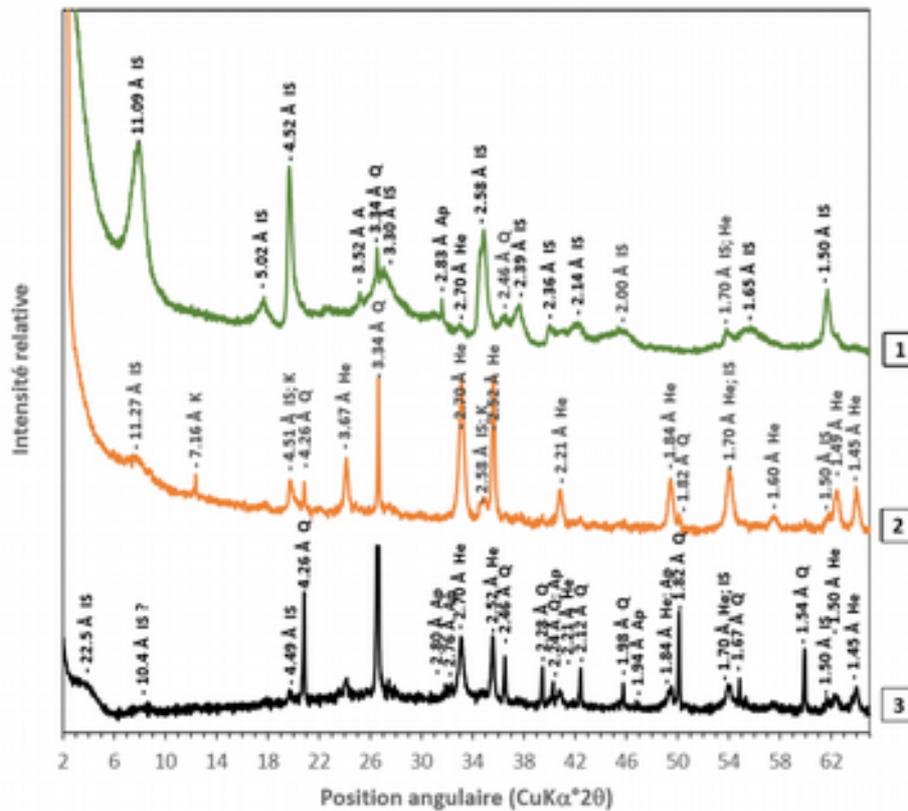


Figure 5.50- Composition minéralogique des fractions dispersible (1), peu dispersible (2) et granulaire (3) du niveau argileux violet foncé B3. Minéraux : (A) Anatase, (p) Apatite, (He) Hématite, (IS) Interstratifié Illite/Smectite, (K) Kaolinite, (Q) Quartz.

Le second groupe est composé par les argiles rouges et l'argile violette. Leur fraction dispersible (1), très riche en IS est de prime abord très semblable à celle du premier groupe (Fig. 5.50). Toutefois, on y décèle la présence en traces d'anatase (TiO_2), d'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$) et d'hématite (Fe_2O_3). La différence est encore plus importante avec les fractions peu dispersible (2) et granulaire (3), qui sont très riches en hématite et en quartz. Les minéraux argileux, (interstratifié I/S et kaolinite) présents en traces dans la fraction peu dispersible (2) disparaissent totalement dans la fraction granulaire (3), où l'on détecte, comme dans le premier groupe, un interstratifié illite/smectite régulier (22,5 Å et 10,4 Å) de type IS R1 94:6, encore plus illitique.

Au final, les quatre niveaux argileux B1, B2, B3 et B4 possèdent toutes les caractéristiques lithologiques et minéralogiques de bentonites c'est-à-dire de produits smectiques dérivés de l'altération *in situ* de produits d'éruptions pyroclastiques (cendres volcaniques).

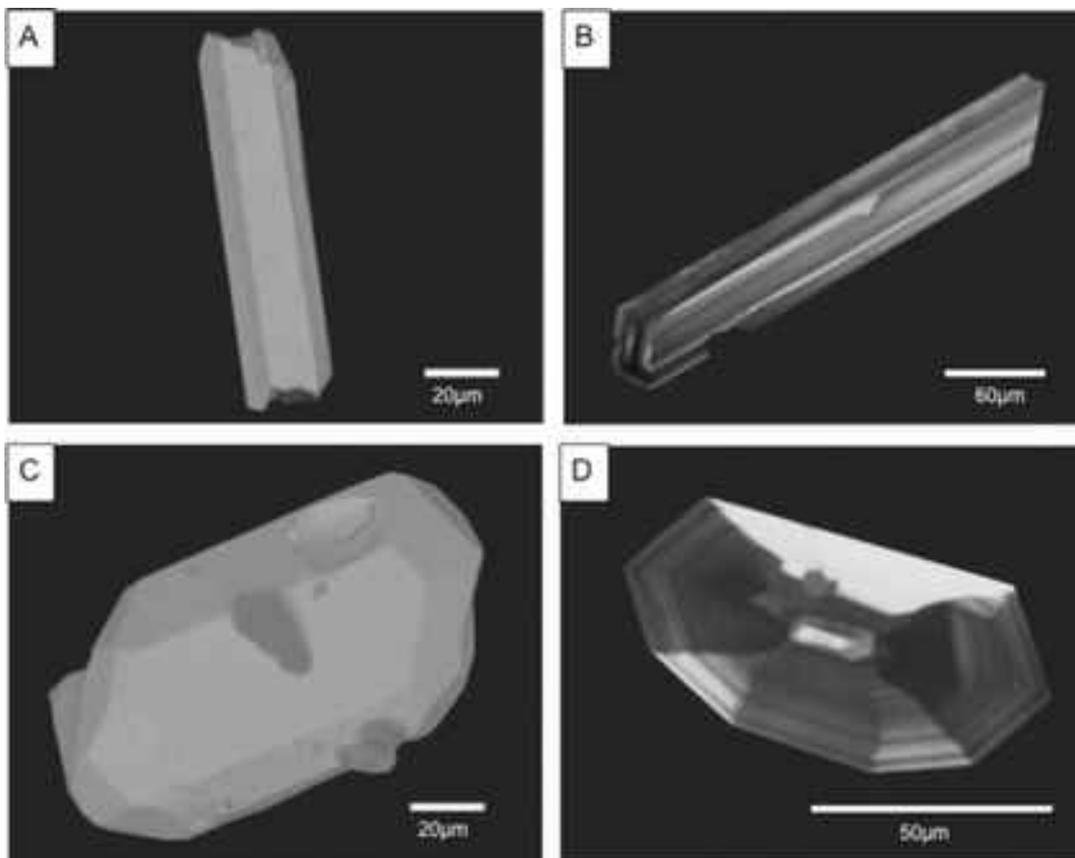


Figure 5.51- Typologie des zircons du niveau argileux B4 la séquence V2bern (Formation FY) : (A) en baguette ou (B) aculaire et en prismes automorphes (C) à sub-automorphes (D).

Dans la fraction granulaire de l'échantillon argileux B4, il a par ailleurs été identifié (après séparation des minéraux lourds au bromoforme $d_{2.88-2.89}$), une quarantaine de zircons. Ils sont caractérisés par leurs typologies : allongées (en baguettes ou aculaires), automorphes à sub-automorphes (Fig. 5.51). Quelle que soit la forme des grains, les bords sont nets et les angles saillants. Enfin, certains zircons automorphes montrent des vésicules (Fig. 5.51 C) tandis que des zircons sub-automorphes sont finement et régulièrement zonés (Fig. 5.51 D). Ces éléments ont justifié une analyse isotopique des zircons aux fins de datation (cf. Chapitre VI – Géochimie).

V.2.3 Autres minéraux

V.2.3.1 Les carbonates

L'étude pétrographique (Fig. 5.52) a montré que les carbonates essentiellement calciques apparaissent tout d'abord en ciment diagénétique dans la porosité intergranulaire des dépôts silteux au sommet de la Formation FY. Mais c'est surtout quand la sédimentation devient plus argileuse, dans les dépôts silto-argileux à argileux formant la base de la Formation FN, que la calcite devient plus abondante et se manifeste tout d'abord de manière diffuse dans la matrice et/ou, plus ponctuellement, sous forme de patches. Plus haut, elle est associée à plusieurs types d'objets très particuliers, les structures en chevrons (« cone-in-cone ») et les concrétions, très probablement d'origine biogénique. Les analyses réalisées par EDS et données en annexe 3 (Tab. 7.11) ont permis de caractériser ces carbonates plus finement d'un point de vue cristalochimique.

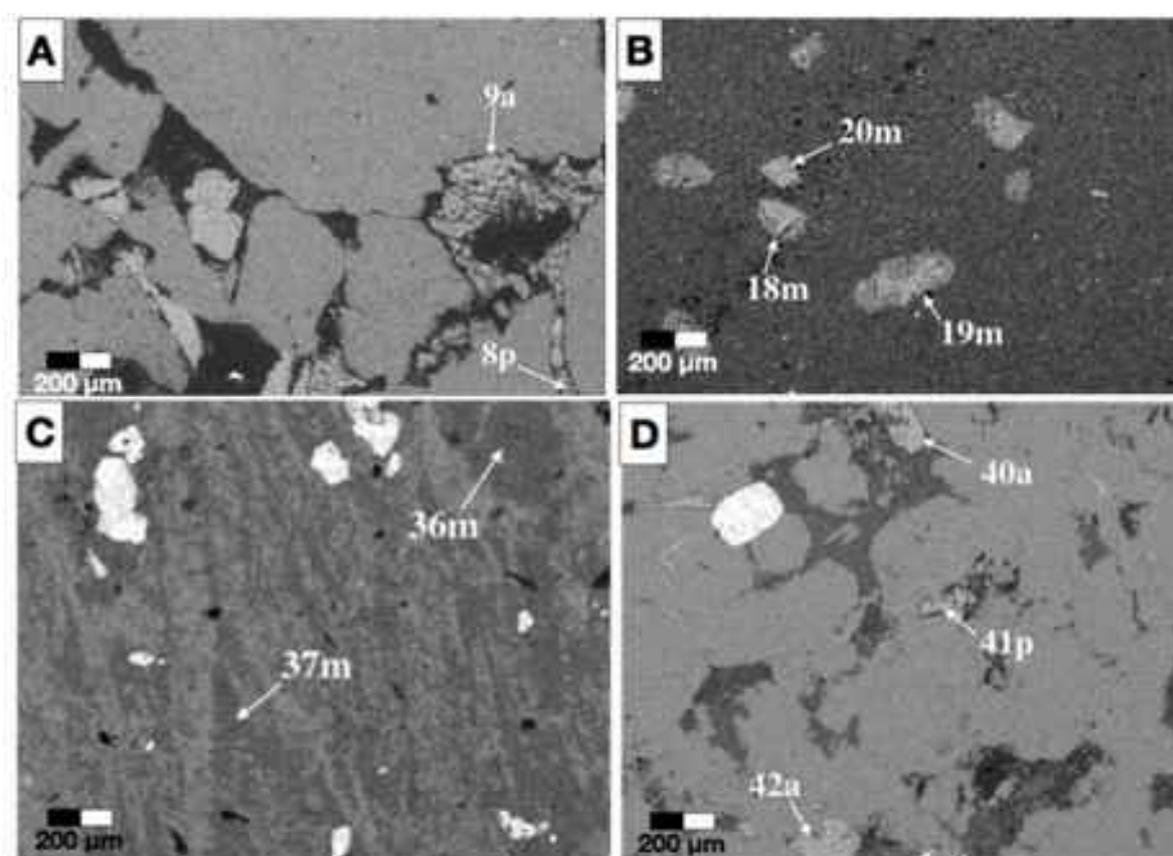


Figure 5.52- Micrographies (MEB) représentatives des carbonates des Formations de Podolya montrant de la calcite A) intergranulaire (a) dans la séquence V2bern (Formation FY) ; B) en granules (m) dans séquence V2bron (Formation FY) ; C) en patches diffus (m) dans la séquence V2ka (Formation FN) ; D) intergranulaire (a) et en grains (p) dans la séquence V2pil (Formations UUF).

Pour chaque Formation et chaque type de carbonate, l'ensemble des résultats (Tab. 7.11 en annexe) a fait l'objet d'un traitement statistique dégageant les principales caractéristiques chimiques des calcites (Tableau 5.1).

| | | calcites m | | | | | | | |
|----------------|---|------------------|----|----|----|---|--|--|--|
| | | Fe ²⁺ | Mg | Mn | Ca | F | | | |
| | | % | % | % | % | | | | |
| Formations UUF | N | | | | | | | | |
| | m | | | | | | | | |
| | s | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

Tableau 5.1 Compositions chimiques élémentaires caractéristiques des carbonates en ciment intergranulaire (a), en grains isolés (p) et en patches dans la matrice (m) sédimentaire pour les différentes Formations. Les paramètres statistiques sont : nombre d'analyses (N), moyenne (m), écart type (?), minimum (min), premier et troisième quartile (Q1, Q3), maximum (max).

Quel que soit le type de carbonate (a, m, p) et la Formation considérés (FY, FN, UUF), les carbonates détectés sont toujours des calcites manganésifères (Tab. 5.1). Aucun pôle pur, comme la calcite (CaCO_3), la dolomite ($(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$), la sidérite (FeCO_3) ou la rhodochrosite (MnCO_3), n'a été observé (Fig. 5.53).

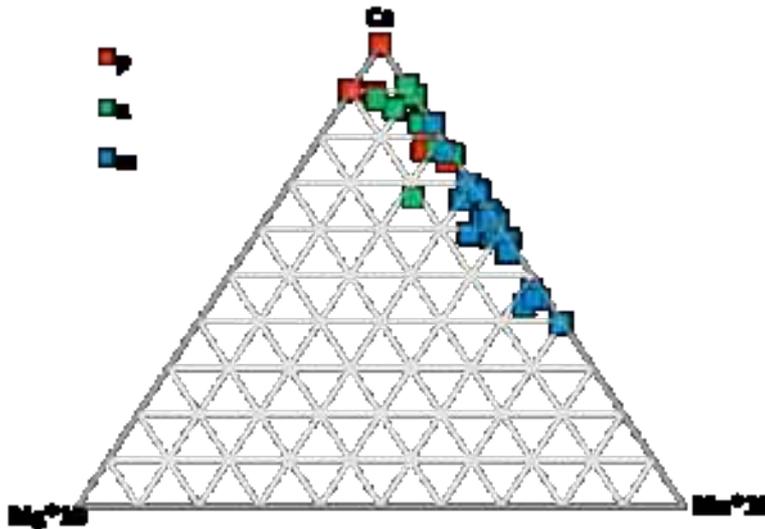


Figure 5.53 Diagramme ternaire des types a, m, p de carbonates des Formations de Podolya montrant un champ de composition s'étendant modérément depuis le pôle calcite (Ca) vers le pôle rhodochrosite (Mn).

Les calcites en ciment intergranulaire et en grains isolés sont spécifiques des Formations silico-clastiques à caractère gréseux *i.e.* des Formations FY et UUF (Les carbonates étant absents de la Formation FM). A la base, dans la Formation FY, ces calcites ont un taux de substitution $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mn}$ de $1,3 \pm 0,4\%$ à $1,4 \pm 1,2\%$ tandis qu'au sommet, dans les Formations UUF, ce taux atteint $4,2 \pm 1,9\%$. Ce degré de substitution par Mn plus important s'accompagne parallèlement d'une augmentation de la substitution par Fe^{2+} ($0,3 \pm 0,3\%$) et Mg ($0,5 \pm 0,6$) ; éléments absents ou à l'état de traces dans les calcites FY.

Pour les calcites matricielles de la Formation FY, il apparaît que les taux de substitution $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mn}$ sont 3,6 fois supérieurs à ceux des types de calcites a et p, alors que les teneurs en Fe^{2+} et Mg^{2+} sont du même ordre.

En remontant dans la série vendienne, les plus fortes concentrations en calcite s'observent dans les structures d'origine biologique. Celles-ci se distinguent par des taux encore plus élevés de substitution $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mn}$, avec $5,8 \pm 0,7\%$ dans les structures en chevrons et jusqu'à $10,7 \pm 1,2\%$ dans les concrétions.

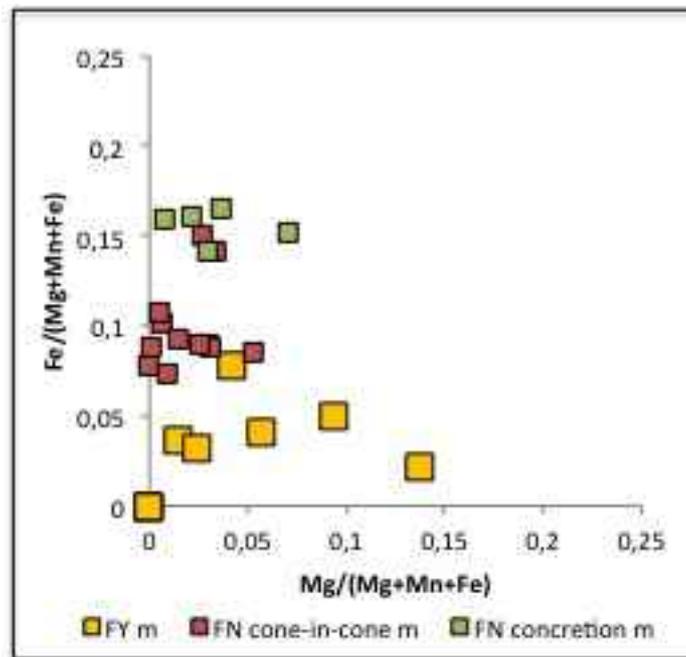


Figure 5.54 -Diagramme $Mg/(Mg+Mn+Fe)$ vs $Fe/(Mg+Mn+Fe)$ montrant la distribution des champs de compositions des calcites matricielles en Fe et Mg par rapport à la totalité des éléments de substitution entre les Formations FY et FN.

Cette augmentation du taux de substitution $Ca \leftrightarrow Mn$ des calcites biogéniques s'accompagne d'une augmentation des teneurs en fer, pouvant atteindre 2,1+0,3% dans les concrétions. Corrélativement, cette augmentation est beaucoup plus importante que celle observée entre les calcites a et p des Formations FY et UUF.

Au final, il apparaît que les calcites ayant recristallisé dans la porosité intergranulaire ou par altération d'un précurseur comme un plagioclase possèdent des compositions chimiques assez proches du pôle calcite pure, tandis que les calcites matricielles montrent un taux de substitution $Ca \leftrightarrow Mn$ plus élevé. Cependant, il est nécessaire de distinguer les calcites appartenant à la matrice des sédiments de celles formant la matrice des édifices biogéniques. En effet, ces dernières montrent que l'enrichissement en Mn s'accompagne d'une augmentation (moins importante) des teneurs en Fe.

V.2.3.2 Les phosphates

Les phosphates sont présents de manière récurrente dans presque tous les dépôts détritiques constituant la base de la pile sédimentaire du bassin (Formations FM et FY). En effet, l'apatite est fréquente comme minéral accessoire de ces dépôts, où elle se présente sous forme d'aiguilles ou de baguettes, isolées ou en inclusions solides dans le quartz. En diffraction de rayons X, leurs réflexions spécifiques (3,44 Å, 2,80 Å, 2,77 Å, 2,70 Å et 2,62 Å) sont symptomatiques de la série fluoroapatite – hydroxylapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$).

Ce même minéral est également, avec la calcite, le constituant essentiel des concrétions de la séquence V2ka de la Formation FN (Fig. 5.55).

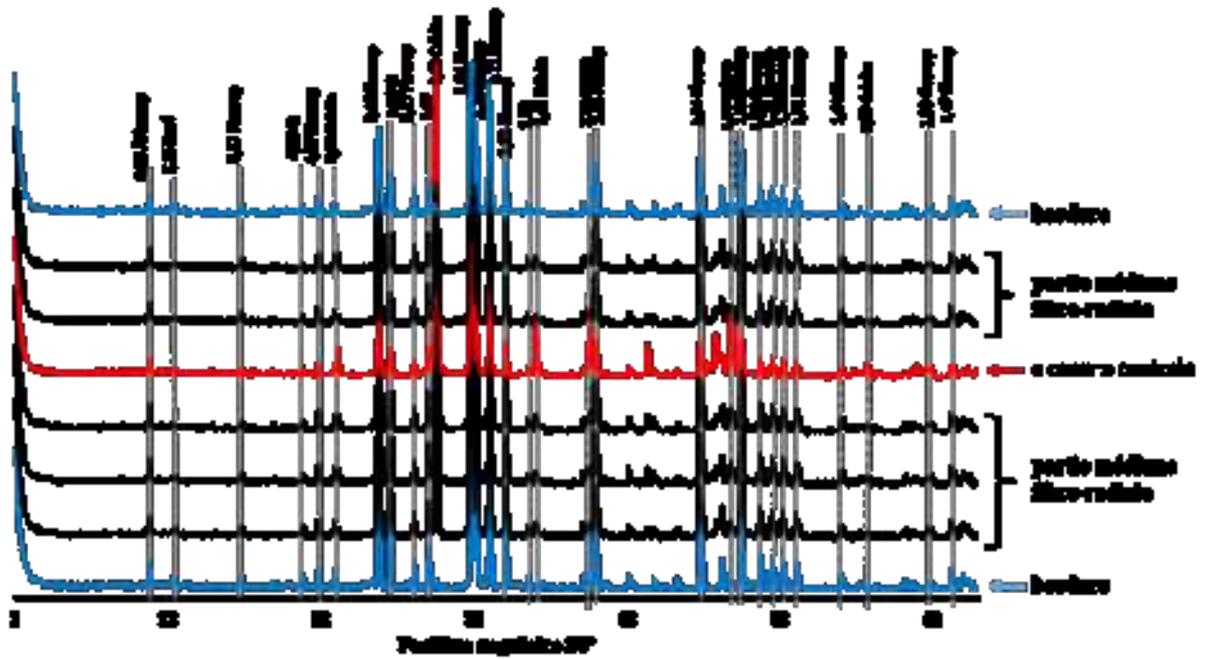


Figure 5.55- Diffractogrammes de poudre montrant l'évolution minéralogique des concrétions de la Formation FN, depuis les bordures inférieure et supérieure jusqu'au cœur

En cohérence avec l'étude pétrographique, qui a mis en évidence un mécanisme de phosphatisation d'un précurseur calcique sous l'action d'une activité bactérienne, l'évolution minéralogique de ces concrétions montre un cœur riche en calcite, tandis que les parties médiane à structure fibro-radiée et les bordures inférieure et supérieure sont essentiellement composées d'apatite, associée à quelques traces de quartz et de kaolinite.

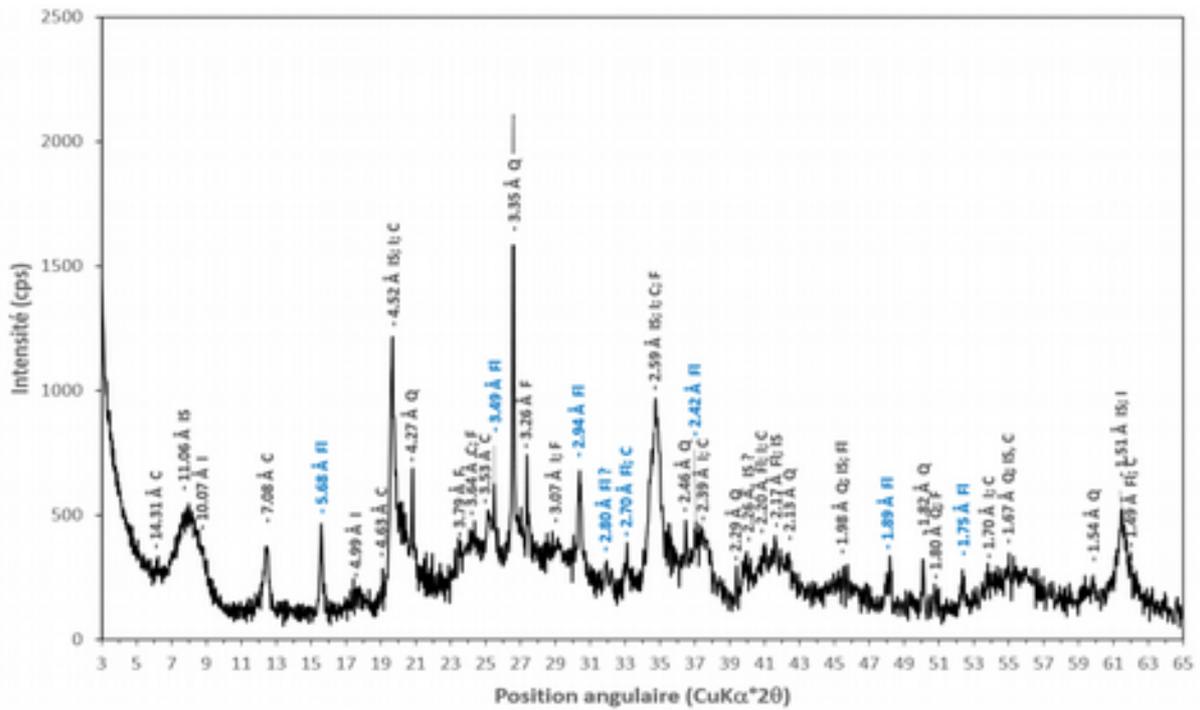


Figure 5.56- Diffractogramme de poudre du dépôt Yam-4c de la séquence Yampilsky (FM) montrant la présence de florencite. Minéraux : (C) Chlorite, (F) Feldspath-K, (FI) Florencite, (I) Illite ou Mica, (IS) Interstratifié, (Q) Quartz.

Le seul autre minéral de ce groupe mis en évidence dans les sédiments étudiés est un phosphate d'aluminium et de terres rares, la florencite ((Ce,La)Al₂(PO₄)₂(OH)₆). Mais il n'a été identifié (Fig. 5.56) qu'à une seule occasion dans les dépôts d'argilites brun-ocre foncé à intercalations de lits d'argile verdâtre (FM9) de la séquence Yampilsky décrite dans la carrière de Novodnistrovsky.

V.2.3.3 Les sulfates

Cette famille de minéraux est assez rare dans le bassin de Podolya. A la base du Vendien supérieur, dans la séquence Lomozivsky (FM), ils apparaissent ponctuellement en minéraux secondaires d'altération de la pyrite (Figure 5.57). Il s'agit alors de gypse (CaSO₄·2H₂O) et de jarosite (KFe³⁺(SO₄)₂(OH)₆).

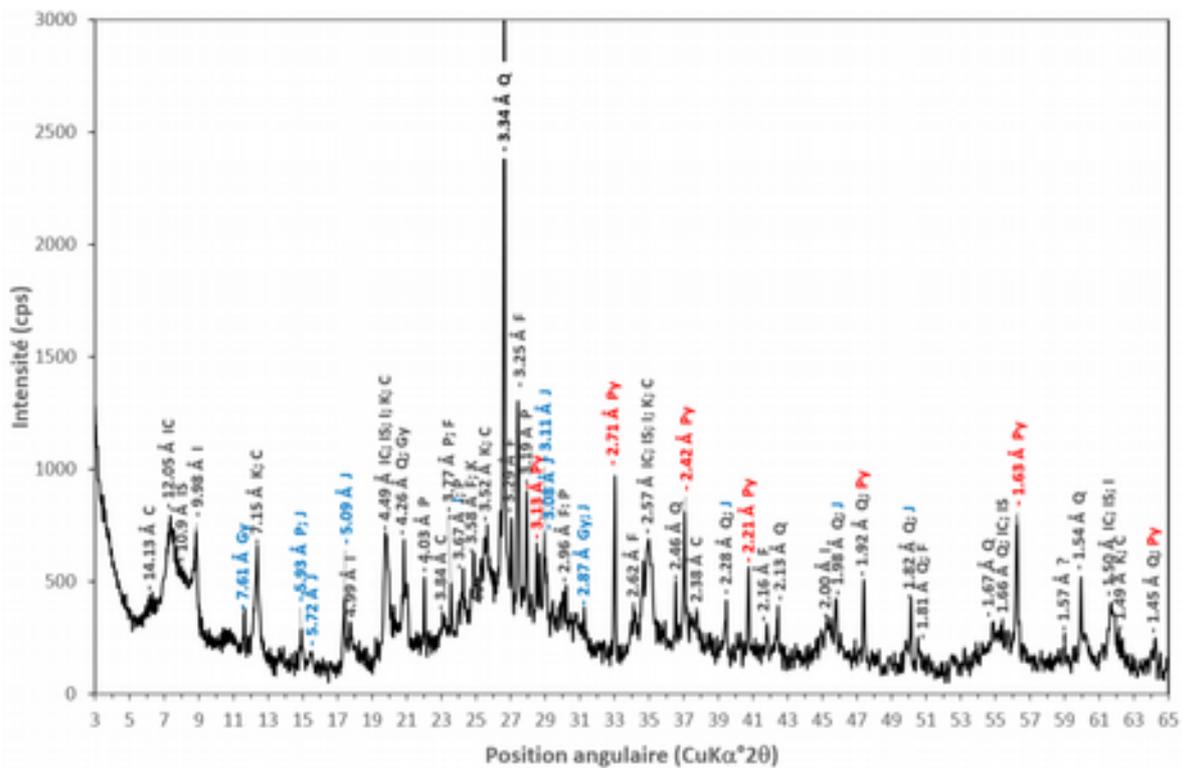


Figure 5.57 – Diffractogramme de poudre d'un niveau silto-argileux (Lom3c) de la séquence Lomozivsky montrant la présence d'un assemblage pyrite-gypse-jarosite. Minéraux : (C) Chlorite, (F) Feldspath-K, (Gy) Gypse, (I) Illite ou Mica, (IC) Interstratifié Illite/Chlorite, (IS) Interstratifié Illite/Smectite, (J) Jarosite, (P) Plagioclase, (Q) Quartz.

Plus haut, leur présence est restreinte aux seuls dépôts silteux finement laminaires à « varvés » situés à la base de la séquence Bern (FY), juste en dessous du niveau de bentonite B4. Il s'agit alors de dépôts très fins, pulvérulents et quasi monophasés de jarosite (Fig. 5.58), parfois associée à de petites quantités d'alunite ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) *i.e.* à son équivalent alumineux. Au-dessous et au-dessus de ces lits sulfatés, les lamines ont typiquement des compositions de silt-argileux et ne contiennent aucune trace de jarosite. La rythmicité et la nette différenciation minéralogique entre deux lamines successives montre que, dans ce cas, la jarosite ne peut être considérée comme un produit d'altération d'un minéral primaire préexistant dans le sédiment, mais bien plutôt comme un dépôt chimique directement précipité à partir de la colonne d'eau.

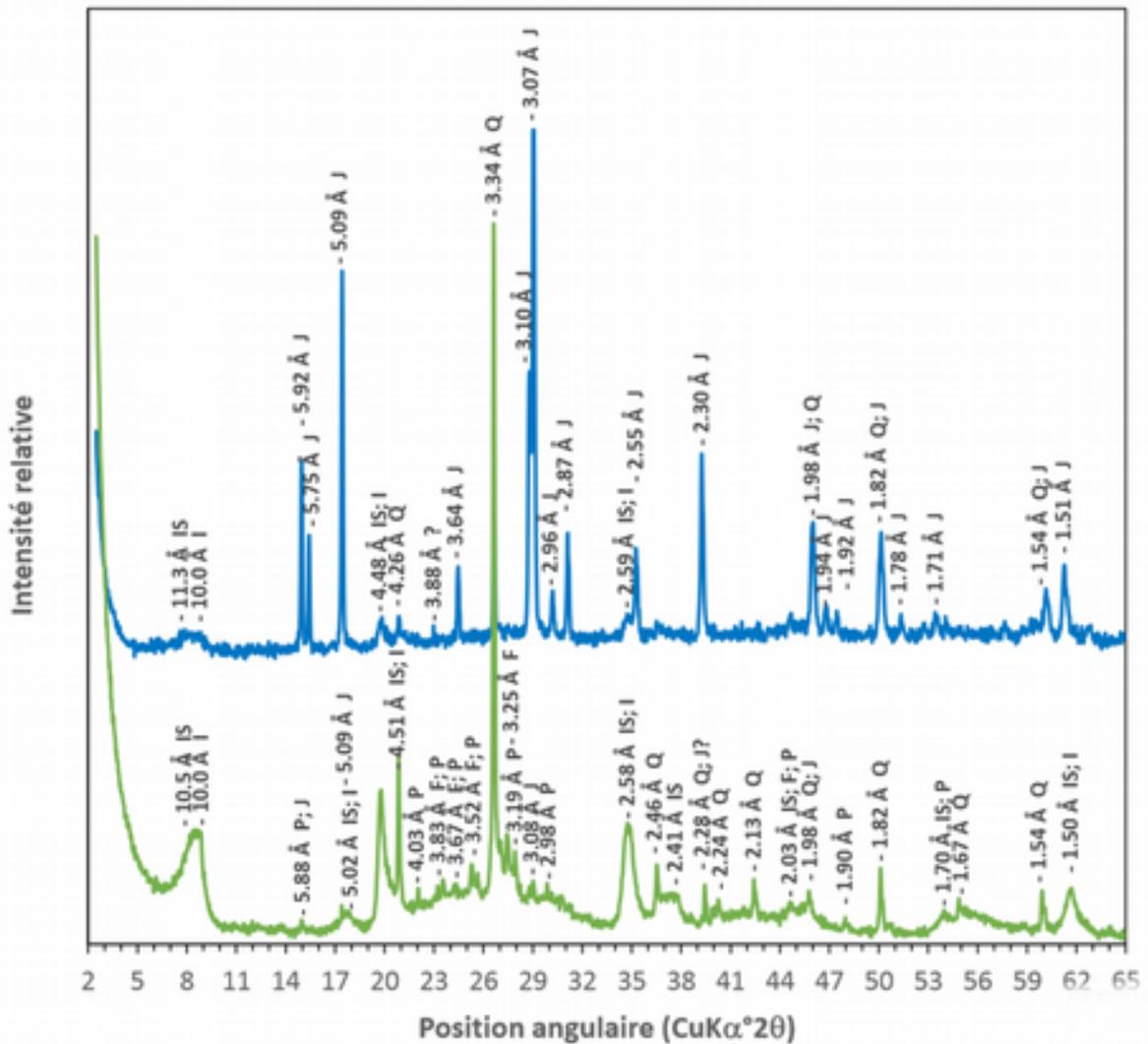


Figure 5.58- Minéralogie de deux lamines blanchâtre (bleu) et verdâtre (vert) successives du niveau silto-argileux Bern-1. Minéraux : (F) Feldspath-K, (I) Illite ou Mica, (IS) Interstratifié Illite/Smectite, (J) Jarosite, (P) Plagioclase, (Q) Quartz.

V.2.3.4 Les minéraux du fer et du titane

Dans les sédiments silico-clastiques de Podolya, les phases porteuses de ces éléments sont la pyrite (FeS_2), l'hématite (Fe_2O_3), l'ilménorutile (FeTiO_3) et le rutile (TiO_2). Ce sont généralement des minéraux accessoires dont la présence a souvent été mise en évidence pendant l'étude pétrographique (MEB), même si parfois la pyrite et l'hématite peuvent être détectées en tant que minéraux mineurs (DRX). Malgré cela, leur existence (ou leur absence) est très symptomatique des conditions d'oxydo-réduction ayant régné durant les périodes anté-, syn- et post-déposition.

La pyrite, en inclusion dans le quartz et ou en altération très ciblée des micas, est très probablement liée à des phénomènes magmatiques et/ou hydrothermaux qui ont affecté les roches formant le socle cristallin du bouclier ukrainien voisin. Sa formation est donc antérieure à celle du dépôt qui l'a contient aujourd'hui.

La pyrite, observée en très petits granules associés à de la matière organique dans la porosité intergranulaire, indique des conditions réductrices dont le témoignage a été très ponctuellement conservé (environnement à porosité semi-fermée). Par ailleurs, la pyrite n'est jamais observée dans les niveaux laminaires ou les cutanes, qui pourraient être les indices de l'activité d'anciens tapis bactériens (« bacterial mats »).

Les minéraux du fer les plus fréquemment rencontrés sont l'ilménorutile, généralement associé à l'altération de biotite primaire, et l'hématite, parfois présente dans l'espace intergranulaire mais le plus souvent observée dans les niveaux riches en carbonates. Le fer trivalent (Fe^{3+}) est donc la forme la plus abondante dans ce bassin. Par ailleurs, les espèces minéralogiques du titane sont toujours au voisinage immédiat des biotites primaires dont elles sont les produits d'altération, ce qui indique une très faible mobilité du titane. Ces éléments démontrent que les solutions, marines ou de diagenèse précoce, ayant permis la cristallisation de ces minéraux de fer et de titane possédaient un caractère essentiellement oxydant.

V.3 Synthèse des résultats minéralogiques

L'étude minéralogique du Vendien supérieur du bassin de Podolya a montré que les dépôts silico-clastiques inférieurs (FM, FY) et supérieurs (UUF) sont constitués par un cortège de quartz-feldspath-K-plagioclase montrant des différences importantes du ratio feldspath-K/plagioclase, voisin de 1 pour FM mais très inférieur à 1 dans UUF. Entre ces deux Formations s'intercale une Formation FN à caractère silto-argileux à argileux. C'est au sommet de la Formation FY qu'apparaissent les premiers indices de calcite manganésifère, dont la présence s'affirme dans la Formation FN par le développement d'édifices biogéniques (structures en chevrons et concrétions). Le taux de substitution $Ca \leftrightarrow Mn$ de l'ordre de 4,5% dans les calcites de la matrice sédimentaire peut atteindre 10,7% dans les calcites des édifices biogéniques ; enrichissement qui s'accompagne d'une augmentation des teneurs en Fe^{2+} (de 0,15 à 2,06%). Ceci suggère que l'activité biologique a exacerbé les processus de substitution $Ca \leftrightarrow Mn, Fe^{2+}$.

Dans ce bassin, les cortèges phyllosilicatés constituent généralement des signatures très spécifiques non seulement des différents types de dépôts mais surtout des séquences et des Formations elles-mêmes (Tab. 5.2). En relation avec le cortège des minéraux détritiques, on trouve communément de la chlorite, des micas et de la kaolinite. L'illite est très présente dans les séquences gréseuses inférieures (V2lom à V2bron), mais beaucoup moins abondante dans les faciès gréseux supérieurs (Formations UUF). La kaolinite est récurrente mais ses teneurs les plus importantes sont enregistrées dans la Formation FN.

| Ere | Formation | Séquence | VS R1 | VS R0 |
|----------|-----------|-----------|-------|-------|
| | | | V: S | V: S |
| Primaire | Caribrien | | | |
| | UUF | V2po | | |
| | UJF | V2pil | | |
| | FN | V2ke sup. | | + |
| | FM | V2ke inf | | |
| S | FY | V2brsm | | |

Tableau 5.2 - Récapitulatif donnant la composition minéralogique de la fraction argileuse des Formations du bassin de Podolya.

Cette Formation contient en outre une série d'interstratifiés vermiculite/smectite, (R1 et R0) et chlorite/smectite qui lui est propre. Les autres interstratifiés chloriteux (IC R0 et R1) apparaissent ponctuellement dans des niveaux des séquences inférieures (Formations FM et FY). Enfin, sur la quasi-totalité de la pile sédimentaire, la fraction argileuse des dépôts vendiens contient presque des minéraux interstratifiés illite/smectite. Il s'agit généralement de types IS riches en illite. Sauf rare exception (séquence V2yam supérieure) le ratio I:S est en moyenne de 85:15 dans les Formations FM, FY et FN mais passe à 95:5 dans les Formations UUF, ce qui dénote d'un processus d'illitisation plus poussé. A ce schéma général font exception les niveaux bentonitiques caractérisés par la forte prédominance d'interstratifiés IS R1 70:30 associés à de petites quantités de kaolinite et des traces d'interstratifiés de IS R1 88:12 à 94:6.

Chapitre VI

Géochimie des sédiments vendiens du bassin de Podolya

Introduction

L'étude géochimique des sédiments du bassin de Podolya a été réalisée sur un ensemble d'échantillons représentatifs des différents faciès identifiés, qui ont été analysés par ICP/MS. Les données acquises portent donc sur la composition chimique globale en éléments majeurs, mineurs et traces de ces différents matériaux. Compte tenu des résultats précédents, qui ont montré un lien étroit entre composition minéralogique et Formation, chaque groupe d'éléments sera donc présenté formation par formation, tandis que les structures biogéniques et les bentonites feront l'objet de traitements séparés.

VI.1 Les éléments majeurs

VI.1.1 Formation FM

Les niveaux grésilo-silteux et de silts argileux de la Formation FM se distinguent essentiellement (Tab. 6.1) par leurs teneurs respectives en Al_2O_3 (> 16,0% et < 12,9%), MgO (> 1,5% et < 0,9%) et K_2O (> 5,9% et < 3,3%). Si la composition des niveaux grésilo-silteux (FM5, FM8) est assez homogène, celle des niveaux silto-argileux (FM3, FM9') est plus hétérogène. En effet, les teneurs en SiO_2 (47,5 à 66,8%), Fe_2O_3 (13,2 à 4,4%), Na_2O (0,3 à 1,3%) présentent de grandes plages de variations.

| Echantillon | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MnO |
|-------------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|
| N° | % | % | % | % |
| FM9' | 66.84 | 16.00 | 4.39 | 0.03 |
| FM8 | 76.11 | 11.07 | 2.92 | 0.04 |
| FM5 | 72.92 | 12.90 | 3.99 | 0.02 |
| FM3 | 47.47 | 19.48 | 13.19 | 0.05 |

Tableau 6.1 Compositions chimiques en éléments majeurs des niveaux silto-grésilo et silto-argileux de la Formation FM.

Si visuellement tous les niveaux sont relativement homogènes, le faciès silto-argileux supérieur est formé par des alternances de lits verts (FM9) et mauves (FM9'). Ces variations se reflètent la chimie (Fig. 6.2) où la composition en Fe_2O_3 du matériau mauve apparaît deux fois plus riche (13,19%) que celle du matériau vert (7,43%) respectivement. Par ailleurs, sa teneur en (0,12%) est identique à celle du faciès silto-argileux inférieur de cette même Formation FM.

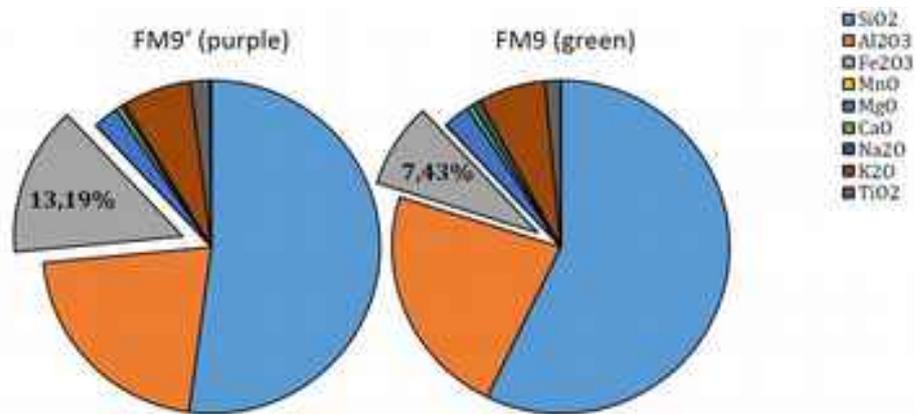


Figure 6.1 Comparaison de la composition chimique élémentaire des alternances vertes et mauves du faciès silto-argileux supérieur de la Formation FM.

Toutefois, pour comprendre l'ensemble des variations élémentaires, une analyse statistique couplant les données de minéralogie semi-quantitative et chimie élémentaire a été menée (Tab. 6.2). La valeur significative des coefficients de corrélation calculés a été déterminée à partir des valeurs limites des tables de Student (t) au risque de 10% en fonction du degré de liberté (N-2) de l'échantillonnage (N).

| | Arg | Qz | FK | Pl | Ca | Ap |
|--------------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|
| Arg | 1,00 | | | | | |
| Qz | -0,97 | 1,00 | | | | |
| FK | 0,94 | 0,99 | 1,00 | | | |
| Pl | -0,90 | 0,77 | -0,99 | 1,00 | | |
| Ca | -0,57 | 0,77 | -0,75 | 0,71 | 1,00 | |
| Ap | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | -0,33 | 1,00 |
| SiO ₂ | 0,25 | 0,84 | 0,84 | 0,76 | 0,55 | 0,10 |
| Al ₂ O ₃ | 0,20 | 0,80 | 0,80 | 0,76 | 0,55 | 0,10 |

Tableau 6.2 Table des coefficients de corrélation (r) entre les compositions minéralogiques et chimiques en éléments majeurs des niveaux de la Formation FM (au risque de 10% pour N = 4, t ≥ 0,90).

Sur l'ensemble de la Formation (Tab. 6.2), la silice (SiO₂) est anti-corrélée à Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, éléments entrant principalement dans la composition des minéraux argileux (Arg), ce qui est cohérent avec l'anti-corrélation entre quartz et argiles.

Avec les éléments alcalins et alcalino-terreux la situation est plus complexe. En effet, si la silice (SiO₂) se corrèle bien avec Na₂O, dont les porteurs exclusifs dans ce bassin sont les

plagioclases (de type albite principalement), elle montre une anti-corrélation avec K_2O . En première approche, le comportement de K_2O semble être dû au fait que cet élément se distribue entre les feldspaths-K ($r = 0,92$) et les minéraux argileux illitiques ($r = 1,00$). Mais en réalité il apparaît que ces résultats sont en complet accord avec la corrélation quartz-plagioclase et l'anti-corrélation quartz-feldspath. Ce comportement différencié entre feldspath-K et plagioclase est surprenant car les constituants du cortège détritique quartz-plagioclase-feldspath-K possèdent habituellement le même comportement sédimentaire.

L'anti-corrélation avec la paire quartz-plagioclase n'est pas significative avec TiO_2 et P_2O_5 , bien que ces éléments soient anti-corrélés à Na_2O . De même que K_2O , TiO_2 est ubiquiste et peut aussi bien entrer dans la composition des biotites que dans celle des minéraux du titane (rutile, ilménite...), minéraux accessoires fréquents des roches cristallines du socle. Enfin, l'absence de corrélation positive entre P_2O_5 et l'apatite (Ap) s'explique par le fait que ce minéral, observé en pétrographie, est généralement présent en teneurs inférieures à la limite de détection en diffractométrie de rayons X.

VI.1.2 Formation FY

Cette Formation FY est constituée à la base par des dépôts argilo-silteux (FY2, FY1) qui passent vers le haut à des niveaux silteux (FY7, FY20 et FY21), dans lesquels s'intercalent des lentilles (FY11) puis des bancs gréseux (FY15). Ces faciès gréseux, riche en SiO_2 (77,9-86,2%), ne contiennent de façon notable que Al_2O_3 (11,5-6,6%), Na_2O (1,4-1,0%) et K_2O (2,8-3,0%) où le ratio Na_2O/K_2O indique la prédominance des feldspaths-K sur les plagioclases. Comparativement, les faciès silteux sommitaux (FY20, FY21) sont plus riches en Fe_2O_3 (> 5,6%) et MgO (> 1,6%) mais plus pauvres en Al_2O_3 , Na_2O et K_2O , ce qui correspond à l'augmentation des teneurs en micas au détriment des feldspaths. Enfin, les teneurs plus élevées en CaO (> 2,7%) traduisent non pas la présence de plagioclases sodi-calciques mais l'apparition des premières traces de ciment carbonatés intergranulaire.

| Echantillon | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MnO |
|-------------|---------|-----------|-----------|------|
| N° | % | % | % | % |
| FY21 | 71.35 | 7.73 | 5.60 | 0.37 |
| FY20 | 72.12 | 8.25 | 6.33 | 0.27 |
| FY15 | 86.21 | 6.65 | 1.48 | 0.30 |
| FY11 | 77.90 | 11.50 | 1.29 | 0.00 |
| --- | --- | --- | --- | --- |

Tableau 6.3 Composition chimique en éléments majeurs des niveaux de grès, de silt et d'argile silteuse de la Formation FY.

Placé en position médiane dans la Formation FY, le faciès silteux F7 possède des caractéristiques chimiques intermédiaires entre celles des silts sommitaux et des argiles silteuses de base. Ces dernières sont les plus pauvres en SiO_2 (< 57,4%) mais également les plus riches en Al_2O_3 (> 18,2%), MgO (> 2,0%) et K_2O (> 5.5%).

| | Arg | Qz | KF | Pl | Ca | Ap |
|--------------------------------|-------|------|-------|-------|------|------|
| Arg | 1.00 | | | | | |
| Qz | -0.19 | 1.00 | | | | |
| KF | 0.42 | 0.52 | 1.00 | | | |
| P | -0.71 | 0.17 | 0.78 | 1.00 | | |
| Ca | -0.57 | 0.90 | -0.62 | -0.15 | 1.00 | |
| Ap | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.00 |
| SiO ₂ | -0.96 | 0.44 | 0.49 | 0.68 | 0.26 | 0.10 |
| Al ₂ O ₃ | 0.27 | 0.70 | 0.07 | 0.74 | 0.69 | 0.07 |

Tableau 6.4 Table des coefficients de corrélation (r) entre les compositions minéralogiques et chimiques en éléments majeurs des niveaux de la Formation FY (au risque de 10% pour N = 7, $t \geq 0,67$).

En regard de la Formation FM, où le faible nombre de corrélations est en relation avec la prédominance du cortège quartzo-feldspathique, la nature principalement silteuse à silto-argileuse de la Formation FY explique l'existence du grand nombre de corrélations, positives et négatives, observé (Tab. 6.4).

Comme pour la Formation FM, la silice (SiO₂) se corrèle avec Na₂O ($r = 0,72$) mais pas avec K₂O ($r = -0,71$). Toutefois, cette anti-corrélation élémentaire ne se traduit pas par une anti-corrélation minéralogique entre quartz et feldspath-K, ce qui indique qu'une partie importante de K₂O est très probablement associée aux phases illitiques de la fraction argileuse. Par ailleurs, feldspaths-K et plagioclases montrent une corrélation positive ($r = 0,78$), ce qui est l'inverse de la Formation FM.

Le magnésium (MgO) se corrèle bien avec Fe₂O₃ ($r = 0,82$), mais ne montre pas d'affinité franche avec Al₂O₃ ($r = 0,59$), contrairement à la Formation FM. Cela indique probablement que les porteurs principaux de ces deux éléments sont des phases chloriteuses et non les biotites comme précédemment.

Enfin, les corrélations positives entre CaO vs MnO ($r = 0,74$) et CaO vs quartz ($r = 0,83$) – mais pas avec SiO₂ – s'expliquent par la cristallisation de la calcite-Mn dans les sédiments les plus poreux *i.e.* les plus quartzeux.

VI.1.3 Formation FN

Cette Formation est constituée par des dépôts argilo-silteux qui, vers le haut prennent un caractère silto-argileux légèrement plus grossier. C'est dans les niveaux argilo-silteux de la partie inférieure de la Formation qu'ont été reconnus les édifices biogéniques : structures carbonatées en chevrons (« stromatolite-like ») et les concrétions phosphatées. Les données ci-dessous (Tab. 6.5) ne présentent que les compositions chimiques des dépôts encaissants.

Du point de vue chimique, il s'agit de la formation la plus homogène de toute la pile sédimentaire vendienne, avec des variations de teneurs de très faibles amplitudes pour SiO₂ (50,1-59,0%), Al₂O₃ (18,0-19,9%), MgO (1,5-1,8%), Na₂O (0,1-0,3%) et K₂O (3,4-5,1%).

| Echantillon | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| N° | % | % | % | % |
| FN12 | 59.03 | 19.92 | 4.81 | 0.03 |
| FN9 | 53.13 | 18.06 | 7.40 | 0.04 |
| FN5 | 50.17 | 19.16 | 9.45 | 0.04 |
| FN1 | 56.58 | 19.67 | 8.33 | 0.05 |

Tableau 6.5 Composition chimique en éléments majeurs des niveaux argilo-silteux et silto-argileux de la Formation FN.

Les éléments ayant les plus grandes variations sont CaO et P₂O₅ et des teneurs maximales atteignant respectivement 3,5% et 2,4% au sommet des dépôts argilo-silteux, hôtes des édifices biogéniques. En revanche, il est plus surprenant de constater que les teneurs en MnO (0,03-0,05%) sont quasiment constantes sur toute l'épaisseur de la Formation FN, alors qu'elles peuvent atteindre 2,57% dans les nodules phosphatés.

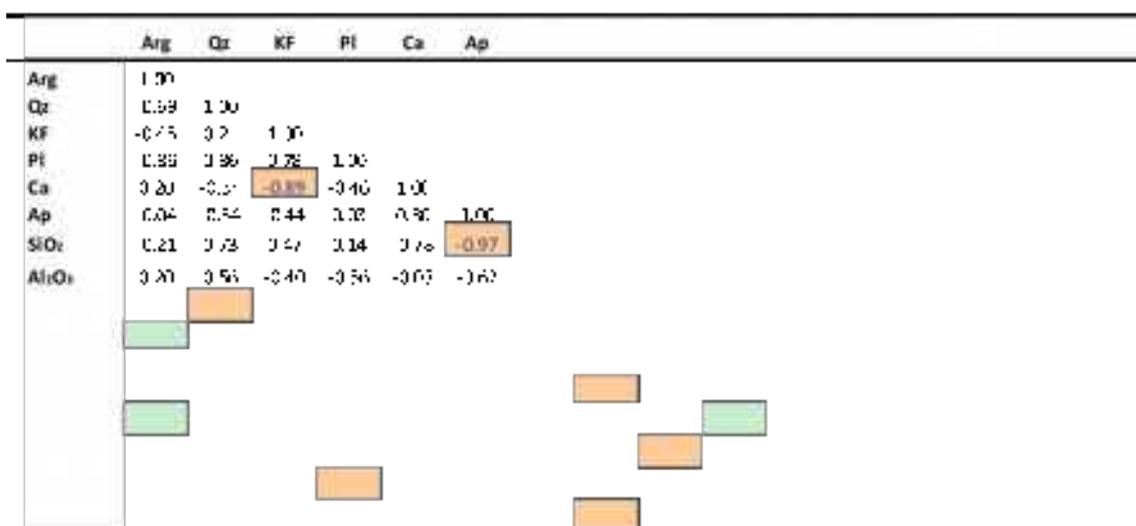


Tableau 6.6 Table des coefficients de corrélation (r) entre les compositions minéralogiques et chimiques en éléments majeurs des niveaux de la Formation FN (au risque de 10% pour N = 4, t ≥ 0,90).

La table de corrélation (Tab. 6.6) montre peu de valeurs significatives. La corrélation CaO-P₂O₅ (r = 1,00) est symptomatique de la présence de l'apatite, toutefois la corrélation CaO-apatite est inférieure (r = 0,86) à la valeur seuil théorique (t), ce qui indique qu'une part non négligeable du calcium est sous forme de calcite dans la matrice sédimentaire. Cependant, celle-ci se corrèle très mal avec MnO, qui en revanche montre beaucoup d'affinité avec le cortège argileux (r = 0,95). Il faut donc s'interroger sur la distribution de cet élément dans le sédiment, et envisager qu'il ne soit pas entièrement en substitution dans la calcite, mais puisse-t-être partiellement associé par certains minéraux argileux.

VI.1.4 Formations UUF inférieures

La partie inférieure des Formations UUF se caractérise par l'alternance des silts devenant de plus en plus gréseux vers le haut. Cette tendance est enregistrée par les variations rapides et de forte amplitude des teneurs en SiO₂ (entre 58,9% et 73,0%), Al₂O₃ (10,1 à 18,6%), Fe₂O₃ (2,3 à 8,4%) et MgO (0,9 à 3,3%). En revanche les teneurs en alcalins et alcalino-terreux varient très peu. Le manganèse est toujours présent, à des teneurs faibles (0,04% < MnO < 0,12%) mais légèrement supérieures à celles des niveaux silto-argileux de la Formation FN sous-jacente. Enfin le phosphore est ponctuellement détecté à faibles concentrations (P₂O₅ < 0,12%).

| Echantillon | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--|
| N° | % | % | % | % | |
| UUF21 | 73,02 | 11,45 | 4,17 | 0,05 | |
| UUF20 | 71,03 | 12,49 | 4,28 | 0,05 | |
| UUF19 | 72,57 | 12,07 | 3,67 | 0,04 | |
| UUF18 | 62,88 | 14,68 | 6,80 | 0,06 | |
| IIIIF17 | 68,48 | 12,91 | 5,51 | 0,05 | |

Tableau 6.7 Composition chimique en éléments majeurs des silts et passées gréso-silteuses des Formation UUF inférieures.

Le traitement statistique des données (Tab. 6.8) montre une nette anti-corrélation ($r < -0,75$) de la silice (SiO₂) avec pratiquement tous les éléments majeurs prépondérants Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO et K₂O.

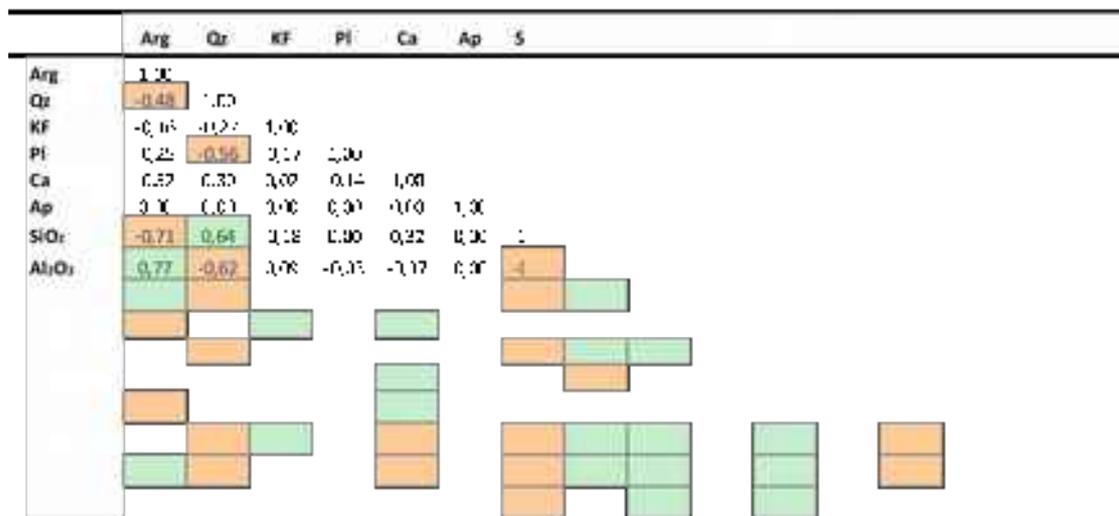


Tableau 6.8 Table des coefficients de corrélation (r) entre les compositions minéralogiques et chimiques en éléments majeurs des niveaux des Formations UUF inférieures (au risque de 10% pour N = 18, $t \geq 0,40$).

Ceci s'explique par l'anti-corrélation quartz-argiles ($r = -0,48$) et la contribution de plus en plus importante des micas et des chlorites dans la fraction argileuses des Formations UUF en général. En revanche aucune corrélation significative de SiO₂ n'apparaît avec Na₂O, CaO et MnO. Si Na₂O est classiquement corrélé aux plagioclases ($r = 0,44$), il est plus difficile de comprendre son lien avec la calcite ($r = 0,45$). Celle-ci ayant toujours un caractère manganésifère comme l'indique sa corrélation avec MnO ($r = 0,53$).

VI.1.5 Formations UUF supérieures

Les dépôts constituant la partie supérieure des Formations UUF ont un caractère plus argileux que les faciès inférieurs, même s'ils sont coiffés par des niveaux gréseux à grésosilteux au voisinage de la transition Précambrien-Phanérozoïque.

| Echantillon | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| N° | % | % | % | % |
| UUF40 | 79,68 | 6,49 | 4,27 | 0,03 |
| UUF39 | 82,29 | 6,56 | 4,25 | 0,00 |
| UUF38 | 67,44 | 10,82 | 10,21 | 0,03 |
| UUF37 | 66,49 | 12,35 | 4,20 | 0,02 |
| | | | | |

Tableau 6.9 Composition chimique en éléments majeurs des silts argileux et niveaux grésosilteux sommitaux des Formation UUF supérieures.

A l'exception de ces niveaux gréseux, la composition chimique varie globalement peu, par opposition à ce qui a été observé dans les Formations UUF inférieures. Ceci reflète la faible variabilité du cortège minéralogique dans son ensemble. On notera toutefois, que les teneurs en CaO sont en moyenne un peu plus élevées mais également beaucoup plus variables ($0,95 \pm 0,42\%$) que dans UUF inférieures ($0,83 \pm 0,20\%$), de même que les teneurs en P_2O_5 qui passent de $0,04 \pm 0,03\%$ à $0,38 \pm 0,30\%$. A l'inverse les teneurs en MnO diminuent passant de $0,06 \pm 0,01\%$ à $0,03 \pm 0,01\%$.

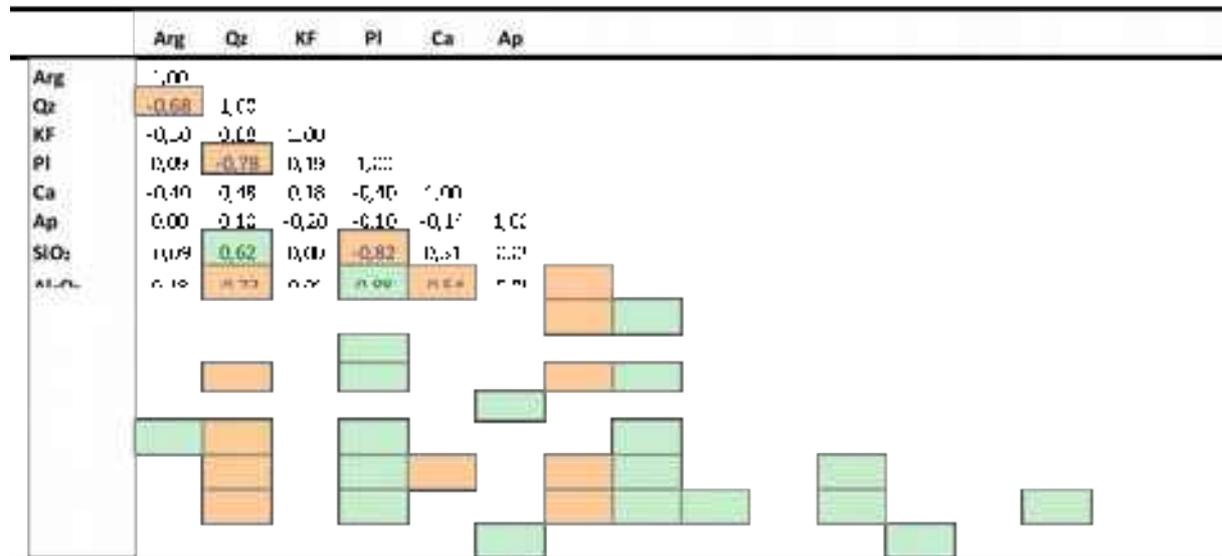


Tableau 6.10 - Table des coefficients de corrélation (r) entre les compositions minéralogiques et chimiques en éléments majeurs des niveaux des Formations UUF supérieures (au risque de 10% pour N = 11, $t \geq 0,52$).

En ce qui concerne les éléments majeurs prépondérants, les corrélations entre SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et K_2O sont similaires à celles observées dans UUF inférieures (Tab. 6.10). La différence concerne principalement le calcium, le manganèse et le phosphore. En effet, il n'existe plus de corrélation significative entre CaO et MnO ($r = 0,18$), tandis que CaO montre une nette corrélation avec P_2O_5 ($r = 0,88$). Il apparaît donc qu'à la transition des Formations UUF inférieures et supérieures, la phase porteuse principale du calcium n'est plus la calcite manganésifère mais l'apatite.

VI.1.6 Evolution de la chimie des éléments majeurs au cours du Vendien

Le traitement statistique couplé des données minéralogiques et de la chimie des éléments majeurs permet de suivre l'évolution chimique d'un faciès donné dans les différentes Formations (Tab. 6.11). Cela permet de distinguer des sous-types de faciès silteux et silto-argileux en fonction de leurs teneurs respectives en feldspaths-K et plagioclases.

| Faciès | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
|------------------------------------|----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Nom | Type Formation | % | % | % |
| Argiles silteuses | | | | |
| | F4 | 53,1 ± 2,3 | 13,4 ± 0,2 | 8,0 ± 0,4 |
| | F5 | 56,6 ± 0,6 | 19,4 ± 0,1 | 4,7 ± 0,2 |
| Silts argileux | | | | |
| plagioclasiques (F > F4) | | | | |
| | JUF | 52,9 ± 2,1 | 11,6 ± 1,2 | 6,9 ± 0,6 |

Tableau 6.11 Synthèse de la composition chimique des principaux types de faciès observés dans les différentes Formations du bassin de Podolya.

De manière générale, cette approche montre qu'à la base de la pile sédimentaire, les grès ainsi que tous les faciès silteux et silto-argileux sont à feldspaths-K dominants. Dans la partie médiane, malgré des variations rapides de faciès et de contribution du cortège détritique, les teneurs entre feldspaths-K et plagioclases tendent à s'équilibrer. Enfin, vers le haut du vendien, notamment dans les Formations UUF inférieures, les plagioclases deviennent les phases feldspathiques largement dominantes ; cet état perdure de manière moins tranchée dans les faciès des Formations UUF supérieures.

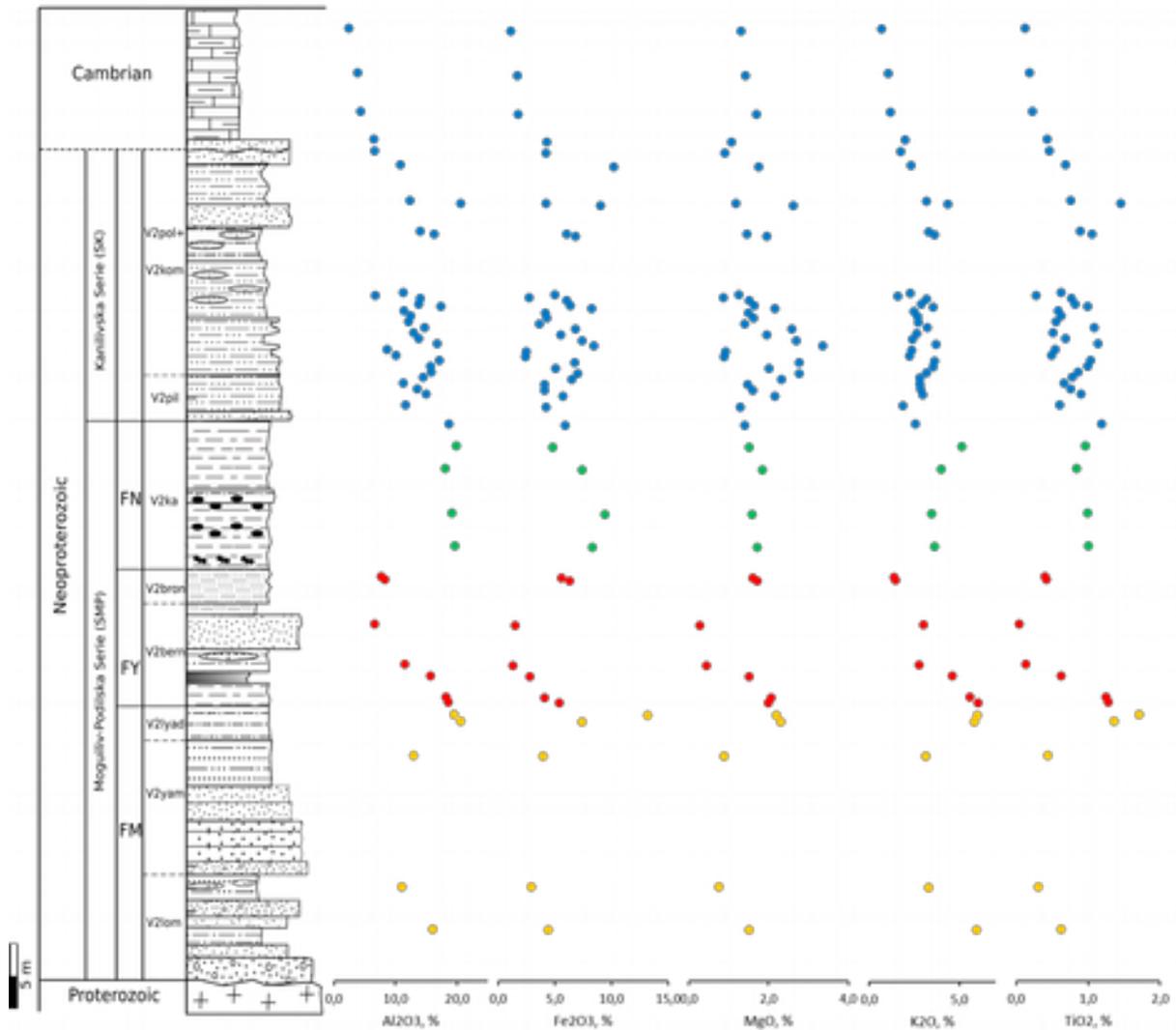


Figure 6.2 - Variations des teneurs en éléments majeurs en fonction des Formations constituant la pile sédimentaire du bassin de Podolya.

Ces relations entre faciès – minéralogie et chimie permettent de mieux comprendre l'évolution chimique générale observée tout au long de la sédimentation silico-clastique du bassin de Podolya (Fig. 6.2). Par ailleurs, les variations des concentrations élémentaires mettent en évidence des alternances chimiques correspondant à des périodes d'enrichissement (+) et d'appauvrissement (-) relatifs par rapport à la teneur moyenne des éléments. Ainsi, depuis la transition entre le socle granitique et la couverture silico-clastique du Néoprotérozoïque supérieur jusqu'aux dépôts phanérozoïques du bassin de Podolya, il est possible de distinguer six phases chimiques (Tab. 6.12).

| Phase | Facteurs élémentaires | |
|-------|-----------------------|-------------|
| | - | + |
| F | Al, Fe, K, Ti | |
| E2 | | Al, Fe, Mg |
| E1 | Al, Fe, K, I | Mg |
| D | | Al, I s, Mg |

Tableau 6.12 Définition des phases chimiques du Vendien du bassin de Podolya en fonction du facteur élémentaire d'appauvrissement (-) et d'enrichissement des éléments majeurs par rapport à leur teneur moyenne.

Les anomalies, positives ou négatives, des éléments caractéristiques (Al, Fe, Mg, K et Ti) sont généralement nettes. A cette règle font exception MgO, K₂O et TiO₂ dans la Formation FN, où leur anomalie positive est faible et dont le maximum ne semble pas tout à fait synchrone avec celui de Al₂O₃ et Fe₂O₃. La phase E a par ailleurs été sub-divisée en deux, du fait que les Formations UUF inférieures montrent des variations rapides mais de faible amplitude positive (à l'exception de l'anomalie MgO franchement positive), tandis que les Formations UUF supérieures montrent des anomalies positives systématiques et plus intenses.

Le sodium présente des variations très spécifiques qui lui sont propres et ne se rattachent à aucun autre élément. En effet, il présente principalement des anomalies négatives dans les Formations FM, FY inférieure et UUF et des anomalies positives au sommet de la Formation FY supérieure ainsi que dans les parties médianes des Formations FN et UUF inférieures.

Enfin, il n'a pas été tenu compte de CaO dont le comportement est fortement lié à la présence de carbonates, qui apparaissent tardivement au sommet de FY et peuvent être ponctuellement très abondants dans les édifices biogéniques.

VI.2 Les éléments mineurs et traces

Formation FM

Dans la Formation FM, ces éléments ont été regroupés d'après les tendances de leurs distributions au long des faciès (Tab. 8.3, Annexe 4). Ainsi, du bas vers le haut de la Formation, il apparaît clairement une tendance à l'enrichissement de V, Cr et Sc. Bien que Co et Ni possèdent un facteur d'enrichissement (EF) inférieur (< 1), ils montrent cependant une augmentation nette de leurs concentrations. Les éléments tels Ba, Zr, Hf, U, Th et Sn montrent en revanche une tendance inverse *i.e.* un appauvrissement progressif du bas vers le haut. Les éléments du groupe Rb, Ta, Ga, Y et Bi se caractérisent par des valeurs très proches de la limite du facteur d'enrichissement (= 1). Les autres éléments (Cs, Sr, Nb, W, Zn et Pb) se situent au-dessous du facteur d'enrichissement. Enfin, normalisation par le facteur d'enrichissement (Tribovillard *et al.*, 2006), le Cu, qui appartient au groupe d'éléments les moins abondants, atteint ponctuellement, dans le niveau mauve des alternances silto-

argileuses de la partie sommitale de FM, des valeurs extrêmement élevées pouvant atteindre 9,78.

Formation FY

Au sein de cette Formation, la distribution des éléments traces apparaît étroitement liée aux variations de faciès (Tab. 8.4, Annexe 4). Cela est très net pour les éléments Cs, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr et Sc, qui sont très concentrés dans les faciès silteux et silto-argileux en comparaison des faciès gréseux, où ils n'atteignent pratiquement jamais la limite d'enrichissement (<1). Par opposition, Ba et Sr, enrichis dans des grès et appauvris dans les silts sous- et sus-jacents, montrent une tendance inverse.

Plus localement, dans la partie sommitale des dépôts silteux de FY, les alternances vertes et mauves sont systématiquement plus riches en Co, Ni, Zn et Y que les faciès silto-argileux et gréseux sous-jacents. Dans ce même faciès, Bi montre un taux d'enrichissement trois fois plus élevé dans les lits mauves par comparaison aux lits verdâtres. Enfin, Mo peut lui aussi présenter des valeurs élevées dans des niveaux silto-argileux basales (FY1 et FY3) et plus haut dans un niveau gréseux (prélèvement FY15), tandis que cet élément est totalement absent dans les autres faciès de la Formation FM sous-jacente.

Formation FN

Après normalisation par le facteur d'enrichissement, quasiment tous les éléments traces de la formation FN montrent des valeurs dépassant la limite d'enrichissement de 1 (Tab. 8.5, Annexe 4). La plupart des éléments tels que Zr, Th, V, Nb, Ta, Cr, Zn, Ga, Sn et Sc montrent des valeurs d'enrichissement constantes tout au long de la Formation. Seul Bi dépasse légèrement la limite d'enrichissement, à l'exception du niveau FN12 (0,6). Si W et Co possèdent un comportement proche de celui des éléments du groupe précédent, sauf dans le niveau silteux contenant les structures « stromatolite-like » où les teneurs en W sont nulles tandis que Co montre une valeur anormalement élevée de 5,82. Du bas vers le haut de la Formation Rb, Cs, Ba et Y sont enrichis, tandis qu'à l'inverse Hf, U et Mo s'appauvrissent. Enfin, Sr et Pb sont toujours inférieurs à la limite d'enrichissement (< 1) quel que soit le niveau considéré.

Formations UUF

Pour la partie inférieure des Formations UUF, les éléments Ba, Zr, Hf, U, Th, Nb, Ta, Zn, Ga, Sc et Y montre des valeurs qui varient faiblement au voisinage de la limite d'enrichissement (≈ 1) (Tab. 8.6 et Tab. 8.7, Annexe 4). Les éléments du groupe Cr, Co, Ni, Sn et Bi possèdent également des valeurs assez constantes, mais à la différence celles-ci sont inférieures à 1. Dans ce groupe, il faut noter que Bi montre très ponctuellement une anomalie considérable (38,02) au droit d'une alternance silto-argileuse (UUF17). Enfin, dans ces Formations UUF inférieures, les éléments du groupe Rb, Cs, Sr, V, W, Cu et Pb sont systématiquement inférieure à la limite d'enrichissement (< 1).

Plus haut, depuis les Formations UUF supérieures jusqu'à la transition «Précambrien-Cambrien», nombre d'éléments (Tab. 8.17, Annexe 4) montrent un léger enrichissement. En revanche, dans les dépôts carbonatés cambriens la signature des éléments du groupe U, Th, V, Ta, Cr, Co, Ni, Ga et Sc change radicalement. Si les éléments Rb, Sr, Pb et Sn y sont très enrichis, les éléments Zr, Hf, Nb et W voient leur teneur diminuer fortement, jusqu'à devenir nulle ou inférieure à la limite de détection, comme dans le cas de W.

VI.3 Les Terres Rares

Formation FM

Après normalisation aux chondrites (Tab. 8.8, Annexe 4), les diagrammes de Terres Rares (REE) des dépôts de de la Formation FM sont caractérisés (Fig. 6.3) par une anomalie négative en Eu et un enrichissement systématique en Terres Rares Légères (LREE) par rapport aux Terres Rares Lourdes (HREE). Néanmoins, la pente de la courbe de distribution tend à s'amortir fortement entre Gd et Er, pour devenir quasiment plane jusqu'à Yb.

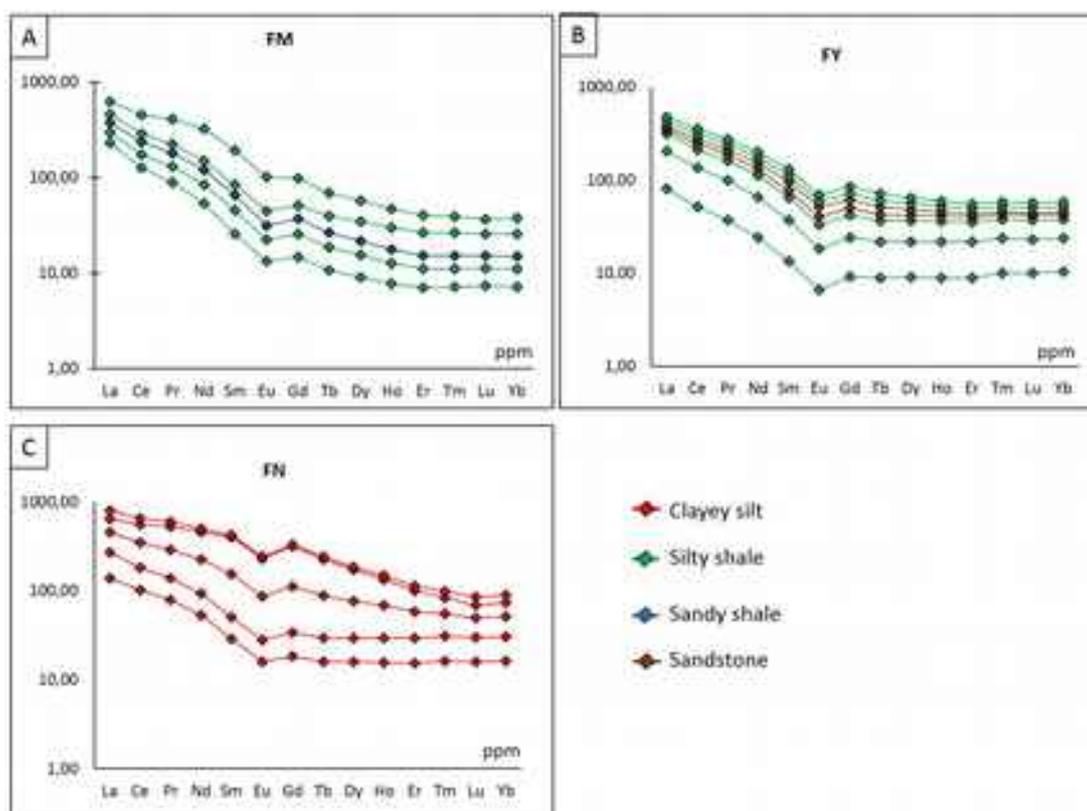


Figure 6.3 Profils des teneurs en terres rares normalisées aux chondrites spécifiques aux faciès des différentes Formations.

Les faciès les plus riches en REE sont des argilites silteuses (FM3) situées à la base de la Formation et les alternances mauves des faciès silto-argileux (FM9') du sommet. Si l'on compare la signature des alternances de lits verts (FM9) et mauves (M9'), la composition REE des premiers (341 ppm) se révèle trois fois plus faible que les seconds (1024 ppm); phénomène d'autant plus exacerbé pour les LREE. Par ailleurs, les faciès grésosilteux médians de la Formation sont relativement plus pauvres en REE ($\Sigma\text{REE} = 260\text{-}302$ ppm).

Formation FY

La somme totale des REE (Σ REE) des dépôts de la Formation FY (Tab. 8.9, Annexe 4) est toujours un peu moins élevée de celle des matériaux de la Formation FY sous-jacente, tandis que la distribution des REE est comprise dans un fuseau plus étroit. Leurs teneurs varient globalement dans une fourchette de 173 à 452 ppm (Fig. 6.3 B), les plus faibles correspondant aux niveaux gréseux à grésos-silteux, les plus élevées aux dépôts silteux et silto-argileux. Comme dans la Formation FM, les LREE sont très enrichies par rapport aux HREE. Toutefois, en comparaison, si l'enrichissement semble du même ordre de grandeur pour les LREE, la distribution des HREE est en revanche quasiment plane dès Tb.

Formation FN

L'enrichissement des terres rares des sédiments silto-argileux de la formation FN (Tab. 8.10, Annexe 4) est considérablement plus élevé que dans des Formations sous-jacentes (Fig. 6.3 C). En effet, la somme des REE varie entre 451 et 1862 ppm. De plus, le profil général de leur courbe de distribution est très différent et beaucoup plus plat, ce qui traduit un faible d'enrichissement en LREE par rapport aux HREE. En revanche l'intensité de l'anomalie en Eu semble du même ordre de grandeur. A ce schéma font exception les niveaux FN5 et FN9 qui contiennent des phosphates disséminés dans la matrice argileuse.

VI.4 Les Terres Rares et la fraction argileuse

Bauluz *et al.*, (2000) ont proposé de suivre les relations entre la fraction argileuse et les Terres Rares à l'aide du diagramme Al_2O_3 versus Terres Rares en faisant la double hypothèse que l'essentiel de l'aluminium est porté par les phyllosilicates et que ces minéraux ont conservé leur contenu initial en Terres Rares.

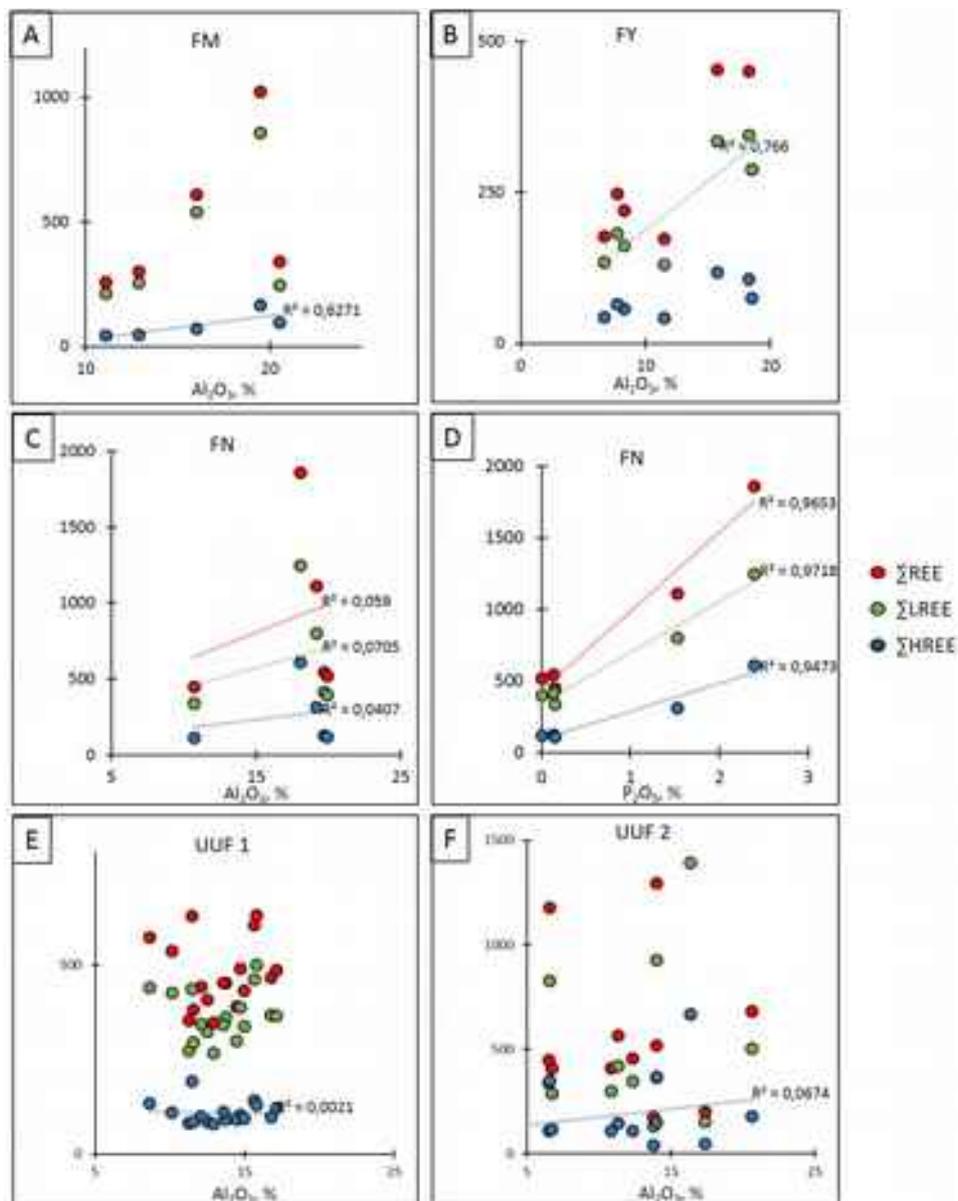


Figure 6.4 Diagrammes montrant les corrélations la somme des terres rares et les teneurs en Al_2O_3 (A, B, C, E, F) et P_2O_5 (D) dans les différentes formations.

Dans la formation basale FM, les fortes corrélations entre Al_2O_3 , ΣREE , LREE et HREE (Fig. 6.4 A) permet de supposer que l'ensemble des REE est étroitement lié aux phyllosilicates.

Dans la formation FY sus-jacent, la corrélation Al_2O_3 vs LREE est la plus significative (Fig. 6.4 B); alors qu'il semble que les HREE ne soient que partiellement associées aux phases argileuses.

Au-dessus, dans la Formation FN, l'ensemble des REE ne montre aucune corrélation avec Al_2O_3 (Fig. 6.4 C), mais de très fortes corrélations avec P_2O_5 (Fig. 6.4 D), ce qui indique que pour l'essentiel les REE sont associées au phosphate présent dans la matrice argileuse, c'est-à-dire à l'apatite.

Enfin, dans les Formations UUF (Fig. 6.4 E, F), comme dans la Formation précédente, il n'existe aucune corrélation significative entre les REE et Al_2O_3 donc apparemment pas de corrélation de ces éléments avec les phyllosilicates.

VI.5 Les indicateurs environnementaux

VI.5.1 Le message paléoclimatique

Dans les séries sédimentaires silico-clastiques, de nombreux auteurs ont essayé d'interpréter les variations chimiques des éléments majeurs en terme de message paléo-climatique.

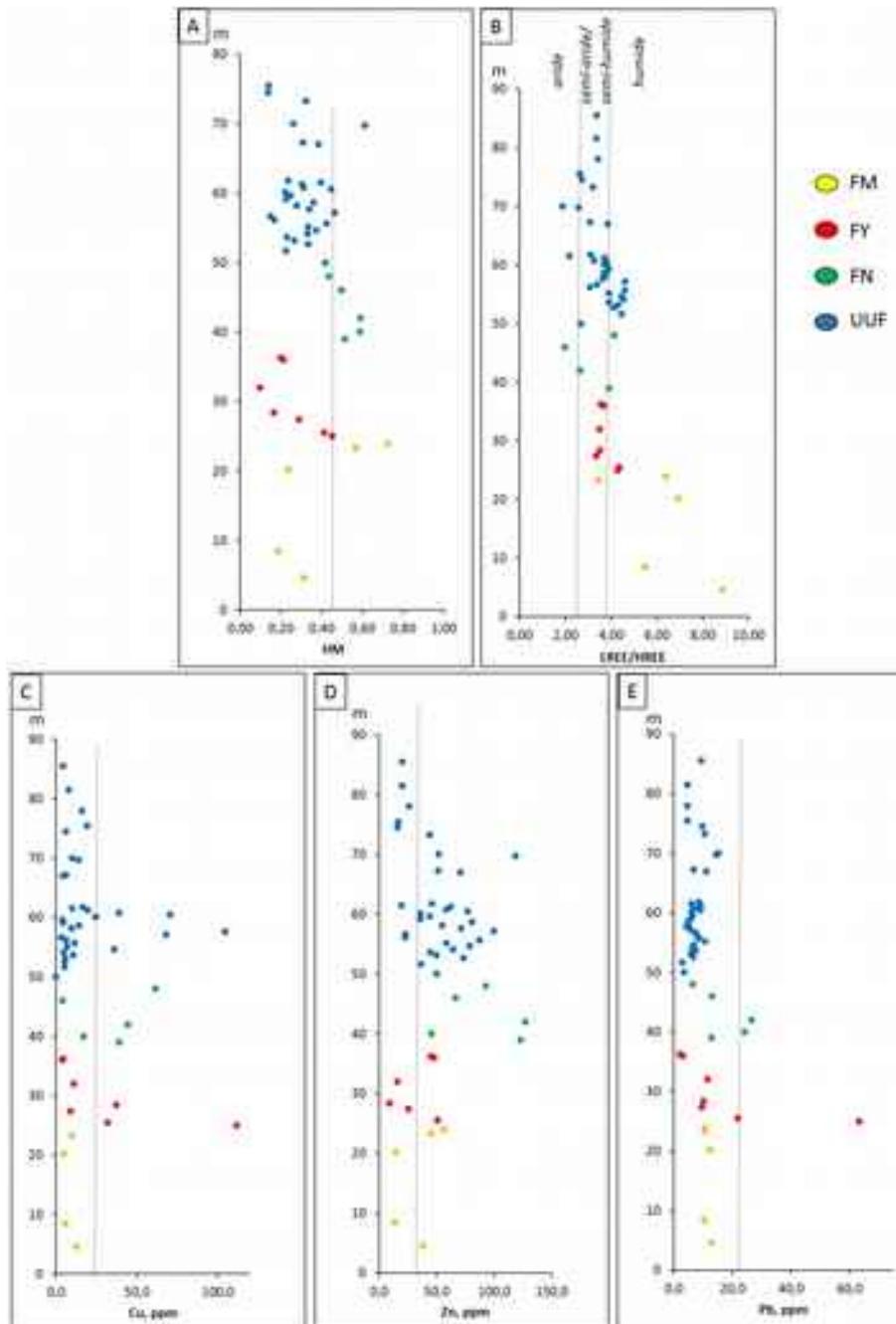


Figure 6.5 Les tendances de la distribution de : A) -Module hydrolysé (HM) ; B) – ratio des sommes de terres rares et de certain éléments traces : C) – Cu ; D) – Zn ; E) – Pb.

L'une des approches les plus communes est celle du Module d'Hydrolyse (HM) qui est calculé comme la somme des composés majeurs (exprimés en pourcentage d'oxyde) normalisée par rapport à la silice soit : $HM = (Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO) / SiO_2$. Le Module d'Hydrolyse est utilisé pour caractériser le niveau d'altération des dépôts sédimentaires (Yudovich & Ketris, 2011). Les valeurs élevées du HM sont considérées comme représentatives des sédiments plus immatures et donc les moins altérés. Par conséquent, ce module peut être utilisé pour la caractérisation du paléoclimat. Par exemple, $HM > 0,55$ signe des produits d'altération dérivant de climats plutôt humides.

Dans le cas du bassin de Podolya (Fig. 6.5 A), les valeurs maximales de cet indice HM sont associées aux silts argileux et aux argilites; deux anomalies positives sont attribuées aux argilites silteuses de la partie supérieure de la formation FM ($HM = 0,72$) et à l'assemblage des argilites de la formation FN ($HM = 0,59$). Quant aux valeurs minimales de HM, elles correspondent aux niveaux de grès des formations FM et FY avec $HM = 0,17$ et $HM = 0,19$ respectivement. De plus, ces valeurs sont caractéristiques aux intercalations de grès de la partie médiane de l'UUF. Pour les autres couches, ce module varie entre 0,2-0,4. Les valeurs d'indice $HM < 0,55$ portée par les sédiments du bassin Podolya plaident en faveur de matériaux issus de l'altération en conditions climatiques arides.

Akulshina (1984) a proposé de reconstruire les paléoclimats à partir des variations de teneurs en Cu, Zn et Pb, en considérant que leurs teneurs élevées étaient révélatrices de processus d'altération liés à l'alternance de périodes humides et arides. Mais cette tendance générale doit être modulée en fonction des faciès. Ainsi, le couplage de teneurs élevées en Zn et Pb est caractéristique des dépôts marins francs, alors que de fortes teneurs en Cu sont communes dans les dépôts littoraux.

Les sédiments silico-clastiques du bassin de Podolya ne montrent pas des variations significatives en Zn et Pb (Fig. 6.5 D, E), par conséquent ces deux éléments ne peuvent être pris en considération. En revanche, les teneurs très élevées en Cu (Fig. 6.5 C), mises en évidence dans le niveau silteux à la base de FY, les faciès silto-argileux de FN et dans certains niveaux silteux de UUF, pourraient traduire une altération de roches continentales influencée par l'alternance de périodes humides et arides, et le dépôt des produits d'érosion résultant dans le domaine littoral.

Enfin, Yudovich et Ketris (2011) ont suggéré d'utiliser les Terres Rares comme indicateurs climatiques. En effet, les LREE s'accumulent facilement dans des sédiments au contraire des HREE. Ce fractionnement peut donc être suivi en étudiant les variations du rapport LREE/HREE. Sur cette base, ces auteurs ont proposé la classification climatique suivante :

- $LREE/HREE < 2.5$: climat aride,
- $2,5 < LREE/HREE < 4$: climat semi-aride à semi-humide,
- $LREE/HREE > 4$: climat humide.

Dans le bassin de Podolya, la plupart des faciès analysés se trouvent dans le champ du climat semi-aride/semi-humide (Fig. 6.5 B). Mais certains niveaux pélito-gréseux et pélitiques de UUF montrent un décalage vers le champ des climats humides ou celui des climats arides. Ainsi, les faciès gréseux et gréso-pélitiques de FM se trouvent préférentiellement dans le champ des climats humides.

VI.5.2 Le potentiel redox des eaux

Dans la plupart des faciès, les éléments sensibles au redox comme U, V, Cr et Zn possèdent des concentrations qui les placent dans le domaine « oxique », tout en montrant des valeurs du facteur d'enrichissement < 1 (Fig. 6.6). Ce groupe d'éléments, dont les teneurs élevées montrent globalement peu de variations tout au long du Vendien, montre de brusques pics d'enrichissement au niveau de la transition entre les Formations FM et FY ainsi qu'au sein de la formation FN, dans des faciès riches en argiles. D'autre part, parmi ces éléments, Cr et V montrent la plus forte corrélation entre eux et des valeurs du ratio $V/Cr < 2$. Or, les rapports V/Cr supérieurs à 2 sont considérés comme preuves d'une sédimentation en milieux anoxiques (Hofer *et al.*, 2013). Par conséquent, il semble que la majorité des matériaux silico-clastiques du bassin de Podolya ait sédimenté dans des milieux essentiellement « oxiques ».

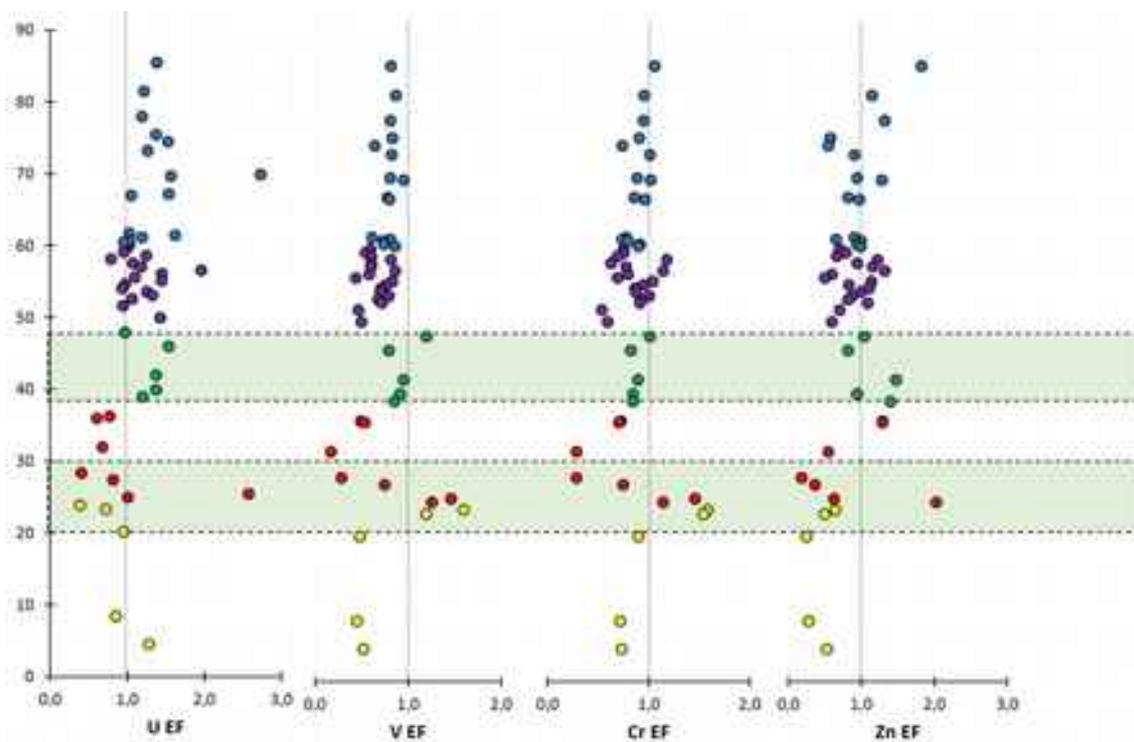


Figure 6.6 Distribution des éléments traces sensibles au redox – U, V, Cr, Zn. Les valeurs sont normalisées par le facteur d'enrichissement (Tribouvillard *et al.*, 2006).

Ce résultat est cohérent avec le facteur d'enrichissement < 1 de Ni et Co (Fig. 6.7), deux autres métaux de transition sensibles au potentiel redox du milieu de sédimentation. Par ailleurs, comme dans le cas des éléments U, V, Cr et Zn, les éléments Ni et Co montrent également deux anomalies positives dans des faciès argileux associés aux transitions formationnelles FM/FY et FY/FN. Simultanément, dans ce niveau argileux de transition FY/FN, Co montre des teneurs extrêmement élevées.

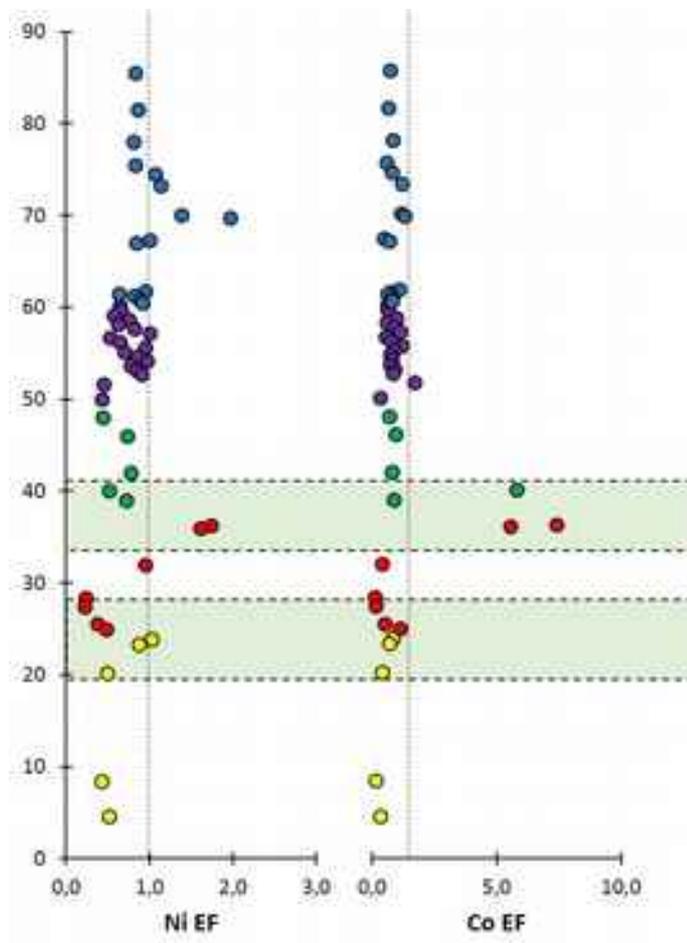


Figure 6.7 Distribution des éléments traces sensibles au redox – Ni et Co. Les valeurs sont normalisées par le facteur d'enrichissement (Tribovillard *et al.*, 2006).

L'oxygénation des eaux du milieu de sédimentation est également confirmé par les valeurs et l'évolution des rapports Cr/Al, V/Al et Ni/Al (Fig. 6.8), qui montrent que, dans le bassin de Podolya, ces éléments sont présents à des teneurs inférieures à celles de référence du PAAS (Hofmann *et al.*, 2001). Là encore, ces éléments ont enregistré les anomalies dans les niveaux argileux situés à l'interface des Foramtions FM/FY et FY/FN.

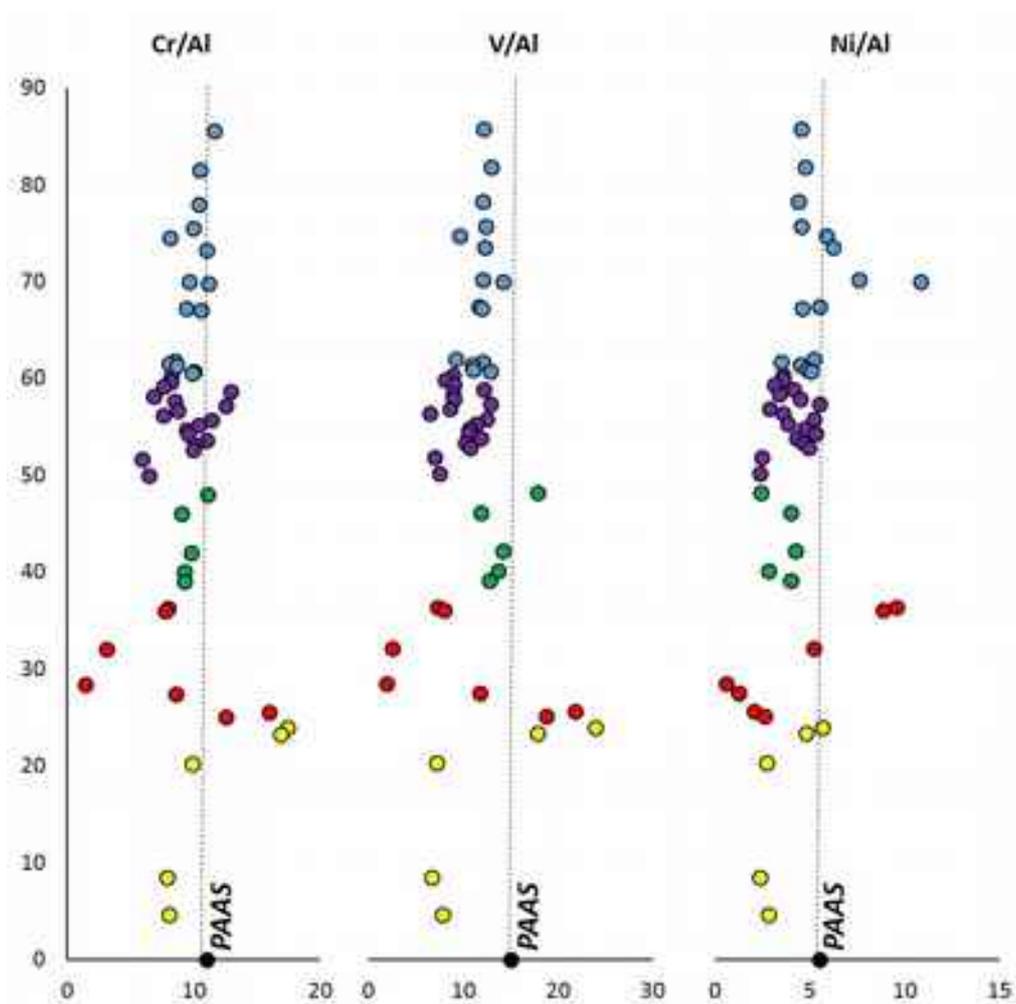


Figure 6.8 Distribution des éléments traces sensibles au redox – Cr, V, Ni. Les valeurs ont normalisées par rapport aux teneurs en Al et comparées avec les valeurs de PAAS (Hofmann *et al.*, 2001).

Le tungstène (W) présente une distribution très particulière (Fig. 6.9). En effet, dans un grand nombre de niveaux répartis sur toute la pile sédimentaire cet élément est absent. Lorsqu'il est présent, surtout dans la partie médiane de la pile, toutes ses valeurs (à l'exception d'une dans les Formations UUF inférieures) tombent dans le champ d'enrichissement faible. Malgré ces faibles concentrations, il montre clairement un profil cyclique, avec les concentrations maximales dans les faciès argileux de FN et les alternances silto-argileuses de la partie supérieure d'UUF, et minimales dans la partie inférieure des Formations UUF.

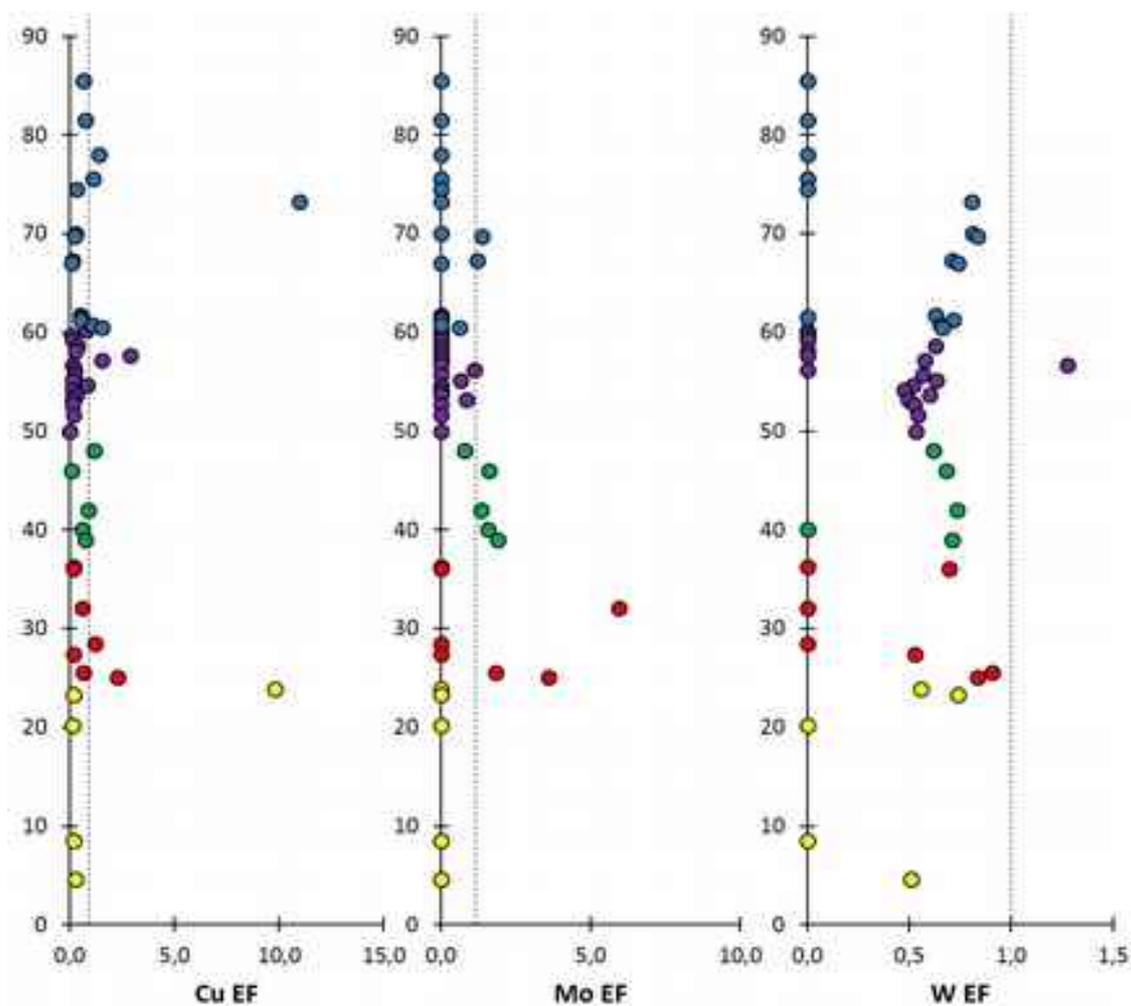


Figure 6.9 Distribution des éléments traces sensibles au redox – Cu, Mo et W. Les valeurs sont normalisées par le facteur d'enrichissement ; la ligne PAAS est montrée en pointillé (Tribovillard *et al.*, 2006).

Quant aux concentrations de Cu et Mo, elles sont toujours très faibles (parfois en-dessous du seuil de détection) et se trouvent globalement dans le domaine des très faibles d'enrichissements (Fig. 6.9).

VI.5.3 La salinité des eaux

La reconstruction de la salinité des bassins sédimentaires du Précambrien est une question délicate et souvent difficile à résoudre. Dans le cas de Podolya, il est impossible d'utiliser la faune édiacarienne comme critère, car elle est non spécifique, tant sur le plan morphologique que du fait de l'observation de semblables morphologies dans des environnements très variés. Néanmoins, certaines suppositions sur la paléosalinité de l'époque précambrienne peuvent être avancées à partir de données géochimiques. En posant comme condition que les sédiments étudiés se soient déposés dans le même bassin sédimentaire, il est possible d'utiliser les ratios Sr/Ba et Zr/Cu pour distinguer des sédiments silicoclastiques des eaux marines et des eaux douces (Maslov *et al.*, 2011). Ainsi, les valeurs de Sr/Ba et Zr/Cu de 3,5-18 et 3-8 respectivement sont typiques pour les eaux marines, alors que pour Sr/Ba < 1 et Zr/Cu compris entre 1 et 3 la signature est celle d'eaux douces. Tous

les sédiments néoprotérozoïques du bassin du Podolya appartiennent au champ des eaux douces ; seuls les ratios Sr/Ba propres calcaires phanérozoïques possèdent des valeurs élevées (de 2,76 à 2,89) qui caractérisent des eaux franchement marines.

VI.6 Géochimie des concrétions phosphatées

VI.6.1 Les éléments majeurs

Les analyses géochimiques d'une concrétion phosphatée type ont été réalisées sur des échantillons prélevés dans les différentes zones caractéristiques de sa structure interne. La composition chimique en éléments majeurs (Fig. 6.10) montre que le domaine à structures fibro-radiées est essentiellement constitué de CaO et P₂O₅, associés à de petites quantités de Fe₂O₃ à la périphérie de la concrétion. Au « cœur », les teneurs en P₂O₅ chutent tandis que les teneurs en CaO et MnO sont maximales (Tab. 8.12, Annexe 4).

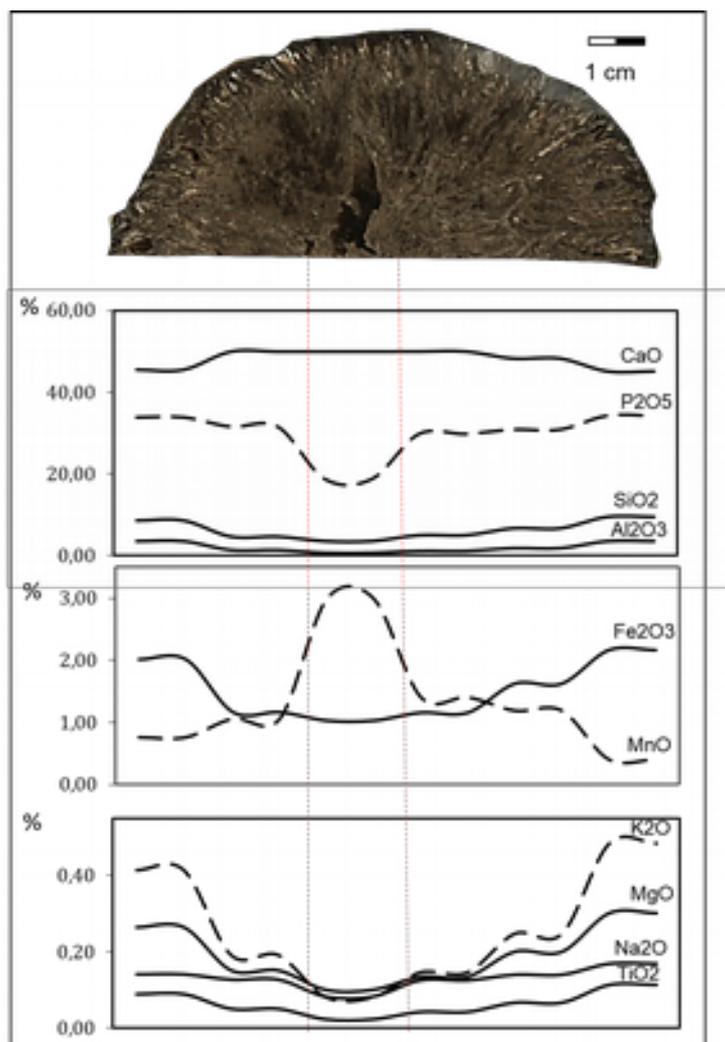


Figure 6.10 - Profils de distribution en éléments majeurs suivant la section trans-versale d'une concrétion phosphatée représentative.

Les teneurs en SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O et TiO₂ sont toujours faibles (< 0,5%) mais montrent toutes leurs maxima en périphérie et leur minimum au cœur de la concrétion. Si la différence entre ces teneurs « extrêmes » est très faible pour Na₂O et TiO₂, elle est beaucoup plus importante (facteur 2) dans le cas de MgO et surtout K₂O. Ces deux éléments montrent

par ailleurs des profils sinusoïdaux qui indique une zonation dans la croissance de la concrétion.

VI.6.2 Les éléments mineurs et traces

Aux fins de comparaison, les valeurs élémentaires absolues ont d'abord été normalisées par Al (constituant de la phase argileuse n'entrant ni dans la composition du carbonate ni dans celle du phosphate) avant d'appliquer les normalisations classiques : « mantle primitive » (PRIMA) et « shales post-Archéennes » (PAAS), ainsi qu'une normalisation par rapport à la roche encaissante des concrétions (HAS). De cette façon, les comparaisons de teneurs se font à fraction argileuse constante.

Par rapport au faciès silto-argileux de l'encaissant, la distribution des éléments traces de la concrétion phosphatée montre un enrichissement notable (Fig. 6.11 A, B). Après normalisation PRIMA, les spectres relatifs aux différentes zones de prélèvements de la concrétion apparaissent caractérisées par des anomalies positives de certains groupes de REE tels que La-Ce, Sr-Nd-Sm et Y ; en association avec une légère anomalie positive du couple U-Th. Apparemment, l'encaissant silteux possèdent les mêmes anomalies, mais leur intensité est un peu plus faible. Les éléments La, Ce, Sr, Nd, Sm et Y sont des éléments traces très communément piégés par les minéraux phosphatés ; or les résultats pétrographiques et minéralogiques ont mis en évidence la présence diffuse de plages phosphatées dans l'encaissant argileux. Après normalisation PAAS (Fig. 6.11 b), ces anomalies positives de l'encaissant sont très atténuées alors que celles de la concrétions sont renforcées. Cela peut également s'accompagner de modifications. Ainsi, l'anomalie positive en Y devient plus intense que l'anomalie en Sm. Dans les deux types de normalisations, PRIMA et PAAS, la concrétion phosphatée montre des anomalies très positives en Pb, Zr et Hf.

Après la normalisation HAS, les tendances observées après la normalisation PAAS persistent (Fig. 6.11 c). Mais, les variations enregistrées dans les zones de la structure interne des concrétions phosphatées deviennent plus visibles. Ainsi, le « cœur » de la concrétion présente une anomalie positive en Sr légèrement plus intense et des teneurs en éléments traces un peu plus importantes que sa périphérie fibro-radiée. Enfin, le couple U-Th montre une divergence dans sa distribution. En effet, si leurs teneurs sont proches dans la majeure partie de la concrétion, Th montre une forte diminution dans la partie centrale.

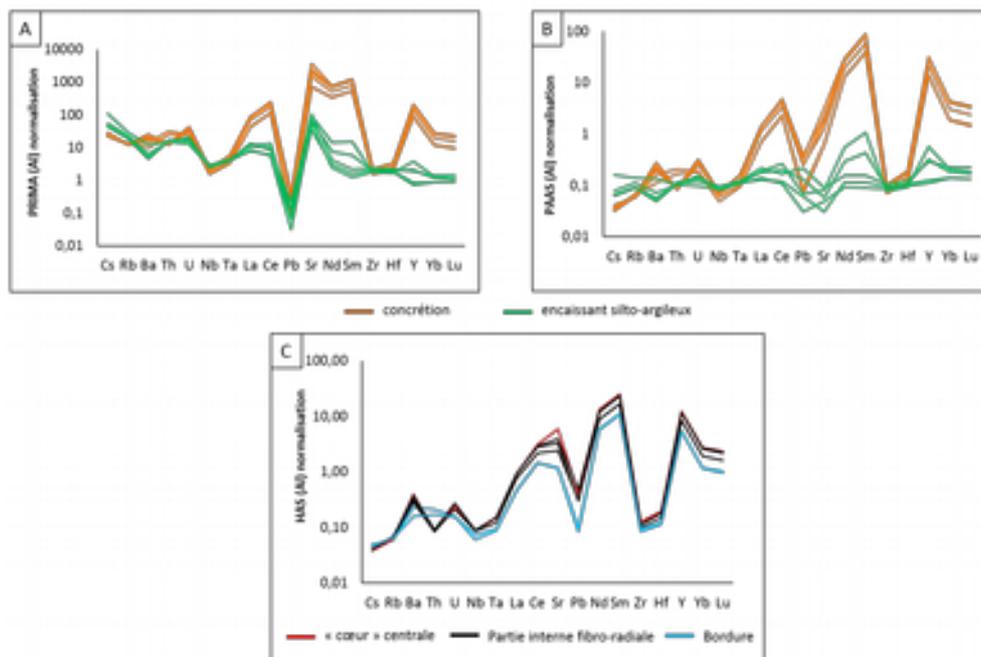


Figure 6.11 Diagrammes comparatifs pour la distribution des éléments traces de la concrétion phosphatée et des roches d'encaissant après normalisation Al puis A) PRIMA, B) PAAS et C) HAS (moyenne de la roche encaissante).

VI.6.3 Les Terres Rares

En règle générale, l'abondance et la distribution des terres rares (REE) dans les sédiments phosphatés sont les reflets de leur source et du mécanisme qui les a concentrés. Malgré les teneurs faibles en terres rares de l'eau de mer ($\Sigma\text{REE} < 100 \text{ ppm}$), leur présence à long terme dans les eaux interstitielles des dépôts fait que, par échanges ioniques entre solides et solutions, ils tendent progressivement à se concentrer dans les sédiments marins (Fazio *et al.*, 2007).

Dans le cas de la concrétion phosphatée type du bassin de Podolya, la somme des REE montre que son contenu est au moins 10 fois plus riche que celui des sédiments argileux hôtes. Cependant, que l'on considère la concrétion ou le sédiment encaissant, le facteur d'enrichissement en LREE est toujours moindre que celui des HREE (Tab. 8.13, Annexe 4).

Les diagrammes REE (Piper, 1974) normalisées à la valeur moyenne des argilites («Average shale») montrent les mêmes tendances pour toutes les zones de la concrétion, à l'exception du « cœur » carbonaté, qui apparaît un peu moins riche en REE (Fig. 6.12 A). Les anomalies positives en Sm, Gd et Dy ainsi que l'anomalie négative en Lu sont caractéristiques de la distribution des REE dans la concrétion phosphatée. En général, ce profil de distribution montre un enrichissement dans la partie médiane du diagramme (Medium Rare Earth Elements - MREE) – entre Sm et Er, et un appauvrissement en La, Ce, Pr, Nd, Tm, Lu, Yb. Dans notre cas, le profil obtenu est très ressemblant à celui donné par Felitsyn et Morad (2002) pour des concrétions phosphatées du Néoprotérozoïque Supérieur de la Plateforme Est Européenne.

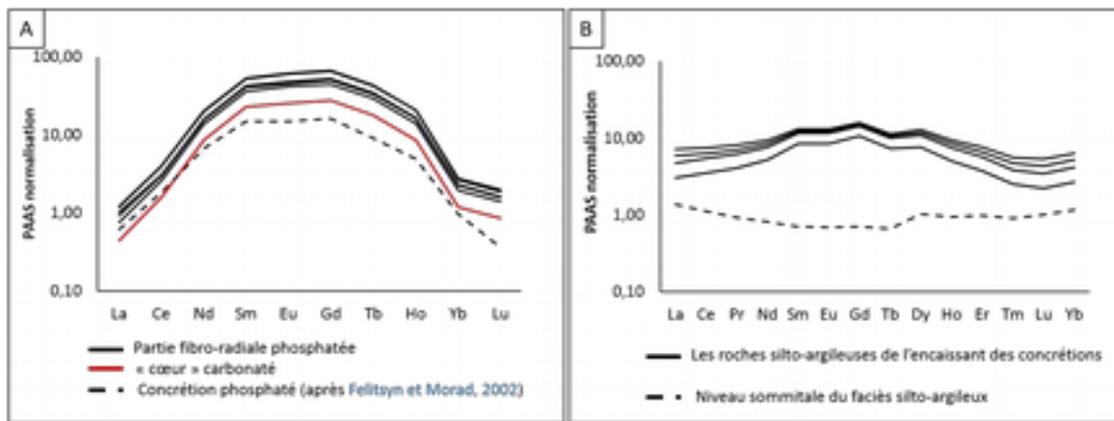


Figure 6.12 Distribution des terres rares : A) au long de la section transversale de la concrétion phosphatée ; B) – pour les roches argileuse d'encaissant.

Quant aux roches d'encaissantes, quatre sur cinq montrent une tendance similaire dans la distribution de REE et il est encore possible de distinguer l'enrichissement dans la partie médiane du diagramme (Fig. 6.12 B). Enfin, le prélèvement de la partie sommitale du faciès argileux est beaucoup moins riche en REE et ne montre plus d'enrichissement évident en Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho et Er.

VI.6.4 Interprétation des résultats

La représentation $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ versus $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ est fréquemment utilisée pour rechercher la source ou du moins le milieu d'origine des matériaux (Fazio *et al.*, 2007). Dans notre cas, tous les échantillons sont groupés, ce qui indique une même origine détritique pour les concrétions et les dépôts silto-argileux d'encaissant (Fig. 6.13). De plus, d'après la discrimination de Murray (1994), tous les échantillons de l'encaissant ainsi que les prélèvements de bordure de concrétion tombent dans le champ des faciès côtiers.

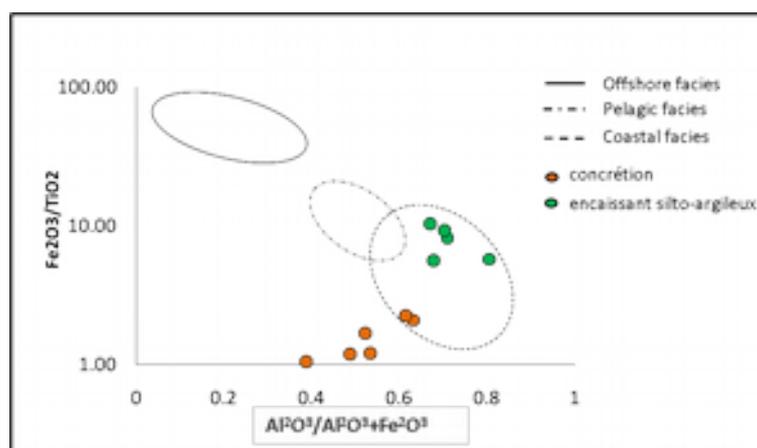


Figure 6.13 - Diagramme $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ vs $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ discriminant les sédiments silico-clastiques propres aux domaines côtiers, de plateforme et de mer franche (D'après Fazio *et al.*, 2007 ; Murray, 1994).

L'origine des matériaux étant cernée, les ratios La_N/Sm_N sur La_N/Yb_N , où N indique la normalisation par PAAS (« post-Archean age shales »), peuvent être utilisés (Fig. 6.14) pour suivre les effets des fractionnements induits par les processus de sorption et de substitution, et opérer des comparaisons avec les données disponibles sur les apatites marines biogéniques et sur les grands réservoirs d'eau (Reynard *et al.*, 1999). Dans la concrétion étudiée, les valeurs des ratios La_N/Sm_N et La_N/Yb_N n'atteignent respectivement que 0,02 et 0,45, ce qui ne permet pas de faire de comparaison fiable avec la composition des eaux, dont les ratios varient de 0,5-0,7 (eaux douces) et 1,7-2,5 (eaux marines) (Fazio *et al.*, 2007). De plus, il est possible que la corrélation positive entre les valeurs faibles des ratios La_N/Sm_N et La_N/Yb_N reflète l'empreinte d'une diagenèse impliquant des fluides d'origine continentale (Reynard *et al.*, 1999); ce qui ne peut être exclu dans le cas des concrétions phosphatées de Podolya.

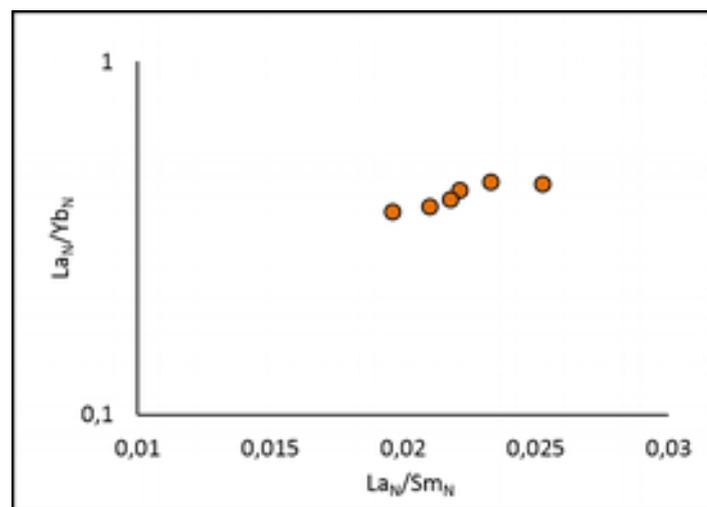


Figure 6.14 Position des apatites des concrétions du Podolya dans le système de ratio La_N/Sm_N & La_N/Yb_N (D'après Reynard *et al.*, 1999).

VI.7 Géochimie des bentonites

VI.7.1 La signature propre de ces matériaux

Comparativement aux sédiments silico-clastiques sous- et sus-jacents, la composition en éléments chimiques majeurs de l'ensemble des couches de bentonite montre des différences importantes (Fig. 6.15 A). L'absence de quartz et de feldspaths hérités explique les teneurs en SiO_2 et Na_2O (Tab. 8.14, Annexe 4) respectivement $< 51\%$ et pratiquement nulles, comparées aux sédiments encaissants. Au contraire, les teneurs en Al_2O_3 ($> 24,0\%$) et en MgO ($> 1,65\%$) sont plus élevées dans les niveaux bentonitiques en raison de la forte prépondérance de la fraction argileuse. Leurs teneurs en Fe_2O_3 variables (1,86% à 6,98%) peuvent correspondre *pro parte* à l'incorporation du fer dans le réseau cristallin des minéraux interstratifiés de type IS, mais la plus grande partie est contenue dans des phases ferrugineuses telles que l'hématite ou des oxydes mal cristallisés, témoins de l'altération en conditions oxydantes des cendres volcaniques primaires (Zielinski, 1982). On notera que le

niveau de bentonite B3 est le plus riche en hématite (14,99% Fe₂O₃) tandis que le fer est exprimé sous forme de pyrite (FeS₂) dans la bentonite B1. Enfin, la teneur en K₂O, plus faible dans les bentonites que dans les roches silico-clastiques hôtes (riches en muscovite et feldspath potassique), confirme, avec la minéralogie, que la présence des minéraux hérités est extrêmement réduite. Dans ces conditions, le potassium est exclusivement apparenté aux minéraux interstratifiés de type illite/smectite. Au final, les compositions chimiques et minéralogiques démontrent clairement que chacun des niveaux argileux B1, B2, B3 et B4 est une K-bentonite (Kiipli, 2017), c'est-à-dire un produit partiellement illitisé dérivant de l'altération *in situ* d'anciens produits pyroclastiques.

Après normalisation (Sun & Nesbitt, 1977) au manteau primitif (PRIMA), les métaux alcalins et alcalino-terreux (Tab. 8.14, Annexe 4) des bentonites présentent, en regard des sédiments hôtes, des teneurs systématiquement plus faibles en Ba et Sr ; ce qui est très probablement dû à leur contenu très pauvre en micas et feldspaths. En revanche, ces deux minéraux sont très abondants dans les dépôts sédimentaires encaissants, où ils constituent parfois l'essentiel du cortège détritique. En revanche, la teneur en Cs est plus élevée dans le matériau bentonite, car cet élément immobile (Kiipli, 2017) est facilement adsorbé par les minéraux argileux néoformés. De même, d'autres éléments tels que Nb, Ta, Zr, Hf et REE (notamment La, Ce, Nd, Sm et Y), qui étaient immobiles pendant les processus d'altération superficielle des cendres volcaniques (Zhou *et al.*, 2000 ; Dai *et al.*, 2011) sont enrichis dans les produits bentonitiques (Christidis, 1998). Les légères anomalies négatives Nb-Ta sont indicatives d'une origine volcanique en association avec un domaine de subduction. Toutefois, ces éléments sont spécifiquement concentrés dans le lit de bentonite B4.

Les concentrations élevées en Zr et Hf dans les bentonites par rapport aux dépôts sédimentaires encaissants sont liées à l'abondance des cristaux de zircon. Ceci est cohérent avec des teneurs plus élevées en U (10,5 ppm) et en Th (52,4 ppm) mais plus faibles en Pb (5,2 ppm). Il existe donc un net enrichissement en Th et Pb et une signature U-Th-Pb spécifique du niveau de bentonite B4 par rapport aux sédiments silteux hôtes.

Les données en Terres Rares normalisées aux chondrites (Piper, 1974) des bentonites et des sédiments hôtes sont significativement différentes (Fig. 6.15 C), avec des valeurs moyennes (Tab. 8.24, Annexe 4) en Σ REE (1960,0 ppm), Y (73,0 ppm) et Σ LREE/ Σ HREE (5,2) respectivement 6, 3 et 2 fois supérieures à celles des sédiments silteux encaissants. Par conséquent, les bentonites présentent une signature géochimique bien spécifique. Par ailleurs, l'absence d'une anomalie positive en Ce est probablement indicative de conditions au moins sub-oxiques qui régnaient dans l'eau (Byrne & Sholkovitz, 1996) lors de l'altération des cendres. En revanche, l'anomalie en Eu de la bentonite est révélatrice d'un fractionnement du plagioclase dans la source de magma, tandis que dans les sédiments hôtes, le plagioclase est totalement absent.

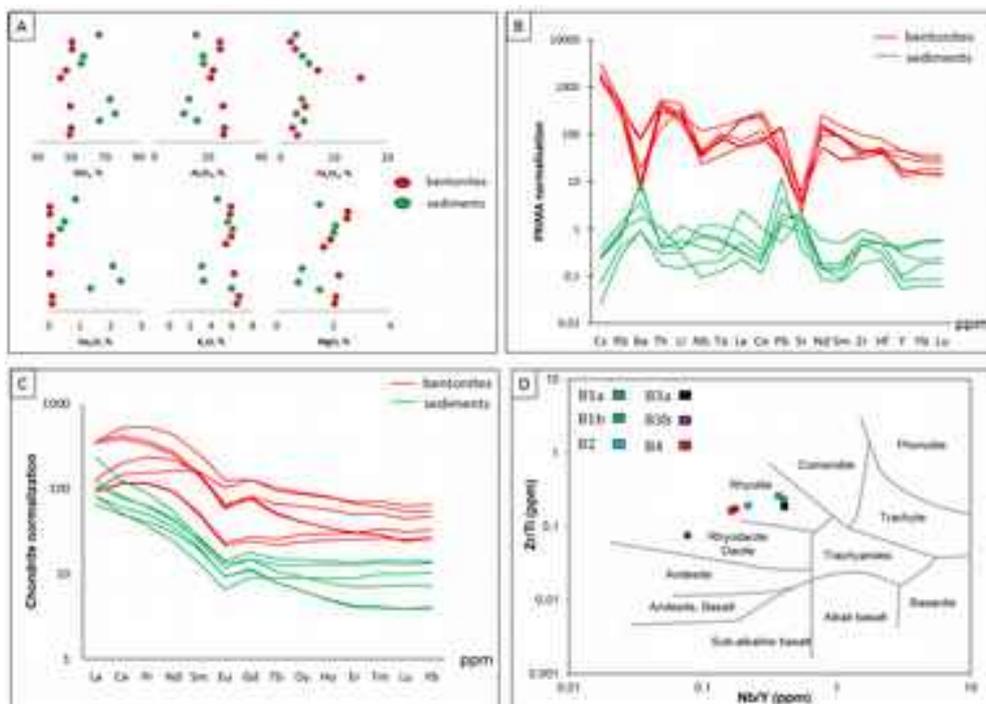


Figure 6.15 A) Comparaison des teneurs en éléments majeurs entre les bentonites et leurs sédiments hôtes sous- et sus-jacents dans les formations FM et FY du bassin de Podilya; B) Spider diagramme montrant la distribution des éléments traces normalisés PRIMA (Thompson *et al.*, 2012); D) Position des bentonites par rapport au champ de compositions des rhyolites dans le diagramme Nb/Y-Zr/Ti (d'après Winchester & Floyd, 1977).

Les éléments traces réputés immobiles entrant dans la composition de chaque bentonite ont été projetés dans le diagramme Nb/Y-Zr/Ti (Winchester & Floyd, 1977) utilisé pour discriminer les champs de composition des roches volcaniques communes (Fig. 6.15 D). Leurs positions tombent toutes dans les domaines des rhyolites et des rhyodacites. Cela confirme la distribution des éléments traces observée précédemment pour ce matériau (Fig. 6.15 B) et indique des anomalies typiques des matériaux rhyolitiques (Luchitskaya *et al.*, 2017 ; El-Bialy & Hassen, 2012).

VI.7.2 Données radiochronologiques

La procédure de datation de ces niveaux repose sur l'analyse de zircons selon une approche croisant deux méthodes, l'une basée sur la sublimation directe de la surface des zircons – LA-ICP-MS –, l'autre sur leur dissolution en voie humide - CA-ID-TIMS.

Les zircons de la bentonite B4 ont été analysés par LA-ICP-MS. Les âges obtenus sont dérivés de rapports $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ et leur incertitude est représentée dans le diagramme de Tera-Wasserburg de $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Fig. 6.16), en corrigeant le Pb commun par les procédures habituelles (Cumming & Richards, 1975 ; Horstwood *et al.*, 2003). Avec une confiance de 95%, la moyenne pondérée de $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ est de $555,3 \pm 3,0$ Ma, MSWD = 0,76, n = 38 (Tab. 8.15, Annexe 4).

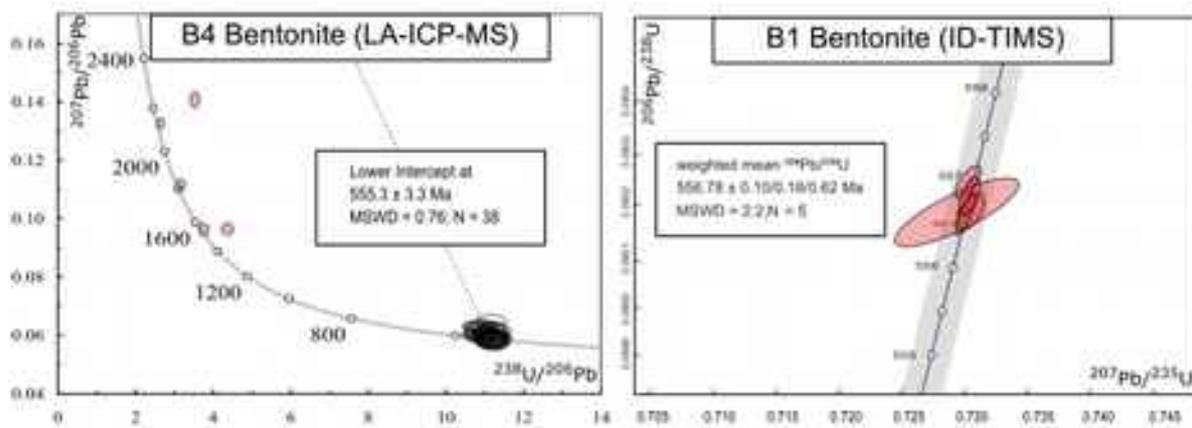


Figure 6.16 Diagrammes de Concordia pour la datation U-Pb zircon des bentonites dans le bassin de Podolya, Ukraine: A) Diagramme de Terra-Wasserburg concordia montrant l'âge U-Pb sur la bentonite B4 datée. Analyses acquises en utilisant LA-ICP-MS. B) Diagramme de Concordia montrant le résultat de la datation CA-ID-TIMS de haute précision des zircons de la bentonite B1. Toutes les ellipses d'erreur unique sont dans 2σ ; l'âge est donné en moyenne pondérée $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ selon une systématique d'erreur de $2\sigma \times y / z$ (Schoene *et al.*, 2006).

Les zircons de la bentonite B1 ont été analysés par la méthode CA-ID-TIMS. Toutes les données sont interprétées en termes de dates moyennes pondérées de $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en définissant la population cohérente la plus jeune qui donne des MSWD statistiquement acceptables. Il a été démontré que l'application de la température d'abrasion chimique la plus élevée (210°C) pendant 13h éliminent l'effet de perte de plomb résiduel dans les cristaux de zircon. Ainsi, les dates moyennes pondérées rapportées représentent sans conteste l'âge du dépôt de cendres volcaniques transformées en K-bentonite. Enfin, l'ensemble des analyses effectuées sur les 5 zircons de la bentonite B1 (Fig. 6.16) sont concordantes et donnent un âge moyen pondéré statistiquement équivalent de $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ de $556,78 \pm 0,10/0,18/0,62$ Ma (MSWD = 2,2, n = 5) (Tab. 8.16, Annexe 4).

VI.8 Synthèse des résultats

La chimie totale des dépôts silico-clastiques de remplissage du bassin de Podolya a permis de les caractériser par leur composition en éléments majeurs, mineurs et traces.

Le traitement couplé des données minéralogique et des éléments majeurs appliqué aux différentes Formations a montré que les faciès qui les constituent, notamment les faciès silteux et silto-argileux, peuvent faire entre autre l'objet de subdivisions sur la base de leurs teneurs en Na_2O et K_2O (en partie) *i.e.* en fonction de leurs teneurs en feldspaths-K (microcline) et plagioclase (albite). Il apparaît ainsi que, depuis le bas vers le haut de la pile sédimentaire, quel que soit le faciès considéré, le ratio feldspaths-K/plagioclase tout d'abord très favorable au terme potassique devient préférentiellement sodique. Cette tendance générale de certains minéraux du détritisme, qui transcende faciès et formations, se différencie de la signature du cortège argileux, notamment des minéraux interstratifiés, qui sont assez spécifiques des formations. Il semble donc y avoir à l'œuvre des processus sédimentaires s'inscrivant sur le long terme *i.e.* sur l'ensemble du Vendien (changement du ratio PCO_2/PO_2 atmosphérique qui ferait évoluer lentement les mécanismes de l'altération continentale par exemple) et d'autres de plus courte durée (changements climatiques par exemple). Ces derniers ont été enregistrés par les variations globales des éléments majeurs dont l'évolution peut être décrites par des phases successives, d'enrichissement et d'appauvrissement, qui se calque sur le découpage stratigraphique mais permet également d'en nuancer les limites internes, comme dans le cas des Formations FY et UUF, dont les parties inférieures et supérieures montrent des différences notables.

Les données chimiques ont par ailleurs permis de dégager les grands traits climatiques ayant contrôlé l'altération continentale dont les produits sont venus nourrir la sédimentation silico-clastique du bassin. L'évolution du module d'hydrolyse (HM), des teneurs en métaux de transition tels que le cuivre (Cu) et du ratio (LREE/HREE) des Terres Rares convergent pour dire qu'au Vendien supérieur, le climat typique contrôlant l'altération peut être décrit par l'alternance plus ou moins rapide de périodes arides puis humides.

Des métaux de transition comme Ni et Co, ainsi que d'autres éléments sensibles aux conditions de redox, tels que U, V Cr et Zn, ont par ailleurs permis de montrer, du fait de leur enrichissement ou de leur appauvrissement, que les conditions d'oxygénation qui existaient dans le milieu de sédimentation correspondent celles d'une colonne principalement sub-oxique à oxique.

Pour ce qui est de la salinité de ces eaux, la question est plus problématique. Si les calcaires cambriens qui coiffent la série vendienne indiquent clairement une signature Sr/Ba d'eau de mer, la position des sédiments silico-clastiques dans le champ des eaux douces doit encore être discutée.

Enfin, l'analyse chimique des niveaux argileux B1, B2, B3 et B4 en a confirmé le caractère bentonitique avancé par l'étude minéralogique. Par ailleurs, les signatures REE et Nb/Y-Zr/Ti de ces bentonites montrent qu'il s'agit de produits altération de matériaux pyroclastiques, issus d'un volcanisme d'arc magmatique et ayant les caractéristiques de roches rhyolitiques

à rhyodacitiques. Les zircons séparés de la matrice argileuse des bentonites B4 et B1 et datés par le rapport isotopique $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ont permis d'obtenir respectivement des âges absolus de $555,3\pm 3.0$ Ma et $556,8\pm 0.6$ Ma. La datation deux niveaux de bentonites bien repérés lithostratigraphiquement permet dorénavant un calage biostratigraphique de la faune édiacarienne, dans le bassin de Podolya mais aussi par rapport aux biotes de type Ediacara identifiés dans le monde.

CHAPITRE VII

Discussion générale

VII.1 Histoire du bassin de Podolya au Néoprotérozoïque terminal

VII.1.1 Reconstruction des milieux de sédimentation

Depuis la transition entre le socle granitique et la couverture silicoclastique du Néoprotérozoïque supérieur jusqu'aux dépôts du Phanérozoïque du bassin de Podolya, l'ensemble des variations lithologiques peut être divisé en six épisodes caractérisés par la prépondérance des faciès, les spécificités des cortèges argileux et les signatures chimiques :

Episode A - Alternances de faciès grésos-conglomératiques et grésos-silteux (**FM**);

Episode B - silts argileux très finement laminés (**FY inférieur**);

Episode C - silts argileux massifs (**FY supérieur**);

Episode D – silts très riches en argiles (**FN**);

Episode E - alternance de silts gréseux et argileux (**UUF**);

Episode F - dépôts de carbonates (**Phanérozoïque**).

Episode A

A la base de l'épisode A, les dépôts les plus grossiers sont micro-conglomératiques et dépourvus de structures sédimentaires. Tandis que les grès sont massifs ou laminaires, ce qui présente les caractères de dépôts continentaux et/ou fluvio-deltaïques (Cojan et Renard, 2013). Par ailleurs, ces dépôts sont riches en matériaux peu divisés, comme en témoigne l'abondance de clastes quartzeux et quartzo-feldspathiques, mono- et polycristallins, ce qui indique une source proche (probablement le socle du bouclier ukrainien) et un faible degré de remaniement. Plus haut, vers la partie sommitale, les structures entrecroisées et les rides de courant, qui n'apparaissent que dans des faciès gréseux et grésos-silteux, sont assez caractéristiques de zones intertidales *i.e.* indicatives du passage à un milieu sous influence marine. Enfin, au sommet de cet épisode A, les dépôts de niveaux silto-argileux et la présence de figures de tempêtes et de stratifications entrecroisées enregistrées dans les dépôts plus grossiers correspondent globalement à des dépôts de faible énergie en contexte de faible profondeur. De plus, dans les dépôts silteux de cette partie sommitale, la présence ponctuelle de florencite, phosphate mixte d'aluminium et de terres rares, est révélatrice d'environnements aqueux localement acides et oxydants (Vircava *et al.*, 2015) qui ne peuvent correspondre qu'à des milieux peu profonds (lagunes ou bassin individualisé) favorables à la concentration des solutions.

Si l'on considère que dans les dépôts de cette époque les phyllosilicates et les minéraux argileux sont eux aussi en grande partie hérités et proviennent uniquement de l'altération physico-chimique des roches du socle (absence de couverture végétale), ils sont le reflet du climat qui régnait alors. Parallèlement au caractère relativement immature des constituants quartzo-feldspathiques granulaires (feldspaths peu altérés et peu émoussés), la préservation des micas - notamment de la biotite dont l'altération chloriteuse est souvent incomplète - indiquent un climat peu agressif, qui n'a pas permis ni la solubilisation ni la lixiviation des éléments les plus labiles comme Na, Ca et Mg.

C'est pourtant durant cet épisode A, dans ces milieux peu profonds et apparemment pauvres en éléments nutritifs, qu'ont émergé et se sont développées les premières formes de vie animale de type Ediacara. Très tôt ces organismes montrent une grande diversité, attestée tant par le nombre que la variété morphologique des empreintes détectées.

Ultérieurement, ces dépôts et les formes de vie qu'ils contenaient ont été préservés du fait de processus diagénétiques peu intenses, comme l'indique le caractère immature des dépôts, l'absence d'effets de pression lithostatique et la présence extrêmement réduite de phases secondaires issus de l'altération de fluides diagénétiques. Il est à noter que les figures de pression observées (joints stylolithiques) et les indices de pression/dissolution, sont strictement liés aux clastes, et jamais à la matrice granulaire très immature, ce qui traduit leur caractère hérité.

Episode B

La sédimentation durant cet épisode B correspond parfois à des alternances millimétriques de silts argileux et de sulfate de fer (jarosite associée à des traces d'alunite) qui témoignent de conditions de sédimentation en milieux calmes et peu profonds, propices à cette rythmicité (« varves ») et à l'évaporation de saumures permettant la cristallisation de ces sels. De telles conditions semblent caractéristiques d'environnements lagunaires ou lacustres (Singh *et al.*, 2016). Vers le haut, les dépôts terminaux de la phase B deviennent plus grossiers et les niveaux gréseux contiennent des structures sédimentaires de type HCS qui marquent le retour à des conditions continentales à fluvio-deltaïque.

Néanmoins, ce retour à une sédimentation plus grossière d'environnement peu profond ne s'accompagne pas de la réapparition d'empreintes d'une faune édiacarienne. Il est possible que les conditions de dépôts n'en aient pas permis la conservation, ou que le contexte nutritif ait été peu favorable à la vie des macro-fossiles dans ce domaine géographique.

Episode C

L'épisode C est caractérisée par l'accumulation de dépôts silteux beaucoup plus massifs que ceux sur lesquels ils reposent. Par ailleurs, l'absence de structures sédimentaires telles que des stratifications entrecroisées semblent indiquer à priori un régime de courants de faible énergie. Ceci pourrait être corroboré par l'existence de la fine lamination des lits, formée par l'alternance de silts plus ou moins argileux, signe potentiel de fluctuations saisonnières ayant influencé la minéralisation de l'eau et/ou son taux de salinité (Cojan & Renard, 2013).

Au final, l'ensemble des épisode B et C semble correspondre est une étape de transition entre un environnement côtier à forte influence continentale et un milieu à caractère marin plus franc.

Episode D

La base de cet épisode D (Formation FN) possède un caractère très argileux. Ces dépôts contiennent encore des minéraux hérités, mais ils sont micrométriques et essentiellement constitués de quartz. En effet, la fraction feldspathique est extrêmement faible et se réduit à de petites quantités de plagioclase de type albite. L'abondance de la matrice argileuse, la disparition parfois quasi totale de la fraction granulaire quartzreuse et l'absence de structures

sédimentaires marquent clairement le développement d'un environnement plus profond, conséquence d'une subsidence modérée de la marge épicontinentale ou d'une élévation générale du niveau de l'eau suite à un phénomène transgressif.

Du point de vue minéralogique, ces dépôts argileux contiennent spécifiquement une série de phases minérales à 14 Å, qui se compose de minéraux interstratifiés de type vermiculite/smectite et chlorite/smectite associés, ou non, à de la chlorite *sensu stricto*. La présence de ces édifices cristallins complexes pourrait être le témoignage de processus d'aggradation en contexte marin à partir de phases micacées et/ou chloriteuses primaires ayant préalablement été dégradées sous l'effet de l'altération continentale.

Episode E

L'épisode E signe le retour d'une sédimentation plus grossière faite d'alternances rapides de dépôts silteux à grés-silteux ayant enregistré à la base (Formation UUF1) des stratifications entrecroisées (HCS) et dans leur partie médiane (Formation UUF2) des figures de dessiccation («synaeresis cracks»). Ces dernières sont considérées comme indicatrices de la permanence d'un environnement soumis à des variations de salinité (Kovalchuk *et al.*, 2017, Eoff, 2014). L'ensemble de ces observations traduit un environnement de sédimentation de milieu aquatique peu profond, soumis alternativement à des périodes de submersion et d'émersion. Sur le plan structural, ces éléments lithologiques sont cohérents avec un enregistrement sédimentaire en contexte de bassin de plateforme peu profond où les interactions temporaires avec l'eau de mer sont périodiques mais non permanentes.

A la base des dépôts silto-gréseux, les conditions restent défavorables à l'implantation et au développement d'un macrobiote édiacarien. Ici, les probables traces de la vie se limitent à des formes vermiculées (empreintes d'organismes ou traces de mobilité ?). Plus haut, la présence elle-même de ces formes s'estompe avant qu'elles ne disparaissent complètement au sommet des Formations UUF.

Episode F

Au sommet du Vendien supérieur, l'apparition de grès et de silts gréseux très riches en glauconite (Fig. 1) correspond à ce qui est usuellement considéré comme la transition Néoprotérozoïque-Phanérozoïque. Ce minéral, qui se forme habituellement dans des environnements marins ou hypersalins, indique également un contexte de mer franche et un approfondissement important du bassin de Podolya (Meunier & El Albani, 2007). Enfin, au-dessus, les dépôts de calcaire argileux massifs sont propres aux environnements de «mer ouverte».

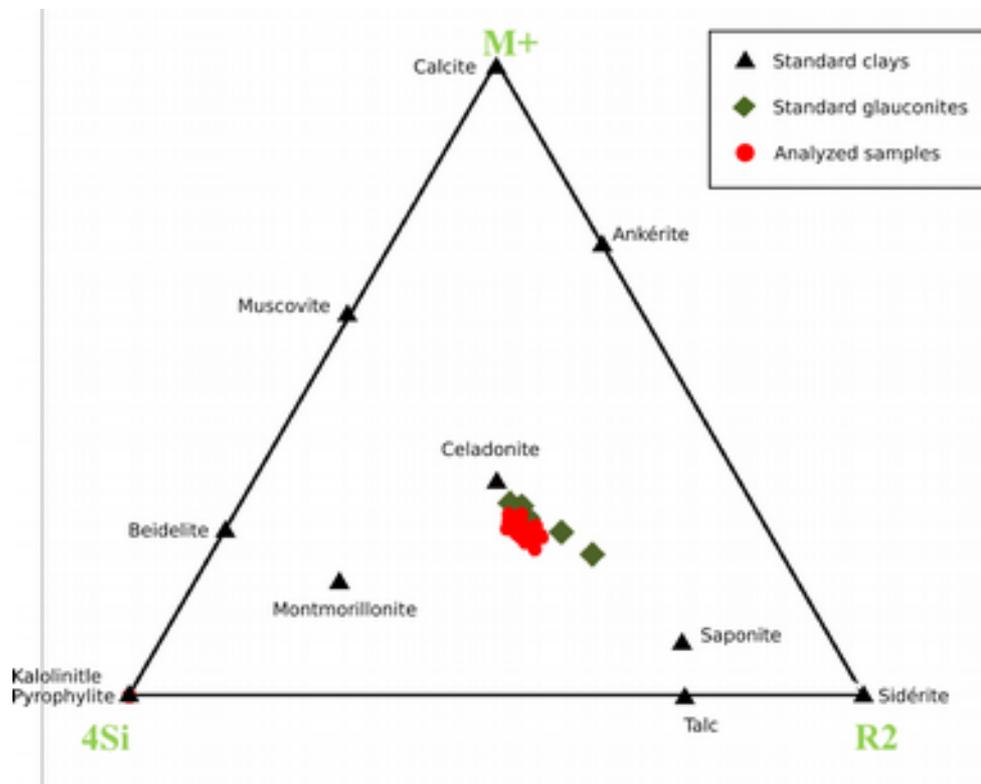


Figure 1 - Diagramme 4Si-M⁺-R²⁺ donnant la composition des minéraux argileux verts par rapport au champ de compositions des glauconites.
(Indiquer l'intitulé exact des pôles R₂ = R²⁺, et en noir)

VII.1.2 Les minéraux indicateurs des milieux de dépôts

La présence de certains minéraux, même en faibles teneurs, peut être révélatrice des conditions chimiques (oxygénation, pH, salinité...) ayant prévalu dans les milieux de dépôts néoprotozoïques du bassin de Podolya.

Parmi eux, plusieurs phases propres du fer ont ainsi identifiées dans les sédiments vendiens de ce bassin. Il s'agit principalement de pyrite et d'hématite. La pyrite est rarement allogène, comme dans les quelques inclusions pyriteuses dans des quartz détritiques, ou comme minéral accessoire dans la bentonite B1 de l'épisode A. Elle est le plus souvent authigène et montre alors une forte association avec l'activité biologique, qu'il s'agisse de tapis bactériens – l'épisode A ou du cœur des concrétions – l'épisode D. Néanmoins, suite à son dépôt ou à sa formation *in situ*, ce sulfure de fer a la plupart du temps été déstabilisé par des solutions oxydantes (marines et/ou interstitielles) et s'est altéré en hématite (bentonite B2, B3, B4) ou en jarosite (FM3). Ce minéral (associé à l'alunite) a par ailleurs été identifié dans des dépôts rythmiques de la séquence Bern de l'épisode B où il est indubitablement d'origine évaporitique et donc indicateur d'un domaine marin calme et très peu profond ou d'une lagune, favorable à la concentration de solutions à caractère basique.

Le fer est également présent en substitution dans les carbonates. Ces derniers apparaissent tout d'abord en ciment inter-granulaire des dépôts silteux localisés au sommet de la Formation FY et se généralisent dans la matrice argileuse des dépôts argileux de la Formation FN, où leur présence s'exacerbe dans des édifices biogéniques tels que les structures en chevrons (« cone-in-cone » ou « stromatolite-like ») et les concrétions. Dans

tous les cas le carbonate est une calcite manganésifère. Depuis, la Formation FY jusqu'aux Formations UUF, la teneur en manganèse augmente progressivement, avec une anomalie positive dans les carbonates biogénique. Une anomalie du même type, mais moins intense, est observée pour le fer. Il semble donc que l'activité biologique est favorisée les taux de substitution de ces deux éléments dans la calcite. Toutefois, de manière plus générale, le fer – quelle que soit sa forme - est un élément relativement peu abondant dans les sédiments de Podolya. En effet, même en présence d'activité biologique importante (sulfato-réduction), comme les tapis bactériens ou les concrétions, la présence de minéraux du fer est toujours faible ; ce qui semble traduire corrélativement ses faibles concentrations en solution.

VII.1.3 Les indicateurs géochimiques des milieux de dépôts

D'autres éléments de la famille des métaux de transitions, comme le nickel et le vanadium, peuvent être mis à contribution pour suivre les conditions d'oxydo-réduction de la colonne d'eau où ont sédimenté les dépôts. Le rapport $V/(V+Ni)$ est considéré comme indicateur du degré d'oxygénation des eaux dans lesquelles ces éléments sont dissous (refs). Sa valeur varie (Fig. 2) relativement peu ; ce qui indique que durant presque tout le Néoprotérozoïque terminal, les eaux du bassin de Podolya ont eu un caractère sub-oxique. Les dépôts de transition à caractère silteux des phases B (FY inférieur) et C (FY supérieur) ont respectivement enregistré une période plus euxinique puis une période plus oxique, avant que le milieu ne repasse à des conditions sub-oxique à euxinique pour les dépôts argileux de la phase D (FN). Cette dernière variation euxinique - oxique, à la transition entre les Formations FY et FN, est synchrone de la disparition du macrobiote édiacarien, du développement de formes de vie bactérien (« stromatolite-like » et concrétions) et des plus fortes teneurs en Fe et Mn enregistrées dans la calcite de ces édifices biogéniques. Cette observation peut être mise en parallèle avec les travaux de Canfield *et al.* (2008), qui ont démontré au niveau mondial une évolution similaire pour les eaux profondes au cours du Néoprotérozoïque.

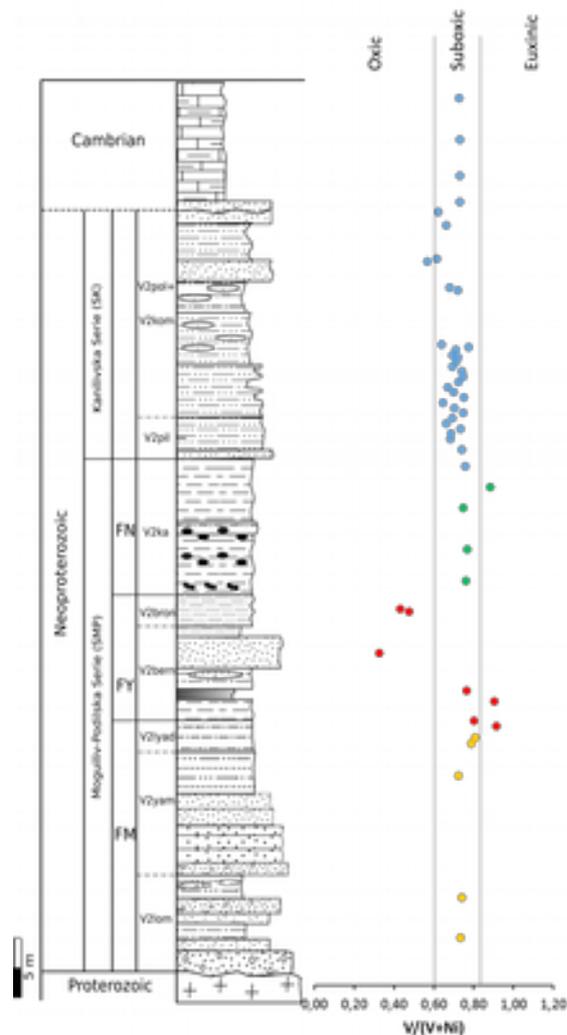


Figure 2 - Enregistrement des variations de conditions redox par rapport $V/(V+Ni)$ montrant un milieu globalement suboxique prenant un caractère plus oxygène au sommet de la Formation FY.

Dans ce bassin de faible profondeur, la reconstruction de la salinité est un élément très important à la compréhension des milieux de sédimentation : mer ouverte – zone côtière ou lagunaire – domaine fluviolacustre ? En effet, dans les bassins sédimentaires néoproterozoïques, la question ne peut être tranchée par les indices paléontologiques du fait de la spécificité de la faune édiacarienne, qui n'a pas d'équivalents actuels et semble avoir occupé un grand nombre de niches écologiques, depuis des environnements continentaux à sédimentation détritique jusqu'aux domaines marins de plateformes carbonatées (refs). Néanmoins, en postulant que les strates déposées dans le bassin de Podolya appartiennent à un même ensemble sédimentaire – ce qui est plus que plausible compte tenu de l'absence de tectonique -, il est possible d'avancer certaines hypothèses sur la paléosalinité des milieux de dépôt des sédiments silicoclastiques, eaux marines ou eaux douces, en utilisant les valeurs des rapports Sr/Ba et Zr/Cu . Maslov *et al.*, 2016 considèrent que les eaux marines sont caractérisées par des rapports Sr/Ba et Zr/Cu de 3,5-18 et de 3-8 respectivement, tandis que les eaux douces ont des rapports Sr/Ba < 1 et Zr/Cu compris entre 1 et 3.

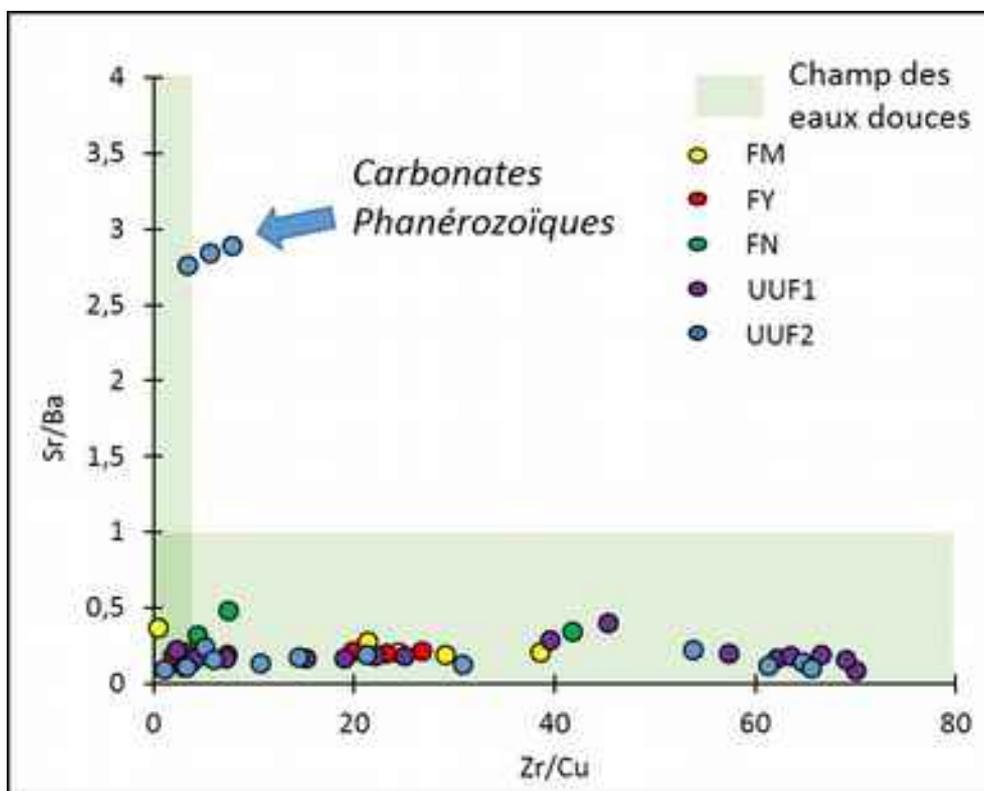


Figure 2 - Diagramme Zr/Cu vs Sr/Ba montrant la position des sédiments silico-clastiques du bassin de Podolya par rapport aux champs respectifs des eaux douces et salées (d'après Maslov *et al.*, 2016).

L'ensemble des compositions des sédiments silico-clastiques du Néoprotérozoïque terminal du bassin du Podolya projeté dans le diagramme Zr/Cu *versus* Sr/Ba entre dans le champ de composition des eaux douces. Seuls les calcaires argileux situés au-dessus de la transition Précambrien-Phanérozoïque possèdent des valeurs de ratio Sr/Ba considérablement plus élevées (de 2,76 à 2,89), qui les placent dans le domaine des eaux franchement marines (Fig.2).

Toutefois, ce résultat doit être discuté. Si dans les calcaires cambriens Sr et Ba sont clairement associés aux carbonates ayant précipité directement à partir de la colonne d'eau, dans les sédiments silico-clastiques vendiens la situation est plus complexe. En effet, Sr et Ba peuvent également entrer dans la composition des feldspaths-K hérités. Or ces derniers sont très abondants dans la Formation FM. Par ailleurs, les carbonates de la partie médiane de la pile sédimentaire ne sont clairement pas précipités directement à partir d'une colonne d'eau. Dans les cas où la calcite est liée à l'altération des plagioclases ou à l'activité biologique, il n'est donc pas certain que le ratio Sr/Ba ne reflète que la seule salinité de l'eau.

VII.1.4 Les processus diagénétiques

A la base du Néoprotérozoïque Supérieur du bassin de Podolya, au contact direct du socle granitique, les faciès micro-conglomératiques les plus anciens sont caractérisés par un assemblage quartzo-feldspathique d'une remarquable fraîcheur, où les seuls indices d'une altération très mineure se limite aux plagioclases et à la chloritisation souvent incomplète des biotites.

Pour l'essentiel, ces matériaux provenant de sources différentes, mais probablement tous hérités de l'érosion continentale du socle ukrainien bordant le bassin (Bratslavsky *et al.*, 2008), présentent des bords nets (y compris les micas) et des contacts plans à concavo-convexes révélateurs de l'application d'une pression lithostatique très modérée. Ceci s'explique probablement par la position très marginale du bassin de Podolya sur la bordure du bouclier ukrainien, peu sujette à la subsidence et lieu de multiples cycles de dépôt/érosion comme en attestent les discordances qui marquent systématiquement les limites entre les différentes formations. En conséquence l'épaisseur de la pile sédimentaire n'a jamais été considérable, ce qui a empêché l'apparition des processus liés à la diagenèse d'enfouissement. Enfin, la marge méridionale de la Plateforme Est Européenne, à laquelle appartient le bassin de Podolya, est toujours restée à l'écart des grands événements géotectoniques, y compris le plus proche, celui de la surrection des Carpathes en liaison avec l'orogénèse alpine. Aussi, la géotectonique n'a pu conduire au métamorphisme des terrains vendiens et se limite tout au plus au faible rejeu d'anciennes fractures du socle sous-jacent. Toutes ces raisons expliquent pourquoi les dépôts du Néoprotérozoïque terminal du bassin de Podolya se trouvent dans un état de conservation très proche de celui qu'ils avaient au moment de leur dépôt.

Dans les faciès gréseux de la formation FY sus-jacente – l'épisode B - l'assemblage détritique reste identique, mais la matrice granulaire quartzreuse fine se développe au détriment des clastes. Dans les grès à grain fin de cet épisode B le degré d'altération, assez faible, varie selon la nature des minéraux ; pratiquement inexistante pour le quartz et faible pour les feldspaths, l'altération peut être plus poussée pour les rares biotites, souvent entièrement chloritisées. Enfin, les minéraux accessoires deviennent très rares.

Puis, vers le sommet de la Formation FY – épisode C - le caractère du matériau change considérablement, devient plus argileux, et passe à des siltes argileux très homogènes, emballant de rares grains de quartz. En revanche, ces dépôts de l'épisode C ont permis de mettre en évidence la première apparition des carbonates dans le bassin de Podolya. Il s'agit exclusivement de calcite, qui s'exprime parfois sous forme de cristaux isolés mais le plus souvent en agrégats d'aspect irrégulier ou diffus, qui paraissent témoigner d'une mise en place lors de la diagenèse précoce, lorsque le sédiment n'était pas encore consolidé.

Dans la partie médiane de la pile sédimentaire (l'épisode D) les dépôts silto-argileux à argileux sont très pauvres en feldspaths, notamment en feldspaths potassiques quasiment absents. Cette argilisation s'accompagne d'une augmentation des teneurs en kaolinite. Cette corrélation inverse entre feldspath-K et kaolinite pourrait indiquer que l'altération continentale, qui nourrissait les apports détritiques parvenant au bassin, se faisait sous des climats plus agressifs que précédemment, sans toutefois parvenir à des climats tropicaux ferrallitiques (minéraux du fer très peu abondants dans ce bassin). C'est également dans ces dépôts, où les carbonates sont fréquents, qu'apparaissent des petits agrégats phosphatés (apatite), dont l'origine inorganique ou biogénique est incertaine. Plus haut en revanche, les carbonates (calcites observées les plus riches en Mn et Fe) et des phosphates (apatite) apparaissent clairement en relation avec une activité biologique d'origine bactérienne

(Matveev, 1948 ; Woodland, 1964), qui a été responsable du développement de structures en chevrons (« cone-in-cone ») et des concrétions.

Ces niveaux de concrétions ont fait l'objet de nombreux travaux dans les années 1950 (Furman, 1954; Malinovskii, 1955) et ont été utilisés comme marqueurs régionaux pour les corrélations stratigraphiques du Néoprotérozoïque Supérieur de la Plateforme Est Européenne (Velikanov, 1986). Les auteurs divergent quant à l'explication des étapes de croissance de ces concrétions dans leurs sédiments encaissants (Sellés-Martinez, 1996), comme le montre la variété du vocabulaire utilisé («syngénétique», «diagénétique» ou encore «épigénétique») pour décrire les phases de concrétionnement (Pantin, 1958). Toutefois, les relations géométriques entre ces concrétions phosphatées et le litage du sédiment silto-argileux hôte qui en moule les contours appuient l'hypothèse d'une diagenèse précoce dans un sédiment encore non consolidé.

La sédimentation du Néoprotérozoïque Supérieure du Podolya – l'épisode E - montre des teneurs en feldspaths à nouveau plus importantes, mais avec un rapport feldspath-K / plagioclase ayant radicalement changé en faveur du dernier. Cette dernière phase Néoprotérozoïque marque le retour de l'influence continentale et d'une sédimentation de milieu peu profond, comme l'atteste l'observation de nombreuses lentilles gréseuses et de «synaeresis cracks» (Pratt, 1998) contenant des lits micacés où les biotites sont partiellement chloritisées, comme dans les faciès gréseux basaux de la Formation FM.

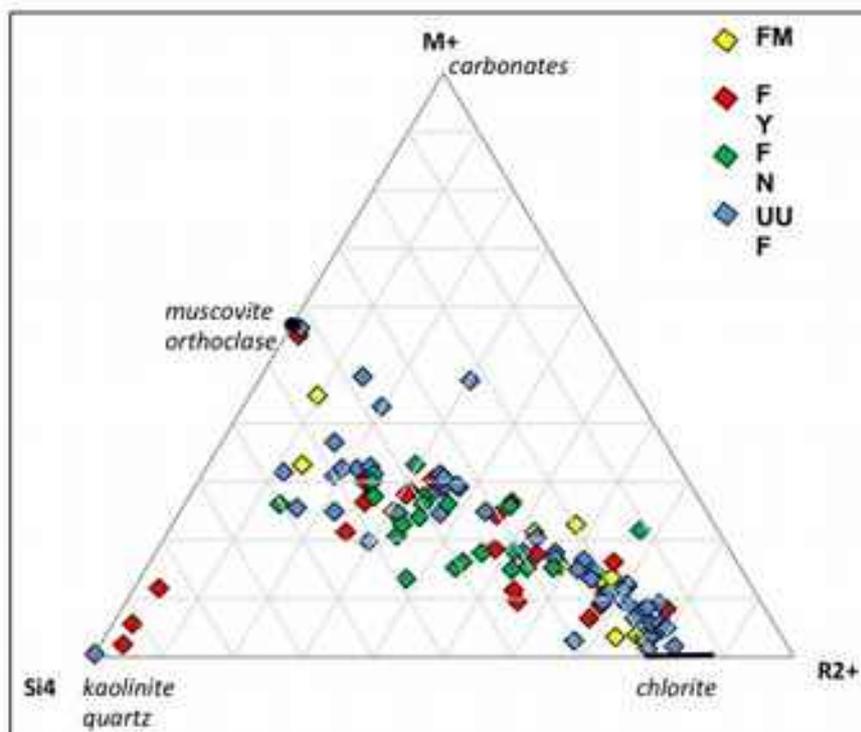


Figure 3 Diagramme 4Si-M⁺-R₂⁺ montrant que pour l'essentiel les phyllosilicates du bassin de Podolya ont des compositions comprises entre le champ des micas et celui des chlorites.

L'analyse ponctuelle (MEB-EDS) de ces biotites chloritisées a montré qu'elles s'inscrivent dans un champ de composition chimique quasiment continu depuis le pôle micas jusqu'à celui des chlorites (Fig. 3). Malheureusement, il est toujours très difficile de savoir si ce processus de chloritisation est tout ou partiellement hérité ou diagénétique.

Enfin, l'étude des différentes fractions fines ($< 2 \mu\text{m}$, $< 1 \mu\text{m}$ et $< 0,5 \mu\text{m}$) des principaux faciès types (silt argileux, grès et calcaires) distribués sur la totalité de la pile sédimentaire a permis de détecter de manière systématique la présence d'interstratifiés de type illite/smectite, notamment dans la fraction la plus fine ($< 0,5 \mu\text{m}$) des faciès les plus grossiers et des carbonates (Fig. 4). Ceci démontre que l'ensemble de la pile sédimentaire est affecté peu ou prou affecté par des processus diagénétiques de faible ampleur.

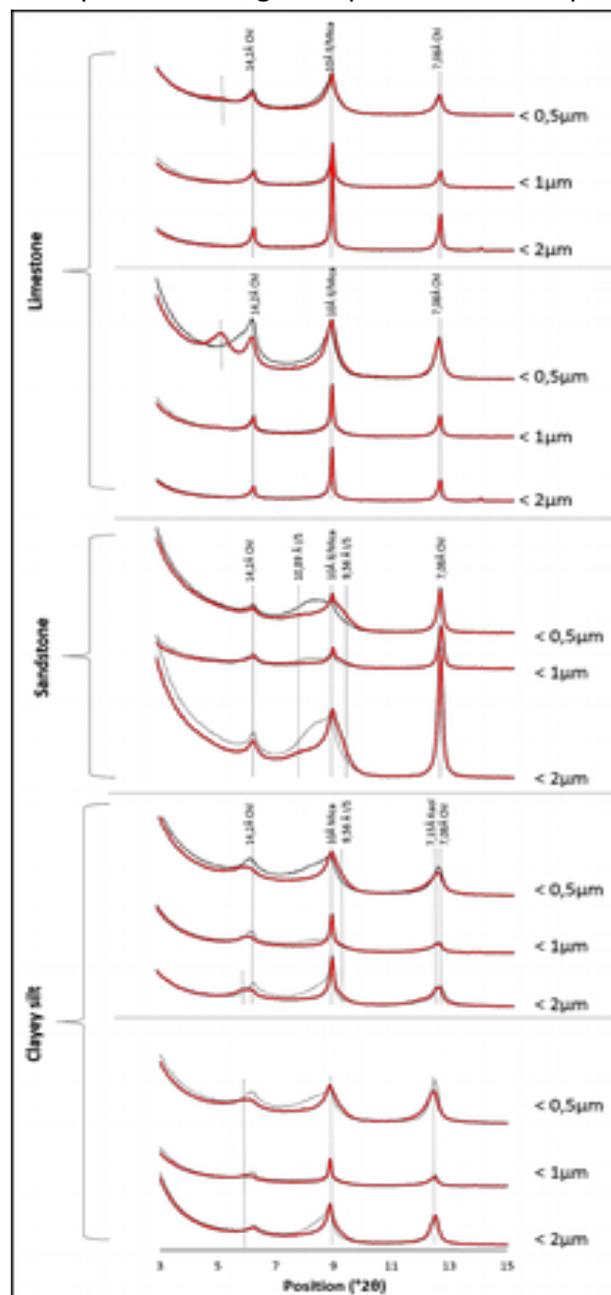


Figure 4 Diffractogrammes des fractions $< 2 \mu\text{m}$, $< 1 \mu\text{m}$ et $< 0,5 \mu\text{m}$ des faciès représentatifs du bassin montrant la présence systématique de minéraux interstratifiés de type illite/smectite.

Le mécanisme mis en jeu est toujours l'illitisation de minéraux smectiques, mais il n'a pas été conduit à son terme, même dans les niveaux les plus riches en feldspaths potassiques (par ailleurs souvent peu altérés), habituels pourvoyeurs du potassium nécessaire à cette transformation (Abid *et al.*, 2004). Quoi qu'il en soit, il semble qu'il s'agisse d'un processus de diagenèse précoce, même s'il reste difficile de déterminer si cette illitisation est de nature synsédimentaire (pré-compactionnelle) ou plus tardive (post-compactionnelle) par rapport au dépôt.

VII.2 Evolution biologique édiacarien dans le bassin de Podolya

VII.2.1 Le microbiote édiacarien

Au cours de la sédimentation des épisodes A, B et C, les dépôts ont conservés la trace de l'activité de micro-organismes sous la forme de tapis bactériens. L'omniprésence de ces derniers a parfois été évoquée pour expliquer la conservation des empreintes des macro-fossiles tandis que d'autres (Samanta *et al.*, 2015) ont avancé que de telles macro-structures pouvaient résulter d'interactions bio-mécaniques.

C'est à la transition des épisodes C et D (Formations FY supérieure et FN), dans des milieux calmes et plus profonds que l'activité microbienne « explose ». Ce phénomène a été précédé par la disparition apparente des macro-fossiles (prédateurs ?) et paraît contemporain d'une diminution de la teneur en oxygène dissout dans la colonne d'eau. Ces conditions semblent par ailleurs avoir été suffisamment pérennes pour permettre l'édification de structures élaborées et de grande taille, comme les constructions de type stromatolithique puis les concrétions observés dans les dépôts de l'épisode D. Ces édifices biogéniques constituent des traces de vie d'origine bactérienne, très différentes de celles typiques de la macrofaune édiacarienne. A ce moment de l'histoire de la Terre, la grande majorité des bactéries sont des cyanobactéries dont le métabolisme est basé sur la photosynthèse (Butterfield, 2015). Par conséquent, on peut faire l'hypothèse que la tranche d'eau dans laquelle se sont développées les structures en chevrons (ou « stromatolite-like ») n'excédait pas la limite de la zone euphotique. Il est plus difficile d'avancer cet argument en ce qui concerne la formation des concrétions carbonatées (calcite manganésifère), ultérieurement phosphatisées, qui semble plus en relation avec des activités bactériennes syn-sédimentaires (cf. IX.2.2 et IX.2.3). A cette période du Néoprotérozoïque, l'oxygénation des océans n'est pas complète (Och & Shields-Zhou, 2012) – elle ne le sera qu'à la toute fin du Précambrien voire au début du Cambrien - et certains auteurs proposent un modèle stratifié à deux ou plusieurs couches en fonction du taux d'oxygène dissout dans la colonne d'eau (Drummond *et al.*, 2015 ; Hiatt *et al.*, 2015). Il est donc possible qu'en profondeur, et/ou à la surface ou dans les sédiments inconsolidés, des eaux moins riches en oxygène dissout (conditions euxiniques à anoxiques) aient permis l'activité de bactéries sulfato-réductrices à l'origine du cœur pyriteux des concrétions et du mécanisme de carbonatation. En contrepartie, cet approfondissement du bassin et l'euxinisation des eaux semble avoir été peu favorables à la vie ou à la conservation des macro-organismes.

VII.2.2 Les édifices carbonatés d'origine bactérienne

D'un point de vue microscopique, l'activité bactérienne est responsable de l'édification de deux types de méga-structures carbonatées dans le bassin de Podolya : des structures en chevrons (dites « cone-in-cone » ou « stromatolite-like ») et des concrétionnements nodulaires. Dans le deux cas, ces édifices résultent de la cristallisation d'une calcite magnésifère ; les teneurs en Mn étant plus faibles dans les structures en chevrons que dans les concrétions.

Différentes hypothèses s'affrontent quant à au lieu de formation de telles structures, dans des bassins peu profonds (Shaub, 1937) ou dans des domaines de catagenèse précoce (Shvetsov, 1922). Il en va de même pour le débat sur l'origine de ces structures «stromatolite-like». Il a ainsi avancé des mécanismes liés à : 1) une recristallisation sous la pression et dissolution (Kopelovich, 1965), 2) une précipitation organo-minérale dû à l'activité bactérienne (Matveev, 1948), ou 3) la décomposition de matières organiques par des bactéries sulfato-réductrices entraînant la formation de carbonates (Woodland, 1964).

En ce qui concerne les structures en chevrons du bassin de Podolya, leur structure complexe en couches successives et les modes de croissance de la calcite semblent en faveur d'une origine biotique ("stromatolite-like") et non purement minérale. Un autre argument repose sur l'augmentation du taux de substitution $Mn \leftrightarrow Ca$ dans les calcites de ces structures par rapport aux calcites matricielles de l'encaissant silto-argileux. On peut supposer que les micro-organismes ont joué un rôle concentrateur vis-à-vis de cet élément, présent sous forme dissoute dans la colonne d'eau.

VII.2.3 La phosphatisation des carbonates – un processus micro-biogénique ?

Dans le bassin de Podolya, les carbonates apparaissent tardivement au sommet de la Formation FY, dans l'épisode C. Il s'agit toujours de calcite-Mn, dont le taux de substitution $Ca \leftrightarrow Mn$ augmente vers le haut. Toutefois, ce phénomène est exacerbé lorsque la cristallisation de la calcite est liée avec l'activité biologique – l'épisode D. Dans ce cas, l'enrichissement en Mn s'accompagne d'un enrichissement en Fe, mais de moindre intensité. La formation d'une seule espèce de carbonate faiblement substitué en Fe et Mn pose la question de la concentration de ces éléments dans les eaux de Podolya. Après sa cristallisation cette calcite primaire pu être déstabilisée et remplacée par un phosphate secondaire, l'apatite, sous l'action microbienne. Notons que cette apatite authigène est très différente de l'apatite aciculaire d'origine détritique observée dans les niveaux gréseux sous-jacents.

L'expression la plus spectaculaire de cette association carbonate-phosphate est la phosphatisation secondaire de nodules calciques sous l'action bactérienne pendant l'épisode D. Le processus de concrétionnement correspond à la cristallisation d'une calcite-Mn associée à de la pyrite (en amas dense de grains au cœur des concrétions et en cristaux isolés noyés dans la matrice carbonatée), selon un mécanisme qui semble assez proche de celui ayant initié la formation des structures « stromatolite-like » sous-jacentes. Puis, ces phases primaires ont été déstabilisée par l'action de micro-organismes et remplacé par de l'apatite associée à de l'hématite. En effet, la texture fibro-radiée de l'apatite formant la

partie externe des nodules est la conséquence d'une croissance épitaxiale de ce minéral orientée à partir des faces de la calcite primaire. Dans ces domaines de croissance de l'apatite, il est par ailleurs fréquent d'observer des « microstructures » ovoïdes noires, qui ressemble fortement à de petites colonies bactériennes ou à des micro-organismes. Le caractère secondaire de la phosphatisation est d'autre part confirmé par la présence de plages relictuelles de calcite au sein de la matrice phosphatée. Parallèlement au développement de l'apatite, les cristaux de pyrite deviennent de moins en moins abondants du centre calcique vers les bordures phosphatées de la concrétion, tandis qu'apparaissent des oxydes de fer de type hématite.

La formation des nodules phosphatés peut donc être décrite en deux étapes bien distinctes qui correspondent à un changement radical du milieu passant d'un environnement réducteur à des conditions oxydantes.

La présence de calcite-Mn dans la matrice argileuse suggère que ce minéral a pu directement précipiter à partir de la colonne d'eau. Ceci est possible dans des milieux marins peu profonds, juste au-dessous du fond marin dans la zone suboxique de réduction du Mn (Nyame *et al.*, 2002). L'activité microbiologique aurait donc pu conduire à la cristallisation de calcite-Mn dans un contexte déjà très favorable à sa précipitation purement chimique. La dégradation de la matière organique par voie bactérienne et en conditions de pH basique aurait ainsi permis conjointement la cristallisation de calcite (Lepland and Stevens, 1998), enrichie en Mn (11,92%-15,32% élémentaire), et de pyrite. Cette première étape de concrétionnement semble donc syn-sédimentaire.

Si la présence du manganèse paraît récurrente dans les eaux de ce bassin, la seconde étape du concrétionnement montre que la forte présence de phosphore dissous se limite dans le temps à la période de dépôt de la Formation FN. La source de cet élément dans les dépôts néoprotérozoïques reste toujours problématique (Froelich *et al.*, 1988, McArthur *et al.*, 1980). Quoi qu'il en soit de son origine, les mécanismes proposés pour la fixation du phosphore dans les sédiments font souvent appel à l'activité biogénique. D'après O'Brien *et al.* (1981), l'origine des dépôts phosphatés s'explique par l'assimilation planctonique du phosphore de l'eau de mer dans des zones de « upwelling » puis à son piégeage dans les sédiments. Dans le cas de concrétions phosphatées néoprotérozoïques en Suède, Morad & Al-Aasm (1993) ont prouvé l'existence de tapis bactériens dans la structure interne même des nodules ainsi que sur les anciennes surfaces des dépôts silteux encaissants. Enfin, Knoll et Vidal (1980) ont mis en évidence, dans la structure interne de telles concrétions phosphatées, la présence de microfossiles utriculaire (« vase-shaped ») interprétés comme des restes des protistes hétérotrophes, qui se comportaient comme des prédateurs en se nourrissant de bactéries et d'algues dans les écosystèmes planctoniques côtiers. Il est possible de comparer les microfossiles utriculaire précédents avec des microstructures ovoïdes noires détectées aux interfaces calcite-apatite dans les nodules du bassin de Podolya.

Finalement, ces nodules ont pu être préservés par leur « encapsulation » dans les dépôts silto-argileux. En comparant, la composition chimique et minéralogique des fractions argileuses de la roche hôte et de la matrice carbonatée des structures en chevrons et de la matrice carbonato-phosphatée des concrétions, il apparaît une grande similitude (Fig. 5). Il

semble donc que l'étape de phosphatisation, comme celle de précipitation de la calcite, se soient produites alors que le sédiment était encore meuble. Ce qui serait cohérent avec un processus de diffusion du phosphore dans les eaux interstitielles (depuis la colonne d'eau marine) suffisamment long pour nourrir la dernière étape du concrétionnement.

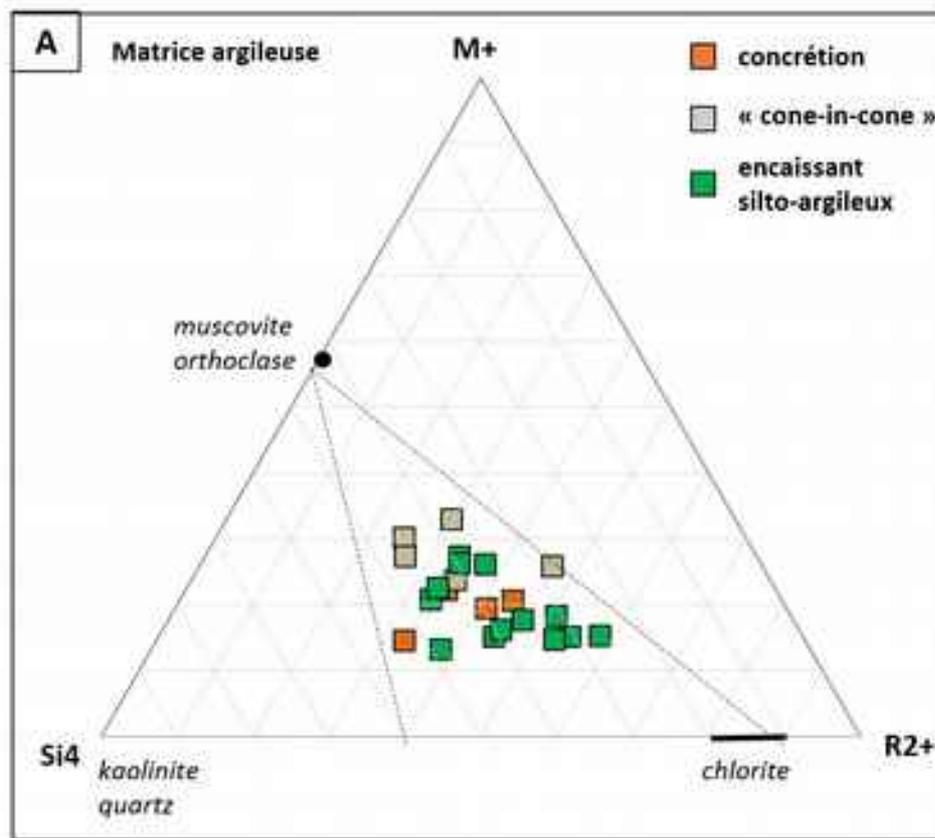


Figure 5 - Diagramme 4Si-M⁺-R²⁺ comparant les domaines de composition de la matrice argileuse des concrétions, des structures en chevrons et de l'encaissant silto-argileux.

VII.2.4 Le macrobiote ukrainien de type Ediacara

VII.2.4.1 Comment ses organismes ont-ils été fossilisés ?

La question de la conservation de ses organismes, ou plus exactement de leurs empreintes, se pose avec d'autant plus d'acuité que nombre de travaux montrent qu'il s'agissait d'animaux à corps mou. La théorie la plus fréquemment proposée est que des films bactériens se sont développés à la surface des organismes morts, favorisant non pas la conservation des corps eux-mêmes dans les sédiments gréseux, mais la préservation de leur morphologie externe. La présence de particules argileuses dans ces films aurait par ailleurs accru leur plasticité et donc leur aptitude à mouler finement les détails externes de ces corps. Ainsi, l'étude de la fraction argileuse de tels films et tapis bactériens a permis de mettre en évidence la présence d'un interstratifié de type illite/chlorite ; ce qui est propre aux indices d'activité microbologique dans les dépôts de la Formation FM (*l'épisode A*), où apparaissent les premières formes de vie animales (métazoaires) typiquement

édiacariennes. Cette association laisse supposer qu'il ne s'agit pas là d'une relation fortuite entre ce type de minéral interstratifié et les conditions de la sédimentation favorable pour la vie et/ou la fixation de la faune édiacarienne dans le bassin de Podolya. En abordant la question des relations texturales et cristallographiques entre illite et chlorite, Ahn *et al.* (1988) ont avancé que ces structures intermédiaires entre pôles illitique et chloritique se forment au cours d'un processus de cristallisation primaire plutôt qu'à la suite d'une réaction de transformation postérieurement à la cristallisation de l'un de ces deux pôles. A l'appui de cette assertion, les travaux de Lee & Peacor (1985) ont montré que la différence cristallographique entre phyllosilicates di- et trioctaédriques est telle qu'en conditions naturelles un interstratifié de type illite/chlorite est structurellement instable à long terme. Toutefois, il semble que l'interaction organo-minérale ait abouti à la préservation de ces interstratifiés illite/chlorite, ce qui confirme par ailleurs le faible degré de la diagenèse d'enfouissement dans ce bassin de Podolya, puisque sous l'effet du gradient thermique, une augmentation de la température, même faible mais appliquée sur la longue durée, aurait dû faire disparaître ces phases instables. Cependant, cela n'explique pas pourquoi cet interstratifié de type illite/chlorite est exclusivement associé aux dépôts basaux de l'épisode A (Formation FM)?

VII.2.4.2 La problématique de la datation

Dans les bassins précambriens la conservation de bentonites est rare. Aussi, le manque des datations absolues fiables pose le problème général de la corrélation entre les différents sites néoprotérozoïques à travers le monde, conséquence de difficultés à établir des échelles biostratigraphiques régionales.

A ce titre, le bassin de Podolya représente une exception. Plusieurs facteurs ont pu concourir à la conservation des quatre niveaux de bentonites (B1, B2, B3 et B4) qui y ont été reconnus minéralogiquement et chimiquement. Le principal (comme dans le cas des fossiles) est le faible degré de diagenèse d'enfouissement ayant affecté les dépôts silicoclastiques du Vendien et donc les couches de bentonites intercalaires. Le second est lié à l'incomplétude du processus d'illitisation des smectites d'altération (smectite → smectite/illite → illite/smectite → illite en présence de K), qui a cessé au stade d'un interstratifié IS R1 70:30, même si une très petite fraction a atteint un stade IS R1 95:5. L'une des hypothèses possible est la disponibilité insuffisante du potassium dans les solutions interstitielles ; les analyses minéralogiques ayant montré que les pourvoyeurs potentiels tels que les feldspaths potassiques et les muscovites sont peu abondants et sont souvent peu altérés. Du fait de cette exceptionnelle conservation, de la pyrite (FeS₂) a pu être décelée dans la bentonite B1, la plus ancienne.

Les observations sur le terrain ainsi que les critères minéralogiques et géochimiques de quatre couches argileuses échantillonnées dans le bassin de Podolya démontrent clairement que ces niveaux proviennent de dépôts de cendres volcaniques ayant été altérés en K-bentonites. La différence entre les proportions de couches d'illites dans l'interstratifié de type IS pour le bentonite (70:30) et les sédiments d'encaissant (85:15) est identique à celle

des conditions diagénétiques observées dans le bassin slovaque (Sucha *et al.*, 1993), situé à l'Ouest de la Plateforme Est Européenne.

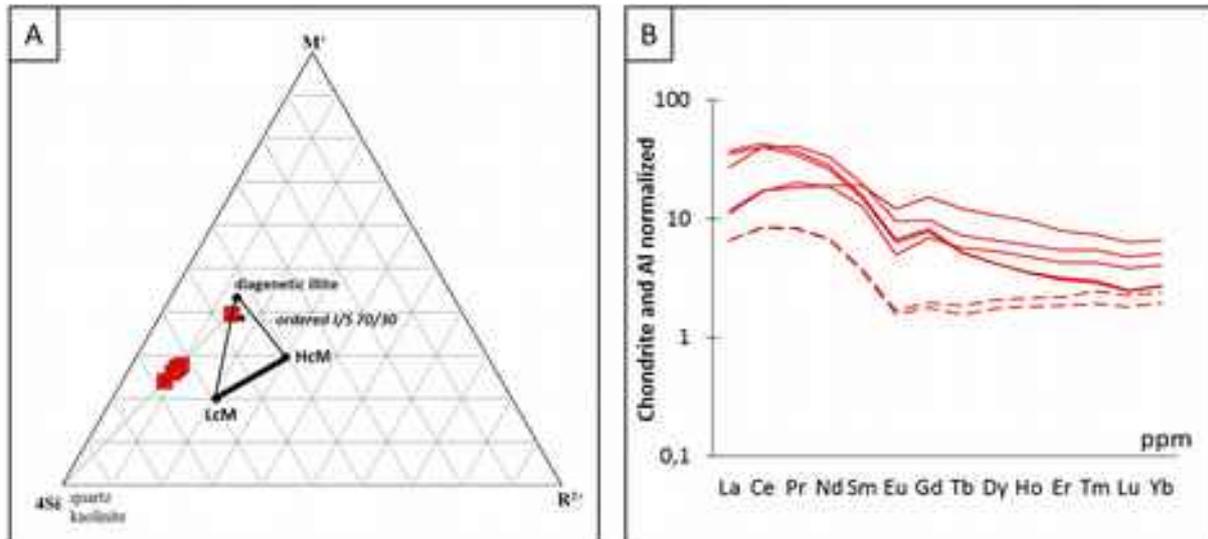


Figure 6 - A) Projection des compositions des bentonites dans le diagramme $4Si-M^+-R^{2+}$ montrant leur proximité par rapport au champ de la montmorillonite; B) Distribution de REE de dépôts volcanoclastiques altérés de Podolya après normalisations Al et chondrites montrant la grande similitude entre les bentonites (traits pleins) et leur différence par rapport à l'encaissant (pointillés).

L'information relative à la source de ces bentonites est souvent portée par le cortège des Terres Rares (REE). Néanmoins, la signature originelle de ces éléments peut avoir été modifiée par lors de la transformation cendres-bentonites puis par l'illitisation de ces dernières. Dans le bassin de Podolya, la cinétique d'illitisation semble être plus lente dans les bentonites que dans les sédiments détritiques sous- et sus-jacents. La composition chimique des bentonites étant plus riche en aluminium ($25,9\% > Al_2O_3 > 21,1\%$) que celle des dépôts silto-argileux et argilo-silteux encaissants ($19,9\% > Al_2O_3 > 18,2\%$), leur champ de composition projeté dans le diagramme $4Si - M^+ - R^{2+}$ (Fig. 6A) se positionne entre le pôle quartz-kaolinite et le domaine illite-montmorillonite. Aussi, afin de comparer la distribution des Terres Rares dans les quatre couches de bentonite et la roche encaissante, il a été procédé à une double normalisation des résultats tout d'abord par rapport à la teneur en Al (principal constituant des interstratifiés IS) puis, plus classiquement, par rapport chondrite. Les compositions chimiques en REE normalisées montrent que les quatre niveaux de bentonites possèdent un spectre de distribution très similaire (Fig. 6B), avec un enrichissement en Terres Rares Légères (LREE), un appauvrissement en Terres Rares Lourdes (HREE) et une anomalie négative en europium (Eu). A la différence, la roche encaissante ne montre pas d'anomalie en Eu et sa distribution en HREE est quasiment plane. Projetées dans le diagramme La/Yb versus Nb/La (Fig. 7) les compositions de ces bentonites tombent principalement dans le domaine des arcs magmatiques et sont plus spécifiquement corrélables à des matériaux éruptifs de type rhyolite alcaline des séries magmatiques calco-alcalines.

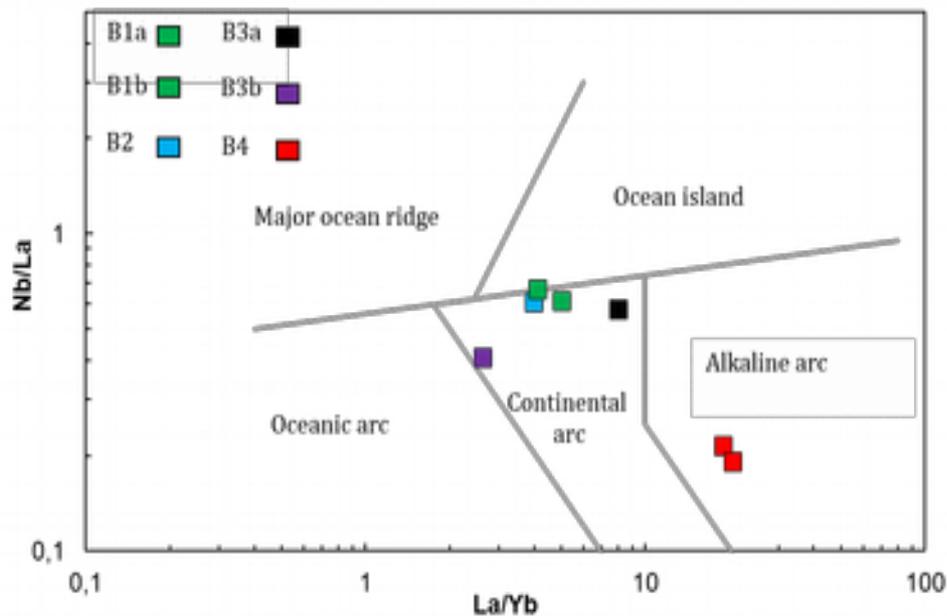


Figure 7 Diagramme La/Yb vs Nb/La montrant le positionnement des compositions de bentonites dans le domaine des types principaux des arcs magmatiques (d'après Hollocher *et al.*, 2012).

La nature et l'origine de ces bentonites ayant été clairement établies, il est possible de les considérer comme des marqueurs chronologiques absolus. Par ailleurs, des zircons ont pu être séparés du prélèvement bentonite B4. L'étude morphologique de ces zircons montre que leurs angles sont très nets, ainsi que leurs faces qui ne présentent aucun signe de surcroissance. Ces observations indiquent que ces minéraux n'ont été ni altérés ni transportés après le dépôt des produits pyroclastiques initiaux. D'autre part, leur morphologie parfois aciculaire indique que, au cours du processus magmatique, leur cristallisation s'est opérée à vitesse constante et en l'absence de déformation par rapport au nucléus d'origine. De plus, certains cristaux automorphes présentent des vésicules qui correspondent probablement à des inclusions fluides et/ou des bulles de gaz piégées dans le réseau cristallin des zircons. Ces conditions peuvent être corrélées au stade tardif de la cristallisation d'un magma rhyolitique lors de son refroidissement rapide en présence de fortes teneurs en gaz *i.e.* juste avant la phase d'explosion pyroclastique. Enfin, tandis que les zircons aciculaires sont faiblement zonés, d'autres zircons sub-automorphes présentent une zonation oscillatoire fine et très régulière sans inclusions solides, mais ne montrent jamais de zonations de croissance complexes à zonages superposés ou perturbés, pas plus que des résorptions locales ou des recristallisations. Ces faits arguent en faveur d'une seule étape de cristallisation sans recyclage de fragments de zircons hérités, d'âges les plus anciens. Par conséquent, l'âge des zircons analysés peut être considéré comme l'âge absolu du dépôt de cendres volcaniques. L'âge ainsi obtenu pour le dépôt de la bentonite B4 est de $555,3 \pm 3,3$ Ma, ce qui est cohérent avec l'âge de 553 Ma précédemment proposé par Grazhdankin *et al.* (2011). Malheureusement, ces auteurs ne fournissent pas d'informations suffisantes pour caler stratigraphiquement le niveau daté. D'autre part, aucune donnée pétrographique et minéralogique ne permet de savoir si ce niveau correspond à un dépôt en place ou remanié. Par conséquent, il est difficile de comparer et discuter les deux résultats.

Dans notre cas, la bentonite B4 appartient à la partie basale de la Formation FY et se positionne stratigraphiquement 40-45 m au-dessus de la bentonite B1 qui appartient à la Formation FM. La bentonite B4 est sans conteste la plus jeune, mais l'incertitude analytique sur son âge recouvre partiellement celle obtenue pour l'âge de la bentonite B1 - 556.78 ± 0.10 Ma. Sur la base de ces deux dates, on peut toutefois affirmer que la transition entre les Formations FM et FY se situe dans une fourchette de 556,78 à 555,30 Ma.

VII.2.4.3 Questions de taxonomie

Ceci est d'une grande importance pour fixer la biochronologie du macrobiote édiacarien de Podolya, et la confronter avec celle des autres bassins néoproterozoïques à remplissage silico-clastique dans le monde. Par ailleurs, dans de tels environnements, normalement pauvres en nutriments, la présence plus ou moins abondante de dépôts de cendres volcaniques a été considérée comme une source potentielle de nutriments (e.g. Felitsyn & Kirianov, 2002 ; Thompson & Kah, 2012) favorisant la bioproduktivité (Bambach, 1993; Gaddy & Parker, 1986).

De tels assemblages faunistiques de type Ediacara ont été conservés dans des contextes géodynamiques et sédimentaires similaires dans plusieurs zones géographiques de Baltica (actuelle Plateforme Est Européenne) ou de son voisinage. En se basant sur des types prédominants d'assemblages de fossiles et de l'intégration des résultats de la datation U^{xx}/Pb^{yy} de différents faciès édiacarien dans le monde, trois groupes ont été déterminés (Grazhdankin, 2014; Narbonne, 2005) pour la classification des fossiles de type Ediacarien : "Avalon" (579-559 Ma), "Mer Blanche" (558-550 Ma) et "Nama" (549-542 Ma).

Sur la base de la datation à 553 Ma (Grazhdankin *et al.*, 2011), la faune édiacarienne du bassin ukrainien de Podolya a été logiquement placée dans le groupe «Mer Blanche» (Grazhdankin, 2014). Néanmoins, si l'on compare les morphotypes Ediacariens d'Avalon et de Podolya, on note de nombreuses ressemblances. Par exemple, l'un des représentants les plus communs dans les deux bassins est *Intrites punctatus* (McIlroy et Horak, 2006), dont la structure très simple indique clairement un stade de développement assez primitif. En revanche, des formes beaucoup plus développées, telles que *Kimberella*, *Charnia*, *Ovatoscutum*... ont été décrites sur les terrains de Zimnie Gori de la Mer Blanche (Martin *et al.*, 2000). Or, pour des périodes comparables, de telles formes n'ont jamais été identifiées dans le bassin de Podolya (Fig.8).

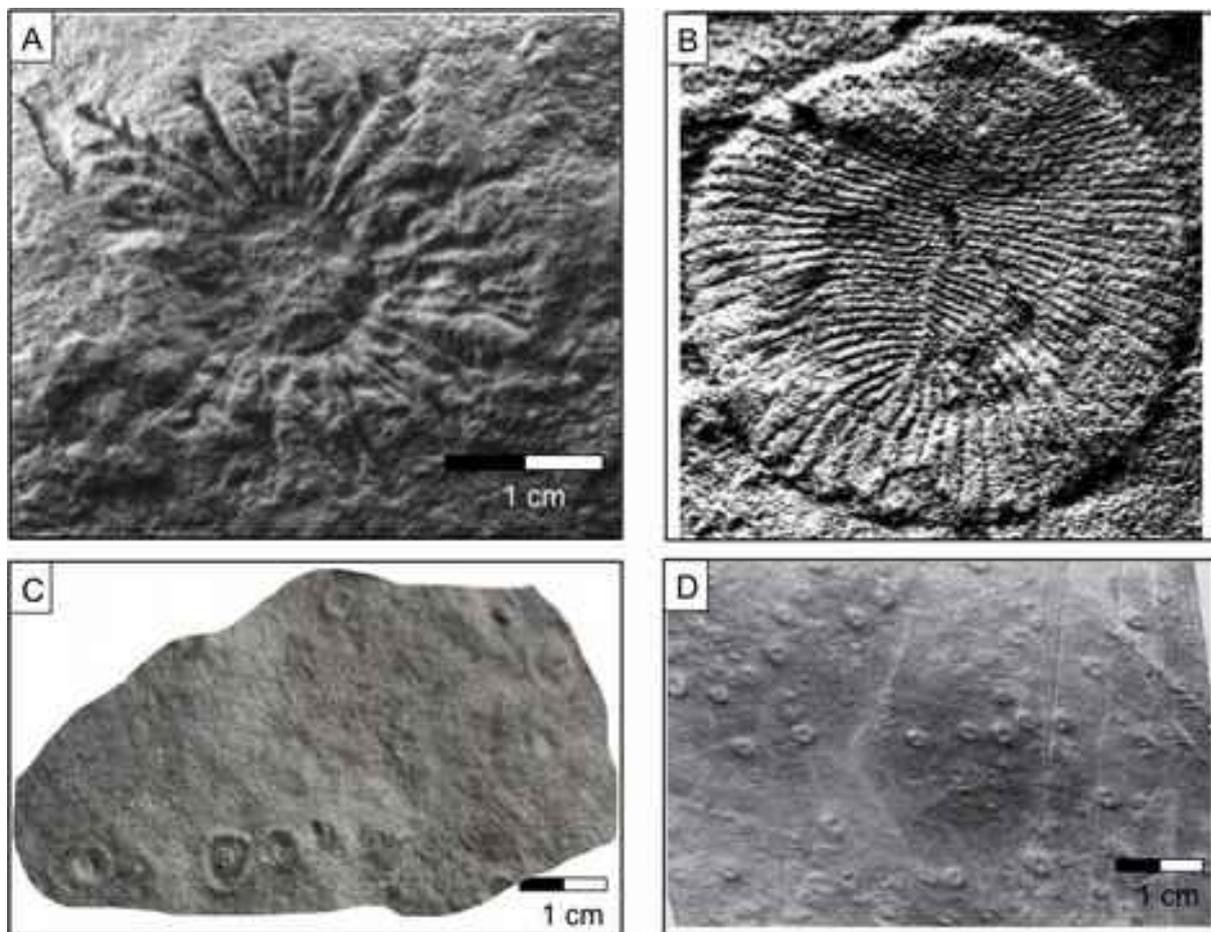


Figure 8 Photographies des taxons représentatifs des sites Néoprotérozoïques de White Sea (Formation Zimnie Gory) (Martin et al., 2000): A - *Hiemalora*, B – *Dickinsonia*; du bassin de Podolya de l'Ukraine: C - *Intrites punctatus*; de Wales (Longmyndian Supergroup) (Macilroy et Horak, 2006): D – *Intrites punctatus*.

En s'appuyant sur les similitudes morphologiques des macrobiotes et les nouvelles datations donnant un calage biostratigraphique précis des niveaux fossilifères dans le bassin de Podolya, le macrobiote édiacarien de la Formation FM peut être comparé à ceux de la Formation de Chernyi Kamen du Groupe de Sylvitsa (Grazhdankin et al., 2011 ; Grazhdankin et al., 2009) en Oural Central (Russie), datée de 557 ± 13 Ma, et du Supergroupe Longmyndian de Wrekin Terrane (Pays de Galles) daté de $559,3 \pm 2$ Ma (Macilroy & Horak, 2006 ; Compston et al., 2002), qui représente une partie de l'ancien domaine d'Avalon Est, alors très proche de Baltica à cette période (Tab. 1).

| Locality | Type of dating materials | Age | Dating method | Type of enclosing facies | Biota (prevailing morphotypes) |
|------------------------|--|---------------|-------------------------------------|--|---|
| Podolya (Ukraine) | Bentonite* | 555,3±3,3 Ma | LA-ICP-MS | Clayey siltstone with sandy lenses | <i>Nemiana simplex</i> , <i>Beltanelliformis</i> , <i>Cyclomedusa plana</i> , <i>Intrites punctatus</i> |
| | Bentonite* | 556,82±0,2 Ma | ID-TIMS | Interbedded fine-grained sandstone and sandy siltstone | |
| | Volcanic tuff? Grazhdankin <i>et al.</i> , 2011 | 553 Ma | Methodology non precised by authors | Not precised by authors | |
| Wrekin Terrane (Wales) | Tuff McIlroy & Horak, 2006 | 559,3±2 Ma | SHRIMP | Interbedded siltstone and medium-grained sandstone | <i>Intrites punctatus</i> , <i>Beltanelliformis</i> , <i>Medusinitess</i> |
| Ural (Russia) | Volcanic tuff Ronkin <i>et al.</i> , 2006 | 557±13 Ma | SHRIMP | siltstones | <i>Palaeopascichnus Palij</i> , <i>Cyclomedusa Sprigg</i> |
| White Sea (Russia) | Volcanic ash Martin <i>et al.</i> , 2000 | 555,3±0,3 Ma | ID-TIMS | claystones | <i>Kimberella</i> , <i>Charnia</i> , <i>Ovatoscutum</i> , <i>Staurinidia</i> |

Tableau 1 Tableau comparatif des datations des strates fossilifères édiacariennes des principaux sites localisés au voisinage du bassin de Podolya durant le Néoprotérozoïque terminal (* - nouvelles données de ce travail).

Une telle comparaison remet en question l'intégration de la macrofaune de Podolya au groupe « Mer Blanche » et amène à s'interroger sur de possibles corrélations avec des morphotypes primitifs d'âge très proche, décrits en Oural et au Pays de Galles.

VII.2.4.4 Pourquoi le macrobiote a-t-il disparu ?

Localisés dans les dépôts gréseux à grésopélitiques des Formations FM et FY, qui constituent la base du remplissage sédimentaire du bassin de Podolya – *épisodes lithologiques A, B et C* - les macro-organismes (métazoaires) de type Ediacara semblent apparaître soudainement au début du Néoprotérozoïque supérieur. Sans que l'on soit aujourd'hui capable de dire comment est apparu ce macrobiote, qui représente un stade très évolué par rapport aux formes de vie bactérienne l'ayant précédé, sa présence a parfois été évoquée pour expliquer la forte diminution des formes de vie microbiologiques, qui dominaient jusqu'alors, par des processus de compétition et de prédation (Stanley, 1976 ; Butterfield, 2001 ; Bengtson, 2002).

Dans le bassin de Podolya, ces formes de vie ont ensuite prospéré dans des milieux marins littoraux peu profonds des domaines infra- à inter-tidaux ou deltaïques, là où l'action des vagues et des courants est marquée par l'abondance de stratifications, entrecroisées et obliques, ou des rides de courants. Ainsi, il a été montré que le morphotype *Nemiana* est systématiquement associé à des environnements deltaïques ou littoraux peu profonds constamment immergés mais suffisamment énergiques pour que les sédiments gréseux soient remobilisés (Grazhdankin, 2004).

Puis, tout aussi brusquement, le macrobiote édiacarien disparaît dans les dépôts argilo-silteux de la Formation FN – l'épisode D. Cette disparition s'accompagne de modifications importantes de la dynamique sédimentaire, observable dans la granulométrie plus fine des dépôts. Ces changements lithologiques marquent un approfondissement du bassin (par subsidence ou transgression), ce qui a entraîné une évolution vers des conditions plus marines (augmentation de la salinité ?) et une variation de la position bathymétrique de la limite de la zone euphotique. Enfin, ces changements semblent également associés à des variations des conditions d'oxydo-réduction dans la colonne d'eau qui après une période oxygène redevient euxinique. C'est au cours de cette période transitoire d'instabilité des conditions physico-chimiques de leur milieu de vie que les indices fossiles de la présence des animaux du macrobiote édiacarien ont disparu. La question demeure cependant de savoir si ce sont les organismes eux-mêmes qui ont disparu ou si ce sont les conditions de leur fossilisation qui sont devenues défavorables.

VII.3 Géodynamique du Néoprotérozoïque terminal

A la fin du Néoprotérozoïque, vers 680 Ma, la partie ukrainienne de Podolya appartient encore au supercontinent Rodinia (Li *et al.*, 2008), localisé au voisinage du pôle sud actuel. Entre 650 et 635 Ma, ce supercontinent s'est fragmenté sous l'effet du rifting lié à l'océan lapetus, alors que le cycle Cryogénien se terminait. Les premiers dépôts de la dépression intracratonique sont donc postérieurs à la glaciation Marinoan, puisqu'ils le sont également du dernier épisode glaciaire de cette période (Gaskiers) daté de 580 ± 2 Ma (Hebert *et al.*, 2010). En revanche, les dépôts néoprotérozoïques les plus récents correspondent à la limite Protérozoïque-Phanérozoïque tardif datée de 543 Ma.

C'est dans ce cadre géodynamique général que le micro-continent Baltica nouvellement formé (Fig. 9a) a commencé à migrer depuis de hautes latitudes (30° à 60°S) vers le nord (Walderhaug *et al.*, 2007), jusqu'à moins de 30° de latitude sud, avant d'opérer un mouvement rétrograde pour atteindre 30° à 60° de latitude sud vers 550 Ma (Li *et al.*, 2008, Klein *et al.*, 2015). Par conséquent, au gré de ses déplacements le bloc Baltica a traversé différentes zones climatiques (Fig. 9b).

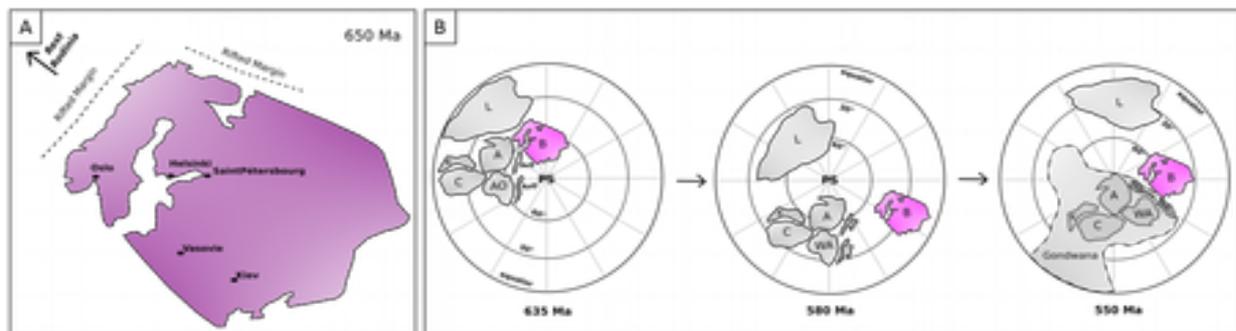


Figure 9 - Jeux de cartes synthétique illustrant A – la position du bassin de Podolya sur le micro-continent Baltica par rapport aux marges actives et passives et autres sites édiacariens ; B – la migration de Baltica par rapport aux autres paléocontinents de l’hémisphère Sud (L – Laurantia, A – Amazonia, C – Congo, AO – Afrique Ouest, K – Kalahari, AvE – Avalon Est, AvO – Avalon Ouest) entre 635 et 550 Ma (d’après Andresen *et al.*, 2014, Li *et al.*, 2008).

L’impact de ces climats a été enregistré par les produits d’altération continentale, dont l’érosion puis le transport ont nourri la sédimentation des bassins marginaux. Ainsi, dans un climat froid ou frais (60° de latitude), où l’acidolyse est le mécanisme dominant de l’altération (faibles valeurs des facteurs CIA (?) et HM), les minéraux primaires (feldspaths et biotites) sont bien conservés ou modérément altérés. Les interstratifiés illite/smectite sont essentiellement riches en illite (*épisodes A, B, C*). Sous un climat plus chaud (entre 30°S et Equateur) et plus agressif, le mécanisme d’hydrolyse domine (facteurs CIA et HM plus élevés), les feldspaths sont plus altérés, parfois même complètement détruits. Parallèlement, la kaolinite devient abondante (lixiviation des éléments les plus labiles) et les teneurs en chlorite diminue fortement. Toutefois, dans ce dernier cas, les chlorites très dégradées par l’altération continentale peuvent avoir tendance à s’aggraver de nouveau en au contact de l’eau de mer riche en cations, ce qui expliquerait la présence d’interstratifiés de type chlorite/smectite et vermiculite/smectite dans les dépôts de la Formation FN (phase D). L’origine de la kaolinite en relation avec une période d’intense altération continentale est en accord avec les épais paléosols latéritiques décrits dans la région de Baltica à cette période (Liivamägi *et al.*, 2014).

Cette tendance s’inverse lorsque le bloc Baltica revient vers des latitudes plus élevées (*l’épisode E*). Si l’évolution minéralogique est évidemment parallèle à l’évolution des éléments majeurs, ils montrent néanmoins une très forte corrélation avec les indices d’altération CIA et HM, ce qui confirme l’influence prédominante du climat. Cette tendance a également été observée dans les formations silicoclastique de l’Oural ou des sédiments du Néoprotérozoïque supérieur sont déposés au même moment sur la marge du microcontinent de Baltica (Maslov *et al.*, 2016).

Tout au long du Néoprotérozoïque supérieur, le bassin de Podolya, situé sur la bordure sud-ouest de Baltica, est resté associé à une marge passive (Domeier, 2016) et a été légèrement affecté par l’activité tectonique et le volcanisme. De plus, le caractère essentiellement silicoclastique des sédiments et les nombreuses structures sédimentaires typiques du domaine intertidal et fluvio-deltaïque, montrent qu’à cette période l’environnement du bassin correspond à un contexte d’eaux peu profondes. Ces éléments ainsi que la position du socle granitique suggèrent que la région de Podolia était occupée par un bassin de mer épicontinentale, qui n’a pas permis l’apparition de strates carbonatées. Cependant, bien

que la profondeur du bassin soit restée faible, les variations du niveau de la mer ont pu jouer un rôle majeur. Ainsi, lorsque l'épaisseur de la tranche d'eau était faible, le dépôt de matériaux grossiers (micro-conglomérat et grès) en conditions d'oxygénation suffisantes a constitué un environnement favorable à l'installation et au développement d'une faune édiacarienne variée et localement abondante. Au cours de cette période, l'épaisseur de la colonne a pu être extrêmement réduite et correspondre à des environnements lagunaires, où l'action de l'évaporation a conduit à la précipitation directe de sels, tels que la florencite.

Avec la montée du niveau de la mer, la sédimentation prend un caractère plus fin, avec le dépôt de silts très argileux. Ces conditions semblent avoir été défavorables au macrobiote édiacarien. En comparaison, dans les eaux de mer actuelles, la distribution des espèces de macrophytes est fortement influencée par la profondeur de pénétration de la lumière (Eriksson & Bergström, 2005). En revanche, ce nouvel environnement a été très favorable à la vie bactérienne qui a ainsi pu se développer en l'absence de la compétition avec des macro-organismes (Bengston, 2002). Cependant, la présence de structures de type stromatolithe suggère que la colonne d'eau ne dépassait guère l'épaisseur de la zone euphotique. Cet argument ne permet cependant pas de dire si la colonne d'eau était totalement oxygénée ou stratifiée, avec une partie profonde sub-oxique à euxinique. Cette question est d'ordre général à cette période, et certains auteurs (Canfield *et al.*, 2008; Sahoo *et al.*, 2012; Lyons *et al.*, 2014; Lenton *et al.*, 2014) pensent que seule la partie supérieure les eaux océaniques était complètement oxygénée par contact avec l'atmosphère; l'oxygénation complète n'étant survenue qu'après 550 Ma. Le taux d'oxygénation de l'eau de mer est un facteur crucial de contrôle du paramètre redox qui a fortement influencé le développement de macrobiote édiacarien, comme cela a été démontré à Terre-Neuve (Sperling *et al.*, 2016) ou en Sibérie (Cui *et al.*, 2016).

Ces conditions particulières, qui sont devenues dominantes pendant l'épisode D, ont été enregistré dans les dépôts argilo-silteux de la Formation FN où coexistent une abondance de kaolinite, la présence d'une série d'interstratifiés à 14 Å et le développement d'édifices biogéniques conjointement à la disparition des feldspaths potassiques. Par ailleurs, la calcite aussi bien inorganique qu'organique montre une augmentation de ses teneurs en manganèse et en fer. Enfin, les édifices carbonatés biogéniques ont été déstabilisés par un intense phénomène de phosphatisation, dont les premiers effets se sont manifestés dès la base de la Formation FN. Il est donc possible d'envisager qu'à cette époque, l'altération continentale ait conduit à la lixiviation de quantités importantes phosphore (par altération des apatites et des monazites), qui ont été drainées vers le bassin de Podolya. En effet, en milieu marin, le processus de phosphatisation des carbonates n'est possible qu'à des teneurs très élevées en phosphates dissous. Si par ailleurs, la concentration en magnésium est faible et la précipitation des phosphates sur des substrats carbonatés devient possible (Baturin & Savenko, 2002; Yudovich & Ketris, 2011). Dans notre cas, la phosphatisation est clairement liée à un processus diagénétique précoce associé à l'activité biologique. Dans ces conditions, il est possible d'envisager que les teneurs en Mg dissous dans la solution porale de sédiment hôte aient été contrôlées par la formation d'espèces minérales magnésiennes telles que les interstratifiés vermiculite/smectite (anomalie Mg positive).

Les dépôts silicoclastiques de la formation UUF – l'épisode E - indiquent le retour d'une sédimentation plus grossière (silts gréseux) montrant les structures sédimentaires typiques de milieux aquatiques peu profonds. Dans ces conditions, la présence fréquente de «synaeresis cracks» suggère que la faible tranche d'eau était probablement affectée par des variations de salinité. En outre, les formes de «cracks» sont le témoignage d'une influence biologique (voiles ou tapis bactériens) ayant structuré le sédiment. A cette période, si les conditions environne-mentales semblent pourtant proches de celles de la partie inférieure du Vendien Supérieur, la macrofaune n'a pas réapparu.

Dans un environnement un peu plus grossier, caractérisé par des dépôts gréseux à nombreuses intercalations lenticulaires de silts argileux (domaine fluvio-deltaïque), avant la transition Néoprotérozoïque-Phanérozoïque, une dernière anomalie chimique positive associée à l'action climatique (facteurs CIA et HM élevés) a été enregistrée. Au-dessus, la détection de la glauconite est généralement tenue pour un indice important de la transition Néoprotérozoïque-Cambrien et de l'approfondissement du bassin (Banerjee *et al.*, 2015). Ceci placerait cette transition au niveau du grès supérieur ou du faciès silto-argileux sous-jacent de la Formation UFF (l'épisode E). Cependant, cette limite stratigraphique reste encore débattue dans le bassin de Podolya, où des calcaires ordoviciens reposent parfois directement sur les strates néoprotérozoïques.

Conclusions générales

Le Néoprotozoïque terminal est une période cruciale et charnière pour le développement de la vie multicellulaire sur Terre et également pour la géodynamique et la structuration des continents associés à la dislocation du supercontinent Rodinia. Le microcontinent Baltica représentant d'une grande part de la Plateforme Est Européenne a été détaché à cette époque. Le bassin sédimentaire de Podolya (Ukraine) appartient à la bordure sud-ouest de cette plateforme. A la base de son remplissage, la pile sédimentaire est constituée par des dépôts du Ediacarien supérieur, dont les niveaux inférieurs ont livré une faune de type Ediacara en excellent état de conservation.

Du point de vue faciologique, ces dépôts sédimentaires sont représentés essentiellement des matériaux détritiques terrigènes à caractère silicoclastique. Les faciès associés vont depuis des grès arkosiques à micro-conglomératiques jusqu'à des argiles silteuses aux teintes grisâtres. Les faciès très argileux sont rares, peu épais et correspondent à des bentonites (dépôt d'alteration de cendres volcaniques). La distribution des faciès et leurs structures sédimentaires (rides de courants, stratifications entrecroisées, HCS, laminations, voiles bactériens) témoignent de milieux de sédimentation modérément profonds, ayant fluctué entre les domaines fluvio-deltaïques et littoraux des zones infra- à intertidales. Ceci s'explique structurellement par la position marginale du bassin en bordure du socle ukrainien, peu sujet à la subsidence et dont l'influence continentale s'est fait sentir en permanence.

La minéralogie de ces dépôts est composée d'un mélange de quartz, de feldspaths et d'argile. Selon la nature des faciès, cette fraction peut être très micacée (souvent à biotite dominante) ou riche en minéraux argileux (illite et minéraux interstratifiés). Les contacts entre les grains sont généralement plans ou concavo-convexes, les feldspaths sont peu ou pas altérés et les biotites à des degrés très divers de chloritisation. Ces critères montrent clairement que ces matériaux n'ont quasiment pas été affectés par des processus de transformation liés à la diagenèse d'enfouissement tardive. Par conséquent, ces matériaux sont porteurs d'informations très peu modifiées relatives aux conditions de leur formation et de leur milieu de dépôt.

Depuis la base vers le sommet du Vendien supérieur, les données minéralogiques et chimiques (K_2O et Na_2O) montrent que, indépendamment du faciès considéré, le ratio feldspath-K/plagioclase est favorable dans un premier temps au terme potassique, devient par la suite sodique. Cette tendance générale, distingue l'évolution de ces minéraux détritiques de la signature du cortège argileux, plus spécifique aux Formations stratigraphiques. La dynamique sédimentaire semble donc contrôlée à la fois par des processus évoluant sur le long terme (modifications de la chimie atmosphérique) et d'autres sur plus courtes durées (changements climatiques).

Ces derniers ont été enregistrés grâce aux fluctuations du signal géochimique globale. Ainsi, les évolutions du module d'hydrolyse (HM), des teneurs en métaux de transition tels que le cuivre (Cu) et le ratio (LREE/HREE) des Terres Rares convergent en indiquant qu'au cours du Vendien supérieur, le climat typique contrôlant l'altération est fait d'alternances plus ou moins rapides de périodes arides puis humides. Au cours de phases successives, l'un ou l'autre de ces caractères a pu être dominant. Ainsi, l'augmentation des teneurs en kaolinite

dans les dépôts argilo-silteux de la formation médiane (FN) suggère un climat plus humide et hydrolysant, tandis que la présence des seuls micas et chlorite dans les dépôts sommitaux (UUF) plaide en faveur d'un climat plus aride.

Par ailleurs, certains d'éléments mineurs et traces, sensibles aux conditions redox (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn et U), indiquent grâce à leur enrichissement ou appauvrissement respectif, que la colonne d'eau dans laquelle les produits d'altération continentale se sont déposés était principalement sub-oxique à oxique. Toutefois, au sein du sédiment des conditions localement réductrices dues à la présence de tapis bactériens ont pu conduire à la précipitation de pyrite. Cependant très souvent les phases primaires à Fe^{2+} ont été ultérieurement déstabilisées par des fluides oxydants et transformées en produits secondaires tels que l'hématite ou la jarosite.

Enfin, si la présence de « synaeresis cracks » dans les Formations vendiennes terminales et la valeur du ratio Sr/Ba sont des indicateurs de la salinité des milieux de sédimentation, il semble que les dépôts antérieurs se soient produits dans des milieux peu salés voire d'eau douce. Cependant, dans les dépôts gréseux de la formation basale du Vendien, la présence parfois importante de feldspaths-K détritiques, potentiellement riches en Sr et Ba, pose encore question.

L'analyse géochimique des niveaux de bentonites, caractérisés par leur richesse en interstratifiés de type illite/smectite, montre que ces derniers sont des produits d'altération de matériaux pyroclastiques rhyolitiques à rhyodacitiques liés au volcanisme d'arc magmatique. Les données radio-isotopiques ($^{238}U/^{206}Pb$) de zircons extraits des bentonites supérieure (B4) et inférieure (B1) ont permis d'obtenir leurs âges absolus respectifs : $555,3 \pm 3,0$ Ma et $556,8 \pm 0,6$ Ma. La datation de ces deux niveaux de bentonites bien repérés lithostratigraphiquement permet dorénavant un calage biostratigraphique précis de la faune édiacarienne, dans le bassin de Podolya mais aussi par rapport aux biotas de type Ediacara identifiés dans le monde.

En effet, les strates vendiennes les plus anciennes observées ont livré une macrofaune de type Ediacara. Celle-ci semble avoir prospéré dans des milieux peu profonds et dans des eaux oxygénées soumises à l'influence des vagues et des courants. Les conditions de fossilisation exceptionnelles des empreintes de ces organismes à corps mou sont liées, après leur mort, au développement de films organo-minéraux sous l'action de tapis bactériens qui en ont moulé la morphologie externe. Avec l'augmentation de la tranche d'eau, la sédimentation devient plus fine (faciès argilo-silteux) et cette macro-faune disparaît. Elle est remplacée par une forte activité bactérienne qui a élaboré des édifices biogéniques carbonatés de type stromatolithe et carbonato-phosphatés de type concrétions. A la fin du Précambrien, ces micro-organismes sont pour l'essentiel des cyanobactéries dont le métabolisme basé sur la photosynthèse. Malgré le retour d'une sédimentation plus grossière, typique des conditions peu profonde, la macrofaune a totalement disparu, seuls ont été conservés les traces de tapis bactériens et d'empreintes vermiculées.

Les résultats de ce travail ont permis de mieux définir l'évolution des conditions environnementales qui au cours du Vendien supérieur ont vu apparaître, prospérer et disparaître la macrofaune ukrainienne de type Ediacara. Par ailleurs, la datation de niveaux de bentonites intercalés dans les faciès fossilifères permet de fixer plus précisément la

position biochronostratigraphique de cette macrofaune. D'un point de vue phyllogénétique, les macrofaunes de Podolya et de la Mer Blanche, qui appartenaient alors toutes deux à l'aire géographique de Baltica, sont différentes, la première ne comportant que des morphotypes assez primitifs et la seconde étant constituée en partie de bilatériens. A cette époque du Néoprotérozoïque tardif, la distribution des masses continentales plaçait le microcontinent Baltica au voisinage du système d'Avalon. Cela pourrait expliquer pourquoi les empreintes édiacariennes du bassin de Podolya ressemblent davantage à certains macrofossiles d'Avalon Est. Cela conduit à un nouveau questionnement sur l'importance régionale du Néoprotérozoïque de l'Ukraine par rapport aux autres bassins édiacariens. Alors que les études précédentes plaçaient les fossiles ukrainiens dans le groupe de la Mer Blanche, les nouveaux résultats de ce travail amène à reconsidérer son affinité avec d'autres faunes, comme celle d'Avalon Est (Pays de Galles).

Perspectives

Ce travail a été avant tout une étude prospective sur les milieux de sédimentation qui ont vu prospérer puis disparaître au Néoprotérozoïque terminal les premières formes de vie animale (métazoaires) dans le bassin de Podolya. Il en a la force et la faiblesse. La force est d'avoir dressé un tableau cohérent de l'évolution environnementale du bassin au cours du Vendien supérieur (Ediacarien), à partir d'informations sédimentologiques, pétrographiques, minéralogiques et géochimiques. La faiblesse est de n'avoir pu approfondir suffisamment de nombreux points dont un certain nombre peuvent être évoqués dans ce dernier volet.

La reconstitution de la pile sédimentaire repose sur l'échantillonnage d'un domaine somme toute assez restreint du bassin de Podolya. Elle ne permet donc pas d'avoir une vision plus large, tant géographique que temporelle, des fluctuations des différents domaines lagunaires - fluvio-deltaïques – littoraux de la zone intertidal ou marins, plus ou moins francs. Cela est très important si l'on souhaite mieux comprendre les « soudaines » apparition et la disparition de la macrofaune édiacarienne. Cette perception est-elle juste, ou ne doit-on y voir que la simple migration de ces organismes vers des niches écologiques plus favorables, lorsque les conditions environnementales locales changeaient ?

Nous avons montré que, si les variations de bathymétrie ont privilégiées le développement de tel ou tel type de micro- ou macro-organismes, les conditions d'oxygénation dans la colonne d'eau ont été un autre paramètre prépondérant. Une étude plus fine de l'évolution du potentiel redox de ces milieux pourrait être menée en ciblant les teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates matriciels qui, bien que peu abondants, ont été mis en évidence depuis le sommet de la Formation FY jusqu'à celui des Formations UUF. Un tel travail pourrait être couplé à la détermination des états du fer. L'exploitation des Terres Rares semble d'un usage plus délicat. Certes ces éléments montrent une très forte affinité avec les phyllosilicates, mais l'existence d'un champ de compositions chimiques compris entre les pôles micas et chlorites rend *de facto* difficile la distinction entre la part associée aux phases héritées (biotite et chlorite) et celle liée aux phases diagénétiques (interstratifiés IS et IC).

La « disparition » de la macrofaune est également en concordance avec une période de bouleversements enregistrés par des changements dans la minéralogie (feldspath-K, kaolinite, interstratifiés IC...) et la chimie (Cu, P...), qui semblent traduire des changements en terme climatique, en liaison probablement avec la position latitudinale de Baltica à cette époque. Si tel est le cas, les mêmes indices se retrouvent-ils dans les terrains du même âge en

différents points de Baltica ? Une réponse affirmative serait un argument fort permettant de coupler géodynamique-climat-minéralogie.

La présence d'anciens dépôts de cendres volcaniques a été évoquée comme source potentielle de nutriment pour les macro-organismes qui sont associés à des dépôts sédimentaires silicoclastiques apparemment peu favorables à leur développement. Cependant, l'origine de ces matériaux pyroclastiques reste problématique. La mise en évidence de pyrite dans la bentonite B1 pourrait être utilisée comme marqueur en analysant sa composition isotopique en $\delta^{34}\text{S}$ afin de la comparer à celles de roches volcaniques localisées au voisinage du bassin de Podolya, telles que les basaltes de Volhyn. Existe-t-il alors une relation entre la proximité de ces sources et l'abondance de vie édiacarienne ?

Vers 555 – 556 Ma, les formes de vie animale identifiées dans le bassin de Podolya présentaient des caractéristiques morphologiques simples qui semblent les rapprocher de certaines formes voisines décrites dans les terrains édiacariens du Pays de Galles et de l'Oural. Les nouvelles datations obtenues et ces similitudes morphologiques amènent à réouvrir le débat quant à leur position dans le groupe « Mer Blanche » ; et donc à réaliser des études taxonomiques plus approfondies sur le macrobiote de l'Ukraine.

Références bibliographiques

- Abdelsalam M.G., *et al.* (2003) - Neoproterozoic deformation in the northeastern part of the Saharan Metacraton, northern Sudan. *Precambrian Research*, 123, 2–4, 203–221.
- Ahn J.H., Peacor D.R., Coombs D.S. (1988) – Formation mechanisms of illite, chlorite and mixed-layer illite-chlorite in Triassic volcanogenic sediments from the Southland Syncline, New Zealand. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99, 82-89.
- Aitken JD (1967) - Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Petrology*, 37, 1163–1178.
- Aksenov E.M., Keller B.M., Sokolov B.S. (1978) – Stratigraphy of the Upper Precambrian on the East European Platform. *Ser. Geol.*, 2, 17-34 [in Russian].
- Akulshina E.P. (1984) – Stratigraphic levels with increased concentration of Cu, Pb and Zn in Precambrian and Phanerozoic sediments of Siberian Platform. In: *Mining specialisation of sedimentary facies of Siberia*, 97-105.
- Algeo T.J., Lyons T.W. (2006) - Mo-TOC covariation in modern anoxic marine environments: implications for analyses of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21, 10-16.
- Allen P.A., Hoffman P.F. (2005) - Extreme winds and waves in the aftermath of a Neoproterozoic glaciation. *Nature*, 433, 123–127.
- Amthor J.E., *et al.* (2003) - Extinction of Cloudina and Namacalathus at the Precambrian–Cambrian boundary in Oman. *Geology*, 31, 5, 431–434.
- Anbar A.D., Rouxel O.J. (2007) - Metal stable isotopes in Paleocyanography. *Annual Review. Earth Planetary Science*, 35, 717–746.
- Anderson M.M., Conway Morris S. (1982) - A review, with descriptions of four unusual forms, of the soft-bodied fauna of the Conception and St. John's groups (Late Precambrian), Avalon Peninsula, Newfoundland. *Third North American Paleontological Convention*, 1, 1–8.
- Andresen A., Agyei-Dwarko N.Y., Kristoffersen M., Hanken N.M. (2014) – A Timanian foreland basin setting for the late Neoproterozoic-Early Palaeozoic cover sequences (Dividal Group) of northeastern Baltica. *Geological Society, London, Special Publication*, 390, 157-175.
- Aseeva E.A. (1981) – About regional micropaleophitological researches of the Upper Precambrian on Podilya, pp. 11-12. In: *Biostratigraphic aspects of palynology*, eds. publisher, city, 178 p. [in Russian].
- Aseeva E.A., Yankauskas T.V. (1974) – Acritarch of the Upper Proterozoic on the East European Platform, pp 24-27. In: *About Upper Precambrian (Riphean) of Russian platform*, eds; publisher, city, x p. [in Russian].

- Asmerom Y., Jacobsen S.B., Knoll A.H., Butterfield N.J., Swett K. (1991) - Strontium isotopic variations of Neoproterozoic seawater: implications for crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 10, 2883–2894.
- Awramik S. M. (1992) - The history and significance of stromatolites, pp. 435-449. *In: M. Schidlowski et al.*, eds., *Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources*. Springer-Verlag, Berlin, x p.
- Bambach R.K. (1993) - Seafood through time: changes in biomass, energetics, and productivity in the marine ecosystem. *Paleobiology*, 19, 372–397.
- Banerjee S., Bansal U., Thorat A.V. (2015) – A review on paleogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of Paleogeography*, 5, 1, 43-71.
- Banner J.L. (2004) - Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviw*, 65, 141–194.
- Baturin G.N., Savenko V.S. (2002) – Problems of phosphatisation of carbonates in the tendencies of experimental researches. *Oceanology*, 42, 2, 210-217.
- Bauluz B., Mayayo M.J., Fernandez-Nieto C., Lopez J. M.-G. (2000) – Geochemistry of Precambrian and Paleozoic siliciclastic rocks from the Iberian Range (NE Spain): implication for source-area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting. *Chemical Geology*, 168, 135-150.
- Bekker Y.R. (1992) - The oldest Ediacaran biota of the Urals, *Izvestia. Academy of Sciences of the USSR, Geological Series* 6, 16–24 [in Russian].
- Bekker Y.R. (1996) - The Discovery of Ediacaran Fauna in the Uppermost Vendian of the South Urals. *Regional Geology and Metallogeny, Leningrad*, pp. 111–131, VSEGEI, 5, x p. [in Russian].
- Bengtson S. (2002) - Origins and early evolution of predation. *Paleontological Society Papers*, 8, 289–317.
- Bengtson S., Zhao Y. (1992) - Predatorial borings in Late Precambrian mineralized exoskeletons. *Science*, 257, 5068, 367–369.
- Benus A.P. (1988) - Sedimentological context of a deep-water Ediacaran fauna (Mistaken Point, Avalon Zone, eastern Newfoundland). *N.Y. State Mus. Bull.*, 463, 8–9.
- Berkner L.V., Marshall L.C. (1965) - On the origin and rise of oxygen concentration in the Earth's atmosphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 22, 3, 225–261.
- Billings E. (1872) - On some fossils from the Primordial rocks of Newfoundland. *Canadian Naturalist*, 6, 465–479.
- Black L. P., Kamo S. L., Allen C. M., Davis D. W., Aleinikoff J. N., Valley J. W., et al. (2004) - Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID–TIMS, ELA–ICP–MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology*, 205, 115–140.
- Boag T.H., Darroch S.A.F., Laflamme M. (2016) - Ediacaran distributions in space and time: testing assemblage concepts of earliest macroscopic body fossils. *Paleobiology*, 42, 4, 574–594.

- Boger S.D., Miller J.M. (2004) - Terminal suturing of Gondwana and the onset of the Ross–Delamerian Orogeny: the cause and effect of an Early Cambrian reconfiguration of plate motions. *Earth and Planetary Science Letters*, 219, 1–2, 35–48.
- Boltwood B. (1905) - On the ultimate disintegration products of the radioactive elements. *Am. J. Sci.*, 4, 20, 253-267.
- Bonner J.T. (1998) - The origins of multicellularity. *Integrative Biology*, 1, 1, 27–36.
- Bowring S.A., Myrow P., Landing E. & Ramenzani J. (2003) - Geochronological constraints on terminal Neoproterozoic events and the rise of metazoans. *National Astrobiology Institute General Meeting Abstracts*, 13045, 113–114.
- Bowring, J. F., Mclean, N. M., Bowring, S. A. (2011) - Engineering cyber infrastructure for U-Pb geochronology: Tripoli and U-Pb Redox. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12; p-p.
- Boynton H., Ford T.D. (1995) - Ediacaran fossils from the Precambrian (Charnian Supergroup) of Charnwood Forest, Leicestershire, England. *Mercian Geology*, 13, 165–182.
- Bradley D.C. (2008) - Passive margins through Earth history. *Earth-Science Reviews*, 91, 1–4, 1–26.
- Brand U., Veizer J. (1980) - Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: trace elements. *Sedimentary Petrology*, 50, 1219–1236.
- Brasier M., McCarron G., Tucker R., Leather J., Allen P., Shields G. (2000) - New U-Pb zircon dates for the Neoproterozoic Ghubrah glaciation and for the top of the Huqf Supergroup, Oman: *Geology*, 28, 175–178.
- Brasier M.D., Antcliffe J.B. (2009) - Evolutionary relationships within the Avalonian Ediacara biota: new insights from laser analysis. *Journal of the Geological Society, London*, 166, 363–384.
- Brasier M.D., Antcliffe J.B., Liu A.G. (2012) - The architecture of Ediacaran fronds. *Palaeontology*, 55, 1105–1124.
- Brasier M.D., Corfield R.M., Derry L.A., Rozanov A.Y., Zhuravlev A.Y. (1994) – Multiple $\delta^{13}\text{C}$ excursions spanning the Cambrian explosion to the Botomian crisis in Siberia. *Geology*, 22, 455–458.
- Brasier M.D., Lindsay J.F. (1998) - A billion years of environmental stability and the emergence of eukaryotes; new data from northern Australia. *Geology*, 26, 6, 555–558.
- Bratslavsky P.F., Shevchenko O.M., Kuzmenko L.S., Veklich U.M., Kluchkov V.M., Ischenko O.P., Silchenko G.P. (2008) – Notice of geological map of the Volino-Podilska Serie, at the 1:200000 scale; sheets M-35-XXVIII (Bar) & M-35-XXXIV (Moguiliv-Podilsky) [in Ukrainian].
- Brennan S.T., Lowenstein T.K., Horita J. (2004) - Seawater chemistry and the advent of biocalcification. *Geology*, 32, 6, 473–476.
- Brindley G. & Brown G. (1980) – *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society Monograph N°5, Mineralogical Society, London, 495 p.
- Brins E.P., Yakobson K.E. (1963) – Correlation of outcrops of the before-Ordovician deposits on Podolya. *VSEGEI*, 91, 59-85 [in Russian].
- Bristow T.F., Kennedy M.J. (2008) - Carbon isotope excursions and the oxidant budget of the Ediacaran atmosphere and ocean. *Geology*, 36, 863–866.

- Brown H. (1947) - An experimental method for the estimation of the age of the elements. *Physical Review*, 72, 348.
- Burdett J.W., Grotzinger J.P., Arthur M.A. (1989) - Did major changes in the stable-isotope composition of Proterozoic seawater occur? *Geology*, 18, 227–230.
- Butterfield N.J. (2001) - Ecology and evolution of Cambrian plankton, pp. 200–216. *In: The Ecology of the Cambrian Radiation*, A.Y. Zhuravlev & R. Riding Eds., Columbia University Press, New York, x p.
- Butterfield N.J. (2004) - A vaucheriacean alga from the middle Neoproterozoic of Spitsbergen: implications for the evolution of Proterozoic eukaryotes and the Cambrian explosion. *Paleobiology*, 30, 2, 231–252.
- Butterfield N.J. (2005) - Probable Proterozoic *fungi*. *Paleobiology*, 31, 1, 165–182.
- Butterfield N.J. (2015) –The Neoproterozoic. *Current Biology*, 25, R859-R863.
- Byrne, R.H. & Sholkovitz, E.R. (1996) - Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 23, 497-593.
- Campbell I.H., Allen C.M. (2008) - Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen. *Nature Geoscience*, 1, 554-558.
- Campbell I.H., Squire R.J. (2010) - The mountains that triggered the Late Neoproterozoic increase in oxygen: the second great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 15, 4187–4206.
- Canfield D.E. (1989) - Reactive iron in marine sediments. *Geochemical Cosmochimica Acta*, 53, 619–632.
- Canfield D.E. (1998) - A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 396, 450–453.
- Canfield D.E., Poulton S.W., Knoll A.H., Narbonne G.M., Ross G., Goldberg T., Strauss H. (2008) - Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deepwater chemistry. *Science*, 321, 949–952.
- Canfield D.E., Poulton S.W., Narbonne G.M. (2007) - Late Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science*, 315, 92–95.
- Canfield D.E., Teske A. (1996) - Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulfur-isotope studies. *Nature*, 382, 127–132.
- Cawood P.A., Pisarevsky S.A. (2006) - Was Baltica right-way-up or upside-down in the Neoproterozoic? *Journal of the Geological Society*, 163, 5, 753–759.
- Clapham M.E, Narbonne G.M, Gehling J.G. (2003) - Paleoecology of the oldest known animal communities: Ediacaran assemblages at Mistaken Point, Newfoundland. *Paleobiology*, 29, 527–544.
- Cloud Jr. P.E. (1968) - Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth: both secular accretion and biological and geochemical processes have affected Earth's volatile envelope. *Science*, 160, 3829, 729–736.
- Cloud P.E. (1972) - A working model of the primitive Earth. *Am. J. Sci.*, 272, 537-548.
- Cocks L.R., Torsvik T.H. (2005) - Baltica from the late Precambrian to mid- Palaeozoic times: the gain and loss of a terrane's identity. *Earth Science Review*, 72, 1–2, 39–66.

- Cohen P.A., Knoll A.H. (2012) - Scale microfossils from the Mid-Proterozoic Fifteenmile Group, Yukon Territory. *J. Paleontology*, 86, 775-800.
- Cojan I., Renard M. (2013) – *Sédimentologie : cours 3^e éd.* DUNOD, 460 p.
- Coleman A. (1926) - *Ice ages, recent and ancient.* Macmillan, London. 296 p.
- Collins A.S., Pisarevsky S.A. (2005) - Amalgamating eastern Gondwana: the evolution of the Circum-Indian Orogens. *Earth-Science Reviews*, 71, 3–4, 229–270.
- Compston W., Wright A.E., Toghil P. (2002) - Dating the Late Precambrian volcanicity of England and Wales. *Journal of the Geological Society*, 159, 323–339
- Condie K.C. (2013) - Preservation and recycling of crust during accretionary and collisional phases of Proterozoic orogens: a bumpy road from Nuna to Rodinia. *Geosciences*, 3, 240–261.
- Condon, D., Mclean, N., Schoene, B., Bowring, S., Parrish, R., Noble, S.R. (2008) - [Synthetic U-Pb 'standard' solutions for ID-TIMS geochronology](#). *Geochim. Cosmochim. Acta* 72. (12S). A175-A175. [10.1016/j.gca.2008.05.006](#).
- Cui H., Grazhdankin D.V., Xiao S., Peek S., Rogov V.I., Bykova N.V., Sievers N.E., Liu X.-M., Kaufman A.J. (2016) - Redox-dependent distribution of early macro-organisms: Evidence from the terminal Ediacaran Khatyspyt Formation in Arctic Siberia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 461, 122–139.
- Cumming, G.L. & Richards J.R. (1975) - Ore lead isotope ratios in a continuously changing Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 28, 155–171.
- Dai, S., Wang, X., Zhou, Y., Hower, J.C., Li, D., Chen, W., Zhu, X. & Zou, J. (2011) - Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China. *Chemical Geology* 282, 29–44.
- Darroch S.A.F., Laflamme M., Clapham M.E. (2013) - Population structure of the oldest known macroscopic communities from Mistaken Point, Newfoundland. *Paleobiology*, 39, 591–608.
- Darroch S.A.F., Sperling E.A., Boag T.H., Racicot R.A., Mason S.J., Morgan A.S., Tweedt S., Myrow P., Johnston D.T., Erwin D.H., Laflamme M. (2015) - Biotic replacement and mass extinction of the Ediacara biota. *Proceedings of the Royal Society of London, B* 282, 1003.
- de Villiers S., Dickson J.A.D., Ellam R.M. (2005) - The composition of continental weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. *Chemical Geology*, 216, 133–142.
- Detmers J., Brüchert V., Habicht K.S., Kuever J. (2001) - Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes. *Environmental Microbiology*, 67, 888–894.
- Dobrzinski N., Bahlburg H., Strauss H., Zhang Q. (2004) - Geochemical proxies applied to the Neoproterozoic glacial succession on the Yangtze Platform, South China, pp. 13–32. *In: The Extreme Proterozoic: Geology, Geochemistry, and Climate*, G.L. Jenkins, M.A.S. McMenamin, C.P. McKay, L. Sohl, L. eds. *Geophysical Monograph Series n°146*, American Geophysical Union, x p.
- Dodd M.S., Papineau D., Grenne T., Slack J.F., Rittner M., Pirajno F., O'Neil J., Little C.T.S. (2017) - Evidence for early life in Earth's oldest hydrothermal vent precipitates, *Nature*, 543, 60–64.

- Donovan S.K., Lewis D.N. (2001) - Fossils explained 35: The Ediacaran biota. *Geology Today*, 17, 3, 115-120.
- Douzery E.J.P., Snell E.A., Baptiste E., Delsuc F., Philippe H. (2004) - The timing of eukaryotic evolution: Does a relaxed molecular clock reconcile proteins and fossils? *Proc. National Academic Science USA*, 101, 15386–91.
- Droser M.L., Jensen S., Gehling J.G. (2002) - Trace fossils and substrates of the terminal Proterozoic–Cambrian transition: implications for the record of early bilaterians and sediment mixing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 20, 12572–12576.
- Drummond J.B.R., Pufahl P.K., Porto C.G., Carvalho M. (2015) - Neoproterozoic peritidal phosphorite from the Sete Lagoas Formation, Brazil, and the Precambrian P-cycle. *Sedimentology*, 62, 1978–2008.
- El Albani A., Bengtson S., Canfield D.E., Bekker A., Macchiarelli R., Mazurier A., Hammarlund E.U., Boulvais P., Dupuy J.-J., Fontaine C., Fürsich F.T., Gauthier-Lafaye F., Janvier P., Javaux E., Ossa Ossa F., Pierson-Wickmann A.-C., Riboulleau A., Sardini P., Vachard D., Whitehouse M., Meunier A. (2010) - Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago. *Nature*, 466, 100–104.
- El-Bialy, M.Z. & Hassen, I.S. (2012) - The late Ediacaran (580-590 Ma) onset of anorogenic alkaline magmatism in the Arabian-Nubian Shield: Katherina A-type rhyolites of Gabal Ma'ain, Sinai, Egypt. *Precambrian Research* 216-219, 1-22.
- Elie M., Nogueira A.C.R., Nédélec A., Trindade R.I.F., Kenig F. (2007) - A red algal bloom in the aftermath of the Marinoan Snowball Earth. *Terra Nova*, 19, 5, 303–308.
- Elming S.A., Kravchenko N., Layer P., Rusakov M., Glevasskaya A.M., Mikhailova N.P., Bachtadse V. (2007) - Palaeomagnetism and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age determinations of the Ediacaran traps from the southwestern margin of the East European Craton, Ukraine: relevance to the Rodinia break-up. *Journal of the Geological Society, London*, 164, 969–982.
- Eoff J.D. (2014) – Suspected microbial-induced sedimentary structures (MISS) in Furongian (Upper Cambrian; Jiangshanian, Sunwaptan) strata of the Upper Mississippi Valley. *Facies*, 60, 801-814.
- Eriksson B.K., Bergström L. (2005) - Local distribution patterns of macroalgae in relation to environmental variables in the northern Baltic Proper. *Estuar. Coast. Shelf Science*, 62, 1–2, 109–117.
- Ernst, R.E., Wingate, M.T.D., Buchan, K.L., Li, Z.X., 2008. Global record of 1600–700 Ma Large Igneous Provinces (LIPs): implications for the reconstruction of the proposed Nuna (Columbia) and Rodinia supercontinents. *Precambrian Research*, 160, 1–2, 159–178.
- Erwin D.H., Laflamme M., Tweedt S.M., Sperling E.A., Pisani D., Peterson K.J. (2011) - The Cambrian conundrum: Early divergence and later ecological success in the early history of animals. *Science*, 334, 1091-1097.

- Evans D.A.D. (2003a) - A fundamental Precambrian–Phanerozoic shift in Earth's glacial style? *Tectonophysics*, 375, 1–4, 353–385.
- Evans D.A.D. (2003b) - True polar wander and supercontinents. *Tectonophysics*, 362, 1–4, 303–320.
- Fairchild I.J. (1985) - Petrography and carbonate chemistry of Dalradian dolomite and metasediments: preservation of diagenetic textures. *Geological Society (London)*, 142, 167–185.
- Fairchild I.J. (1993) - Balmy shores and icy wastes: the paradox of carbonates associated with glacial deposits in Neoproterozoic times. *Sedimentological Review*, 1, 1–16.
- Fairchild I.J., Kennedy M.J. (2007) - Neoproterozoic glaciation in the Earth system: *Geological Society of London Journal*, 164, 895–921.
- Fanning C.M., Ludwig K.R., Forbes B.G., Preiss W.V. (1986) - Single and multiple grain U-Pb zircon analyses for the early Adelaidean Rook Tuff, Willouran Ranges, South Australia. *Abstracts of the Geological Society of Australia*, 15, 71–72.
- Fazio A.M., Scasso R.A., Castro L.N., Carey S. (2007) – Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic miocen phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implication. *Deep-Sea Research II*, 54, 1414-1432.
- Fedonkin M.A. (1981) - Belomorskaya biota vendia; dokembriyskaya besskeletnaya fauna severa Russkoy platformy; White Sea biota of Vendian; Precambrian nonskeletal fauna of northern Russian Platform. *Trudy Geological Institution (Moskva)*, 342, 100.
- Fedonkin M.A. (1992) - Vendian faunas and the early evolution of Metazoa, pp. 87–129. *In: Origin and Early Evolution of the Metazoa*, J.H. Lipps & P.W. Signor eds., New York /London, Plenum, x p.
- Fedonkin M.A., Waggoner B.M. (1997) - The Late Precambrian fossil *Kimberella* is a mollusc-like bilaterian organism. *Nature*, 388, 868–871.
- Felitsyn S., and Morad S. (2002) – REE patterns in latest Neoproterozoic – early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter. *Chemical Geology*, 187, 257-265.
- Fenner C.N., Piggot C.S. (1929) - The mass spectrum of lead from Broggerite. *Nature*, 123, 793-794.
- Fike D.A., Grotzinger J.P. (2008) - A paired sulfate-pyrite $\delta^{34}\text{S}$ approach to understanding the evolution of the Ediacaran–Cambrian sulfur cycle. *Geochemical Cosmochemical Acta*, 72, 2636–2648.
- Fike D.A., Grotzinger J.P., Pratt L.M., Summons R.E. (2006) - Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature*, 444, 744–747.
- Fischer A. G. (1965) - Fossils, early life, and atmospheric history: *National Academy of Sciences Proceedings*, 53, 1205-1215.
- Ford T.D. (1958) - Pre-Cambrian fossils from Charnwood Forest. *Proc. Yorkshire Geological Society*, 31, 3, 211–217.
- Frimmel H.W., Klötzli U.S., Siegfried P.R. (1996) - New Pb-Pb single zircon age constraints on the timing of Neoproterozoic glaciation and continental break-up in Namibia: *Journal of Geology*, 104, 459–469.

- Froelich P.N., Arthur M.A., Burnett W.C., Deakin M., Hensley V., Jahnke R., Kaul L., Kim K.-H., Roe K., Soutar A., Vathakanon C. (1988) – Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation. *Marine Geology*, 80, 309-343.
- Furman E.P. (1954) – Mineralogy of Phosphorite Deposits in the Dniester Region. In *Problems of Mineralogy of Sedimentary Rocks*, 116-135.
- Gaddy A.J., Parker R.A. (1986) - Zooplankton grazing activity and assimilation in the presence of Mount St. Helens ash. *Northwest Science*, 60, 47–51.
- Gee D. G., Pease V. (2004) - The Neoproterozoic Timanide Orogen of eastern Baltica: introduction, pp. 1-3. In: *The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica*, D. G. Gee & V. Pease eds. Geological Society, London, Memoirs, 30, x p.
- Gehling J.G. (1999) - Microbial mats in terminal Proterozoic siliciclastics; Ediacaran death masks. *PALAIOS*, 14, 1, 40–57.
- Gehling J.G., Droser M.L. (2013) - How well do fossil assemblages of the Ediacara biota tell time? *Geology*, 41, 447–450.
- Gehling J.G., Narbonne G.M., Anderson M.M. (2000) - The first named Ediacaran body fossil, *Aspidella terranovica*. *Palaeontology*, 43, 3, 427–456.
- Germis G.J.B. (1972) - The stratigraphy and paleontology of the lower Nama Group, South West Africa. *Bull. Univ. Cape Town Dep. Geol. Chamber Mines Precambrian Researches Unit 12*, 250.
- Glaessner M. (1983) – The emergence of metazoan in the early history of Life. *Precambrian Research*, 20, 427–441.
- Glaessner M.F. (1959) - The oldest fossil faunas of South Australia. *International Journal of Earth Sciences*, 47, 2, 522–531.
- Glaessner M.F., Wade M. (1966) - The late Precambrian fossils from Ediacara, South Australia. *Palaeontology*, 9, 4, 599–628.
- Gorjan P., Veevers J.J., Walter M.R. (2000) - Neoproterozoic sulfur-isotope variation in Australia and global implications. *Precambrian Research*, 100, 151–179.
- Gorjan P., Walter M.R., Swart R. (2003) - Global Neoproterozoic (Sturtian) post-glacial sulfide-sulfur isotope anomaly recognised in Namibia. *African Earth Science*, 36, 89–98.
- Grazhdankin D. (2004) - Patterns of distribution in the Ediacaran biotas: facies versus biogeography and evolution. *Paleobiology*, 30, 2, 203–221.
- Grazhdankin D., Seilacher A. (2002) - Underground Vendobionta from Namibia. *Palaeontology*, 45, 1, 57–78.
- Grazhdankin D.V., Marusin V.V., Meert J., Krupenin M.T., Maslov A.V. (2011) - The Kotlin regional stage in the South Urals. *Doklady Earth Sciences*, 440, 1222–1226.
- Grazhdankin D.V., Maslov A.V., Krupenin M.T. (2009) - Structure and Depositional History of the Vendian Sylvitsa Group in the Western Flank of the Central Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 17, 5, 476–492.

- Gregory R.T., Talyor H.T. (1981) - An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Semail Ophiolite, Oman: evidence for $\delta^{18}\text{O}$ buffering of the oceans by deep (>5 km) seawater hydrothermal circulations at mid-ocean ridges. *Geophysical Researches*, 84, 2727–2755
- Grey K. (1998) - Ediacaran palynology of Australia. PhD Thesis, Macquarie University, Australia, x p.
- Grotzinger J.P. (1990) - Geochemical model for Proterozoic stromatolite decline: *American Journal of Science*, 290A, 80–103.
- Grotzinger J.P., Watters W.A., Knoll A.H. (2000) - Calcified metazoans in thrombolite-stromatolite reefs of the terminal Proterozoic Nama Group, Namibia. *Paleobiology*, 26, 334–359.
- Grotzinger, J.P., Knoll, A.H. (1995) - Anomalous carbonate precipitates: is the Precambrian the key to the Permian? *Palaiosol*, 10, 578–596.
- Gürich G. (1933) - Die Kuibis-Fossilien der Nama-Formation von Suedwestafrika; nachtraege und Zusaetze. *Palaeontology*, 15, 137–154.
- Halverson G.P. (2006) - A Neoproterozoic chronology, pp. 231-271. *In: Neoproterozoic Geobiology*, S. Xia & K.J. Kaufman eds. Kluwer Academic, Dordrecht, x p.
- Halverson G.P., Dudas F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. (2007b) - Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 256, 103–129.
- Halverson G.P., Hoffman P.F., Schrag D.P., Kaufman A.J. (2002) - A major perturbation of the carbon cycle before the Ghaub glaciation (Neoproterozoic) in Namibia: Prelude to snowball Earth? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3, 16 p.
- Halverson G.P., Hoffman P.F., Schrag D.P., Maloof A.C., Rice A.H.N. (2005) – Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. *G.S.A. Bulletin*, 117, 1181-1207.
- Halverson G.P., Hurtgen M.T. (2007) - Ediacaran growth of the marine sulfate reservoir. *Earth Planetary Science, Lett.*, 263, 32–44.
- Halverson G.P., Maloof A.C., Hoffman P.F. (2004) - The Marinoan glaciation (Neoproterozoic) in Svalbard. *Basin Research*, 16, 297–324.
- Halverson G.P., Maloof A.C., Schrag D.P., Dudas F.O., Hurtgen M.T. (2007a) - Stratigraphy and geochemistry of a ca 800 Ma negative carbon isotope interval in northeastern Svalbard. *Chemical Geology*, 237, 5–27.
- Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich, K.M. (2010). Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research*, 182, 337–350.
- Hambrey M.J., Harland W.B. (1985) - The late Proterozoic glacial era. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 51, 255–272.
- Harland W.B., Armstrong R.L., Cox A.V., Craig L.E., Smith A.G., Smith D.G. (1989) - A Geologic Time Scale 1989. Cambridge University Press, Cambridge, x p.
- Harland W.B., Herod K.N. (1975) – Glaciation through time, pp. 189–126. *In: Ice Ages: Ancient and Modern*, A.E. Wright & F. Mosely Eds., Geological Journal Special Issue, 6. Seel House Press, Liverpool, x p.

- Hay W.W., Wold C.N., Söding E., Flögel S. (2001) – Evolution of sedimentary fluxes and ocean salinity, pp. 153–167. *In: Geologic Modelling and Simulation: Sedimentary Systems*, D.F. Merriam & J.C. Davis Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, x p.
- Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J. (1999) - The abundance of C in marine organic carbon and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology*, 161, 103–125.
- Hebert C.L., Kaufman A.J., Penniston-Dorland S.C., Martin A.J. (2010) – Radiometric and stratigraphic constraints on terminal Ediacaran (post-Gaskiers) glaciation and metazoan evolution. *Precambrian Research*, 182, 402-412.
- Hedges S. B. (2002) - The origin and evolution of model organisms. *Nature Review Genetic*, 3, 838–849.
- Hiatt E.E., Pufahl P.K., Edwards C.T. (2015) - Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme Formation, Michigan, USA. *Sedimentary Geology*, 319, 24–39.
- Hiess, J., Condon, D. J., McLean, N., Noble, S. R. (2012) - $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Systematics in Terrestrial Uranium-Bearing Minerals. *Science* 30, 1610-1614.
- Higgins J.A., Schrag D.P. (2003) - Aftermath of a snowball Earth. *Geochemical Geophysical Geosystems*, 431, p-p.
- Hill A.C., Arouri K., Gorjan P., Walter M.R. (2000) - Geochemistry of marine and nonmarine environments of a Neoproterozoic cratonic carbonate/evaporite: The Bitter Springs Formation, central Australia, pp. 327-344. *In: Carbonate Sedimentation and Diagenesis in an Evolving Precambrian World*, J.P. Grotzinger & N.P. James eds. Tulsa, SEPM Special Publication 67, x p.
- Hill A.C., Walter M.R. (2000) - Mid-Neoproterozoic (ca. 830–750 Ma) isotope stratigraphy of Australia and global correlation: *Precambrian Research*, 100, 181–211.
- Hofer G., Wagreich M., Neuhuber S. (2013) – Geochemistry of fine-grained sediments of upper Cretaceous to Paleogene Gosau Group (Austria, Slovakia): Implication for paleoenvironmental and provenance studies. *Geoscience Frontiers*, 4, 449-468.
- Hoffman H.J., Grey K., Hickman A.H., Thorpe, R. (1999) - Origin of 3.45 Ga coniform stromatolites in Warrawoona Group, Western Australia. *Geological Society of America Bulletin*, 111, 1256–1262.
- Hoffman P.F. (2005) - On Cryogenian (Neoproterozoic) ice-sheet dynamics and the limitations of the glacial sedimentary record 28th DeBeers Alex. Du Toit Memorial Lecture, 2004. *South African Journal of Geology*, 108, 557–577.
- Hoffman P.F., Halverson G.P., Domack E.W., Husson J.M., Higgins J.A., Schrag D.P. (2007) - Are basal Ediacaran (635 Ma) post-glacial “cap dolostones” diachronous? *Earth Planetary Science Letter*, 258, 114–131.
- Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P. (1998) - A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*, 281, 1342–1346.

- Hoffman P.F., Li Z.X. (2009) - A palaeogeographic context for Neoproterozoic glaciation. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 277, 158–172.
- Hoffman P.F., Schrag D.P. (2002) - The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. *Terra Nova*, 14, 129–155.
- Hoffmann K.H., Condon D.J., Bowring S.A., Crowley J.L. (2004) - A U-Pb zircon date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: Constraints on Marinoan glaciation. *Geology*, 32, 817–820.
- Hofmann H.J., Mountjoy E.W. (2001) - Namacalathus–Cloudina assemblage in Neoproterozoic Miette Group (Byng Formation), British Columbia: Canada's oldest shelly fossils. *Geology*, 29, 12, 1091–1094.
- Hofmann H.J., Narbonne G.M., Aitken J.D. (1990) - Ediacaran remains from intertillite beds in northwestern Canada. *Geology*, 18, 12, 1199–1202.
- Hofmann P., Ricken W., Schwark L., Leythaeuser D. (2001) – Geochemical signature and related climatic-oceanographic processes for early Albian black shales: Site 417D, North Atlantic Ocean. *Cretaceous Research*, 22, 243-257.
- Holland H.D. (2006) - The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society: Biological Sciences*, 361, 903–915.
- Hollocher K., Robinson P., Walsh E., Roberts D. (2012) – Geochemistry of amphibolite-facies volcanics and gabros of the Storen nappe in extensions West and Southwest of Trondheim, Western gneiss region, Norway: a key to correlations and paleotectonic setting. *American Journal of Science*, 312, 357-416.
- Holmes A. (1913) - *The Age of the Earth*. Harper & Brothers, London, 196 p.
- Holser W.T., Kaplan I.R. (1966) - Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chemical Geology*, 1, 93–135.
- Horstwood M.S.A., Foster G.L., Parrish R.R., Noble S.R., Nowell G.M. (2003) - Common-Pb corrected in-situ U–Pb accessory mineral geochronology by LA-MC–ICP–MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, 837–846.
- Hua H., Pratt B.R., Zhang Y.-L. (2003) - Borings in Cloudina shells: complex predator–prey dynamics in the terminal neoproterozoic. *PALAIOS*, 18, 4, 454–459.
- Hurai V., Paquette J.L., Huraiová M., Konečný, P. (2010) - Age of deep crustal magmatic chambers in the intra-Carpathian back-arc basin inferred from LA-ICPMS U-Th-Pb dating of zircon and monazite from igneous xenoliths in alkali basalts. *J. Volcanic Geological Research*, 198, 275-287.
- Hurtgen M.T., Arthur M.A., Halverson G.P. (2005) - Neoproterozoic sulfur isotopes, the evolution of microbial sulfur species, and the burial efficiency of sulfide as sedimentary sulfide. *Geology*, 33, 41–44.
- Hurtgen M.T., Arthur M.A., Suits N., Kaufman A.J. (2002) - The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implications for snowball Earth? *Earth Planetary Science Letter*, 203, 413–429.

- Hurtgen M.T., Halverson G.P., Arthur M.A., Hoffman P.F. (2006) - Sulfur cycling in the aftermath of a Neoproterozoic (Marinoan) snowball glaciation: evidence for a syn-glacial sulfidic deep ocean. *Earth Planetary Science Letter*, 245, 551–570.
- Ischenko A.A., Korenchuk L.V. (1979) – Lithofacial characteristic and abundance of flora in Nagoryanska Serie of Upper Precambrian in the basin of the Ushissia river. *In: Problems of geology and stratigraphy of Ukrainian Precambrian*, 101-112 [in Russian].
- Ivantsov A.Y. *et al.* (2015) - Upper Vendian macrofossils of Eastern Europe. Middle Dniester area and Volhynia. PIN RAS, Moscow, 144 p.
- Ivantsov A.Y., Narbonne G.M., Trusler P.W., Greentree C., Vickers-Rich P. (2015) - Elucidating Ernietta: new insights from exceptional specimens in the Ediacara of Namibia. *Lethaia*, 49, 4, 540–554.
- Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L., Belousova, E.A., 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chemical Geology* 211, 47-69.
- Jacobs J., Thomas R.J. (2004) - Himalayan-type indenter-escape tectonics model for the southern part of the late Neoproterozoic–early Paleozoic East African–Antarctic orogen. *Geology*, 32, 8, 721–724.
- Jacobsen S.B., Kaufman A.J. (1999) - The Sr, C, and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 37–57.
- Jaffrés J.B.D., Shields G.A., Wallman 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 Review*, 83, 83–122.
- James N.P., Narbonne G.M., Kyser T.K. (2001) - Late Neoproterozoic cap carbonates: Mackenzie Mountains, northwestern Canada: Precipitation and global glaciation. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 38, 1229–1262.
- Javaux E.J., Knoll A.H. (2017) - Micropaleontology of the lower Mesoproterozoic Roper Group, Australia, and implications for early eukaryotic evolution. *Journal of Paleontology*, doi: 10.1017/jpa.2016.124.
- Javaux E.J., Knoll A.H., Walter M.R. (2001) - Morphological and ecological complexity in early eukaryotic ecosystems: *Nature*, 412, 66–69.
- Jenkins R.J.F. (1981) - The concept of an ‘Ediacaran Period’ and its stratigraphic significance in Australia. *Transactions of the Royal Society of South Australia*, 105, 179–194.
- Jenkins R.J.F. (1985) - The enigmatic Ediacaran (late Precambrian) genus *Rangaea* and related forms. *Paleobiology*, 11, 336–355.
- Jenkins R.J.F. (1992) - Functional and ecological aspects of Ediacaran assemblages, pp. 131–176. *In: Origin and Early Evolution of the Metazoa*, J.H. Lipps & P.W. Signor eds., Plenum, New York/London, x p.

- Jenkins R.J.F. (1995) - The problems and potential of using animal fossils and trace fossils in terminal Proterozoic stratigraphy. *Precambrian Research*, 73, 51–69.
- Jenkins R.J.F., McKirdy D.M., Foster C.B., O’Leary T., Pell S.D. (1992) - The record and stratigraphic implications of organic-walled microfossils from the Ediacaran (terminal Proterozoic) of South Australia. *Geological Magazine*, 129, 401–410.
- Johnston D.T., Macdonald F.A., Gill B.C., Hoffman P.F., Schrag D.P. (2012) - Uncovering the Neoproterozoic carbon cycle. *Nature*, 483, 320–324.
- Kalkowsky E (1908) - Oölith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein. *Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft*, 60, 68–125.
- Kampschulte A., Strauss H. (2004) - The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chemical Geology*, 204, 255–286.
- Kappler A., Pasquero C., Konhauser K.O., Newman D.K. (2005) - Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Geology*, 33, 11, 865–868.
- Kasemann S.A., Hawkesworth C.J., Prave A.R., Fallick A.E., Pearson P. (2005) - Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: evidence for extreme environmental change. *Earth Planetary Science Letter*, 231, 73–86.
- Kaufman A.J., Hayes J.M., Knoll A.H., Germs G.J.B. (1991) - Isotopic composition of carbonates and organic carbon from upper Proterozoic successions in Namibia. *Precambrian Research*, vol. ?, 301–327.
- Kaufman A.J., Knoll A.H., Narbonne G.M. (1997) - Isotopes, ice ages, and terminal Proterozoic earth history. *Proc. Natl. Sci. USA*, 94, 6600–6605.
- Kennedy M., Droser M., Mayer L.M., Pevear D., Mrofka D. (2006) - Late Precambrian oxygenation; inception of the clay mineral factory. *Science*, 311, 5766, 1446–1449.
- Kennedy M.J. (1996) - Stratigraphy, sedimentology and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones: deglaciation, $\delta^{13}\text{C}$ excursions and carbonate precipitation. *Sedimentary Research*, 66, 1050–1064.
- Kennedy M.J., Runnegar B., Prave A.R., Hoffmann K.H., Arthur M. (1998) - Two or four Neoproterozoic glaciations? *Geology*, 26, 1059–1063.
- Key R.M., Liyungu A.K., Njamue F.M., Somwe V., Banda J., Mosley P.N., Armstrong R.A. (2001) - The western arm of the Lufilian Arc in NW Zambia and its potential for copper mineralization. *Journal of African Earth Sciences*, 33, 503–528.
- Kiipli, T., Hints, R., Kallaste, T., Vers, E. & Voolma, M. Immobile and mobile elements during the transition of volcanic ash to bentonite – An example from the early Palaeozoic sedimentary section of the Baltic Basin. *Sedimentary Geology* 347, 148–159 (2017).
- Kimura H., Watanabe Y. (2001) - Oceanic anoxia at the Precambrian–Cambrian boundary. *Geology*, 29, 11, 995–998.
- Kirschvink J. (1992) - Late Proterozoic low-latitude global glaciation: the Snowball Earth, pp. 51–52. *In: The Proterozoic Biosphere*, J.W. Schopf & C. Klein Eds., Cambridge University Press, x p.

- Kirschvink J.L., *et al.* (2000) - Paleoproterozoic Snowball Earth: extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97, 4, 1400–1405.
- Kirschvink J.L., Raub T.D. (2003) - A methane fuse for the Cambrian explosion: carbon cycles and true polar wander. *Comptes Rendus Geosciences*, 335, 1, 65–78.
- Klein R., Salminen J., Mertanen S. (2015) - Baltica during the Ediacaran and Cambrian: A paleomagnetic study of Hailuoto sediments in Finland. *Precambrian Research*, 267, 94–105.
- Klug H.P. & Alexander L.E. (1974) – *X-Ray Diffraction Procedures*, 2nd ed. Wiley, New York, 966 p.
- Knoll A.H. (1992) - Microfossils in metasedimentary cherts of the Scotia Group, Prins Karls Forland, western Svalbard. *Palaeontology*, 35, 751–774.
- Knoll A.H. (2000) - Learning to tell Neoproterozoic time. *Precambrian Research*, 100, 3–20.
- Knoll A.H., Bambach R.K., Canfield D.E., Grotzinger J.P. (1996) - Comparative Earth history and the late Permian mass extinction. *Science*, 273, 452–457.
- Knoll A.H., Carroll S.B. (1999) - Early animal evolution: emerging views from comparative biology and geology. *Science*, 284, 5423, 2129–2137.
- Knoll A.H., Hayes J.M., Kaufman A.J., Swett K., Lambert I. (1986) - Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. *Nature*, 321, 832–838.
- Knoll A.H., Hayes J.M., Kaufman A.J., Swett K., Lambert I.B. (1986) - Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and east Greenland. *Nature*, 321, 832–837.
- Knoll A.H., Ohta Y. (1988) - Microfossils in metasediments from Prins Karls Forland, western Svalbard. *Polar Research*, 6, 59-67.
- Knoll A.H., Vidal G. (1980) – Late Proterozoic vase-shaped microfossils from the Visingsö Beds, Sweden. *Geol. Foren. Stockholm Forh*, 102, 207-211.
- Knoll A.H., Walter M.R. (1992) - Latest Proterozoic stratigraphy and Earth history. *Nature*, 356, 673–678.
- Knoll A.H., Walter M.R., Narbonne G.M., Christie-Blick N. (2006) - The Ediacaran Period: a new addition to the geologic time scale. *Lethaia*, 39, 13–30.
- Kolokol'tsev V.G. (2001) – The Cone-in-Cone Structure and Its Origin. *Lithology and Mineral Resources*, 37, 6, 523-535.
- Kolosova S.P. (1990) - Ancient acanthomorphs of the eastern Siberian Platform. *Organic World and Stratigraphy of Deposits in Oil-gas and Ore-bearing Regions of Siberia*. Mem. 4997-B90, 2–45 [in Russian].
- Kolosova S.P. (1991) - Late Precambrian acanthomorphic acritarchs from the eastern Siberian Platform. *Algologiya*, 1, 53–59 45 [in Russian].
- Kopelovich A.V. (1965) – Epigenes of oldest sediments in South-Western Russian Platform. *Akad.Nauk SSSR*, vol, pp. [in Russian].

- Korenchuk L.V. (1981) – Stratotype of Moguelive-Podilska Serie of the Vendian on Podolya basin. Preprint, 56 p. [in Russian]
- Korenchuk L.V., Ischenko A.A. (1980) – Stratotype of Kanilovska Serie of the Vendian on Podolya basin. Preprint, 56 p [in Russian].
- Kovalchuk O., Owttrim G.W., Konhauser K.O., Gingras M.K. (2017) – Desiccation cracks in siliclastic deposits: Microbial mat-related compared to abiotic sedimentary origin. *Sedimentary Geology*, 347, 67-78.
- Kuznetsov N.B., Belousova E.A., Krupenin M.T., Romanyuk T.V., Maslov A.V. (2017) – The Results of geochronological and isotope-geochemical study of zircons from tuff of the Sylvitsa Group (Western slope of the Middle Urals): The Origin of Ash Layers in Vendian Rocks of the East Europe Platform. *Doklady Earth Sciences*, 473, 1, 359-362.
- Kuznetsov N.B., Natapov L.M., Belousova E.A., O`Reilly S.Y., Griffin W.L. (2010) - Geochronological, geochemical and isotopic study of detrital zircon suites from late Neoproterozoic clastic strata along the NE margin of the East European Craton: implications for plate tectonic models. *Gondwana Research*, 17, 583–601.
- Kuznetsov N.B., Soboleva A.A., Udoratina O.V., Hertseva M.V., Andreichev V.L. (2005) - Pre-Ordovician tectonic evolution and volcano–plutonic associations of the Timanides and northern Pre-Uralides, northeast part of the East European Craton. *Gondwana Research*, 12, 305–323.
- Laflamme M., Darroch S.A.F., Tweedt S.M., Peterson K.J., Erwin D.H. (2013) - The end Ediacara biota: extinction, biotic replacement, or Cheshire Cat? *Gondwana Research*, 23, 558–573.
- Landing E.L. (1994) – Precambrian–Cambrian boundary global stratotype ratified and a new perspective of Cambrian time. *Geology*, 22, 179–182.
- Leather J., Allen P., Brasier M., Cozzi A. (2002) - Neoproterozoic snowball Earth under scrutiny: Evidence from the Fiq glaciation of Oman. *Geology*, 30, 891–889
- Lee J.H., Peacor D.R. (1985) – Ordered 1:1 interstratification of illite and chlorite: a transmission and analytical electron microscopy study. *Clays Clay Minerals*, 33, 463-467.
- Lenton T.M., Richard A., Boyle R.A., Poulton S.W., Shields-Zhou G.A., Butterfield N.J. (2014) - Co-evolution of eukaryotes and ocean oxygenation in the Neoproterozoic era. *Nature Geoscience*, 9, 1–9.
- Lenton T.M., Watson A.J. (2004) - Biotic enhancement of weathering, atmospheric oxygen and carbon dioxide in the Neoproterozoic. *Geophysical Research Letters*, 31, p.-p.
- Li Z.X., Bogdanova S.V., Collins, A.S. Davidson A., DeWaele B., Ernst R.E., Fitzsimons I.C.W., Fuck R.A., Gladkochub D.P., Jacobs J., Karlstrom K.E., Lu S., Natapov L.M., Pease, V., Pisarevsky S.A., Thrane K., Vernikovsky V. (2008) - Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: a synthesis. *Precambrian Research*, 160, 179–210.
- Li Z.X., Evans D.A.D., Zhang S. (2004) -A 90° spin on Rodinia: possible causal links between the Neoproterozoic supercontinent, superplume, true polar wander and low-latitude glaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 220, 3–4, 409–421.

- Li Z.X., Li X.H., Kinny P.D., Wang J., Zhang S., Zhou H. (2003) - Geochronology of Neoproterozoic syn-rift magmatism in the Yangtze Craton, South China and correlations with other continents: evidence for a mantle superplume that broke up Rodinia. *Precambrian Researches*, 122, 85–109.
- Liivamägi S., Somelar P., Mahaney W.C., Kirs J., Vircava I., Kirsimäe K. (2014) - Late Neoproterozoic Baltic paleosol: Intense weathering at high latitude? *Geology*, 42, 4, 323–326.
- Liu A.G., Kenchington C.G., Mitchell E.G. (2015) - Remarkable insights into the paleoecology of the Avalonian Ediacaran macrobiota. *Gondwana Research*, 27, 1355–1380.
- Liu A.G., McIlroy D., Brasier M.D. (2010) - First evidence for locomotion in the Ediacara biota from the 565 Ma Mistaken Point Formation, Newfoundland. *Geology*, 38, 2, 123–126.
- Logan B.W. (1961) - Cryptozoon and associated stromatolites from the Recent, Shark Bay, Western Australia. *Journal of Geology*, 69, 517–533.
- Love G.D., Grosjean E., Stalvies C., Fike D.A., Grotzinger J.P., Bradley A.S., Kelly A.E., Bhatia M., Meredith W., Snape C.E., Bowring S.A., Condon D.J., Summons R.E. (2009) - Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period. *Nature*, 457, 718-721.
- Luchitskaya, M.V., Moiseev, A.V., Sokolov, S.D., Tuchkova, M.I., Sergeev, S.A., O’Sullivan, P.B., Verzhbitsky, V.E. & Malyshev N.A. (2017) - Neoproterozoic granitoids and rhyolites of Wrangel Island: Geochemical affinity and geodynamic setting in the Eastern Arctic region. *Lithos* 292-293, 15-33.
- Ludwig, K.R. (2001) - User’s manual for Isoplot/Ex Version 2.49, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronological Center, Special Publication 1a, Berkeley, USA, 55 p.
- Lunguergauzen L.F. (1939) – Stages of the development of Podolya’s platform and her Prichernomorsky slope. In book: *Tr. Neft. Conf.*, 107-148 [in Russian].
- Lunguergauzen L.F., Nikiforova O.I. (1942) – About stratigraphic correlation of Silurian deposits on Podolya with analogy outcrops on the other localities of the Western Europe. *Dokl. AN SSSR*, 69-74 [in Russian].
- Lyons T.W., Reinhard C.T., Planavsky N.J. (2014) - The rise of oxygen in Earth’s early ocean and atmosphere. *Nature*, 506, 307–315.
- Lyons T.W., Severmann S. (2006) - A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine environments. *Geochemical Cosmochemical Acta*, 70, 5698–5722.
- Macdonald F.A., *et al.* (2010) - Calibrating the Cryogenian. *Science*, 327, 5970, 1241–1243.
- MacGabhann B. A. (2007) – Discoidal fossils of the Ediacaran biota: a review of current understanding, 297-313. *In: “The Rise and Fall of the Ediacaran Biota”*, author(s) ed(s), publisher, city, x p ???.
- Malinovskii F.M. (1955) – Sulfide-Bearing Phosphorites in Podolia, *Zap. Vseross. Mineral*, 84, 30-42.
- Maloof A.C. *et al.* (2006) - Combined paleomagnetic, isotopic, and stratigraphic evidence for true polar wander from the Neoproterozoic Akademikerbreen Group, Svalbard, Norway. *Geological Society of America Bulletin*, 118, 9–10, 1099–1124.

- Maloof A.C., *et al.* (2010) - Possible animal-body fossils in pre-Marinoan limestones from South Australia. *Nature Geoscience*, 3, 9, 653–659.
- Martin M.W., Grazhdankin D.V., Bowring S.A., Evans D.A.D, Fedonkin M.A., Kirschvink J.L. (2000) - Age of Neoproterozoic Bilateral Body and Trace Fossils, White Sea, Russia: Implication for Metazoan Evolution. *Science*, 288, 5467, 841-845.
- Maslov A.V., Podkovyrov V.N., Gareev E.Z., Graunov O.V. (2016) – Paleoclimate Changes in the Late Precambrian Evidence from the Upper Precambrian Section of South Urals. *Lithology and Mineral Resources*, 51, 2, 117-135.
- Mattinson J. (2005) - Zircon U–Pb chemical abrasion (“CA-TIMS”) method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology*, 220, 1-2, 47–66.
- Matveev K.K. (1948) – Distribution of Disturbed Crystallisation Structures (Cone-in-Cone) in Kungurian Sediments on the Western Slope of the Urals (Based on Data of 1944). *Trudy Gorno-Geological Institution*, 14, 28-32.
- McArthur J.M., Coleman M.L., Bremner J.M. (1980) – Carbon and oxygen isotopic composition of structural carbonate in sedimentary francolite. *J. Geological Society London*, 127, 669-673.
- McCay G.A., Prave A.R., Alsop G.I., Fallick A.E. (2006) - Glacial trinity: Neoproterozoic Earth history within the British–Irish Caledonides. *Geology*, 34, 11, 909–912.
- McFadden K.A., Huang J., Chu X., Jiang G., Kaufman A.J., Zhou C., Yuan X., Xiao S. (2008) - Pulsed oxidation and biological evolution in Ediacaran Doushantuo Formation. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 105, 3197–3202.
- McIlroy D., Horak J.M. (2006) – Neoproterozoic: the late Precambrian terranes that formed Eastern Avalonia, pp. 9-24. *In: The Geology of England and Wales 2nd Edition*, P.J. Brenchly & P.F. Rawson Eds., The Geological Society of London Publisher, London, x p.
- McKirdy D.M., Burgess J.M., Lemon N.M., Yu X., Cooper A.M., Gostin V.A., Jenkins R.J.F., Both R.A. (2001) - A chemostratigraphic overview of the late Cryogenian interglacial sequence in the Adelaide Fold-Thrust Belt, South Australia. *Precambrian Research*, 106, 149–186.
- McMenamin M.A.S., McMenamin D.L.S. (1990) - *The Emergence of Animals: The Cambrian Breakthrough*, Editor, 217 p.
- Meert J.G. (2003) - A synopsis of events related to the assembly of eastern Gondwana. *Tectonophysics*, 362, 1–4, 1–40.
- Meert J.G., Lieberman B.S. (2008) - The Neoproterozoic assembly of Gondwana and its relationship to the Ediacaran–Cambrian radiation. *Gondwana Research*, 14, 1–2, 5–21.
- Meert J.G., Torsvik T.H. (2003) - The making and unmaking of a supercontinent: Rodinia revisited. *Tectonophysics*, 375, 1–4, 261–288.
- Meert J.G., van der Voo, R. (1994) - The Neoproterozoic (1000–540 Ma) glacial intervals: no more Snowball Earth? *Earth and Planetary Science Letters*, 123, 1–3, 1–13.

- Mei M.X., Nie R.Z., Zhang H., Chen Y.H., Meng X.Q. (2006) - Sequence-stratigraphic division for the Sinian system of the upper-Yangtze region. *Geoscience*, 20, 49–60.
- Menchikoff N. (1949) - Quelques traits de l’histoire géologique du Sahara occidental. *Annales Hebert et Haug*, 7, 303–325.
- Mendelson C.V. (1987) – Acritarchs, pp. *In: Fossil Prokaryotes and Protists*, J. Lipps ed., University of Tennessee, Knoxville, x p.
- Meuhlenbachs K. (1998) - The oxygen isotopic composition of the oceans, sediments, and seafloor. *Chemical Geology*, 145, 263–273.
- Meunier A., El Albani A. (2007) – The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, 19 (2), 95-104.
- Meyer M., Elliott D., Wood A.D., Polys N.F. Colbert M. Maisano J.A. Vickers-Rich P. Hall M., Hoffman K.H., Schneider G., Shuhai X. (2014) - Three-dimensional microCT analysis of the Ediacara fossil *Pteridinium simplex* sheds new light on its ecology and phylogenetic affinity. *Precambrian Research*, 249, 79–87.
- Misra S.B. (1969) - Late Precambrian (?) fossils from southeastern Newfoundland. *Geological Society America Bull.*, 80, 2133–40.
- Moczydlowska M. (2005) - Taxonomic review of some Ediacaran acritarchs from the Siberian Platform. *Precambrian Research*, 136, 283-307.
- Moczydlowska M., Vidal G., Rudavskaya V.A. (1993) - Neoproterozoic (Vendian) phytoplankton from the Siberian Platform, Yakutia. *Palaeontology*, 36, 495–521.
- Moore D.M. & Reynolds R.C.Jr. (1997) – X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, 378 p.
- Morad S., Al-Aasm I.S. (1994) – Conditions of formation and diagenetic evolution of Upper Proterozoic phosphate nodules from southern Sweden: evidence from petrology, mineral chemistry and isotopes. *Sedimentary Geology*, 88, 267-282.
- Moyen J.F., Paquette J.L., Ionov D.A., Gannoun A., Korsakov A.V., Golovin A.V., Moine B. (2017).- Paleoproterozoic rejuvenation and replacement of Archaean lithosphere: evidence from zircon U-Pb dating and Hf isotopes in crustal xenoliths at Udachnaya, Siberian craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 457, 149-159.
- Murray R.W. (1994) – Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sedimentary Geology*, 90, 213-232.
- Nagovitsin K. (2009) - Tappania-bearing association of the Siberian platform: Biodiversity, stratigraphic position and geochronological constraints. *Precambrian Research*, 173, 137–145.
- Narbonne G.M. (1998) - The Ediacara biota: A terminal Neoproterozoic experiment in the evolution of life. *GSA Today*, 8, 2, 1–6.
- Narbonne G.M. (2004) - Modular construction of early Ediacaran complex life forms. *Science*, 305, 1141–44.

- Narbonne G.M. (2005) - The Ediacara Biota: Neoproterozoic origin of animals and their ecosystems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33, 1, 421–442.
- Narbonne G.M., Gehling J.G. (2003) - Life after snowball: the oldest complex Ediacaran fossils. *Geology*, 31, 1, 27–30.
- Narbonne G.M., Saylor B.Z., Grotzinger J.P. (1997) - The youngest Ediacaran fossils from Southern Africa. *J. Paleontology*, 71, 953–967.
- Nédélec A., Affaton P., France-Lanord C., Cherié S., Alvaro J. (2007) - Sedimentology and chemostratigraphy of the Bwipe Neoproterozoic cap dolostones (Ghana Volta Basin): a record of microbial activity in a peritidal environment. *C. R. Geoscience*, 319, 223–239.
- Nesbit H.W., Young G.W. (1982) - Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715–717.
- Nesbit H.W., Young G.W. (1996) - Petrogenesis of sediments in the absence of chemical weathering: effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology*, 43, 341–358.
- Nikiforova O.I. (1954) – Stratigrafia i brachiopody siluriyskih otlogeny Podolii. *Gosgeoltekhizdat*, 166 p.
- Nursall J.R. (1959) - Oxygen as a prerequisite to the origin of the metazoa. *Nature*, 183, 4669, 1170–1172.
- Nutman A.P., Bennett V.C., Friend C.R., Van Kranendonk M.J., Chivas A.R. (2016) - Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*, 537, 7621, 535-538.
- Nyame F.K., Beukes N.J., Kase K., Yamamoto M. (2002) – Compositional variations in manganese carbonate micronodules from the Lower Proterozoic Nsuta deposit, Ghana: product of authigenic precipitation or post-formational diagenesis? *Sedimentary Geology*, 154, 159-175.
- O’Brien G.W., Harris J.R., Milnes A.R., Veeh H.H. (1981) – Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites. *Nature*, 294, 442-444.
- O’Brien S.J., Dunning G.R., Knight I., Dec T. (1989) - Late Precambrian Geology of the North Shore of Bonavista Bay, Clode Sound to Lockers Bay, pp. 49–50. In: Report of activities. Geological Survey Branch, Department of Mines and Energy, x p.
- Och L.M., Shields-Zhou G.A. (2012) – The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews*, 110, 26-57.
- Pantin H.M. (1958) – Rate of formation of a diagenetic calcareous concretion. *J. Sedimentary Petroleum*, 28, 366-371.
- Papineau D. (2010) - Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic: insights from phosphorites. *Astrobiology*, 10, 165–181.
- Papineau D., Purohit R., Fogel M.L., Shields-Zhou G.A. (2013) - High phosphate availability as a possible cause for massive cyanobacterial production of oxygen in the Paleoproterozoic atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 225–236.

- Paquette, J.L., Piro, J.L., Devidal, J.L., Bosse, V. & Didier, A. (2014) - Sensitivity enhancement in LA-ICP-MS by N₂ addition to carrier gas: application to radiometric dating of U–Th-bearing minerals. *Agilent ICP-MS J.* 58, 4–5.
- Patterson C.C. (1956) - Age of meteorites and the earth. *Geochemical Cosmochemical Acta*, 10, 230–237.
- Payne J., *et al.* (2009) - Two-phase increase in the maximum size of life over 3.5 billion years reflects biological innovation and environmental opportunity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 1, 24.
- Payne J., *et al.* (2011) - The evolutionary consequences of oxygenic photosynthesis: a body size perspective. *Photosynthesis Research*, 107, 1, 37–57.
- Pease V., Scott R., Eliaeson K. (2006) - A Baltica province for the Kara terrane. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 121.
- Peters S.E., Husson J.M., Wilcots J. (2017) - The rise and fall of stromatolites in shallow marine environments. *Geology*, 45, 6, 487–490.
- Piper D.Z. (1974) – Rare Earth Elements in the sedimentary cycles: a summary. *Chemical Geology*, 14, 285–304.
- Pisarevsky S.A., Bylund, G. (2010) - Paleomagnetism of 1780–1770Ma mafic and composite intrusions of Småland (Sweden): implications for the mesoproterozoic supercontinent. *American Journal Science*, 310, 1168–1186.
- Plumb K.A. (1991) - New Precambrian Time Scale. *Episodes*, 14, 2, 139–140.
- Porter S.M., Knoll .H. (2000) - Testate amoebae in the Neoproterozoic Era: evidence from vase-shaped microfossils in the Chuar Group, Grand Canyon. *Paleobiology*, 26, 360–385.
- Poulton S., Raiswell R. (2002) - The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal Science*, 302, 774–805.
- Poulton S.W., Canfield D.E. (2005) - Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214, 209–221.
- Poulton S.W., Fralick P.W., Canfield D.E. (2004) - Transition to a sulphidic ocean ~1.84 billion years ago. *Nature*, 431, 173–177.
- Prasad B., Uniyal S., Asher R. (2005) - Organic-walled microfossils from the Proterozoic Vindhyan Supergroup of Son Valley, Madhya Pradesh, India. *Palaeobotanist*, 54, 13–60.
- Pratt B.R. (1998) – Syneresis cracks: subaqueous shrinkage in argillaceous sediments caused by earthquake-induced dewatering. *Sedimentary Geology*, 117, 1–10.
- Prave A.R. (2002) - Life on land in the Proterozoic: evidence from the Torridonian rocks of northwest Scotland. *Geology*, 30, 9, 811–814.

- Prave A.R., Fallick A.E., Thomas C.W., Graham C.M. (2009) - A composite C-isotope profile for the Neoproterozoic of Scotland and Ireland. *Journal Geological Society (London)*, 166, 845–857.
- Preiss W.V. (2000) - The Adelaide geosyncline of South Australia and its significance in Neoproterozoic continental reconstruction. *Precambrian Research*, 100, 21–63.
- Pufahl P.K. (2010) - Bioelemental sediments, pp. 477–503. *In: Facies Models*, fourth edition, N.P. James & R.W. Dalrymple eds., Geological Association of Canada, x p.
- Pufahl P.K., Groat L.A. (2017) - Sedimentary and igneous phosphorite deposits: formation and exploration. *Economic Geology*, 112, (*in press*).
- Pufahl P.K., Hiatt E.E. (2012) - Oxygenation of the Earth's atmosphere–ocean system: a review of physical and chemical sedimentologic responses. *Marine and Petroleum Geology*, 32, 1–20.
- Pyatiletov V.G. (1980) - Yudomskii kompleks microfossilii Yuzhnoi Yakutii (Yudoma complex microfossils from southern Yakutia). *Geologiya i Geofizika*, 7, 8–20 [in Russian].
- Rahman I.A., Darroch S.A.F., Racicot R.A., Laflamme M. (2015) - Suspension feeding in the enigmatic Ediacaran organism *Tribrachidium* demonstrates complexity of Neoproterozoic ecosystems. *Science Advances*, doi:10.1126/sciadv.1500800.
- Raiswell R., Canfield D.E. (1998) - Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal Science*, 298, 219–245.
- Reynard B., Lécuyer Ch., Grandjean P. (1999) – Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155, 233-241.
- Rieu R., Allen P.A., Plotne M., Pettke T. (2007b) - Compositional and mineralogical variations in a Neoproterozoic glacially influenced succession, Mirbat area, south Oman: implications for paleoweathering conditions. *Precambrian Research*, 154, 248–265.
- Rieu R., Allen P.A., Plotze M., Pettke T. (2007a) - Climatic cycles during a Neoproterozoic “snowball” glacial epoch. *Geology*, 35, 299–302.
- Rothman D.H., Hayes J.M., Summons R.E. (2003) - Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle. *Natural Academic Science U.S.A.*, 100, 124–129.
- Rouxel O.J., Bekker A., Edwards K.J. (2005) - Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science*, 307, 1088–1091.
- Runnegar B. (1995) - Vendobionta or Metazoa? Developments in understanding the Ediacara “fauna.” *N. Jb. Mineral. Geol. Paläont. Abh.*, 195, 303–318.
- Rutherford E. (1929) - Origin of actinium and age of the Earth. *Nature*, 123, 313-314.
- Sahoo S.K., Planavsky N.J., Kendall B., Wang X., Shi X., Scott C., Anbar A.D., Lyons T.W., Jiang G. (2012) - Ocean oxygenation in the wake of the Marinoan glaciation. *Nature*, 489, 546-549.
- Samanta P., Mukhopadhyay S., Sarkar S., Eriksson P.G. (2015) – Neoproterozoic substrate condition vis-à-vis microbial mat structure and its implications: Sonia Sandstone, Rajasthan, India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 106, 186-196.

- Santosh M. (2010) - Supercontinent tectonics and biogeochemical cycle: a matter of 'life and death'. *Geoscience Frontiers* 1, 21-30.
- Sawaki Y., *et al.* (2010) - The Ediacaran radiogenic Sr isotope excursion in the Doushantuo Formation in the Three Gorges area, South China. *Precambrian Research*, 176, 1–4, 46–64.
- Schoene, B., Crowley, J.L., Condon, D.C., Schmitz, M.D. and Bowring S.A. (2006) - Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U-Pb data. *Geochemical Cosmochemical Acta* 70, 426-445.
- Schoene, B., Crowley, J.L., Condon, D.C., Schmitz, M.D. and Bowring S.A. (2006) - Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U-Pb data. *Geochemical Cosmochemical Acta* 70, 426-445.
- Schrag D.P., Berner R.A., Hoffman P.F., Halverson G.P. (2002) - On the initiation of a Snowball Earth. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3, 6, 1.
- Scott C., Lyons T.W., Bekker A., Shen Y., Poulton S.W., Chu X., Anbar A.D. (2008) - Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 452, 456–459.
- Seilacher A. (1984) - Late Precambrian and Early Cambrian Metazoa; preservational or real extinctions? pp. 159–68. *In: Patterns of Change in Earth Evolution*, H.D. Holland & AF Trendall A.F. eds., Publisher, Berlin, x p.
- Seilacher A. (1989) - Vendozoa: organismic construction in the Proterozoic biosphere. *Lethaia*, 22, 229–239.
- Seilacher A. (1992) - Vendobionta and Psammocorallia—lost constructions of Precambrian evolution. *J. Geol. Soc. London*, 149, 607–613.
- Sellés-Martinez J. (1996) – Concretion morphology, classification and genesis. *Earth-Science Reviews*, 41, 177-210.
- Semikhatov M.A. (1995) - Methodological basis of Riphean stratigraphy. *Stratigr. Geol. Correl.*, 3, 6, 33–50.
- Sergeev V.N. (2006) - The importance of Precambrian microfossils for modern biostratigraphy. *Paleontology Journal*, 40, 5, 664–673.
- Shaub B.M. (1937) – The Origin of Cone-in-Cone and Its Bearing in the Origin of Concretion and Septara. *American Journal Science*, 203, 331-344.
- Shaw G.H. (2008) - Earth's atmosphere – Hadean to early Proterozoic. *Chemie der Erde*, 68, 235–264.
- Shen Y., Zhang T., Hoffman P.F. (2008) - On the coevolution of Ediacaran oceans and animals. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105, 7376–7381.
- Shergold J.H., Cooper R.A. (2004) - The Cambrian period, pp. 147-164. *In: A Geologic Time Scale 2004*, F. Gradstein, J. Ogg & A.G. Smith eds. Cambridge University Press, Cambridge, x p.
- Shields G. A. (2008) - Palaeoclimate: Marinoan meltdown. *Nature Geoscience*, 1, 6, 351–353.
- Shields G.A. (2005) - Neoproterozoic cap carbonates: a critical appraisal of existing models and the plume world hypothesis. *Terra Nova*, 17, 299–310.

- Shields G.A. (2007) - A normalised seawater strontium isotope curve: possible implications for Neoproterozoic–ambrian weathering rates and further oxygenation of the Earth. *Earth*, 2, 35–42.
- Shields G.A., Kimura H., Yang J., Gammon P. (2004) - Sulfur isotopic evolution of Neoproterozoic–Cambrian seawater: new francolite-bound sulfate S data and a critical appraisal of the existing record. *Chemical Geology*, 204, 163–182.
- Shields-Zhou G., Och L. (2011) - The case for a Neoproterozoic Oxygenation Event: geochemical evidence and biological consequences. *GSA Today*, 21, 4–11.
- Shumlyanskyy L.V., Nosova A., Billström K., Söderlund U., Andréasson P.-G., Kuzmenkova O. (2016) - The U–Pb zircon and baddeleyite ages of the Neoproterozoic Volyn Large Igneous Province: implication for the age of the magmatism and the nature of a crustal contaminant. *G.F.F.*, ???
- Shvetsov M.S. (1922) – Petrography of Sedimentary rocks. Gosgeoizdat, 204 p [in Russian].
- Singh M., Rajesh V.J., Sajinkumar K.S., Sajeev K., Kumar S.N. (2016) – Spectral and chemical characterization of jarosite in a palaeolacustrine depositional environment in Warkalli Formation in Kerala, South India and its implication. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 168, 86-97.
- Sipliviy Yu.F., Shevschenko O.E., Dudniche A.A. (1974) - Notice of geological map of the Volino-Podilska Serie, at the 1:200000 scale; sheets M-35-XXXIII and L-35-III [in Ukrainian].
- Sokolov B.S. (2011) - The chronostratigraphic space of the lithosphere and the Vendian as a geohistorical subdivision of the Neoproterozoic. *Russian Geology and Geophysics*, 52, 1048–1059.
- Sokolov B.S., Fedonkin M.A. (1985) - The Vendian as the Terminal System of the Precambrian. *Episodes*, 7, 1, 12-19 [in Russian].
- Sokolov B.S., Iwanowski A.B. (1990) - The Vendian System. Springer-Verlag, Berlin, 383 p.
- Spencer A.M. (1971) - Late pre-Cambrian glaciation in Scotland. *Memoirs of the Geological Society*, London, 6 p.
- Sperling E.A., Carbone C., Strauss J.V., Johnston D.T., Narbonne G.M., Macdonald F.A. (2016) - Oxygen, facies, and secular controls on the appearance of Cryogenian and Ediacaran body and trace fossils in the Mackenzie Mountains of northwestern Canada. *GSA Bulletin*, 128, 3-4, 558–575.
- Spjeldnaes N. (1963) - A new fossil (*Papillomembrana* sp.) from the upper Precambrian of Norway. *Nature*, 200, 63–64.
- Spjeldnaes N. (1967) - Fossils from pebbles of the Biskopåsen Formation in southwestern Norway. *Norges. Geology Unders.*, 251, 53–82.
- Sprigg R.C. (1947) - Early Cambrian (?) jellyfishes from the Flinders Ranges, South Australia. *Transactions of the Royal Society of South Australia*, 71, 212–224.
- Squire R.J., Campbell I.H., Allen C.M., Wilson C.J.L. (2006) - Did the Transgondwanan Supermountain trigger the explosive radiation of animals on Earth? *Earth and Planetary Science Letters*, 250, 1–2, 116–133.
- Stanley S.M. (1976) - Ideas on the timing of metazoan diversification. *Paleobiology*, 2, 3, 209–219.

- Stenon N. (1669) - *De Solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus*. Stellae, Florentiae, 83 p.
- Stern R.J. (1994) - Arc-assembly and continental collision in the Neoproterozoic East African Orogen; implications for the consolidation of Gondwanaland. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22, 319–351.
- Sucha V., Kraus I., Gerthofferova H., Petes J., Serekova M. (1993) – Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. *Clay Miner*, 28, 243-253.
- Tajika E. (2003) - Faint young Sun and the carbon cycle: implication for the Proterozoic global glaciations. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 3–4, 443–453.
- Tarhan L.G., Droser M.L., Gehling J.G., Dzaugis M.P. (2015) – Taphonomy and morphology of the Ediacara form genus *Aspidella*. *Precambrian Research*, 257, 124-136.
- Thomas C.W., Graham C.M., Ellam R.M., Fallick A.E. (2004) - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chemostratigraphy of Neoproterozoic Dalradian limestones of Scotland and Ireland: constraints on depositional ages and time scales. *Journal Geological Society (London)*, 161, 229–242.
- Thompson, C.K., Kah, L.C., Astini, R., Bowring, S.A. & Buchwaldt, R. (2012) - Bentonite geochronology, marine geochemistry, and the Great Ordovician Biodiversification Event (GOBE). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 321-322, 88-101.
- Tiwari M., Knoll A.H. (1994) - Large acanthomorphic acritarchs from the Infrakrol Formation of the Lesser Himalaya and their stratigraphic significance. *Journal Himalayan Geology*, 5, 193–201.
- Trompette R. (1997) - Neoproterozoic (600 Ma) aggregation of Western Gondwana: a tentative scenario. *Precambrian Research*, 82, 101–112.
- Valentine J.W., Moores E.M. (1970) - Plate-tectonic regulation of faunal diversity and sea level: a model. *Nature*, 228, 5272, 657–659.
- Van Achterbergh, E., Ryan, C.G., Jackson, S.E., Griffin, W.L., 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS. In *Laser ablation-ICPMS in the earth science*. P. Sylvester ed. Mineralogical Association of Canada 29, 239-243.
- Vâscăutanu T. (1931) - Les formations siluriennes de la rive roumaine du Dniester. *An. Institution geology of Roumanie*, 15, 420-560.
- Veevers J.J. (2004) - Gondwanaland from 650–500 Ma assembly through 320 Ma merger in Pangea to 185–100 Ma breakup: supercontinental tectonics via stratigraphy and radiometric dating. *Earth-Science Reviews*, 68, 1–2, 1–132.
- Veis A.F.L., Vorobeva N.G., Golubkova E.Y.U. (2006) – The early Vendian microfossils first found in the Russian Plate: taxonomic composition and biostratigraphic significance. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 14, 368-385.
- Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G.A.F., Diener A., Ebner S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O.G., Strauss H. (1999) - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 59–88.

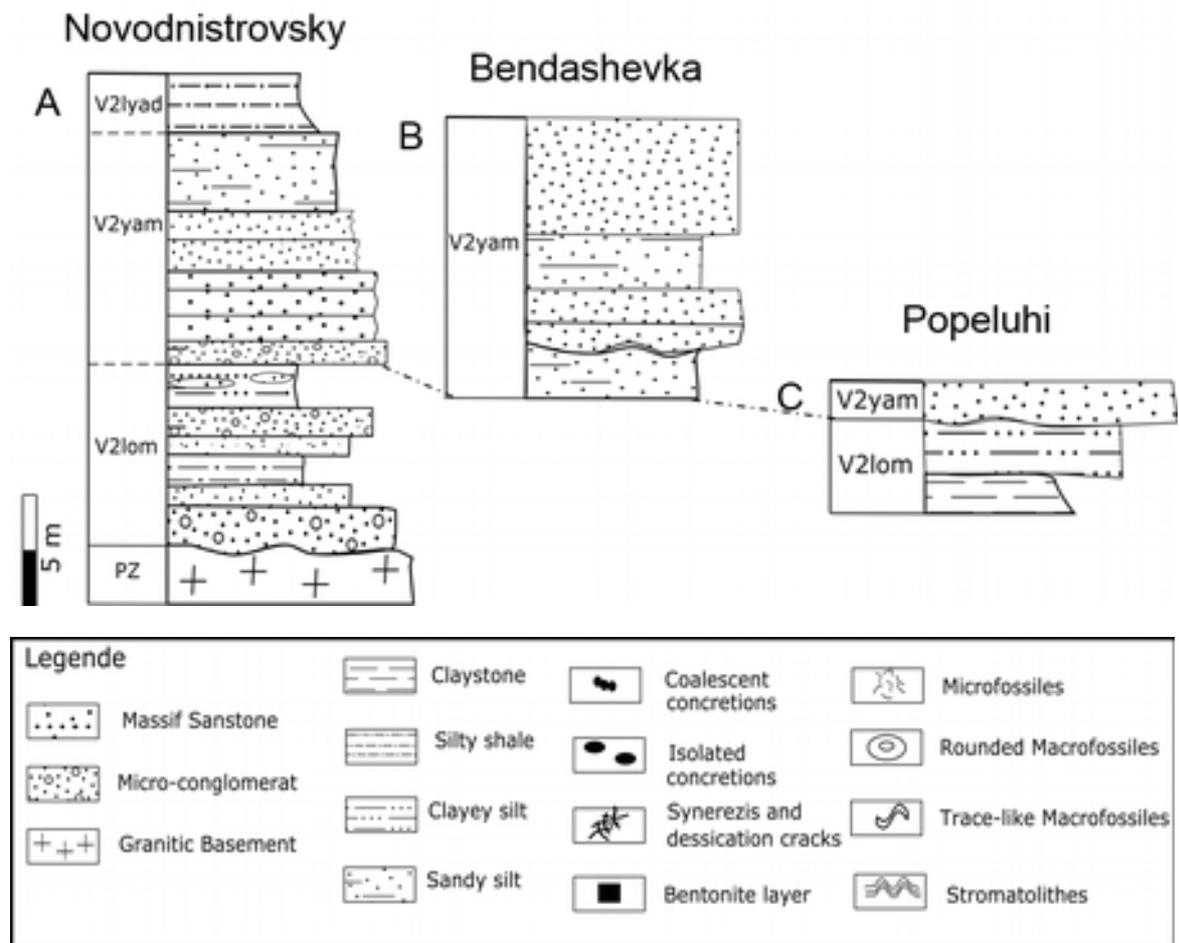
- Velikanov V.A., Asseeva E.A., Fedonkin M.A. (1983) – Ukrainian Vendian. *Naukova Dumka*, 164 p [in Russian].
- Velikanov V.A., Korenchuk L.V. (1997) - Phases of magmatism and their relationship to sedimentation in the Late Precambrian (Riphean–Vendian) in the Volyn–Podolian region. *Geology Journal*, 1-2, 124–130 [in Russian].
- Venukov N.I. (1891) – O siluriyskikh otlogenyah Podolskoy guberni. *Vestnik estestvoznaniya*, 2, 1-9.
- Vickers-Rich P., Ivantsov A.Y., Trusler P.W., Narbonne G.M., Hall M., Wilson S., Greentree C., Fedonkin M.A., Elliot D.A., Hoffmann K., Schneider G.I.C. (2013) - Reconstructing Rangea: new discoveries from the Ediacaran of southern Namibia. *Journal of Paleontology*, 87, 1–15.
- Vidal G. (1990) - Giant acanthomorph acritarchs from the Upper Proterozoic in Southern Norway. *Paleontology*, 33, 287–298.
- Vidal G., Moczydlowska-Vidal M. (1997) - Biodiversity, speciation, and extinction trends of Proterozoic and Cambrian phytoplankton. *Paleobiology*, 23, 2, 230–246.
- Vidal G., Nystuen J.P. (1990) - Micropaleontology, depositional environment, and biostratigraphy of the upper Proterozoic Hedmark Group, Southern Norway. *American Journal of Science*, 290A, 170-211.
- Vincent E., Berger W.H. (1985) - Carbon dioxide and polar cooling in the Miocene: the Monterey hypothesis, pp. 455–468. *In: The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*, E.T. Sundquist & W.S. Broecker eds., American Geophysical Union Monograph, vol. 32, x p.
- Vircava I., Somelar P., Liivamagi S., Kirs J., Kirsimae K. (2015) – Origin and paleoenvironmental interpretation of aluminium phosphate-sulfate minerals in a Neoproterozoic Baltic paleosol. *Sedimentary Geology*, 319, 114-123.
- Vorobeva N.G., Sergeev V.N., Knoll A.H. (2007) – Microfossil assemblages from the Vychegda Formation of the East European Platform passive margin – a biostratigraphical model for the Upper Riphean (Cryogenian)/Vendian (Ediacaran) boundary, pp. 42-46. *In: The Rise and Fall of the Vendian (Ediacaran) Biota. Origin of the Modern Biosphere*, M.A. Semikhatov ed., Transactions of the international Conference on the IGCP Project 493. Moscow, x p.
- Waggoner B.M. (1998) - Interpreting the earliest metazoan fossils: What can we learn? *American Zoology*, 38, 975–982.
- Waggoner B.M. (2003) - The Ediacaran Biotas in Space and Time. *Intergroup Comp. Biology*, 43, 104-113.
- Walderhaug H.J., Torsvik T.H., Halvorsen E. (2007) - The Egersund dykes (SW Norway): a robust Early Ediacaran (Vendian) palaeomagnetic pole from Baltica. *Geophysical Journal*, 168, 935–948.
- Walter M. R., Buick R., Dunlop S. R. (1980) - Stromatolites 3,400–3,500 Myr old from the North Pole area. *West. Aust. Nat. (Perth)*, 284, 443–445.

- Walter M.R., Veevers J.J., Calver C.R., Gorjan P., Hill A.C. (2000) - Dating the 840–544Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur in seawater and some interpretive models. *Precambrian Research*, 100, 371–433.
- Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., von Quadt A., Roddick J.C., Spiegel W. (1995) - Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletters* 19, 1-23.
- Winchester, J.A. & Floyd P.A. (1977) - Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology* 20, 325-343.
- Woodland B.G. (1964) – The nature and origin of cone-in-cone structure. *Fieldiana: Geology*, 13 (4), 305 p.
- Wray G. (1996) - Dating the Origin of Animals, *Science*, 274, 5295, 1993-1997.
- Xiao S., Knoll A.H. (2000) - Phosphatized animal embryos from the Neoproterozoic Doushantuo Formation at Weng'an, Guizhou, South China. *Journal of Paleontology*, 74, 5, 767–788.
- Xiao S., Laflamme M. (2009) - On the eve of animal radiation: phylogeny, ecology, and evolution of the Ediacara biota. *Trends in Ecology and Evolution*, 24, 31–40.
- Xiao S., Muscente A.D., Chen L., Zhou C., Schiffbauer J.D., Wood A.D., Polys N.F., Yuan, X. (2014) - The Weng'an biota and the Ediacaran radiation of multicellular eukaryotes. *Nature Science Review*, 1, 498–520.
- Xiao S., Zhang Y., Knoll A.H. (1998) - Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite. *Nature*, 391, 6667, 553–558.
- Yamaguchi K.E., Johnson C.M., Beard B.L., Ohmoto H. (2005) - Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara cratons. *Chemical Geology*, 218, 135–169.
- Yan Y. (1991) - Shale-facies microflora from the Changzhougou Formation (Changcheng System) in Pangjiapu Region, Hebei, China. *Acta Micropalaeontology Sinica*, 8, 2, 183–195.
- Yin C. Y., Tang F., Liu Y., *et al.* (2005) - U–Pb zircon age from the base of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges, South China: constraint on the age of the Marinoan Glaciation. *Episodes*, 28, 48–49.
- Yin L., *et al.* (2007) - Doushantuo embryos preserved inside diapause egg cysts. *Nature*, 446, 7136, 661–663.
- Yin L., Li Z. (1978) - Precambrian microfossils of Southwest China. *Mem. Nanjing Institution Geology Palaeontology, Acadademy Sinica*, 10, 41–102.
- Yin L.-M. (1997) - Acanthomorphic acritarchs from Meso-Neoproterozoic shales of the Ruyang Group, Shanxi, China. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 98, 15–25.
- Yin L.-M., Xunlai Y., Fanwei M., Jie H. (2005) - Protists of the upper Mesoproterozoic Ruyang Group in Shanxi Province, China. *Precambrian Research*, 141, 49–66.
- Yuan X., Hoffmann H.J. (1998) - New microfossils from the Neoproterozoic (Sinian) Doushantuo Formation, Wengan, Guizhou Province, southwestern China. *Alcheringa*, 22, 189-222.

- Yudovich Ya. E., Ketris M.P. (2011) – Geochemical Indicators of Lithogenesis. Geoprint, 742 p. (en Russe).
- Zaika-Novaskiy V.S. (1965) – New problematic imprints in Upper Precambrian of Prednistrovie, pp. 34-37. In: Conference about palaeontology of Precambrian and Early Cambrian, Publisher, City, x p. [in Russian]
- Zakrevskaya M. (2014) - Paleocological reconstruction of the Ediacaran benthic macroscopic communities of the White Sea (Russia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 410, 27–38.
- Zang W. (1996) - Early Neoproterozoic sequence stratigraphy and acritarch biostratigraphy, eastern Officer Basin, South Australia. *Precambrian Research*, 74, 119–176.
- Zang W., Walter M.R. (1989) - Latest Proterozoic plankton from the Amadeus basin, central Australia. *Nature* 337, 642–645.
- Zhang S., Li Z.-X., Wu H. (2006) - New Precambrian palaeomagnetic constraints on the position of the North China Block in Rodinia. *Precambrian Research*, 144, 3–4, 213–238.
- Zhang Y., Yin L., Xiao S., Knoll A.H. (1998) - Permineralized fossils from the terminal Proterozoic Doushantuo formation, South China. *Paleontology Social Member*, 50, 52 p.
- Zhang, Z. (1986) - Clastic facies microfossils from the Chuanlinggou Formation (1800 Ma) near Jixian, North China. *J. Micropalaeontol*, 5, 2, 9–16.
- Zhao G., Cawood P.A., Wilde S.A., Sun M. (2002) - Review of global 2.1–1.8 Ga orogens: implications for a pre-Rodinia supercontinent. *Earth-Science Review*, 59, 125–162.
- Zhou C., Tucker R., Xiao S., Peng Z., Yuan X., Chen Z. (2004) - New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China. *Geology*, 32, 437–440.
- Zhou C., Xie G., McFadden K., Xioa S., Yuan X. (2007) – The diversification and extinction of Doushantuo-Pertatataka acritarchs in South China: causes and biostratigraphic significance. *Geological Journal*, 42, 229-262.
- Zhou Y., Bohor B.F. Ren Y. (2000) - Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology* 44, 305–324.
- Zielinski, R.A. (1982) - The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: a case study in the Troublesome Formation, Colorado, USA. *Chemical Geology*, 35, 185-204.

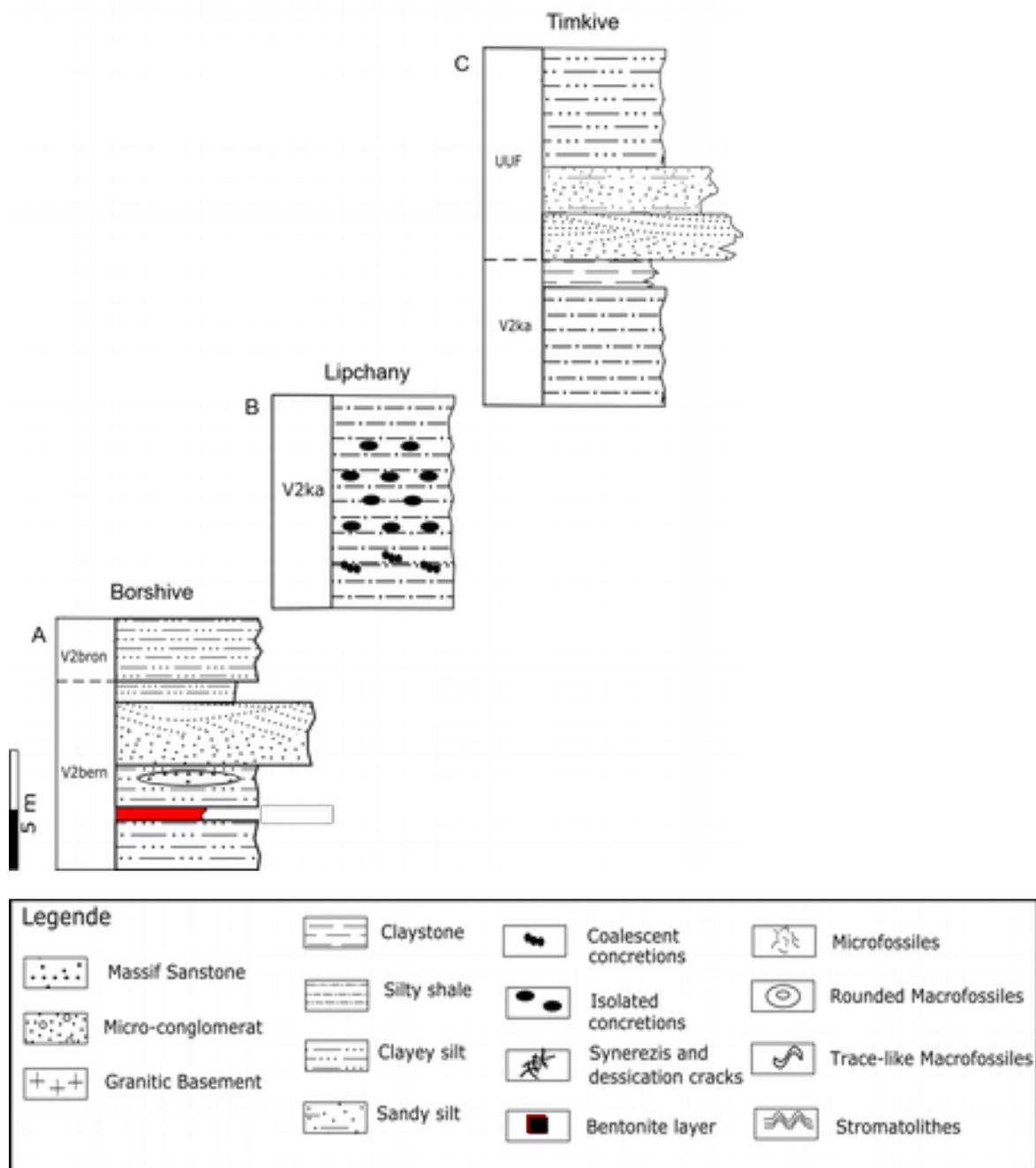
Annexes

Annexe 1 Figure 1



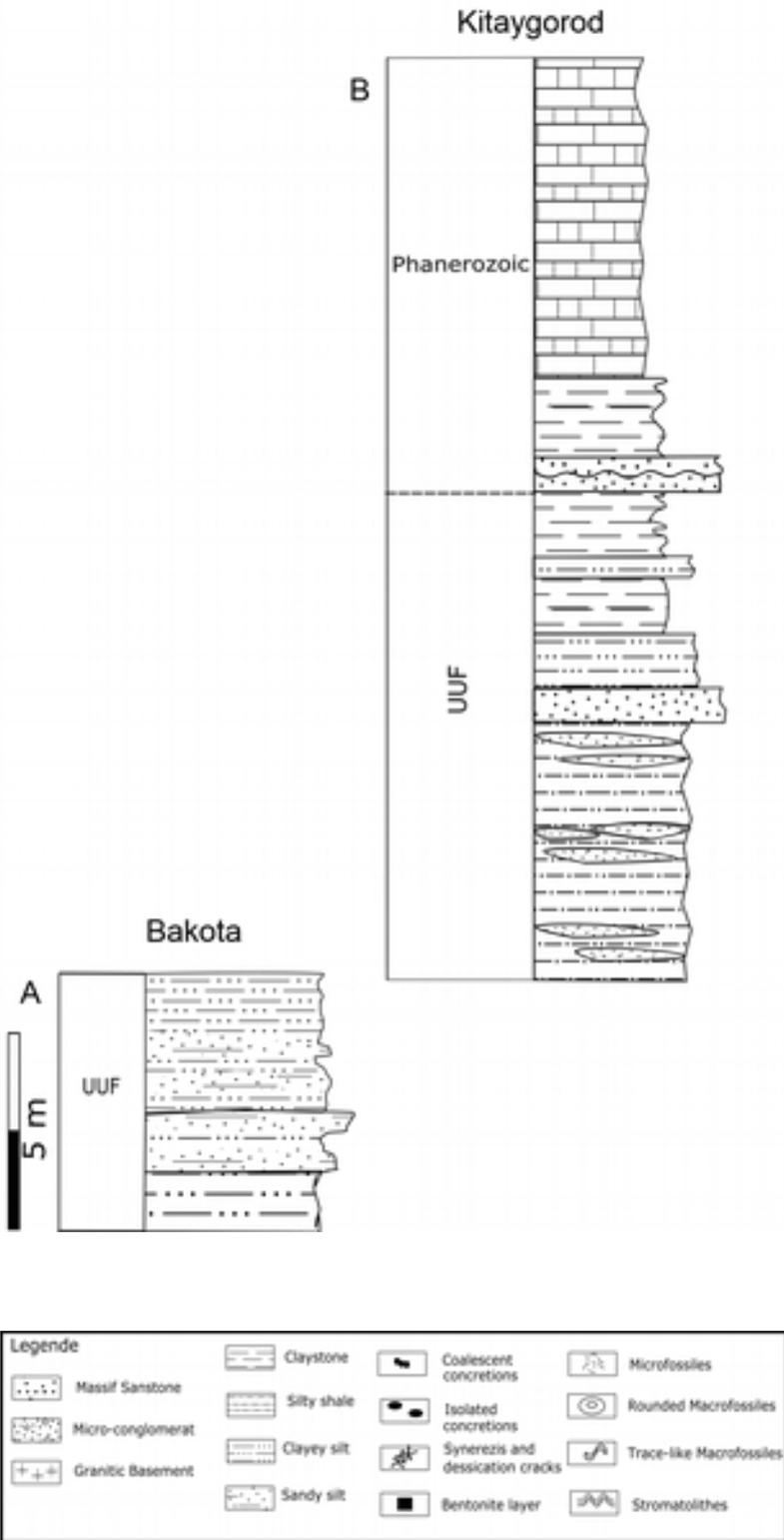
Log lithostratigraphique séquentiel (V2lom, V2yam, V2lyad) de la Formation de Moguilivska (FM) reconstitué d'après les observations des affleurements des sites de Novodnistrovsky, Bendashevka et Popeluhi.

Annexe 1 Figure 2



Log lithostratigraphique : A - de la Formation Yarishevka (FY) établi sur la base des observations des Séquences V2bern et V2bron sur le site de la vallée Borshive ; B/C - de la Formation Nagoryanska (FN), et de ses transitions avec les Séries Moguilive-Podilska et Kanilivska, établi sur la base des observations de la Séquences V2ka sur les sites de Lipchany et Timkive

Annexe 1 Figure 3



Logs litho-stratigraphiques des formations supérieures indifférenciées, ou « Upper Undifferentiated Formations » (UUF).

Annexe 2 Tableau 6.1

| Formation | Sample | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | MnO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | | |
|-----------|--------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|-------------------|------------------|-------|-------|
| FM | FM4 | 65.97 | 0.00 | 18.53 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 15.50 | | |
| | | 52.88 | 0.00 | 35.15 | 0.00 | 1.61 | 1.68 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 8.68 | | |
| | | 65.88 | 0.00 | 18.44 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 15.68 | | |
| | | 66.34 | 0.00 | 18.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 15.59 | | |
| | | 65.36 | 0.00 | 20.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.93 | 13.69 | |
| | | 69.78 | 0.00 | 20.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 10.15 | 0.00 | |
| | | 67.85 | 0.00 | 21.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 11.11 | 0.00 | |
| | | 68.66 | 0.00 | 20.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 11.12 | 0.00 | |
| | | 66.57 | 0.00 | 22.57 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.40 | 7.45 | 0.00 | |
| | FM5 | 64.91 | 0.00 | 19.18 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.65 | 14.96 | |
| | | 64.04 | 0.00 | 20.66 | 0.00 | 0.00 | 0.49 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.96 | 13.85 | |
| | | 65.92 | 0.00 | 19.17 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.97 | 13.94 | |
| | | 63.57 | 0.00 | 23.89 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.28 | 8.27 | 0.00 | 0.00 | |
| | | 65.36 | 0.00 | 20.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.93 | 13.69 | |
| | | 69.78 | 0.00 | 20.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 10.15 | 0.00 | |
| | | 67.85 | 0.00 | 21.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 11.11 | 0.00 | |
| | | 68.66 | 0.00 | 20.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 11.12 | 0.00 | |
| | | 66.57 | 0.00 | 22.57 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.40 | 7.45 | 0.00 | |
| | FM7 | 65.89 | 0.00 | 17.95 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.73 | 15.44 | |
| | | 65.13 | 0.00 | 17.75 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.91 | 16.21 | |
| | | 65.98 | 0.00 | 17.75 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.75 | 15.52 | |
| | | 61.98 | 0.00 | 17.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.37 | 16.74 | |
| | | 65.96 | 0.00 | 18.44 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.36 | 15.25 | |
| | | 69.66 | 0.00 | 17.63 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.34 | 12.37 | 0.00 | |
| | | 67.17 | 0.00 | 22.42 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.56 | 9.15 | 0.70 | |
| | | FY | FY1 | 64.13 | 0.00 | 19.36 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.93 | 15.58 |
| | | | | 63.70 | 0.17 | 19.55 | 0.00 | 0.21 | 0.35 | 0.00 | 0.30 | 0.47 | 15.24 |
| 63.87 | 0.00 | | | 23.46 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 4.31 | 7.52 | 0.69 | | |
| 65.26 | 0.00 | | | 19.32 | 0.00 | 0.02 | 0.20 | 0.00 | 0.10 | 2.22 | 12.86 | | |
| 64.21 | 0.00 | | | 19.35 | 0.00 | 0.01 | 0.16 | 0.00 | 0.06 | 0.82 | 15.23 | | |
| 67.93 | 0.00 | | | 20.70 | 0.00 | 0.01 | 0.16 | 0.00 | 0.72 | 9.63 | 0.71 | | |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | | 62.41 | 0.00 | 17.77 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 19.82 |
| | | 63.38 | 0.00 | 17.87 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.57 | 18.18 |
| | | 64.77 | 0.00 | 18.64 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.33 | 16.26 |
| | | 64.90 | 0.00 | 18.88 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.41 | 15.81 |
| | | 64.98 | 0.00 | 18.87 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.37 | 15.75 |
| | | 64.56 | 0.00 | 18.85 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.54 | 15.86 |
| | | 64.98 | 0.00 | 18.63 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.61 | 15.78 |
| | | 75.55 | 0.00 | 16.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 8.32 | 0.00 |
| | | | | | | | | | | | |
| | | 68.69 | 0.00 | 20.17 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.39 | 8.39 | 0.37 |
| | | 71.32 | 0.00 | 19.71 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 8.34 | 0.43 |
| | | 68.31 | 0.00 | 20.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.67 | 10.62 | 0.22 |
| | | 55.50 | 0.00 | 24.66 | 0.00 | 1.01 | 0.00 | 0.00 | 18.57 | 0.09 | 0.17 |
| | | 83.13 | 0.00 | 10.75 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.49 | 5.41 | 0.22 |
| | | 65.10 | 0.00 | 18.92 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.70 | 15.28 |
| | | 67.29 | 0.00 | 18.92 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.43 | 13.36 |
| | | 64.57 | 0.00 | 22.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.10 | 12.32 |
| | | 65.59 | 0.00 | 18.46 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.76 | 15.18 |
| | | 65.68 | 0.00 | 17.80 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 16.52 |
| | | 64.90 | 0.00 | 18.65 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 16.16 |
| | | 64.44 | 0.00 | 19.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.60 | 15.74 |
| | | 65.07 | 0.00 | 19.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.53 | 15.41 |
| | | 64.78 | 0.00 | 18.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.87 | 15.38 |
| | | 64.93 | 0.00 | 19.11 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.29 | 15.66 |
| | | 64.45 | 0.00 | 19.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 16.49 |
| | | 64.72 | 0.00 | 18.63 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.34 | 16.31 |
| | | 64.82 | 0.00 | 18.42 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.63 | 16.13 |
| | | 64.95 | 0.00 | 18.48 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.65 | 15.92 |
| | | 64.92 | 0.00 | 18.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.83 | 15.61 |
| | | 64.56 | 0.00 | 18.70 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.71 | 16.02 |

Annexe 2 Tableau 6.2

| Formation | Sample | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | MnO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O |
|-----------|--------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-------------------|------------------|
| FM | FM4 | 38.21 | 0.00 | 22.43 | 0.00 | 34.18 | 0.00 | 1.15 | 0.66 | 0.00 | 0.00 |
| | | 38.51 | 0.00 | 21.91 | 0.00 | 34.47 | 4.31 | 0.00 | 0.80 | 0.00 | 0.00 |
| | | 37.74 | 0.00 | 21.82 | 0.00 | 33.67 | 5.35 | 0.65 | 0.77 | 0.00 | 0.00 |
| | | 41.15 | 0.00 | 30.43 | 0.00 | 16.18 | 6.96 | 0.00 | 0.27 | 0.00 | 4.53 |
| | | 58.73 | 0.00 | 26.55 | 0.00 | 3.47 | 0.51 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.02 |
| | | 48.61 | 0.00 | 38.25 | 0.00 | 5.18 | 2.64 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.33 |
| | | 36.98 | 0.00 | 21.26 | 0.00 | 36.15 | 2.75 | 2.18 | 0.57 | 0.00 | 0.10 |
| | FM5 | 41.30 | 1.96 | 20.16 | 0.00 | 23.35 | 8.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.95 |
| | | 39.25 | 2.41 | 23.61 | 0.00 | 20.08 | 9.75 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.90 |
| | | 35.56 | 1.67 | 22.06 | 0.00 | 28.86 | 10.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.57 |
| | | 41.17 | 2.30 | 21.81 | 0.00 | 20.28 | 10.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.10 |
| | | 44.14 | 0.93 | 26.67 | 0.00 | 14.65 | 6.53 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.07 |
| | | 39.32 | 4.23 | 20.53 | 0.00 | 18.26 | 8.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 8.76 |
| | | 39.08 | 1.74 | 21.61 | 0.00 | 20.64 | 11.38 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.54 |
| 36.29 | 3.15 | 19.80 | 0.00 | 27.85 | 8.15 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.75 | | |
| FM7 | 52.40 | 0.00 | 35.20 | 0.00 | 1.22 | 1.17 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 9.87 | |
| FY | FY1 | 52.57 | 0.00 | 45.62 | 0.00 | 0.00 | 0.37 | 0.00 | 0.35 | 0.20 | 0.55 |
| | | 55.51 | 0.91 | 22.73 | 0.00 | 8.11 | 3.96 | 0.08 | 0.50 | 0.16 | 8.05 |
| | | 53.96 | 0.00 | 45.46 | 0.00 | 0.17 | 0.21 | 0.01 | 0.08 | 0.01 | 0.08 |
| | | 64.14 | 0.01 | 19.63 | 0.00 | 0.17 | 0.34 | 0.02 | 0.10 | 0.40 | 15.19 |
| | | 38.48 | 6.42 | 18.23 | 0.00 | 13.45 | 16.69 | 0.00 | 0.00 | 0.52 | 6.19 |
| | | 48.38 | 2.35 | 21.23 | 0.00 | 12.65 | 6.89 | 0.06 | 1.11 | 0.23 | 7.08 |
| | | 63.22 | 0.41 | 21.04 | 0.00 | 4.86 | 2.70 | 0.03 | 0.41 | 0.01 | 7.32 |
| | | 53.53 | 0.00 | 45.65 | 0.00 | 0.06 | 0.26 | 0.00 | 0.16 | 0.14 | 0.17 |
| | FY13 | 50.83 | 1.26 | 21.41 | 0.00 | 13.02 | 5.53 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.96 |
| | | 59.17 | 1.00 | 25.04 | 0.00 | 5.12 | 2.68 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.00 |
| | | 51.28 | 0.00 | 25.60 | 0.00 | 11.80 | 5.75 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.57 |
| | | 45.55 | 0.00 | 23.19 | 0.00 | 20.48 | 8.47 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.31 |
| | | 48.72 | 0.99 | 21.45 | 0.00 | 15.98 | 6.95 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.92 |
| | | 67.76 | 0.12 | 18.41 | 0.00 | 6.68 | 1.67 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.36 |
| 58.67 | 0.00 | 22.35 | 0.00 | 7.91 | 3.14 | 0.00 | 0.00 | 0.23 | 7.69 | | |

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------|
| | | 58.46 | 0.00 | 23.41 | 0.00 | 7.39 | 3.11 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 7.44 |
| | | 64.59 | 0.00 | 19.88 | 0.00 | 6.26 | 2.28 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 6.97 |
| | | 57.60 | 0.00 | 16.68 | 0.00 | 17.35 | 5.84 | 0.00 | 0.57 | 0.34 | 1.63 |
| | | 55.60 | 0.00 | 18.89 | 0.00 | 16.86 | 5.34 | 0.00 | 0.27 | 0.21 | 2.82 |
| | | 85.62 | 0.00 | 5.83 | 0.00 | 5.74 | 1.53 | 0.00 | 0.20 | 0.36 | 0.72 |
| | FY20/21 | 79.21 | 0.00 | 9.02 | 0.00 | 6.76 | 1.83 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.18 |
| | | 91.88 | 0.00 | 5.29 | 0.00 | 1.29 | 0.40 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.15 |
| | | 0.63 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.28 | 0.00 | 3.15 | 95.94 | 0.00 | 0.00 |
| | | 91.47 | 0.00 | 5.83 | 0.00 | 1.15 | 0.72 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 |
| | | 1.05 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.50 | 0.08 | 2.19 | 95.93 | 0.00 | 0.10 |
| | | 42.68 | 2.80 | 20.49 | 0.00 | 22.48 | 8.31 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.25 |
| | | 30.09 | 1.21 | 19.40 | 0.00 | 40.64 | 5.15 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.51 |
| | | 89.04 | 0.00 | 6.44 | 0.00 | 2.87 | 0.82 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.83 |
| | | 68.47 | 0.60 | 13.34 | 0.00 | 9.99 | 5.93 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.67 |
| | | 84.95 | 0.00 | 7.97 | 0.00 | 4.72 | 1.28 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.09 |
| 76.62 | 0.00 | 11.68 | 0.00 | 7.69 | 2.63 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.39 | | |
| 61.11 | 0.00 | 16.65 | 0.00 | 14.33 | 6.07 | 0.00 | 0.60 | 0.72 | 0.51 | | |
| FN | FN2 | 72.06 | 0.42 | 18.51 | 0.00 | 2.95 | 1.02 | 0.05 | 1.38 | 0.39 | 3.22 |
| | | 57.56 | 2.39 | 24.51 | 0.00 | 6.67 | 1.52 | 0.10 | 0.45 | 0.05 | 6.75 |
| | | 61.62 | 0.88 | 21.86 | 0.00 | 7.30 | 1.71 | 0.11 | 0.90 | 0.03 | 5.59 |
| | | 55.78 | 0.76 | 25.50 | 0.00 | 9.82 | 2.31 | 0.04 | 0.66 | 0.09 | 5.04 |
| | | 56.38 | 0.98 | 23.34 | 0.00 | 8.82 | 1.84 | 1.23 | 3.13 | 0.46 | 3.82 |
| | | 27.00 | 0.12 | 11.42 | 0.00 | 8.23 | 1.22 | 38.93 | 4.27 | 0.59 | 2.52 |
| | | 58.05 | 0.00 | 4.39 | 0.00 | 4.00 | 0.63 | 23.77 | 5.41 | 0.27 | 1.20 |
| | FN4 | 47.40 | 1.08 | 24.74 | 0.00 | 19.55 | 3.06 | 0.08 | 0.00 | 1.00 | 3.09 |
| | | 65.76 | 0.69 | 16.51 | 0.00 | 11.81 | 1.96 | 0.04 | 0.00 | 0.53 | 2.69 |
| | | 58.54 | 0.82 | 19.51 | 0.00 | 14.75 | 2.30 | 0.14 | 0.00 | 0.63 | 3.32 |
| | | 43.52 | 0.47 | 25.90 | 0.00 | 22.29 | 3.23 | 0.23 | 0.00 | 1.05 | 3.31 |
| | | 52.00 | 1.05 | 24.06 | 0.00 | 15.57 | 2.63 | 0.04 | 0.00 | 0.80 | 3.84 |
| | | 46.97 | 1.28 | 25.97 | 0.00 | 17.70 | 2.90 | 0.22 | 0.00 | 0.93 | 4.04 |
| | | 49.58 | 0.65 | 24.43 | 0.00 | 18.35 | 2.86 | 0.13 | 0.00 | 0.71 | 3.30 |

| Format ion | Sample | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | MnO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O |
|------------|--------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-------------------|------------------|
|------------|--------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-------------------|------------------|

| | | | | | | | | | | | | |
|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|------|
| FN | FN9 | 52.20 | 0.91 | 26.23 | 0.00 | 10.63 | 3.02 | 0.12 | 0.00 | 0.99 | 5.91 | |
| | | 55.49 | 0.85 | 22.04 | 0.00 | 14.85 | 2.27 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 4.50 | |
| | | 52.06 | 0.69 | 29.03 | 0.00 | 8.60 | 2.62 | 0.07 | 0.00 | 0.48 | 6.44 | |
| | | 55.68 | 0.21 | 25.43 | 0.00 | 9.25 | 2.81 | 0.00 | 0.00 | 1.14 | 5.49 | |
| | | 60.71 | 1.00 | 21.65 | 0.00 | 9.43 | 2.00 | 0.01 | 0.00 | 0.35 | 4.85 | |
| | | 63.47 | 0.03 | 18.54 | 0.00 | 9.92 | 2.34 | 0.00 | 0.00 | 1.22 | 4.48 | |
| UUF | UUF1 | 54.79 | 0.00 | 45.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | |
| | | 30.68 | 0.68 | 26.39 | 0.00 | 35.57 | 6.10 | 0.11 | 0.28 | 0.00 | 0.19 | |
| | | 36.97 | 1.62 | 21.24 | 0.00 | 26.77 | 10.91 | 0.20 | 1.44 | 0.00 | 0.84 | |
| | | 34.34 | 0.00 | 27.15 | 0.00 | 31.37 | 6.30 | 0.02 | 0.67 | 0.00 | 0.16 | |
| | | 33.19 | 0.23 | 26.11 | 0.00 | 32.77 | 5.93 | 0.04 | 0.53 | 0.01 | 1.19 | |
| | | 54.98 | 0.00 | 32.72 | 0.00 | 2.48 | 1.71 | 0.03 | 0.39 | 0.05 | 7.63 | |
| | | 79.91 | 0.21 | 14.71 | 0.00 | 1.16 | 0.49 | 0.02 | 0.06 | 0.04 | 3.40 | |
| | | 59.13 | 0.07 | 26.03 | 0.00 | 5.41 | 1.55 | 0.05 | 0.37 | 0.06 | 7.33 | |
| | | 31.01 | 0.17 | 28.15 | 0.00 | 33.01 | 6.00 | 0.10 | 0.52 | 0.23 | 0.81 | |
| | | 69.99 | 0.13 | 19.55 | 0.00 | 1.85 | 1.27 | 0.03 | 0.44 | 0.35 | 6.38 | |
| | | 39.96 | 1.44 | 22.59 | 0.00 | 24.77 | 7.88 | 0.14 | 1.36 | 0.00 | 1.85 | |
| | UUF15 | 67.85 | 0.00 | 22.17 | 0.00 | 2.32 | 1.89 | 0.00 | 0.00 | 0.22 | 5.55 | |
| | | 66.76 | 0.00 | 21.00 | 0.00 | 3.57 | 2.67 | 0.00 | 0.00 | 0.27 | 5.74 | |
| | | 57.50 | 0.00 | 27.01 | 0.00 | 5.29 | 3.92 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 6.16 | |
| | | 43.00 | 2.03 | 27.12 | 0.00 | 12.95 | 8.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.92 | |
| | | 39.85 | 1.65 | 24.33 | 0.00 | 19.48 | 9.39 | 0.00 | 0.00 | 0.29 | 5.01 | |
| | | 49.97 | 0.00 | 21.52 | 0.00 | 20.58 | 7.21 | 0.00 | 0.00 | 0.28 | 0.44 | |
| | | 40.53 | 0.00 | 22.03 | 0.00 | 23.25 | 13.61 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.58 | |
| | | 61.79 | 0.48 | 24.78 | 0.00 | 5.10 | 3.16 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.69 | |
| | | 50.79 | 0.98 | 30.56 | 0.00 | 6.05 | 4.36 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.27 | |
| | | 42.33 | 0.87 | 23.51 | 0.00 | 15.59 | 11.41 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 6.29 | |
| | | 39.35 | 0.56 | 28.39 | 0.00 | 19.98 | 8.58 | 0.00 | 0.00 | 0.27 | 2.88 | |
| | UUF33 | 48.33 | 0.00 | 35.10 | 0.00 | 3.58 | 1.07 | 0.00 | 0.00 | 0.48 | 11.43 | |
| | | 49.32 | 1.84 | 25.58 | 0.00 | 9.52 | 6.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.69 | |
| | | 30.19 | 1.70 | 21.81 | 0.00 | 37.68 | 5.17 | 0.15 | 0.47 | 0.17 | 2.67 | |
| | | 34.45 | 0.03 | 28.49 | 0.00 | 28.99 | 5.79 | 0.05 | 0.11 | 0.04 | 2.07 | |
| | | | 36.45 | 0.56 | 25.85 | 0.00 | 27.05 | 6.75 | 0.00 | 0.30 | 0.13 | 2.91 |
| | | | 53.10 | 0.39 | 27.17 | 0.00 | 9.47 | 3.43 | 0.00 | 0.06 | 0.41 | 5.97 |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--------------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|-----------|
| | | 45.16 | 0.82 | 29.07 | 0.00 | 14.70 | 5.07 | 0.14 | 0.06 | 0.44 | 4.52 |
| | | 30.94 | 0.00 | 27.53 | 0.00 | 33.64 | 6.32 | 0.03 | 0.24 | 0.16 | 1.14 |
| | | 32.24 | 3.62 | 21.95 | 0.00 | 29.21 | 11.09 | 0.12 | 0.23 | 0.34 | 1.20 |
| | | 34.90 | 0.86 | 21.75 | 0.00 | 29.37 | 10.11 | 0.12 | 0.55 | 0.48 | 1.85 |
| | | 39.73 | 0.09 | 25.51 | 0.00 | 24.58 | 5.57 | 0.06 | 0.14 | 0.39 | 3.92 |
| | | 46.89 | 1.08 | 35.77 | 0.00 | 4.86 | 1.41 | 0.07 | 0.00 | 1.30 | 8.61 |
| | | 33.90 | 0.07 | 24.94 | 0.00 | 32.41 | 4.07 | 0.36 | 0.39 | 0.30 | 3.57 |
| | | 45.70 | 0.04 | 24.94 | 0.00 | 14.40 | 9.13 | 0.14 | 0.01 | 0.52 | 5.11 |
| | | 44.48 | 0.43 | 27.19 | 0.00 | 10.60 | 4.02 | 0.03 | 7.47 | 0.07 | 5.71 |
| | | 34.62 | 0.07 | 28.10 | 0.00 | 28.22 | 5.84 | 0.21 | 0.00 | 0.41 | 2.54 |
| | | 36.66 | 4.66 | 21.17 | 0.00 | 25.00 | 8.83 | 0.23 | 1.34 | 0.10 | 2.02 |
| | | 41.49 | 2.05 | 28.31 | 0.00 | 18.43 | 3.53 | 0.17 | 0.07 | 0.31 | 5.65 |
| | | 39.57 | 0.11 | 27.69 | 0.00 | 23.32 | 4.31 | 0.18 | 0.21 | 0.04 | 4.55 |
| | UUF40 | 57.06 | 0.02 | 19.34 | 0.00 | 11.75 | 2.82 | 0.06 | 0.08 | 0.11 | 8.76 |
| | | 66.57 | 0.05 | 19.83 | 0.00 | 4.00 | 2.00 | 0.02 | 0.58 | 0.42 | 6.52 |
| | | 61.89 | 0.30 | 21.46 | 0.00 | 5.30 | 2.47 | 0.05 | 0.42 | 0.39 | 7.72 |
| | | 66.47 | 0.00 | 18.70 | 0.00 | 4.49 | 1.98 | 0.02 | 0.23 | 0.50 | 7.61 |
| | | 60.08 | 0.51 | 23.38 | 0.00 | 5.56 | 2.42 | 0.00 | 0.12 | 0.48 | 7.45 |
| | | 56.30 | 0.00 | 17.18 | 0.00 | 14.47 | 2.52 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 9.30 |
| | | 56.43 | 0.00 | 20.03 | 0.00 | 11.28 | 3.15 | 0.00 | 0.14 | 0.37 | 8.61 |
| | | 56.26 | 0.02 | 20.07 | 0.00 | 11.17 | 2.95 | 0.01 | 0.26 | 0.38 | 8.88 |
| | | 57.03 | 0.00 | 19.03 | 0.00 | 11.74 | 3.11 | 0.00 | 0.10 | 0.34 | 8.65 |
| | | 56.68 | 0.06 | 19.02 | 0.00 | 11.67 | 3.03 | 0.03 | 0.12 | 0.45 | 8.94 |
| | | 56.63 | 0.05 | 17.21 | 0.00 | 13.68 | 2.95 | 0.02 | 0.11 | 0.39 | 8.96 |
| | | 63.85 | 0.39 | 19.05 | 0.00 | 0.16 | 0.27 | 0.01 | 0.00 | 0.95 | 15.3 3 |

Annexe 3 Tableau 7.1

| FM | | | | | | |
|------------|---------|--------|--------------|-------------|-----------|-------|
| | Argiles | Quartz | K-Feldspaths | Plagioclase | Carbonate | S |
| | % | % | % | % | % | % |
| FM9 | 36.0 | 13.6 | 44.9 | 5.5 | 0.0 | 100.0 |
| FM8 | 3.3 | 36.7 | 18.9 | 40.7 | 0.3 | 100.0 |
| FM7 | 0.0 | 67.2 | 20.9 | 11.6 | 0.3 | 100.0 |
| FM6 | 0.0 | 35.1 | 47.7 | 16.4 | 0.9 | 100.0 |

| | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|-----|-------|
| FM5 | 5.2 | 43.5 | 27.9 | 23.3 | 0.0 | 100.0 |
| FM4 | 2.3 | 51.2 | 21.0 | 25.5 | 0.0 | 100.0 |
| FM3 | 32.3 | 16.9 | 37.1 | 13.7 | 0.0 | 100.0 |
| FM2 | 2.3 | 44.9 | 23.2 | 29.2 | 0.5 | 100.0 |
| FM1 | 8.9 | 45.1 | 4.1 | 41.9 | 0.0 | 100.0 |

Annexe 3 Tableau 7.2

| | FY | | | | | |
|-------------|-----------|--------|--------------|-------------|-----------|--------|
| | Argiles | Quartz | K-Feldspaths | Plagioclase | Carbonate | S |
| | % | % | % | % | % | % |
| FY21 | 19.12 | 69.74 | 0.00 | 6.74 | 4.40 | 100.00 |
| FY20 | 17.71 | 69.32 | 0.00 | 8.95 | 4.02 | 100.00 |
| FY19 | 22.44 | 67.04 | 0.00 | 10.52 | 0.00 | 100.00 |
| FY18 | 29.35 | 62.56 | 0.00 | 8.08 | 0.00 | 100.00 |
| FY17 | 18.74 | 71.50 | 0.00 | 9.76 | 0.00 | 100.00 |
| FY16 | 0.00 | 49.45 | 35.96 | 13.95 | 0.64 | 100.00 |
| FY15 | 0.00 | 49.08 | 18.23 | 32.69 | 0.00 | 100.00 |
| FY14 | 0.00 | 82.77 | 11.28 | 5.95 | 0.00 | 100.00 |
| FY13 | 0.00 | 79.26 | 14.18 | 6.56 | 0.00 | 100.00 |
| FY12 | 0.00 | 75.86 | 24.14 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FY11 | 13.15 | 43.10 | 24.78 | 18.44 | 0.53 | 100.00 |
| FY10 | 4.08 | 57.12 | 38.80 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FY9 | 29.24 | 37.09 | 21.39 | 12.28 | 0.00 | 100.00 |
| FY8 | 15.35 | 36.74 | 19.33 | 28.58 | 0.00 | 100.00 |
| FY7 | 21.33 | 36.43 | 28.14 | 14.11 | 0.00 | 100.00 |
| FY6 | 95.03 | 4.97 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FY5 | 95.81 | 4.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FY4 | 16.01 | 46.64 | 23.93 | 13.42 | 0.00 | 100.00 |
| FY3 | 10.00 | 46.77 | 21.84 | 21.39 | 0.00 | 100.00 |
| FY2 | 50.72 | 20.82 | 19.25 | 9.22 | 0.00 | 100.00 |
| FY1 | 56.89 | 43.11 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.3

| FN | | | | | | | |
|-------------|---------|--------|--------------|-------------|-----------|-----------|----------|
| | Argiles | Quartz | K-Feldspaths | Plagioclase | Carbonate | Phosphate | S |
| | % | % | % | % | % | % | % |
| FN12 | 42.79 | 46.18 | 3.37 | 7.66 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FN11 | 44.64 | 47.16 | 4.27 | 3.94 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FN10 | 43.89 | 40.63 | 6.17 | 9.31 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FN9 | 46.06 | 34.42 | 4.99 | 9.37 | 0.00 | 5.17 | 100.00 |
| FN8 | 53.01 | 36.19 | 0.00 | 10.80 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FN7 | 55.72 | 32.67 | 6.06 | 5.56 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FN6 | 34.50 | 21.22 | 0.00 | 10.26 | 3.32 | 30.71 | 100.00 |
| FN5 | 52.39 | 34.12 | 0.00 | 4.52 | 0.80 | 8.18 | 100.00 |
| FN4 | 59.72 | 31.60 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 8.68 | 100.00 |
| FN3 | 52.88 | 39.75 | 0.00 | 7.37 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FN2 | 12.21 | 9.67 | 0.00 | 0.00 | 78.12 | 0.00 | 100.00 |
| FN1 | 59.53 | 34.02 | 2.68 | 3.76 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.4

| UUF1 | | | | | | |
|--------------|---------|--------|--------------|-------------|-----------|----------|
| | Argiles | Quartz | K-Feldspaths | Plagioclase | Carbonate | S |
| | % | % | % | % | % | % |
| UUF21 | 11.77 | 45.52 | 11.33 | 30.26 | 1.13 | 100.00 |
| UUF20 | 13.48 | 44.96 | 11.92 | 29.64 | 0.00 | 100.00 |
| UUF19 | 8.27 | 32.86 | 11.57 | 47.30 | 0.00 | 100.00 |
| UUF18 | 20.71 | 37.83 | 12.48 | 28.98 | 0.00 | 100.00 |
| UUF17 | 19.60 | 35.04 | 10.14 | 34.35 | 0.87 | 100.00 |
| UUF16 | 17.23 | 43.99 | 7.55 | 30.06 | 1.16 | 100.00 |
| UUF15 | 19.06 | 35.01 | 20.08 | 25.28 | 0.56 | 100.00 |
| UUF14 | 8.31 | 66.45 | 9.87 | 15.36 | 0.00 | 100.00 |
| UUF13 | 8.52 | 49.34 | 15.26 | 25.07 | 1.81 | 100.00 |
| UUF12 | 21.77 | 34.94 | 12.22 | 31.06 | 0.00 | 100.00 |
| UUF11 | 18.98 | 33.34 | 18.19 | 29.49 | 0.00 | 100.00 |

| | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| UUF10 | 20.99 | 38.86 | 11.55 | 28.61 | 0.00 | 100.00 |
| UUF9 | 14.21 | 35.25 | 7.36 | 43.19 | 0.00 | 100.00 |
| UUF8 | 22.61 | 30.85 | 12.37 | 34.17 | 0.00 | 100.00 |
| UUF7 | 13.94 | 36.46 | 13.90 | 35.70 | 0.00 | 100.00 |
| UUF6 | 19.12 | 38.68 | 9.25 | 32.95 | 0.00 | 100.00 |
| UUF5 | 13.53 | 48.85 | 0.00 | 36.97 | 0.65 | 100.00 |
| UUF4 | 33.77 | 28.22 | 12.79 | 25.22 | 0.00 | 100.00 |
| UUF3 | 34.86 | 35.03 | 0.00 | 29.71 | 0.40 | 100.00 |
| UUF2 | 37.06 | 37.39 | 4.28 | 21.26 | 0.00 | 100.00 |
| UUF1 | 5.75 | 78.64 | 0.00 | 13.79 | 1.82 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.5

UUF2

| | Argiles | Quartz | K-Feldspaths | Plagioclase | Carbonate | Phosphate | S |
|--------------|---------|--------|--------------|-------------|-----------|-----------|--------|
| | 4,50 Å | 3,34 Å | 3,24 Å | 3,19 Å | 3,03 Å | 2,, Å | totale |
| | % | % | % | % | % | % | % |
| UUF43 | 11.21 | 8.71 | 6.25 | 7.85 | 76.95 | 0.00 | 100.00 |
| UUF42 | 17.52 | 11.68 | 5.48 | 8.17 | 65.65 | 0.00 | 100.00 |
| UUF41 | 18.61 | 15.73 | 4.50 | 7.61 | 65.65 | 0.00 | 100.00 |
| UUF40 | 17.92 | 66.76 | 12.79 | 0.00 | 2.53 | 0.00 | 100.00 |
| UUF39 | 20.78 | 67.53 | 11.69 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF38 | 26.94 | 52.53 | 12.03 | 8.50 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF37 | 27.19 | 51.09 | 11.09 | 10.63 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF36 | 9.83 | 48.98 | 13.93 | 27.26 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF35 | 12.43 | 74.85 | 0.00 | 12.72 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF34 | 30.85 | 47.76 | 10.92 | 10.46 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF33 | 34.09 | 40.02 | 10.91 | 14.99 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF32 | 37.81 | 32.12 | 8.80 | 21.28 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF31 | 35.87 | 42.01 | 8.25 | 13.87 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF30 | 0.00 | 100.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF29 | 0.00 | 80.53 | 0.00 | 11.40 | 8.06 | 0.00 | 100.00 |
| UUF28 | 21.53 | 51.65 | 7.51 | 15.61 | 3.71 | 0.00 | 100.00 |
| UUF27 | 22.76 | 46.00 | 12.15 | 17.76 | 1.32 | 0.00 | 100.00 |

| | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| UUF26 | 17.82 | 20.44 | 0.00 | 8.17 | 49.89 | 3.67 | 100.00 |
| UUF25 | 32.03 | 35.04 | 15.25 | 17.68 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF24 | 34.57 | 38.01 | 9.75 | 17.67 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF23 | 31.73 | 35.98 | 11.27 | 21.02 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF22 | 39.40 | 32.72 | 9.95 | 17.94 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.6

| FM | | | | | | | |
|------------|--------|--------|----------|----------|-------|--------|--------|
| | LCI | WCI | Ch-Mg,Fe | Ch-Fe,Mg | ML | K | S |
| | 10,5 Å | 10,0 Å | (14 Å | 7,07 Å | 11 Å | 7,15 Å | |
| | % | % | % | % | % | % | |
| FM9 | 0.00 | 55.82 | 0.00 | 0.00 | 32.00 | 12.18 | 100.00 |
| FM8 | 5.49 | 13.44 | 0.00 | 34.18 | 9.62 | 37.26 | 100.00 |
| FM7 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| FM6 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| FM5 | 23.05 | 29.17 | 0.00 | 34.19 | 13.59 | 0.00 | 100.00 |
| FM4 | 21.85 | 47.32 | 30.83 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FM3 | 7.53 | 21.69 | 7.08 | 0.00 | 51.62 | 12.09 | 100.00 |
| FM2 | 13.33 | 68.54 | 0.00 | 18.12 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FM1 | 5.29 | 38.09 | 0.00 | 56.61 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.7

| FY | | | | | | | |
|-------------|--------|--------|----------|----------|-------|--------|--------|
| | LCI | WCI | Ch-Mg,Fe | Ch-Fe,Mg | ML | K | S |
| | 10,5 Å | 10,0 Å | (14 Å | 7,07 Å | 11 Å | 7,15 Å | |
| | % | % | % | % | % | % | % |
| FY21 | 0.00 | 8.20 | 28.56 | 33.29 | 29.95 | 0.00 | 100.00 |
| FY20 | 0.00 | 10.00 | 32.96 | 30.45 | 26.59 | 0.00 | 100.00 |
| FY19 | 38.04 | 27.23 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 34.73 | 100.00 |
| FY18 | 44.67 | 33.88 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 21.45 | 100.00 |
| FY17 | 23.77 | 11.89 | 35.74 | 28.61 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FY16 | 49.33 | 13.55 | 0.00 | 37.12 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| FY15 | 78.45 | 21.55 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |

| | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|------|-------|--------|--------|
| FY14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| FY13 | 5.88 | 3.51 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 90.61 | 100.00 |
| FY12 | 9.59 | 5.05 | 44.65 | 0.00 | 0.00 | 40.71 | 100.00 |
| FY11 | 6.97 | 8.64 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 84.39 | 100.00 |
| FY10 | 4.40 | 3.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 91.70 | 100.00 |
| FY9 | 49.37 | 6.74 | 15.21 | 0.00 | 0.00 | 28.68 | 100.00 |
| FY8 | 41.82 | 7.71 | 15.09 | 0.00 | 0.00 | 35.37 | 100.00 |
| FY7 | 15.52 | 33.52 | 0.00 | 0.00 | 18.07 | 32.88 | 100.00 |
| FY6 | 28.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 65.76 | 6.05 | 100.00 |
| FY5 | 26.84 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 61.05 | 12.11 | 100.00 |
| FY4 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 | 100.00 |
| FY3 | 52.28 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 47.72 | 100.00 |
| FY2 | 0.00 | 8.64 | 0.00 | 0.00 | 74.02 | 17.35 | 100.00 |
| FY1 | 0.00 | 25.70 | 0.00 | 0.00 | 46.41 | 27.90 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.8

| FN | | | | | | | | |
|-------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------------|---------------|----------|
| | LCI | WCI | Ch-Mg,Fe | Ch-Fe,Mg | ML | IS Verm/Sm | K | S |
| | 10,5 Å | 10,0 Å | (14 Å | 7,07 Å | 11 Å | 15,2 Å | 7,15 Å | |
| | % | % | % | % | % | % | % | % |
| FN12 | 0.00 | 33.99 | 0.00 | 0.00 | 54.85 | 0.00 | 11.15 | 100.00 |
| FN11 | 0.00 | 38.65 | 0.00 | 0.00 | 53.25 | 0.00 | 8.10 | 100.00 |
| FN10 | 0.00 | 38.36 | 0.00 | 0.00 | 49.15 | 0.00 | 12.48 | 100.00 |
| FN9 | 0.00 | 13.19 | 0.00 | 0.00 | 13.33 | 19.10 | 54.39 | 100.00 |
| FN8 | 0.00 | 12.15 | 0.00 | 0.00 | 31.94 | 28.36 | 27.55 | 100.00 |
| FN7 | 0.00 | 13.32 | 0.00 | 0.00 | 31.47 | 27.24 | 27.97 | 100.00 |
| FN6 | 0.00 | 7.50 | 0.00 | 0.00 | 25.90 | 24.82 | 41.78 | 100.00 |
| FN5 | 0.00 | 25.75 | 0.00 | 0.00 | 31.31 | 16.50 | 26.44 | 100.00 |
| FN4 | 0.00 | 17.71 | 0.00 | 0.00 | 27.80 | 24.55 | 29.94 | 100.00 |
| FN3 | 0.00 | 17.99 | 0.00 | 0.00 | 32.84 | 15.03 | 34.14 | 100.00 |
| FN2 | 0.00 | 28.18 | 0.00 | 0.00 | 34.46 | 0.00 | 37.37 | 100.00 |
| FN1 | 0.00 | 12.51 | 0.00 | 0.00 | 40.76 | 14.47 | 32.26 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.9

UUF1

| | LCI | WCI | Ch-Mg,Fe | Ch-Fe,Mg | ML | K | S |
|-------|--------|--------|----------|----------|-------|--------|--------|
| | 10,5 Å | 10,0 Å | (14 Å | 7,07 Å | 11 Å | 7,15 Å | |
| | % | % | % | % | % | % | % |
| UUF21 | 0.00 | 27.41 | 20.94 | 24.46 | 0.00 | 27.19 | 100.00 |
| UUF20 | 7.51 | 23.47 | 21.45 | 28.34 | 0.00 | 19.22 | 100.00 |
| UUF19 | 11.45 | 28.09 | 11.55 | 9.56 | 0.00 | 39.35 | 100.00 |
| UUF18 | 22.97 | 17.17 | 24.69 | 35.18 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF17 | 20.24 | 15.56 | 22.82 | 41.37 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF16 | 25.41 | 11.94 | 22.86 | 39.80 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF15 | 36.17 | 19.05 | 13.59 | 10.05 | 0.00 | 21.14 | 100.00 |
| UUF14 | 9.65 | 20.19 | 27.28 | 42.88 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF13 | 9.24 | 17.20 | 27.51 | 46.05 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF12 | 36.28 | 20.92 | 14.57 | 9.39 | 0.00 | 18.83 | 100.00 |
| UUF11 | 0.00 | 53.13 | 10.26 | 0.00 | 0.00 | 36.60 | 100.00 |
| UUF10 | 18.88 | 16.79 | 23.32 | 23.93 | 0.00 | 17.08 | 100.00 |
| UUF9 | 13.60 | 12.34 | 42.80 | 31.26 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF8 | 19.29 | 26.48 | 20.05 | 10.12 | 0.00 | 24.06 | 100.00 |
| UUF7 | 20.54 | 16.76 | 32.85 | 29.85 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF6 | 0.00 | 30.86 | 31.05 | 38.09 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF5 | 0.00 | 6.47 | 23.84 | 48.57 | 21.11 | 0.00 | 100.00 |
| UUF4 | 0.00 | 8.92 | 0.00 | 61.64 | 29.44 | 0.00 | 100.00 |
| UUF3 | 0.00 | 8.55 | 9.19 | 0.00 | 23.50 | 58.77 | 100.00 |
| UUF2 | 0.00 | 5.99 | 6.46 | 0.00 | 26.58 | 60.98 | 100.00 |
| UUF1 | 0.00 | 4.58 | 4.64 | 0.00 | 10.70 | 80.09 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.10

UUF2

| | LCI | WCI | Ch-Mg,Fe | Ch-Fe,Mg | ML | IS ChI-Sm | K | S |
|--------------|--------|--------|----------|----------|-------|-----------|--------|--------|
| | 10,5 Å | 10,0 Å | (14 Å | 7,07 Å | 11 Å | (15 Å) | 7,15 Å | |
| | % | % | % | % | % | % | % | % |
| UUF43 | 6.48 | 44.71 | 22.86 | 25.95 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF42 | 11.61 | 39.05 | 25.92 | 23.42 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF41 | 8.17 | 36.61 | 29.46 | 25.75 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF40 | 0.00 | 22.57 | 13.01 | 35.11 | 29.30 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF39 | 0.00 | 8.84 | 10.46 | 69.41 | 11.29 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF38 | 0.00 | 21.82 | 29.52 | 10.32 | 38.34 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF37 | 0.00 | 18.13 | 10.07 | 8.94 | 45.27 | 0.00 | 17.59 | 100.00 |
| UUF36 | 0.00 | 24.00 | 10.40 | 0.00 | 28.50 | 3.18 | 33.92 | 100.00 |
| UUF35 | 0.00 | 12.80 | 19.63 | 45.75 | 21.82 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF34 | 0.00 | 15.25 | 21.84 | 22.38 | 27.77 | 0.00 | 12.75 | 100.00 |
| UUF33 | 0.00 | 19.57 | 22.20 | 20.10 | 24.40 | 3.73 | 10.00 | 100.00 |
| UUF32 | 0.00 | 13.10 | 14.99 | 27.80 | 32.08 | 3.83 | 8.20 | 100.00 |
| UUF31 | 0.00 | 16.40 | 16.27 | 8.12 | 29.11 | 0.00 | 30.10 | 100.00 |
| UUF30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| UUF29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF28 | 0.00 | 9.96 | 24.58 | 41.43 | 24.03 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF27 | 0.00 | 10.59 | 22.11 | 43.44 | 23.86 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF26 | 0.00 | 21.71 | 54.07 | 0.00 | 24.22 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| UUF25 | 0.00 | 14.54 | 30.14 | 22.53 | 22.94 | 0.00 | 9.85 | 100.00 |
| UUF24 | 0.00 | 17.56 | 29.36 | 11.59 | 33.94 | 0.00 | 7.55 | 100.00 |
| UUF23 | 0.00 | 13.25 | 19.98 | 29.81 | 26.53 | 0.00 | 10.43 | 100.00 |
| UUF22 | 0.00 | 12.85 | 16.23 | 17.84 | 29.02 | 0.00 | 24.05 | 100.00 |

Annexe 3 Tableau 7.11 Résultatsde MEB descarbonates

| Formation | Sample | Position of analyse | Fe2+ | Mg | Mn | Ca |
|-----------|--|---------------------|-------|-------|-------|---------|
| FY | FY1 | 1p | 0.207 | 0.692 | 0.496 | 98.604 |
| | | 2p | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 100.000 |
| | | 3p | 0.000 | 1.081 | 0.000 | 98.919 |
| | | 4p | 0.104 | 0.333 | 2.084 | 97.480 |
| | | 5a | 0.147 | 0.531 | 1.055 | 98.267 |
| | | 6p | 0.081 | 0.215 | 3.057 | 96.648 |
| | | 7p | 0.023 | 0.544 | 2.344 | 97.089 |
| | FY13 | 8p | 0.000 | 0.000 | 2.041 | 97.959 |
| | | 9a | 0.000 | 0.000 | 1.227 | 98.773 |
| | | 10a | 0.000 | 0.000 | 0.960 | 99.040 |
| | | 11a | 0.000 | 0.237 | 1.774 | 97.989 |
| | FY20 | 12m | 0.000 | 0.000 | 2.045 | 97.955 |
| | | 13m | 0.000 | 0.000 | 4.388 | 95.612 |
| | | 14m | 0.000 | 0.000 | 6.852 | 93.148 |
| | | 15m | 0.253 | 0.099 | 6.653 | 92.995 |
| | | 16m | 0.286 | 0.391 | 6.230 | 93.093 |
| | | 17m | 0.144 | 0.916 | 5.583 | 93.358 |
| | | 18m | 0.246 | 0.134 | 2.815 | 96.805 |
| | | 19m | 0.247 | 0.472 | 4.330 | 94.951 |
| | | 20m | 0.137 | 0.101 | 4.015 | 95.746 |
| FN | FN2 (stromatolite-like or cone-in-cone structure) | 21m | 0.443 | 0.055 | 5.572 | 93.931 |
| | | 22m | 0.373 | 0.000 | 4.472 | 95.155 |
| | | 23m | 0.637 | 0.043 | 5.573 | 93.747 |
| | | 24m | 0.535 | 0.332 | 5.429 | 93.704 |
| | | 25m | 0.600 | 0.192 | 5.858 | 93.350 |
| | | 26m | 0.631 | 0.029 | 5.243 | 94.096 |
| | | 27m | 0.977 | 0.232 | 5.673 | 93.118 |
| | | 29m | 0.604 | 0.212 | 6.064 | 93.119 |
| | | 30m | 0.692 | 0.110 | 6.697 | 92.501 |
| | | 31m | 1.309 | 0.228 | 7.191 | 91.272 |

| | | | | | | |
|------------|-------------------|------------|--------|--------|--------|--------|
| | concrétion | 32m | 0.563 | 0.002 | 5.843 | 93.592 |
| | | 33m | 0.560 | 0.157 | 5.547 | 93.737 |
| | | 34m | 2.045 | 0.267 | 10.459 | 87.228 |
| | | 35m | 1.674 | 0.343 | 9.778 | 88.205 |
| | | 36m | 2.440 | 0.112 | 12.761 | 84.687 |
| | | 37m | 2.019 | 0.942 | 10.347 | 86.692 |
| | | 38m | 2.102 | 0.468 | 10.181 | 87.249 |
| UUF | UUF1 | 40a | 0.000 | 0.243 | 6.281 | 93.475 |
| | | 41p | 0.110 | 0.217 | 4.360 | 95.313 |
| | | 42a | 0.697 | 1.605 | 3.116 | 94.582 |
| | | 43a | 0.328 | 0.265 | 2.546 | 96.861 |
| | | 44a | 0.000 | 0.170 | 6.244 | 93.586 |
| | | 45a | 0.464 | 0.000 | 2.987 | 96.548 |
| | UUF40 | 46p | 17.524 | 23.375 | 36.649 | 22.452 |
| | | 47a | 0.539 | 0.731 | 0.593 | 98.137 |

Annexe 4 Tableau 8.3

| | FM3 | FM5 | FMB | FM9 | FM9' |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------------------------------|--------|
| | silty shale | silty shale | sandy shale | silty shale (9' green / 9' purple) | |
| Rb | 228,41 | 95,42 | 105,42 | 276,27 | 294,34 |
| Rb EF | 1,69 | 1,02 | 0,97 | 1,59 | 1,79 |
| Cs | 7,73 | 1,75 | 2,23 | 14,37 | 15,36 |
| Cs EF | 0,61 | 0,20 | 0,22 | 0,88 | 0,99 |
| Be | 4,14 | 1,96 | 1,37 | 5,01 | 2,73 |
| Be EF | | | | | |
| Ba | 681,86 | 550,75 | 463,86 | 367,51 | 275,22 |
| Ba EF | 1,24 | 1,45 | 1,05 | 0,52 | 0,41 |
| Sr | 131,25 | 113,88 | 96,38 | 103,07 | 101,49 |
| Sr EF | 0,78 | 0,97 | 0,71 | 0,47 | 0,49 |
| Zr | 357,98 | 140,69 | 177,47 | 205,89 | 194,12 |
| Zr EF | 2,01 | 1,14 | 1,24 | 0,90 | 0,90 |
| Hf | 9,85 | 3,49 | 4,84 | 5,41 | 5,58 |
| Hf EF | 2,33 | 1,19 | 1,42 | 1,00 | 1,08 |
| U | 3,36 | 1,54 | 2,00 | 2,43 | 1,22 |
| U EF | 1,28 | 0,85 | 0,95 | 0,72 | 0,38 |
| Th | 19,35 | 8,91 | 11,86 | 11,62 | 11,13 |
| Th EF | 1,56 | 1,04 | 1,19 | 0,73 | 0,74 |
| V | 66,09 | 39,31 | 48,86 | 194,30 | 246,50 |
| V EF | 0,52 | 0,45 | 0,48 | 1,19 | 1,59 |
| Nb | 9,24 | 5,44 | 6,95 | 15,58 | 17,87 |
| Nb EF | 0,57 | 0,49 | 0,54 | 0,76 | 0,91 |
| Ta | 1,04 | 0,80 | 0,69 | 1,33 | 1,43 |
| Ta EF | 0,96 | 1,07 | 0,80 | 0,96 | 1,08 |
| Cr | 68,20 | 46,22 | 67,23 | 183,62 | 179,46 |
| Cr EF | 0,73 | 0,72 | 0,90 | 1,54 | 1,58 |
| Mo | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Mo EF | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| W | 1,17 | 0,00 | 0,00 | 2,17 | 1,55 |
| W EF | 0,51 | 0,00 | 0,00 | 0,74 | 0,56 |
| Co | 6,12 | 1,98 | 6,39 | 17,20 | 19,75 |
| Co EF | 0,31 | 0,15 | 0,41 | 0,69 | 0,83 |
| Ni | 24,00 | 13,74 | 18,65 | 52,41 | 58,26 |
| Ni EF | 0,52 | 0,43 | 0,50 | 0,88 | 1,03 |
| Cu | 12,29 | 5,77 | 4,61 | 9,64 | 503,92 |
| Cu EF | 0,29 | 0,20 | 0,14 | 0,18 | 9,78 |
| Zn | 37,99 | 13,58 | 14,40 | 45,52 | 56,28 |
| Zn EF | 0,53 | 0,27 | 0,25 | 0,49 | 0,64 |
| Cd | 0,06 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,04 |
| Cd EF | | | | | |
| In | 0,05 | 0,00 | < L.D. | 0,10 | 0,10 |
| In EF | | | | | |
| Ga | 28,06 | 15,80 | 14,44 | 30,89 | 28,36 |
| Ga EF | 1,66 | 1,35 | 1,06 | 1,42 | 1,38 |
| Pb | 12,83 | 10,33 | 12,35 | 10,40 | 10,64 |
| Pb EF | 0,76 | 0,88 | 0,90 | 0,48 | 0,52 |
| Sn | 3,50 | 1,53 | 2,28 | 3,54 | 3,27 |
| Sn EF | 1,03 | 0,65 | 0,84 | 0,81 | 0,79 |
| Ge | 1,74 | 1,35 | 1,51 | 2,18 | 3,08 |
| Ge EF | | | | | |
| As | 0,51 | 0,55 | 2,98 | 15,71 | 1,14 |
| As EF | | | | | |
| Sb | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 0,24 | 0,19 |
| Sb EF | | | | | |
| Bi | 0,47 | 0,24 | 0,14 | 0,35 | 0,33 |
| Bi EF | 2,23 | 1,64 | 0,83 | 1,28 | 1,28 |
| Sc | 11,08 | 6,04 | 9,00 | 27,43 | 30,54 |
| Sc EF | 0,82 | 0,64 | 0,82 | 1,58 | 1,85 |
| Y | 17,59 | 11,08 | 10,02 | 24,24 | 32,99 |
| Y EF | 0,77 | 0,70 | 0,54 | 0,83 | 1,19 |

Annexe 4 Tableau 8.4

| | FY1 | FY3 | FY7 | FY11 | FY15 | FY20 | FY21 |
|-------|--------|-------------|--------|-----------|--------|--|--------|
| | | silty shale | | sandstone | | silty shale (21 - green, 20 - purple) | |
| Rb | 289.50 | 279.50 | 170.81 | 80.89 | 90.86 | 71.91 | 66.60 |
| Rb EF | 1.85 | 1.81 | 1.28 | 0.83 | 1.61 | 1.03 | 1.02 |
| Cs | 11.62 | 13.04 | 8.87 | 1.67 | 1.65 | 4.46 | 4.23 |
| Cs EF | 0.79 | 0.90 | 0.71 | 0.18 | 0.31 | 0.68 | 0.69 |
| Be | 4.32 | 4.92 | 3.51 | 1.04 | 0.34 | 1.25 | 1.20 |
| Be EF | | | | | | | |
| Ba | 240.71 | 249.67 | 413.59 | 526.41 | 625.86 | 230.76 | 232.88 |
| Ba EF | 0.38 | 0.40 | 0.76 | 1.33 | 2.74 | 0.81 | 0.88 |
| Sr | 43.44 | 48.43 | 88.76 | 108.26 | 93.81 | 47.13 | 50.68 |
| Sr EF | 0.22 | 0.25 | 0.53 | 0.89 | 1.33 | 0.54 | 0.62 |
| Zr | 210.23 | 233.85 | 237.40 | 114.85 | 41.97 | 86.37 | 81.10 |
| Zr EF | 1.02 | 1.15 | 1.36 | 0.90 | 0.57 | 0.94 | 0.94 |
| Hf | 5.90 | 6.40 | 6.56 | 3.02 | 1.15 | 2.37 | 2.24 |
| Hf EF | 1.20 | 1.33 | 1.58 | 0.99 | 0.66 | 1.09 | 1.10 |
| U | 3.06 | 7.69 | 2.10 | 0.75 | 0.73 | 0.82 | 0.97 |
| U EF | 1.01 | 2.57 | 0.82 | 0.40 | 0.67 | 0.61 | 0.77 |
| Th | 13.90 | 13.77 | 13.36 | 5.13 | 2.76 | 6.18 | 5.75 |
| Th EF | 0.97 | 0.98 | 1.10 | 0.58 | 0.54 | 0.97 | 0.96 |
| V | 184.37 | 210.59 | 92.81 | 25.50 | 8.83 | 34.96 | 29.80 |
| V EF | 1.25 | 1.46 | 0.74 | 0.28 | 0.17 | 0.53 | 0.49 |
| Nb | 17.36 | 19.21 | 18.46 | 4.71 | 1.19 | 7.44 | 7.13 |
| Nb EF | 0.93 | 1.05 | 1.17 | 0.41 | 0.18 | 0.90 | 0.92 |
| Ta | 1.46 | 1.56 | 1.40 | 0.41 | 0.09 | 0.61 | 0.59 |
| Ta EF | 1.16 | 1.26 | 1.31 | 0.53 | 0.19 | 1.09 | 1.13 |
| Cr | 123.05 | 154.36 | 67.86 | 18.84 | 10.92 | 33.68 | 32.61 |
| Cr EF | 1.14 | 1.45 | 0.74 | 0.28 | 0.28 | 0.70 | 0.73 |
| Mo | 3.52 | 1.76 | 0.00 | 0.00 | 2.09 | 0.00 | 0.00 |
| Mo EF | 3.60 | 1.82 | 0.00 | 0.00 | 5.96 | 0.00 | 0.00 |
| W | 2.21 | 2.36 | 1.19 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.00 |
| W EF | 0.84 | 0.91 | 0.53 | 0.00 | 0.00 | 0.70 | 0.00 |
| Co | 25.18 | 11.33 | 3.05 | 1.42 | 3.18 | 55.87 | 69.44 |
| Co EF | 1.12 | 0.51 | 0.16 | 0.10 | 0.39 | 5.57 | 7.39 |
| Ni | 25.92 | 19.75 | 10.08 | 7.87 | 18.32 | 38.68 | 39.24 |
| Ni EF | 0.48 | 0.37 | 0.22 | 0.24 | 0.95 | 1.61 | 1.75 |
| Cu | 111.73 | 31.96 | 8.86 | 37.04 | 10.77 | 3.73 | 4.09 |
| Cu EF | 2.28 | 0.66 | 0.21 | 1.22 | 0.61 | 0.17 | 0.20 |
| Zn | 168.41 | 50.88 | 25.39 | 8.90 | 16.13 | 47.88 | 44.76 |
| Zn EF | 2.02 | 0.62 | 0.36 | 0.17 | 0.54 | 1.29 | 1.29 |
| Cd | 0.06 | 0.04 | 0.07 | 0.03 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| Cd EF | | | | | | | |
| In | 0.10 | 0.09 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.05 |
| In EF | | | | | | | |
| Ga | 28.97 | 30.72 | 23.74 | 9.98 | 7.08 | 12.51 | 12.08 |
| Ga EF | 1.48 | 1.59 | 1.43 | 0.82 | 1.01 | 1.43 | 1.48 |
| Pb | 63.26 | 21.82 | 9.52 | 10.00 | 11.44 | 3.10 | 2.12 |
| Pb EF | 3.23 | 1.13 | 0.57 | 0.82 | 1.63 | 0.35 | 0.26 |
| Sn | 3.90 | 4.08 | 2.97 | 1.12 | 1.44 | 1.79 | 1.35 |
| Sn EF | 1.00 | 1.06 | 0.89 | 0.46 | 1.02 | 1.03 | 0.83 |
| Ge | 2.17 | 2.32 | 1.64 | 1.09 | 1.25 | 1.76 | 1.74 |
| Ge EF | | | | | | | |
| As | 15.76 | 31.03 | 2.53 | 1.06 | 0.82 | 0.74 | 0.83 |
| As EF | | | | | | | |
| Sb | 2.06 | 1.95 | 0.13 | 0.08 | 0.07 | 0.25 | 0.22 |
| Sb EF | | | | | | | |
| Bi | 0.46 | 0.37 | 0.26 | 0.23 | 0.10 | 0.13 | 0.37 |
| Bi EF | 1.89 | 1.34 | 1.24 | 1.50 | 1.11 | 1.20 | 3.59 |
| Sc | 30.16 | 25.12 | 13.46 | 3.40 | 2.03 | 13.80 | 13.73 |
| Sc EF | 1.92 | 1.63 | 1.01 | 0.35 | 0.36 | 1.98 | 2.10 |
| Y | 18.48 | 25.64 | 31.23 | 10.92 | 9.71 | 14.49 | 16.27 |
| Y EF | 0.70 | 0.98 | 1.39 | 0.66 | 1.02 | 1.23 | 1.47 |

Annexe 4 Tableau 8.5

| | FN1 | FN2 | FN5 | FN9 | FN12 |
|-------|-------------|-----------------------------------|--------|-------------|--------|
| | clayey silt | *stromatolite be-like layer | | clayey silt | |
| Rb | 148.01 | 83.21 | 150.19 | 168.03 | 236.79 |
| Rb EF | 0.89 | 0.92 | 0.93 | 1.10 | 1.40 |
| Cs | 9.75 | 5.39 | 10.00 | 11.28 | 25.30 |
| Cs EF | 0.62 | 0.63 | 0.66 | 0.79 | 1.60 |
| Be | 3.15 | 1.60 | 3.29 | 3.11 | 3.28 |
| Be EF | | | | | |
| Ba | 329.75 | 206.90 | 355.90 | 441.76 | 918.76 |
| Ba EF | 0.49 | 0.56 | 0.54 | 0.71 | 1.34 |
| Sr | 63.55 | 99.86 | 115.74 | 151.73 | 101.76 |
| Sr EF | 0.31 | 0.88 | 0.57 | 0.79 | 0.48 |
| Zr | 203.82 | 126.00 | 193.85 | 158.00 | 185.07 |
| Zr EF | 0.93 | 1.06 | 0.91 | 0.79 | 0.84 |
| Hf | 5.52 | 3.51 | 5.45 | 4.43 | 5.15 |
| Hf EF | 1.06 | 1.24 | 1.08 | 0.93 | 0.98 |
| U | 3.85 | 2.40 | 4.31 | 4.56 | 3.15 |
| U EF | 1.19 | 1.37 | 1.37 | 1.54 | 0.96 |
| Th | 16.38 | 8.84 | 16.75 | 13.81 | 15.53 |
| Th EF | 1.08 | 1.07 | 1.13 | 0.99 | 1.01 |
| V | 132.89 | 77.68 | 143.98 | 113.03 | 188.32 |
| V EF | 0.85 | 0.92 | 0.95 | 0.79 | 1.19 |
| Nb | 17.90 | 10.25 | 17.84 | 14.55 | 16.55 |
| Nb EF | 0.91 | 0.95 | 0.93 | 0.80 | 0.83 |
| Ta | 1.50 | 0.88 | 1.60 | 1.32 | 1.47 |
| Ta EF | 1.13 | 1.21 | 1.23 | 1.08 | 1.09 |
| Cr | 96.10 | 52.42 | 99.20 | 86.24 | 116.70 |
| Cr EF | 0.84 | 0.84 | 0.89 | 0.82 | 1.01 |
| Mo | 1.96 | 0.90 | 1.38 | 1.52 | 0.85 |
| Mo EF | 1.89 | 1.59 | 1.36 | 1.59 | 0.80 |
| W | 2.00 | 0.00 | 2.00 | 1.76 | 1.76 |
| W EF | 0.71 | 0.00 | 0.73 | 0.68 | 0.62 |
| Co | 20.68 | 75.76 | 18.42 | 20.52 | 16.61 |
| Co EF | 0.86 | 5.82 | 0.79 | 0.93 | 0.69 |
| Ni | 41.33 | 15.87 | 43.17 | 38.22 | 25.27 |
| Ni EF | 0.72 | 0.51 | 0.77 | 0.73 | 0.44 |
| Cu | 38.88 | 17.03 | 44.05 | 3.79 | 61.30 |
| Cu EF | 0.75 | 0.60 | 0.87 | 0.08 | 1.16 |
| Zn | 123.16 | 45.44 | 127.20 | 66.13 | 92.46 |
| Zn EF | 1.39 | 0.94 | 1.48 | 0.81 | 1.03 |
| Cd | 0.11 | 0.26 | 0.20 | 0.02 | 0.12 |
| Cd EF | | | | | |
| In | 0.07 | < L.D. | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| In EF | | | | | |
| Ga | 27.94 | 16.56 | 27.18 | 25.53 | 31.95 |
| Ga EF | 1.34 | 1.46 | 1.34 | 1.34 | 1.52 |
| Pb | 12.78 | 24.10 | 26.54 | 13.01 | 6.37 |
| Pb EF | 0.61 | 2.13 | 1.31 | 0.68 | 0.30 |
| Sn | 4.27 | 2.65 | 4.21 | 3.91 | 4.87 |
| Sn EF | 1.03 | 1.17 | 1.04 | 1.02 | 1.15 |
| Ge | 3.08 | 1.59 | 2.70 | 3.58 | 2.10 |
| Ge EF | | | | | |
| As | 3.61 | 15.97 | 9.99 | 6.77 | 7.07 |
| As EF | | | | | |
| Sb | 0.39 | 0.30 | 0.52 | 0.50 | 0.51 |
| Sb EF | | | | | |
| Bi | 0.50 | 0.36 | 0.51 | 0.28 | 0.16 |
| Bi EF | 1.92 | 2.57 | 2.03 | 1.16 | 0.60 |
| Se | 22.59 | 13.32 | 24.53 | 21.20 | 23.96 |
| Se EF | 1.36 | 1.47 | 1.51 | 1.39 | 1.42 |
| Y | 35.16 | 44.48 | 85.70 | 145.99 | 31.62 |
| Y EF | 1.25 | 2.91 | 3.13 | 5.66 | 1.11 |

Annexe 4 Tableau 8.6

| | 00F2 | 00F5 | 00F6 | 00F7 | 00F8 | 00F9 | 00F10 | 00F11 | 00F12 | 00F13 | 00F14 | 00F15 | 00F16 | 00F17 | 00F18 | 00F19 | 00F20 | 00F21 |
|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | Groupes | | | | | | | | | Sous-Groupes | | | | | | | | |
| | G1 | | | G2 | | | G3 | | | S1 | | | S2 | | | S3 | | |
| Kb | 10362 | 7725 | 8848 | 2009 | 8467 | 8428 | 10383 | 11226 | 12736 | 16216 | 4639 | 13957 | 8017 | 7634 | 10429 | 7037 | 7128 | 8234 |
| Rb-EP | 666 | 679 | 670 | 679 | 689 | 669 | 678 | 685 | 688 | 666 | 682 | 698 | 669 | 678 | 684 | 699 | 667 | 665 |
| Ca | 467 | 371 | 378 | 337 | 396 | 338 | 337 | 439 | 791 | 190 | 147 | 948 | 382 | 301 | 379 | 341 | 338 | 300 |
| Ca-EP | 032 | 040 | 032 | 029 | 044 | 029 | 044 | 032 | 030 | 034 | 034 | 071 | 030 | 028 | 030 | 025 | 030 | 022 |
| Da | 328 | 399 | 389 | 388 | 344 | 338 | 387 | 388 | 337 | 071 | 066 | 236 | 120 | 138 | 183 | 040 | 189 | 091 |
| Da-EP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Da | 27838 | 21436 | 44824 | 38244 | 39909 | 40748 | 55376 | 51280 | 82838 | 93837 | 60281 | 44437 | 40978 | 94828 | 47784 | 53833 | 139522 | 91886 |
| Da-EP | 943 | 954 | 887 | 978 | 101 | 938 | 105 | 895 | 187 | 134 | 203 | 112 | 997 | 134 | 935 | 138 | 279 | 132 |
| Fe | 8643 | 8646 | 8877 | 9230 | 11121 | 9197 | 9443 | 9632 | 10630 | 8434 | 8789 | 11338 | 9322 | 10321 | 8640 | 8835 | 19372 | 8935 |
| Fe-EP | 829 | 871 | 836 | 864 | 893 | 883 | 837 | 838 | 839 | 879 | 863 | 863 | 984 | 076 | 856 | 889 | 878 | 874 |
| Zr | 40036 | 21838 | 29349 | 44771 | 41038 | 30848 | 19286 | 40978 | 21336 | 41721 | 94479 | 28891 | 24388 | 24071 | 31174 | 24838 | 19678 | 30733 |
| Zr-EP | 388 | 384 | 376 | 387 | 338 | 382 | 340 | 342 | 342 | 371 | 389 | 338 | 339 | 348 | 391 | 384 | 382 | 389 |
| Hf | 3141 | 422 | 746 | 1084 | 934 | 746 | 642 | 1102 | 334 | 1039 | 2423 | 729 | 822 | 938 | 820 | 672 | 477 | 921 |
| Hf-EP | 238 | 203 | 388 | 267 | 320 | 288 | 338 | 366 | 323 | 381 | 418 | 164 | 388 | 374 | 289 | 238 | 208 | 301 |
| U | 437 | 179 | 240 | 294 | 221 | 221 | 231 | 289 | 347 | 238 | 277 | 204 | 241 | 167 | 289 | 188 | 203 | 182 |
| U-EP | 148 | 094 | 196 | 123 | 125 | 093 | 097 | 144 | 389 | 148 | 193 | 118 | 107 | 078 | 124 | 055 | 099 | 197 |
| Th | 3371 | 744 | 932 | 3322 | 784 | 6094 | 1646 | 1584 | 3031 | 2037 | 1484 | 1249 | 787 | 733 | 1131 | 412 | 836 | 1838 |
| Th-EP | 104 | 042 | 096 | 097 | 096 | 088 | 096 | 129 | 889 | 128 | 127 | 094 | 074 | 078 | 119 | 007 | 088 | 134 |
| V | 3141 | 4229 | 8817 | 7338 | 7637 | 6033 | 8836 | 8625 | 11382 | 3494 | 3849 | 11433 | 4342 | 4127 | 9438 | 6748 | 3177 | 3421 |
| V-EP | 638 | 947 | 872 | 868 | 879 | 868 | 871 | 876 | 883 | 848 | 888 | 886 | 848 | 888 | 881 | 888 | 834 | 848 |
| Nb | 2144 | 1176 | 1338 | 1267 | 1120 | 1101 | 1488 | 1734 | 1887 | 790 | 901 | 1833 | 1107 | 871 | 1818 | 897 | 1864 | 948 |
| Nb-EP | 113 | 182 | 103 | 093 | 099 | 096 | 094 | 109 | 099 | 078 | 184 | 189 | 088 | 647 | 122 | 073 | 085 | 082 |
| Ta | 186 | 099 | 128 | 098 | 095 | 189 | 137 | 182 | 138 | 071 | 074 | 148 | 090 | 073 | 144 | 073 | 087 | 079 |
| Ta-EP | 147 | 126 | 128 | 107 | 122 | 182 | 135 | 135 | 139 | 184 | 127 | 139 | 097 | 094 | 147 | 099 | 182 | 192 |
| Co | 4182 | 3633 | 7913 | 7272 | 4828 | 7189 | 7888 | 8608 | 10348 | 4047 | 3896 | 11139 | 4127 | 4474 | 10428 | 4843 | 5420 | 4888 |
| Co-EP | 038 | 034 | 091 | 092 | 100 | 087 | 086 | 095 | 124 | 048 | 088 | 114 | 077 | 042 | 117 | 048 | 075 | 071 |
| Ni | 908 | 388 | 090 | 647 | 608 | 620 | 098 | 834 | 820 | 029 | 888 | 800 | 800 | 800 | 800 | 800 | 800 | 800 |
| Ni-EP | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 | 008 |
| W | 142 | 096 | 112 | 096 | 096 | 096 | 117 | 141 | 129 | 088 | 187 | 136 | 088 | 088 | 122 | 088 | 088 | 088 |
| W-EP | 837 | 054 | 052 | 056 | 068 | 048 | 052 | 043 | 057 | 088 | 128 | 938 | 088 | 088 | 088 | 088 | 088 | 088 |
| Mo | 737 | 2402 | 1329 | 1488 | 972 | 1814 | 1377 | 1624 | 2323 | 836 | 838 | 2323 | 1481 | 927 | 1738 | 1828 | 943 | 834 |
| Mo-EP | 638 | 378 | 084 | 084 | 071 | 081 | 071 | 086 | 321 | 078 | 843 | 113 | 089 | 039 | 887 | 049 | 042 | 041 |
| Ru | 2343 | 1588 | 3429 | 3129 | 2333 | 4038 | 3828 | 3188 | 4748 | 3413 | 1318 | 4909 | 3188 | 3327 | 2123 | 2123 | 2188 | 2188 |
| Ru-EP | 048 | 048 | 090 | 083 | 078 | 087 | 086 | 079 | 091 | 048 | 822 | 101 | 882 | 642 | 875 | 637 | 048 | 048 |
| Rh | 088 | 327 | 312 | 348 | 1827 | 443 | 2588 | 443 | 1828 | 684 | 328 | 4806 | 10427 | 943 | 1429 | 419 | 181 | 2428 |
| Rh-EP | 008 | 017 | 013 | 013 | 031 | 012 | 085 | 014 | 023 | 023 | 014 | 103 | 288 | 028 | 024 | 013 | 012 | 088 |
| Pd | 4944 | 3638 | 7129 | 3028 | 4421 | 4428 | 7848 | 3827 | 8728 | 2242 | 2296 | 9444 | 7139 | 5488 | 8848 | 3428 | 4728 | 1528 |
| Pd-EP | 039 | 070 | 189 | 082 | 087 | 096 | 111 | 087 | 137 | 049 | 439 | 137 | 119 | 094 | 122 | 088 | 078 | 078 |
| Cd | 054 | 093 | 038 | 032 | 049 | 029 | 087 | 089 | 054 | 088 | 827 | 005 | 084 | 084 | 018 | 003 | 088 | 087 |
| Cd-EP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| In | 088 | 083 | 084 | 084 | 084 | 084 | 088 | 088 | 088 | 088 | 888 | 887 | 084 | 083 | 888 | 088 | 083 | 888 |
| In-EP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ga | 3898 | 1271 | 1906 | 1718 | 1838 | 1888 | 2321 | 2178 | 2628 | 973 | 942 | 3646 | 1747 | 1486 | 2028 | 1338 | 1488 | 1348 |
| Ga-EP | 128 | 164 | 108 | 119 | 129 | 123 | 133 | 131 | 143 | 091 | 187 | 158 | 128 | 138 | 131 | 104 | 113 | 111 |
| Pb | 342 | 281 | 433 | 279 | 734 | 647 | 688 | 1070 | 838 | 888 | 743 | 579 | 421 | 498 | 494 | 391 | 431 | 494 |
| Pb-EP | 017 | 023 | 041 | 040 | 042 | 042 | 048 | 043 | 047 | 078 | 081 | 022 | 028 | 038 | 032 | 044 | 048 | 038 |
| Sn | 352 | 383 | 231 | 191 | 186 | 183 | 279 | 242 | 218 | 138 | 121 | 288 | 179 | 148 | 243 | 133 | 138 | 188 |
| Sn-EP | 029 | 044 | 071 | 044 | 078 | 048 | 081 | 079 | 071 | 041 | 048 | 378 | 041 | 033 | 078 | 088 | 034 | 078 |
| Ge | 281 | 184 | 189 | 143 | 194 | 138 | 131 | 142 | 146 | 134 | 142 | 178 | 141 | 131 | 137 | 131 | 136 | 134 |
| Ge-EP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| As | 148 | 072 | 396 | 186 | 275 | 281 | 196 | 446 | 571 | 141 | 146 | 519 | 881 | 097 | 128 | 139 | 149 | 888 |
| As-EP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sb | 042 | 044 | 038 | 028 | 036 | 022 | 027 | 037 | 034 | 038 | 027 | 026 | 027 | 028 | 028 | 027 | 038 | 027 |
| Sb-EP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bi | 088 | 011 | 038 | 011 | 043 | 027 | 011 | 048 | 048 | 023 | 014 | 027 | 028 | 049 | 038 | 021 | 031 | 047 |
| Bi-EP | 031 | 078 | 148 | 048 | 388 | 119 | 033 | 231 | 224 | 149 | 136 | 122 | 122 | 3802 | 464 | 138 | 190 | 187 |
| Se | 3747 | 791 | 1448 | 2182 | 1182 | 1188 | 2476 | 1704 | 1788 | 438 | 447 | 1885 | 1028 | 938 | 1878 | 888 | 948 | 834 |
| Se-EP | 111 | 041 | 114 | 103 | 171 | 099 | 119 | 128 | 121 | 077 | 091 | 132 | 091 | 085 | 124 | 082 | 098 | 084 |
| Y | 3123 | 2117 | 2649 | 2739 | 2133 | 2421 | 2343 | 3848 | 3830 | 3637 | 4218 | 3271 | 2843 | 2274 | 2978 | 2490 | 2388 | 2822 |
| Y-EP | 193 | 128 | 128 | 142 | 134 | 117 | 119 | 188 | 133 | 242 | 142 | 187 | 128 | 122 | 142 | 134 | 134 | 129 |

Annexe 4 Tableau 8.7

| | USE22 | USE23 | USE25 | USE26 | USE27 | USE33 | USE34 | USE36 | USE27 | USE38 | USE29 | USE40 | USE41 | USE42 | USE43 |
|-------|-------------|--------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|-------------|--------|------------|--------|-----------|--------|--------|
| | clayey silt | | | | sandy silt | | | | clayey silt | | sandy silt | | loesslike | | |
| Bk | 124.20 | 88.77 | 109.31 | 81.54 | 69.28 | 121.79 | 101.31 | 144.97 | 107.81 | 88.31 | 10.43 | 60.05 | 41.77 | 17.50 | 11.04 |
| Bk EF | 0.83 | 0.85 | 0.93 | 0.71 | 0.77 | 0.88 | 0.86 | 0.83 | 1.03 | 0.93 | 0.91 | 1.09 | 1.14 | 1.14 | 1.14 |
| Cs | 5.69 | 3.96 | 4.13 | 1.78 | 1.61 | 5.43 | 3.71 | 6.24 | 3.87 | 3.50 | 1.17 | 2.14 | 1.85 | 1.62 | 1.08 |
| Cs EF | 0.41 | 0.38 | 0.37 | 0.33 | 0.29 | 0.42 | 0.33 | 0.38 | 0.29 | 0.42 | 0.22 | 0.41 | 0.34 | 0.33 | 0.31 |
| Be | 2.49 | 1.68 | 1.79 | 1.12 | 1.04 | 2.13 | 1.59 | 4.07 | 1.78 | 1.93 | 0.87 | 2.11 | 0.83 | 0.75 | 0.48 |
| Be EF | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bs | 681.30 | 311.09 | 349.32 | 470.00 | 221.83 | 446.70 | 417.99 | 130.45 | 417.52 | 478.94 | 226.41 | 107.91 | 90.74 | 110.70 | 184.44 |
| Bs EF | 0.81 | 0.66 | 0.77 | 2.07 | 0.57 | 0.83 | 0.87 | 0.75 | 0.97 | 1.29 | 1.90 | 0.93 | 0.66 | 0.84 | 1.24 |
| Sr | 54.17 | 50.54 | 49.75 | 114.09 | 34.97 | 48.68 | 51.41 | 64.95 | 53.71 | 44.85 | 21.89 | 40.01 | 271.49 | 314.68 | 302.77 |
| Sr EF | 0.30 | 0.35 | 0.34 | 1.00 | 0.33 | 0.28 | 0.35 | 0.31 | 0.72 | 0.39 | 0.46 | 0.58 | 3.93 | 7.74 | 11.62 |
| Zr | 228.64 | 231.33 | 206.74 | 30.17 | 233.15 | 271.28 | 355.97 | 423.42 | 311.26 | 325.74 | 391.78 | 402.54 | 52.02 | 43.40 | 32.91 |
| Zr EF | 1.19 | 1.51 | 1.33 | 0.67 | 1.05 | 1.49 | 2.29 | 1.95 | 1.80 | 2.71 | 3.38 | 3.59 | 1.10 | 1.02 | 1.19 |
| Bl | 6.15 | 8.00 | 5.58 | 1.35 | 6.39 | 7.21 | 9.00 | 10.53 | 13.24 | 8.44 | 10.14 | 10.57 | 1.44 | 1.19 | 0.93 |
| Bl EF | 1.34 | 1.47 | 1.31 | 0.74 | 1.13 | 1.69 | 2.46 | 1.93 | 4.06 | 2.93 | 3.83 | 6.36 | 1.25 | 1.17 | 1.40 |
| U | 2.70 | 2.30 | 2.72 | 1.79 | 1.89 | 2.81 | 3.32 | 3.29 | 3.51 | 2.24 | 1.64 | 1.40 | 0.84 | 0.77 | 0.64 |
| U EF | 0.85 | 1.02 | 1.19 | 1.62 | 1.02 | 1.05 | 1.33 | 1.56 | 2.72 | 1.56 | 1.33 | 1.37 | 1.10 | 1.21 | 1.38 |
| Th | 11.83 | 9.33 | 10.17 | 3.79 | 7.21 | 12.25 | 11.39 | 17.55 | 11.60 | 11.70 | 9.83 | 10.44 | 3.30 | 3.81 | 2.01 |
| Th EF | 0.80 | 0.87 | 0.94 | 0.73 | 0.82 | 0.97 | 1.05 | 1.10 | 1.23 | 1.40 | 1.84 | 2.08 | 0.96 | 1.02 | 1.04 |
| V | 118.47 | 88.44 | 80.43 | 40.90 | 34.97 | 193.10 | 86.14 | 135.50 | 79.19 | 79.23 | 13.26 | 42.53 | 27.74 | 26.28 | 13.92 |
| V EF | 0.86 | 0.74 | 0.73 | 0.30 | 0.43 | 0.88 | 0.78 | 0.88 | 0.81 | 0.83 | 0.64 | 0.83 | 0.30 | 0.30 | 0.31 |
| Wb | 17.17 | 13.74 | 13.68 | 4.88 | 10.53 | 17.96 | 15.08 | 24.17 | 13.17 | 12.33 | 0.80 | 7.32 | 3.75 | 3.29 | 2.17 |
| Wb EF | 0.99 | 0.99 | 0.97 | 0.72 | 0.92 | 1.09 | 1.07 | 1.17 | 1.04 | 1.13 | 1.21 | 1.12 | 0.84 | 0.81 | 0.88 |
| Ta | 1.41 | 1.12 | 1.17 | 0.41 | 0.99 | 1.50 | 1.24 | 2.80 | 1.22 | 0.99 | 0.67 | 0.99 | 0.32 | 0.27 | 0.19 |
| Ta EF | 1.20 | 1.20 | 1.14 | 0.90 | 1.17 | 1.35 | 1.21 | 1.41 | 1.46 | 1.35 | 1.16 | 1.34 | 1.10 | 1.05 | 1.08 |
| Cr | 80.82 | 72.99 | 64.14 | 28.78 | 58.25 | 91.32 | 69.52 | 121.85 | 61.26 | 48.33 | 28.12 | 34.87 | 23.95 | 21.27 | 15.16 |
| Cr EF | 0.90 | 0.91 | 0.79 | 0.73 | 0.77 | 0.96 | 0.95 | 1.01 | 0.88 | 1.01 | 0.74 | 0.90 | 0.85 | 0.84 | 1.04 |
| Ms | 0.57 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 1.51 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ms EF | 0.82 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.21 | 1.38 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W | 1.80 | 1.29 | 1.42 | 0.80 | 1.02 | 1.73 | 1.42 | 2.47 | 1.43 | 1.25 | 0.80 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| W EF | 0.66 | 0.65 | 0.71 | 0.30 | 0.63 | 0.74 | 0.71 | 0.84 | 0.81 | 0.81 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| Cs | 16.56 | 13.45 | 10.28 | 5.00 | 14.91 | 13.88 | 8.10 | 21.88 | 17.42 | 15.53 | 6.25 | 4.31 | 4.34 | 2.97 | 2.16 |
| Cs EF | 0.79 | 0.80 | 0.60 | 0.71 | 1.00 | 0.70 | 0.49 | 1.31 | 1.16 | 1.19 | 0.70 | 0.57 | 0.82 | 0.61 | 0.73 |
| Nj | 46.28 | 33.31 | 33.13 | 12.31 | 21.15 | 39.90 | 40.82 | 119.49 | 49.75 | 35.72 | 20.12 | 15.41 | 10.16 | 8.68 | 5.93 |
| Nj EF | 0.82 | 0.88 | 0.81 | 0.44 | 0.85 | 0.84 | 1.00 | 1.97 | 1.38 | 1.13 | 1.07 | 0.83 | 0.80 | 0.87 | 0.83 |
| Cs | 70.68 | 38.83 | 19.12 | 9.82 | 16.18 | 4.14 | 5.90 | 11.75 | 9.69 | 114.48 | 4.84 | 19.02 | 15.91 | 7.68 | 4.17 |
| Cs EF | 1.54 | 1.96 | 0.52 | 0.33 | 0.34 | 0.18 | 0.26 | 0.25 | 0.20 | 10.99 | 0.35 | 1.11 | 1.29 | 0.79 | 0.64 |
| Zs | 74.77 | 33.49 | 42.37 | 19.42 | 43.88 | 70.86 | 51.20 | 118.49 | 91.99 | 43.91 | 13.99 | 16.78 | 21.74 | 19.77 | 20.14 |
| Zs EF | 0.98 | 0.94 | 0.99 | 0.65 | 0.90 | 0.96 | 0.81 | 1.18 | 0.94 | 0.90 | 0.54 | 0.57 | 1.12 | 1.14 | 1.82 |
| Gf | 0.83 | 0.63 | 0.95 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.87 | 0.11 | 0.08 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.07 |
| Gf EF | | | | | | | | | | | | | | | |
| Is | 0.84 | 0.86 | 0.96 | 0.87 | 0.81 | 0.85 | 0.85 | 0.87 | 0.85 | 0.84 | -1.0 | -1.0 | 0.84 | -1.0 | -1.0 |
| Is EF | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gs | 22.48 | 17.08 | 17.81 | 9.66 | 11.65 | 21.94 | 17.97 | 31.86 | 17.00 | 17.84 | 6.98 | 8.79 | 5.85 | 5.22 | 3.27 |
| Gs EF | 1.28 | 1.17 | 1.23 | 1.36 | 1.86 | 1.27 | 1.21 | 1.42 | 1.30 | 1.49 | 1.81 | 1.28 | 1.56 | 1.28 | 1.25 |
| Ph | 9.16 | 7.81 | 9.08 | 6.05 | 8.51 | 11.11 | 6.74 | 14.49 | 15.24 | 10.37 | 9.79 | 4.54 | 4.60 | 4.53 | 9.27 |
| Ph EF | 0.50 | 0.48 | 0.51 | 0.35 | 0.71 | 0.64 | 0.46 | 0.66 | 1.17 | 0.92 | 1.41 | 0.66 | 1.00 | 1.22 | 3.53 |
| Ss | 3.32 | 2.74 | 3.35 | 1.39 | 1.90 | 3.36 | 3.23 | 4.10 | 2.86 | 2.55 | 1.89 | 1.84 | 1.54 | 1.51 | 3.07 |
| Ss EF | 0.90 | 0.94 | 1.13 | 0.90 | 0.94 | 0.97 | 1.09 | 0.94 | 1.09 | 1.11 | 1.34 | 1.20 | 1.26 | 1.81 | 1.89 |
| Ge | 1.81 | 1.72 | 1.84 | 1.84 | 1.59 | 1.80 | 1.80 | 1.91 | 1.89 | 1.80 | 1.64 | 1.78 | 0.62 | 0.57 | 0.54 |
| Ge EF | | | | | | | | | | | | | | | |
| As | 6.87 | 2.41 | 3.91 | 3.18 | 2.87 | 0.90 | 4.38 | 1.73 | 3.57 | 4.38 | 7.68 | 2.89 | 3.48 | 4.17 | 1.91 |
| As EF | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sh | 0.52 | 0.28 | 0.37 | 0.28 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.39 | 0.47 | 0.33 | 0.24 | 0.18 | 0.11 | 0.11 | 0.07 |
| Sh EF | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bl | 0.20 | 0.10 | 0.19 | 0.19 | 0.11 | 0.13 | 0.17 | 0.15 | 0.16 | 0.18 | 0.13 | 0.07 | 0.11 | 0.08 | 0.08 |
| Bl EF | 1.21 | 0.54 | 1.02 | 2.18 | 0.72 | 0.89 | 0.90 | 0.84 | 0.97 | 1.20 | 1.30 | 0.76 | 1.80 | 1.64 | 2.57 |
| Sc | 19.84 | 13.45 | 14.09 | 14.64 | 11.17 | 13.34 | 13.09 | 24.79 | 14.95 | 12.42 | 5.78 | 4.79 | 4.87 | 4.84 | 2.13 |
| Sc EF | 1.35 | 1.13 | 1.19 | 2.67 | 1.17 | 1.25 | 1.31 | 1.42 | 1.43 | 1.36 | 1.84 | 1.24 | 1.33 | 1.40 | 1.59 |
| Y | 20.88 | 29.71 | 28.23 | 84.48 | 28.50 | 28.89 | 47.17 | 102.03 | 193.21 | 38.21 | 30.13 | 38.46 | 12.21 | 13.69 | 9.21 |
| Y EF | 1.14 | 1.51 | 1.42 | 9.83 | 1.74 | 1.74 | 2.34 | 3.46 | 10.96 | 2.87 | 2.27 | 4.15 | 1.97 | 2.49 | 2.82 |

Annexe 4 Tableau 8.8

| Formation FM | | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | FM3 | FM5 | FM8 | FM9 | FM9' |
| ppm | | | | | |
| La | 232,64 | 64,55 | 80,53 | 82,16 | 168,92 |
| Ce | 126,28 | 49,51 | 59,78 | 54,83 | 166,37 |
| Pr | 89,04 | 41,25 | 50,41 | 45,29 | 186,63 |
| Nd | 53,89 | 30,65 | 35,55 | 30,91 | 171,87 |
| Sm | 25,86 | 19,35 | 20,42 | 19,04 | 108,05 |
| Eu | 13,27 | 9,21 | 9,16 | 13,22 | 56,60 |
| Gd | 14,81 | 10,94 | 11,45 | 13,59 | 47,29 |
| Tb | 10,68 | 7,89 | 7,87 | 13,02 | 30,11 |
| Dy | 9,12 | 6,30 | 6,24 | 13,29 | 22,39 |
| Ho | 7,72 | 4,91 | 4,99 | 12,27 | 17,10 |
| Er | 7,00 | 4,05 | 4,21 | 11,10 | 14,18 |
| Tm | 7,13 | 4,00 | 4,11 | 11,13 | 12,79 |
| Lu | 7,42 | 3,84 | 3,92 | 10,59 | 10,72 |
| Yb | 7,16 | 3,88 | 4,06 | 10,78 | 11,64 |
| Σ LREE | 540,97 | 214,52 | 255,85 | 245,45 | 858,44 |
| Σ HREE | 71,04 | 45,81 | 46,84 | 95,79 | 166,22 |
| Σ REE | 612,01 | 260,32 | 302,69 | 341,23 | 1024,66 |
| Σ LREE/ Σ HREE | 7,61 | 4,68 | 5,46 | 2,56 | 5,16 |
| La/Yb | 32,50 | 16,62 | 19,85 | 7,62 | 14,51 |
| La/Sm | 9,00 | 3,34 | 3,94 | 4,32 | 1,56 |
| Eu/Eu* | 0,65 | 0,61 | 0,57 | 0,81 | 0,73 |
| Ce/Ce* | 0,79 | 0,94 | 0,91 | 0,86 | 0,94 |

Annexe 4 Tableau 8.9

| Formation FY | | | | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | FY1 | FY3 | FY7 | FY11 | FY15 | FY20 | FY21 |
| ppm | | | | | | | |
| La | 81,10 | 123,48 | 107,22 | 36,40 | 27,36 | 48,25 | 49,68 |
| Ce | 51,61 | 82,46 | 78,30 | 30,90 | 29,54 | 39,07 | 43,37 |
| Pr | 36,96 | 61,62 | 62,78 | 25,13 | 25,83 | 29,45 | 34,16 |
| Nd | 23,92 | 41,82 | 45,09 | 18,58 | 22,19 | 21,91 | 26,20 |
| Sm | 13,44 | 23,93 | 27,39 | 12,29 | 18,75 | 15,35 | 19,17 |
| Eu | 6,61 | 11,80 | 14,17 | 7,74 | 10,69 | 8,00 | 9,97 |
| Gd | 9,12 | 14,84 | 17,75 | 7,79 | 11,94 | 10,32 | 13,14 |
| Tb | 8,83 | 12,87 | 15,00 | 6,11 | 8,84 | 8,62 | 10,52 |
| Dy | 9,08 | 12,82 | 14,71 | 5,53 | 6,23 | 7,53 | 8,86 |
| Ho | 8,87 | 12,93 | 14,26 | 4,97 | 4,38 | 6,67 | 7,36 |
| Er | 8,93 | 12,61 | 13,57 | 4,58 | 3,30 | 5,96 | 6,33 |
| Tm | 9,93 | 13,56 | 14,38 | 4,50 | 2,94 | 6,07 | 6,47 |
| Lu | 10,03 | 12,90 | 14,09 | 4,56 | 2,78 | 6,19 | 6,37 |
| Yb | 10,32 | 13,54 | 14,07 | 4,58 | 2,85 | 6,25 | 6,35 |
| Σ LREE | 288,73 | 345,11 | 334,96 | 131,04 | 134,36 | 162,03 | 182,54 |
| Σ HREE | 75,11 | 106,07 | 117,83 | 42,62 | 43,26 | 57,61 | 65,40 |
| Σ REE | 288,73 | 451,18 | 452,79 | 173,65 | 177,62 | 219,64 | 247,94 |
| Σ LREE/ Σ HREE | 3,84 | 3,25 | 2,84 | 3,07 | 3,11 | 2,81 | 2,79 |
| La/Yb | 7,86 | 9,12 | 7,62 | 7,95 | 9,59 | 7,72 | 7,82 |
| La/Sm | 6,03 | 5,16 | 3,91 | 2,96 | 1,46 | 3,14 | 2,59 |
| Eu/Eu* | 0,59 | 0,61 | 0,63 | 0,77 | 0,70 | 0,62 | 0,62 |
| Ce/Ce* | 0,87 | 0,89 | 0,92 | 1,00 | 1,11 | 1,01 | 1,03 |

Annexe 4 Tableau 8.10

| Formation FN | | | | | |
|------------------------------|--------|--------|---------|---------|--------|
| | FN1 | FN2 | FN5 | FN9 | FN12 |
| ppm | | | | | |
| La | 138,49 | 128,45 | 187,59 | 186,09 | 152,53 |
| Ce | 102,32 | 79,16 | 166,43 | 206,33 | 95,78 |
| Pr | 78,92 | 58,71 | 153,31 | 231,00 | 68,84 |
| Nd | 53,27 | 39,18 | 131,14 | 233,87 | 43,73 |
| Sm | 28,68 | 21,42 | 104,13 | 249,04 | 22,86 |
| Eu | 15,77 | 12,07 | 58,18 | 142,51 | 12,78 |
| Gd | 18,27 | 15,27 | 76,76 | 204,75 | 14,74 |
| Tb | 15,92 | 13,21 | 58,21 | 139,19 | 14,04 |
| Dy | 15,77 | 13,60 | 46,60 | 93,97 | 14,96 |
| Ho | 15,49 | 13,94 | 38,33 | 64,93 | 14,77 |
| Er | 15,25 | 13,90 | 28,86 | 40,91 | 14,88 |
| Tm | 16,24 | 14,49 | 23,85 | 28,20 | 16,11 |
| Lu | 15,90 | 14,09 | 19,43 | 19,41 | 16,08 |
| Yb | 16,24 | 14,17 | 21,02 | 21,97 | 16,46 |
| Σ LREE | 417,45 | 339,00 | 800,77 | 1248,84 | 396,53 |
| Σ HREE | 129,08 | 112,68 | 313,07 | 613,33 | 122,04 |
| Σ REE | 546,53 | 451,68 | 1113,84 | 1862,17 | 518,56 |
| Σ LREE/ Σ HREE | 3,23 | 3,01 | 2,56 | 2,04 | 3,25 |
| La/Yb | 8,53 | 9,06 | 8,92 | 8,47 | 9,27 |
| La/Sm | 4,83 | 6,00 | 1,80 | 0,75 | 6,67 |
| Eu/Eu* | 0,67 | 0,66 | 0,64 | 0,63 | 0,68 |
| Ce/Ce* | 0,94 | 0,85 | 0,98 | 0,99 | 0,87 |

Annexe 4 Tableau 8.11

| Formations d'UUF (partie inférieure) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | UUF2 | UUF5 | UUF6 | UUF7 | UUF8 | UUF9 | UUF10 | UUF11 | UUF12 | UUF13 | UUF14 | UUF15 | UUF16 | UUF17 | UUF18 | UUF19 | UUF20 |
| ppm | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | 136,44 | 91,56 | 106,72 | 118,73 | 83,17 | 103,58 | 109,02 | 141,90 | 177,24 | 101,78 | 132,71 | 155,47 | 84,87 | 77,29 | 109,15 | 91,18 | 83,31 |
| Ce | 100,61 | 77,00 | 84,14 | 94,56 | 62,77 | 87,87 | 88,96 | 104,72 | 103,27 | 87,41 | 111,02 | 126,44 | 71,60 | 66,17 | 81,07 | 82,81 | 71,97 |
| Pr | 84,51 | 64,87 | 84,43 | 76,51 | 50,22 | 70,48 | 70,45 | 82,91 | 88,93 | 72,15 | 91,49 | 93,61 | 57,82 | 52,82 | 62,77 | 66,88 | 57,29 |
| Nd | 59,62 | 46,48 | 46,42 | 56,42 | 36,24 | 51,99 | 51,04 | 58,98 | 58,50 | 53,47 | 67,18 | 67,56 | 42,49 | 38,84 | 45,71 | 49,42 | 41,96 |
| Sm | 34,97 | 27,34 | 26,88 | 32,64 | 21,60 | 30,27 | 30,34 | 33,68 | 34,37 | 33,43 | 41,10 | 39,64 | 26,78 | 23,90 | 26,62 | 29,18 | 26,06 |
| Eu | 20,36 | 16,04 | 15,72 | 17,44 | 12,02 | 18,13 | 19,36 | 19,01 | 22,68 | 18,18 | 20,32 | 24,71 | 16,69 | 14,58 | 16,12 | 17,13 | 15,23 |
| Gd | 21,88 | 16,42 | 16,51 | 19,41 | 13,10 | 17,87 | 17,83 | 20,44 | 20,70 | 22,42 | 26,43 | 24,29 | 17,48 | 14,91 | 16,66 | 17,97 | 15,91 |
| Tb | 19,44 | 12,64 | 13,28 | 14,91 | 10,40 | 13,19 | 13,78 | 16,54 | 15,83 | 18,81 | 21,71 | 18,12 | 14,05 | 11,91 | 13,07 | 14,24 | 12,69 |
| Dy | 21,23 | 10,48 | 12,44 | 13,33 | 9,83 | 11,74 | 12,30 | 16,05 | 14,20 | 17,28 | 19,47 | 16,57 | 12,47 | 10,70 | 13,09 | 12,91 | 11,25 |
| Ho | 23,14 | 9,66 | 11,86 | 11,94 | 9,39 | 10,78 | 11,38 | 15,70 | 13,01 | 15,27 | 17,31 | 15,06 | 10,95 | 9,71 | 13,45 | 11,57 | 10,27 |
| Er | 24,78 | 8,79 | 11,15 | 11,89 | 9,81 | 9,81 | 10,57 | 13,24 | 11,87 | 13,12 | 15,82 | 14,91 | 9,66 | 8,72 | 13,14 | 10,25 | 9,22 |
| Tm | 27,19 | 9,20 | 11,42 | 11,11 | 9,38 | 9,73 | 10,85 | 14,28 | 11,87 | 12,27 | 14,34 | 14,29 | 9,24 | 8,49 | 13,77 | 9,74 | 9,08 |
| Lu | 27,91 | 9,02 | 11,33 | 11,14 | 9,73 | 9,61 | 10,61 | 16,71 | 11,46 | 11,99 | 14,12 | 14,12 | 8,77 | 8,53 | 13,89 | 9,85 | 8,90 |
| Yb | 27,99 | 9,06 | 11,11 | 10,87 | 9,54 | 9,45 | 10,55 | 16,41 | 11,51 | 11,76 | 14,00 | 14,00 | 8,85 | 8,43 | 13,80 | 9,21 | 8,88 |
| ΣREE | 436,50 | 312,50 | 344,21 | 388,28 | 267,01 | 361,52 | 389,18 | 440,68 | 426,66 | 385,42 | 463,84 | 501,45 | 299,51 | 273,67 | 341,72 | 338,56 | 295,83 |
| ΣHREE | 193,57 | 88,07 | 99,09 | 101,75 | 80,39 | 92,17 | 97,84 | 133,25 | 110,44 | 122,54 | 142,27 | 138,47 | 91,45 | 81,46 | 112,18 | 94,91 | 86,20 |
| ΣREE | 430,87 | 408,27 | 443,40 | 492,04 | 347,41 | 453,69 | 467,02 | 574,03 | 537,10 | 487,96 | 406,11 | 631,91 | 390,96 | 355,03 | 453,90 | 433,48 | 382,03 |
| ΣREE/ΣHREE | 2,23 | 3,60 | 3,47 | 3,74 | 3,32 | 3,82 | 3,77 | 3,30 | 3,86 | 2,90 | 3,28 | 3,84 | 3,27 | 3,38 | 3,05 | 3,57 | 3,43 |
| La/Yb | 4,87 | 10,11 | 9,61 | 10,18 | 8,72 | 10,96 | 10,34 | 8,71 | 11,06 | 8,57 | 9,48 | 11,10 | 9,59 | 9,17 | 7,91 | 10,11 | 9,38 |
| La/Sm | 3,90 | 3,25 | 3,87 | 3,39 | 3,85 | 3,42 | 3,59 | 4,24 | 3,70 | 3,81 | 3,23 | 3,92 | 3,17 | 3,23 | 4,10 | 3,20 | 3,20 |
| Eu/Eu* | 0,72 | 0,73 | 0,72 | 0,67 | 0,89 | 0,73 | 0,80 | 0,70 | 0,82 | 0,65 | 0,60 | 0,77 | 0,75 | 0,75 | 0,74 | 0,73 | 0,73 |
| Ce/Ce* | 0,91 | 0,98 | 0,98 | 1,01 | 0,96 | 1,00 | 0,99 | 0,93 | 0,99 | 1,01 | 0,99 | 0,97 | 1,01 | 1,02 | 0,95 | 1,03 | 1,02 |

| Formations d'UUF (partie supérieure) | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | UUF21 | UUF22 | UUF23 | UUF25 | UUF26 | UUF27 | UUF33 | UUF34 | UUF36 | UUF37 | UUF38 | UUF39 | UUF40 | UUF41 | UUF42 | UUF43 |
| ppm | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | 97,21 | 108,60 | 91,58 | 102,01 | 116,98 | 70,75 | 111,46 | 134,75 | 210,38 | 235,72 | 112,59 | 73,63 | 89,27 | 38,11 | 38,80 | 27,78 |
| Ce | 84,70 | 81,75 | 73,12 | 80,98 | 141,72 | 70,01 | 85,50 | 111,85 | 198,06 | 250,79 | 95,28 | 64,03 | 78,23 | 30,05 | 32,62 | 21,98 |
| Pr | 68,57 | 61,81 | 58,01 | 65,68 | 158,11 | 58,23 | 64,81 | 94,86 | 176,09 | 258,21 | 81,99 | 56,67 | 69,82 | 26,41 | 31,44 | 20,51 |
| Nd | 50,48 | 43,40 | 42,37 | 47,17 | 156,72 | 46,88 | 44,31 | 74,27 | 147,11 | 255,86 | 62,81 | 45,47 | 57,98 | 19,80 | 23,39 | 15,64 |
| Sm | 30,17 | 24,44 | 27,38 | 29,08 | 148,80 | 32,69 | 25,94 | 52,86 | 118,73 | 244,87 | 42,40 | 32,73 | 45,04 | 12,38 | 18,98 | 9,78 |
| Eu | 16,89 | 13,41 | 15,30 | 15,70 | 94,79 | 19,28 | 14,57 | 33,32 | 76,19 | 147,61 | 24,12 | 17,61 | 25,86 | 6,44 | 9,00 | 5,18 |
| Gd | 18,99 | 15,79 | 17,91 | 18,34 | 109,61 | 21,32 | 16,05 | 37,55 | 87,26 | 192,76 | 28,47 | 22,54 | 31,38 | 7,45 | 10,54 | 5,96 |
| Tb | 14,99 | 13,02 | 15,84 | 15,87 | 78,69 | 17,27 | 13,87 | 28,77 | 65,15 | 136,75 | 22,21 | 17,78 | 24,18 | 6,20 | 8,12 | 4,85 |
| Dy | 11,73 | 13,41 | 14,23 | 14,14 | 55,03 | 15,41 | 11,75 | 24,49 | 52,18 | 101,62 | 19,40 | 15,81 | 20,95 | 5,69 | 6,79 | 4,23 |
| Ho | 12,13 | 13,34 | 13,40 | 13,94 | 39,57 | 13,05 | 13,58 | 21,24 | 44,28 | 79,29 | 17,46 | 14,00 | 17,92 | 5,12 | 5,89 | 3,71 |
| Er | 10,96 | 13,04 | 12,23 | 12,23 | 25,84 | 11,48 | 13,12 | 18,77 | 35,72 | 56,21 | 15,72 | 12,26 | 15,23 | 4,54 | 4,72 | 3,24 |
| Tm | 10,73 | 13,84 | 12,38 | 12,33 | 17,95 | 11,26 | 11,60 | 17,42 | 31,13 | 41,18 | 15,28 | 12,16 | 14,35 | 4,34 | 4,31 | 3,03 |
| Lu | 10,79 | 13,24 | 11,74 | 11,67 | 12,75 | 10,50 | 13,18 | 15,66 | 26,59 | 29,00 | 11,90 | 11,89 | 13,22 | 4,16 | 3,90 | 2,62 |
| Yb | 10,29 | 11,36 | 12,14 | 12,23 | 14,36 | 10,92 | 13,40 | 16,18 | 27,83 | 32,20 | 14,35 | 12,04 | 13,78 | 4,34 | 4,14 | 2,87 |
| ΣREE | 348,03 | 331,42 | 307,57 | 340,65 | 828,14 | 298,81 | 346,07 | 501,92 | 906,15 | 1393,06 | 419,19 | 290,13 | 366,20 | 131,18 | 154,43 | 100,87 |
| ΣHREE | 102,10 | 108,58 | 109,08 | 108,99 | 351,82 | 111,71 | 150,58 | 179,58 | 370,12 | 669,00 | 146,75 | 118,47 | 150,98 | 47,04 | 48,24 | 30,48 |
| ΣREE | 450,12 | 440,00 | 416,65 | 449,64 | 1179,96 | 410,51 | 496,65 | 681,50 | 1276,27 | 2062,06 | 565,95 | 408,60 | 517,17 | 178,22 | 202,66 | 131,36 |
| ΣREE/ΣHREE | 3,41 | 3,07 | 2,82 | 3,13 | 2,35 | 2,69 | 3,13 | 2,81 | 2,50 | 3,08 | 2,86 | 2,45 | 2,41 | 3,17 | 3,20 | 3,11 |
| La/Yb | 9,45 | 8,13 | 7,59 | 8,34 | 8,84 | 6,48 | 8,32 | 8,33 | 7,58 | 7,12 | 7,85 | 6,12 | 6,48 | 8,79 | 8,38 | 9,67 |
| La/Sm | 3,22 | 4,49 | 3,37 | 3,51 | 6,85 | 2,16 | 4,40 | 2,55 | 1,81 | 0,96 | 2,66 | 2,29 | 1,98 | 3,08 | 2,28 | 2,84 |
| Eu/Eu* | 0,69 | 0,68 | 0,68 | 0,66 | 0,73 | 0,71 | 0,70 | 0,74 | 0,75 | 0,67 | 0,68 | 0,64 | 0,68 | 0,65 | 0,65 | 0,64 |
| Ce/Ce* | 1,02 | 0,96 | 0,98 | 0,97 | 0,99 | 1,08 | 0,97 | 0,99 | 1,03 | 1,02 | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,93 | 0,93 | 0,91 |

Annexe 4 Tableau 8.12

| | Concretion | | | | | | Host shales | | | | | |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|--|
| | z_8 | z_7 | z_5 | z_4 | z_2 | z_1 | Ka_6t | Ka_3t | Ka_5L | Ka-2L | Ka_1 | |
| % | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 8,51 | 4,62 | 3,52 | 4,96 | 6,62 | 9,40 | 59,03 | 53,13 | 50,17 | 32,12 | 56,58 | |
| Al ₂ O ₃ | 3,47 | 1,34 | 0,65 | 1,10 | 1,78 | 3,46 | 19,92 | 18,06 | 19,16 | 10,70 | 19,67 | |
| Fe ₂ O ₃ | 2,01 | 1,17 | 1,03 | 1,16 | 1,63 | 2,17 | 4,81 | 7,40 | 9,45 | 5,09 | 8,33 | |
| MnO | 0,75 | 1,05 | 2,98 | 1,40 | 1,18 | 0,40 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 2,52 | 0,05 | |
| MgO | 0,27 | 0,15 | 0,10 | 0,14 | 0,20 | 0,30 | 1,51 | 1,85 | 1,59 | 0,83 | 1,72 | |
| CaO | 45,58 | 49,96 | 49,97 | 50,00 | 48,30 | 45,20 | 0,39 | 3,53 | 2,67 | 22,88 | 0,44 | |
| Na ₂ O | 0,14 | 0,13 | 0,08 | 0,13 | 0,14 | 0,17 | 0,16 | 0,21 | 0,20 | 0,16 | 0,36 | |
| K ₂ O | 0,41 | 0,19 | 0,08 | 0,15 | 0,25 | 0,48 | 5,14 | 4,00 | 3,44 | 1,95 | 3,61 | |
| TiO ₂ | 0,09 | 0,05 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 0,11 | 0,96 | 0,84 | 0,99 | 0,55 | 1,00 | |
| P ₂ O ₅ | 33,80 | 31,52 | 18,76 | 29,74 | 30,82 | 34,19 | < L.D. | 2,39 | 1,52 | 0,15 | 0,13 | |

Annexe 4 Tableau 8.13

| | Concretion | | | | | | Host shales | | | | | |
|-------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------|-------|-------|-------|--|
| | z_8 | z_7 | z_5 | z_4 | z_2 | z_1 | Ka_6t | Ka_3t | Ka_5t | Ka-2L | Ka_1 | |
| ppm | | | | | | | | | | | | |
| La | 1,19 | 0,93 | 0,45 | 0,76 | 1,02 | 1,21 | 1,37 | 1,67 | 1,68 | 1,15 | 1,24 | |
| Ce | 3,99 | 2,98 | 1,59 | 2,57 | 3,07 | 4,01 | 1,10 | 2,38 | 1,92 | 0,91 | 1,18 | |
| Pr | 8,87 | 6,73 | 3,81 | 6,14 | 6,73 | 8,87 | 0,93 | 3,13 | 2,08 | 0,80 | 1,07 | |
| Nd | 20,14 | 15,87 | 8,53 | 13,80 | 15,56 | 19,82 | 0,82 | 4,38 | 2,45 | 0,73 | 1,00 | |
| Sm | 53,87 | 42,83 | 22,76 | 36,17 | 40,48 | 52,00 | 0,70 | 7,67 | 3,21 | 0,66 | 0,88 | |
| Eu | 61,68 | 48,52 | 25,26 | 41,34 | 45,48 | 60,18 | 0,69 | 7,70 | 3,14 | 0,65 | 0,85 | |
| Gd | 67,08 | 52,27 | 27,70 | 44,16 | 49,64 | 66,00 | 0,71 | 9,87 | 3,70 | 0,74 | 0,88 | |
| Tb | 43,12 | 34,38 | 17,77 | 29,41 | 33,49 | 42,94 | 0,66 | 6,56 | 2,75 | 0,62 | 0,75 | |
| Dy | 39,74 | 31,21 | 16,01 | 26,47 | 30,36 | 39,43 | 1,04 | 6,51 | 3,23 | 0,94 | 1,09 | |
| Ho | 20,89 | 16,56 | 8,48 | 13,97 | 16,07 | 20,61 | 0,94 | 4,12 | 2,43 | 0,89 | 0,98 | |
| Er | 10,17 | 8,25 | 4,23 | 6,91 | 8,11 | 10,17 | 0,99 | 2,72 | 1,92 | 0,92 | 1,01 | |
| Tm | 3,99 | 3,28 | 1,69 | 2,79 | 3,24 | 3,94 | 0,91 | 1,59 | 1,35 | 0,82 | 0,92 | |
| Lu | 1,97 | 1,63 | 0,85 | 1,41 | 1,58 | 1,85 | 1,00 | 1,21 | 1,21 | 0,88 | 0,99 | |
| Yb | 2,74 | 2,29 | 1,18 | 1,95 | 2,26 | 2,65 | 1,16 | 1,54 | 1,48 | 1,00 | 1,14 | |
| ΣREE | 339,43 | 267,74 | 140,31 | 227,86 | 257,08 | 333,69 | 13,02 | 61,05 | 32,54 | 11,71 | 13,99 | |
| ΣLREE | 149,74 | 117,87 | 62,39 | 100,78 | 112,33 | 146,10 | 5,62 | 26,93 | 14,48 | 4,90 | 6,22 | |
| ΣHREE | 189,69 | 149,87 | 77,92 | 127,07 | 144,75 | 187,59 | 7,41 | 34,13 | 18,06 | 6,80 | 7,77 | |

Annexe 4 Tableau 8.14

| | Bentonites | | | | | | |
|--------------------------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| % | B1a | B1b | B2 | B3a | B3b | B4a | B4b |
| SiO ₂ | 49,17 | 50,12 | 49,33 | 43,44 | 46,96 | 50,44 | 50,45 |
| Al ₂ O ₃ | 25,95 | 26,23 | 25,79 | 21,10 | 22,06 | 24,71 | 24,74 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,13 | 2,22 | 4,65 | 14,99 | 6,98 | 2,74 | 1,86 |
| MnO | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,05 | 0,04 | 0,02 | 0,02 |
| MgO | 2,04 | 2,08 | 2,19 | 1,65 | 1,89 | 2,46 | 2,50 |
| CaO | 0,62 | 0,66 | 0,43 | 0,74 | 2,63 | 0,89 | 0,87 |
| Na ₂ O | 0,10 | 0,11 | 0,03 | 0,05 | 0,07 | 0,03 | 0,03 |
| K ₂ O | 6,46 | 6,68 | 6,20 | 5,43 | 5,93 | 5,84 | 5,92 |
| TiO ₂ | 0,22 | 0,24 | 0,27 | 0,85 | 1,04 | 0,39 | 0,39 |
| P ₂ O ₅ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 1,40 | 0,00 | 0,00 |
| PF | 12,49 | 11,74 | 11,69 | 11,31 | 11,68 | 12,36 | 12,84 |
| Total | 100,18 | 100,08 | 100,59 | 99,75 | 100,66 | 99,88 | 99,62 |
| ppm | | | | | | | |
| Rb | 344,50 | 351,27 | 359,63 | 248,38 | 311,88 | 213,01 | 218,04 |
| Cs | 30,70 | 32,79 | 69,17 | 31,39 | 46,25 | 36,16 | 34,52 |
| Be | 7,89 | 9,05 | 2,43 | 2,73 | 2,55 | 1,80 | 1,72 |
| Ba | 62,06 | 69,09 | 592,28 | 551,78 | 140,16 | 69,11 | 46,60 |
| Sr | 77,41 | 79,40 | 66,34 | 113,87 | 121,18 | 45,11 | 41,91 |
| Zr | 305,18 | 378,18 | 308,29 | 951,53 | 473,10 | 385,64 | 414,05 |
| Hf | 11,95 | 14,71 | 11,07 | 21,97 | 11,47 | 12,71 | 13,33 |
| U | 4,34 | 5,97 | 10,51 | 6,15 | 8,29 | 6,56 | 5,26 |
| Th | 39,83 | 48,70 | 52,39 | 40,45 | 12,85 | 29,01 | 30,91 |
| V | 17,55 | 20,76 | 6,94 | 52,12 | 50,94 | 22,52 | 18,87 |
| Nb | 20,34 | 22,52 | 28,72 | 75,39 | 14,74 | 25,64 | 26,39 |
| Ta | 2,87 | 3,40 | 3,81 | 5,41 | 1,25 | 2,50 | 2,58 |
| Cr | 5,02 | 3,19 | 1,63 | 6,90 | 2,93 | 17,02 | 22,17 |
| Mo | < L.D. | < L.D. | < L.D. | 0,53 | < L.D. | 0,00 | 0,00 |
| W | 0,98 | < L.D. | 3,32 | 3,21 | 3,99 | 0,00 | 0,00 |
| Co | 9,35 | 12,70 | 2,68 | 16,59 | 6,32 | 0,99 | 1,61 |
| Ni | 15,71 | 23,19 | 4,87 | 18,06 | 12,90 | 7,09 | 6,92 |
| Cu | 3,43 | 5,05 | 2,68 | 82,32 | 86,24 | 0,00 | 2,06 |

| | | | | | | | |
|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| Zn | 7,66 | 8,09 | 15,45 | 21,85 | 22,39 | 35,80 | 39,47 |
| Cd | 0,06 | 0,07 | 0,05 | 0,14 | 0,08 | 0,13 | 0,11 |
| In | 0,11 | 0,13 | 0,11 | 0,10 | 0,09 | 0,06 | 0,06 |
| Ga | 33,55 | 34,54 | 38,02 | 23,70 | 24,80 | 27,90 | 28,28 |
| Pb | 22,63 | 25,25 | 5,20 | 9,82 | 5,28 | 4,97 | 6,54 |
| Sn | 7,87 | 8,17 | 12,12 | 6,72 | 3,57 | 6,58 | 6,40 |
| Ge | 1,89 | 1,57 | 2,61 | 4,54 | 2,27 | 2,00 | 1,73 |
| As | 3,78 | 7,96 | 0,54 | 1,62 | 0,87 | 1,16 | 3,91 |
| Sb | 0,91 | 1,08 | 0,17 | 0,61 | 0,34 | 0,16 | 0,16 |
| Bi | 0,57 | 0,80 | 0,68 | 0,42 | 0,08 | 0,65 | 0,52 |
| Sc | 19,56 | 22,37 | 13,78 | 22,52 | 25,87 | 14,57 | 15,00 |
| Y | 50,48 | 61,18 | 132,4 4 | 184,95 | 191,7 9 | 73,62 | 75,36 |
| | | | | | | | |
| La | 33,17 | 33,66 | 47,06 | 130,44 | 36,36 | 134,2 4 | 123,6 0 |
| Ce | 109,8 7 | 112,9 1 | 190,5 4 | 498,35 | 139,7 9 | 402,3 8 | 365,3 0 |
| Pr | 15,53 | 15,95 | 32,24 | 72,95 | 21,14 | 49,69 | 45,34 |
| Nd | 64,88 | 66,69 | 154,8 0 | 308,49 | 114,3 4 | 195,4 5 | 178,6 0 |
| Sm | 11,43 | 12,09 | 34,53 | 59,47 | 36,80 | 35,72 | 32,93 |
| Eu | 1,87 | 2,02 | 5,03 | 10,89 | 8,97 | 5,72 | 5,32 |
| Gd | 7,47 | 8,37 | 24,65 | 38,99 | 39,09 | 24,50 | 22,92 |
| Tb | 1,25 | 1,48 | 3,85 | 5,43 | 5,93 | 2,99 | 2,89 |
| Dy | 9,07 | 10,99 | 23,82 | 32,92 | 34,22 | 15,64 | 15,51 |
| Ho | 2,11 | 2,54 | 4,77 | 6,68 | 6,87 | 2,89 | 2,94 |
| Er | 6,27 | 7,53 | 12,33 | 17,60 | 16,57 | 7,50 | 7,65 |
| Tm | 0,94 | 1,20 | 1,78 | 2,53 | 2,20 | 1,01 | 1,03 |
| Lu | 0,96 | 1,20 | 1,70 | 2,36 | 2,04 | 0,91 | 0,91 |
| Yb | 6,60 | 8,18 | 11,72 | 16,31 | 13,78 | 6,54 | 6,52 |
| ΣREE | 271,4 3 | 284,8 2 | 548,8 2 | 1203,4 1 | 478,0 9 | 885,1 8 | 811,4 6 |

Annexe 4 Tableau 8.15

| | | | | | | 2 ? error | | 2 ? error | | Age (Ma) | 2 ? error |
|----------|---------------------|---------------------|--------------------|------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Analysis | Pb ppm ¹ | Th ppm ¹ | U ppm ¹ | Th/U | ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U ² | ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U | ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U ² | ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U | Rho | ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U | ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U |
| z01 | 30 | 212 | 284 | 0,75 | 0,7432 | 0,0236 | 0,09107 | 0,00249 | 0,86 | 562 | 15 |
| z02 | 23 | 151 | 218 | 0,69 | 0,7600 | 0,0250 | 0,09233 | 0,00252 | 0,83 | 569 | 15 |
| z03 | 10 | 90 | 91 | 0,98 | 0,7718 | 0,0293 | 0,09210 | 0,00255 | 0,73 | 568 | 15 |
| z04 | 29 | 173 | 281 | 0,61 | 0,8041 | 0,0256 | 0,09257 | 0,00252 | 0,86 | 571 | 15 |
| z05 | 20 | 101 | 204 | 0,50 | 0,7464 | 0,0240 | 0,08995 | 0,00246 | 0,85 | 555 | 14 |
| z06 | 23 | 144 | 227 | 0,63 | 0,7680 | 0,0245 | 0,09089 | 0,00246 | 0,85 | 561 | 15 |
| z07 | 8,4 | 35 | 85 | 0,41 | 0,8041 | 0,0305 | 0,09276 | 0,00255 | 0,72 | 572 | 15 |
| z08 | 13 | 126 | 114 | 1,10 | 0,7371 | 0,0265 | 0,08922 | 0,00243 | 0,76 | 551 | 14 |
| z09 | 15 | 118 | 136 | 0,86 | 0,7502 | 0,0279 | 0,09183 | 0,00252 | 0,74 | 566 | 15 |
| z10 | 8,8 | 68 | 81 | 0,84 | 0,7680 | 0,0305 | 0,09276 | 0,00255 | 0,69 | 572 | 15 |
| z11 | 11 | 104 | 100 | 1,04 | 0,7058 | 0,0263 | 0,08979 | 0,00246 | 0,74 | 554 | 15 |
| z12 | 13 | 124 | 109 | 1,14 | 0,7933 | 0,0290 | 0,09100 | 0,00249 | 0,75 | 561 | 15 |
| z13 | 7,8 | 48 | 76 | 0,63 | 0,7784 | 0,0357 | 0,09254 | 0,00261 | 0,62 | 571 | 15 |
| z14 | 20 | 199 | 174 | 1,14 | 0,7853 | 0,0274 | 0,09217 | 0,00249 | 0,77 | 568 | 15 |
| z15 | 15 | 107 | 141 | 0,76 | 0,8020 | 0,0287 | 0,09182 | 0,00249 | 0,76 | 566 | 15 |
| z16 | 18 | 283 | 146 | 1,94 | 0,7491 | 0,0311 | 0,09011 | 0,00249 | 0,67 | 556 | 15 |
| z17 | 13 | 154 | 110 | 1,41 | 0,7221 | 0,0260 | 0,08986 | 0,00243 | 0,75 | 555 | 14 |
| z18 | 11 | 87 | 107 | 0,81 | 0,7558 | 0,0266 | 0,09104 | 0,00246 | 0,77 | 562 | 15 |
| z19 | 6,7 | 41 | 68 | 0,60 | 0,7494 | 0,0309 | 0,09009 | 0,00249 | 0,67 | 556 | 15 |

| | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|------|--------|--------|---------|----------|------|------|----|
| z20 | 15 | 84 | 155 | 0,54 | 0,7385 | 0,0251 | 0,09032 | 0,00243 | 0,79 | 557 | |
| z21 | 11 | 90 | 99 | 0,91 | 0,7356 | 0,0279 | 0,08996 | 0,00246 | 0,72 | 555 | 14 |
| z22 | 25 | 341 | 193 | 1,77 | 0,7166 | 0,0235 | 0,09009 | 0,00240 | 0,81 | 556 | 14 |
| z23 | 14 | 182 | 117 | 1,55 | 0,7203 | 0,0252 | 0,08931 | 0,00240 | 0,77 | 551 | 14 |
| z24 | 14 | 140 | 128 | 1,10 | 0,7173 | 0,0304 | 0,08960 | 0,00246 | 0,65 | 553 | 15 |
| z25 | 12 | 100 | 100 | 1,00 | 0,7193 | 0,0308 | 0,08969 | 0,00252 | 0,66 | 554 | 15 |
| z26 | 13 | 92 | 122 | 0,75 | 0,7187 | 0,0278 | 0,08853 | 0,00246 | 0,72 | 547 | 15 |
| z27 | 8,5 | 40 | 84 | 0,48 | 0,7446 | 0,0385 | 0,08930 | 0,00261 | 0,57 | 551 | 15 |
| z28 | 6,5 | 29 | 66 | 0,45 | 0,7498 | 0,0351 | 0,08882 | 0,00255 | 0,61 | 549 | 15 |
| z29 | 5,4 | 51 | 43 | 1,20 | 0,7206 | 0,0403 | 0,08915 | 0,00264 | 0,53 | 551 | 16 |
| z30 | 6,7 | 60 | 55 | 1,10 | 0,7352 | 0,0344 | 0,08972 | 0,00258 | 0,61 | 554 | 15 |
| z31 | 13 | 96 | 107 | 0,90 | 0,8012 | 0,0312 | 0,08965 | 0,00249 | 0,71 | 554 | 15 |
| z32 | 12 | 49 | 124 | 0,39 | 0,7599 | 0,0296 | 0,09064 | 0,00252 | 0,71 | 559 | 15 |
| z33 | 6,4 | 44 | 58 | 0,75 | 0,7224 | 0,0334 | 0,08955 | 0,00255 | 0,62 | 553 | 15 |
| z34 | 6,0 | 61 | 47 | 1,31 | 0,7162 | 0,0344 | 0,08912 | 0,00255 | 0,60 | 550 | 15 |
| z35 | 4,0 | 32 | 37 | 0,87 | 0,7149 | 0,0401 | 0,08914 | 0,00261 | 0,52 | 551 | 15 |
| z36 | 10 | 72 | 99 | 0,73 | 0,7299 | 0,0307 | 0,09013 | 0,00252 | 0,66 | 556 | 15 |
| z37 | 30 | 101 | 323 | 0,31 | 0,7733 | 0,0286 | 0,08963 | 0,00246 | 0,74 | 553 | 14 |
| z38 | 12 | 48 | 123 | 0,39 | 0,7583 | 0,0371 | 0,08990 | 0,00255 | 0,58 | 555 | 15 |
| z39 | 38 | 111 | 117 | 0,95 | 3,5359 | 0,1139 | 0,2669 | 0,007200 | 0,84 | 1525 | 37 |
| z40 | 38 | 103 | 145 | 0,71 | 3,0549 | 0,0966 | 0,2303 | 0,006180 | 0,85 | 1336 | 32 |
| z41 | 108 | 157 | 254 | 0,62 | 6,9556 | 0,2005 | 0,3811 | 0,010140 | 0,92 | 2082 | 47 |
| z42 | 61 | 126 | 167 | 0,76 | 4,8986 | 0,1499 | 0,3188 | 0,008550 | 0,88 | 1784 | 42 |
| z43 | 69 | 159 | 221 | 0,72 | 5,5384 | 0,1736 | 0,2858 | 0,007740 | 0,86 | 1621 | 39 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Annexe 4 Tableau 8.16

| Analysis | Composition | | | | Isotopic Ratios | | | | | | | | Dates (Ma) | | | | | | | |
|----------|-------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| | Th/ U a | Pb* (pg) b | Pbc (pg) c | Pb*/ Pbc d | 206Pb/ 204Pb e | 207Pb/ 206Pb f | $\pm 2\sigma$ % | 207Pb/ 235U f | $\pm 2\sigma$ % | 206Pb/ 238U f | $\pm 2\sigma$ % | Corr. coef. | 207Pb/ 206Pb g | $\pm 2\sigma$ abs | 207Pb/ 235U g | $\pm 2\sigma$ abs | 206Pb/ 238U g | $\pm 2\sigma$ abs | 206Pb/ <Th> h | $\pm 2\sigma$ abs |
| _z2 | 0.56 | 12.6 | 0.18 | 69 | 3887 | 0.05869 | 0.62 | 0.7294 | 0.67 | 0.090171 | 0.073 | 0.813 | 555 | 13 | 556.2 | 2.9 | 556.55 | 0.39 | 556.63 | 0.39 |
| _z3 | 0.60 | 53.2 | 0.18 | 299 | 16725 | 0.058754 | 0.093 | 0.73040 | 0.12 | 0.090202 | 0.040 | 0.590 | 557.0 | 2.1 | 556.79 | 0.50 | 556.73 | 0.21 | 556.82 | 0.21 |
| z4 | 0.57 | 22.3 | 0.14 | 163 | 9184 | 0.058724 | 0.12 | 0.7303 | 0.14 | 0.090230 | 0.035 | 0.700 | 555.9 | 2.6 | 556.70 | 0.61 | 556.90 | 0.19 | 556.98 | 0.19 |
| _z5 | 0.61 | 19.6 | 0.17 | 115 | 6413 | 0.058778 | 0.13 | 0.7305 | 0.15 | 0.090173 | 0.041 | 0.582 | 557.9 | 2.9 | 556.83 | 0.65 | 556.56 | 0.22 | 556.64 | 0.22 |
| z7 | 0.61 | 41.0 | 0.10 | 392 | 21892 | 0.058752 | 0.065 | 0.73010 | 0.11 | 0.090168 | 0.046 | 0.817 | 556.9 | 1.6 | 556.61 | 0.45 | 556.53 | 0.25 | 556.61 | 0.25 |

Annexe 5

Matériel et Méthodes

Echantillonnage

Dans le bassin de Podolya, une série quaternaire épaisse recouvre les terrains silico-clastiques édiacariens qui ne peuvent être observés que dans les escarpements des rives du Dniester et de ses affluents. Par ailleurs, une partie des affleurements antérieurement décrits et ayant permis l'établissement complet de cet étage sont aujourd'hui ennoyés sous les eaux du barrage de Novodnistrovsky. Par conséquent, l'échantillonnage réalisé a pu couvrir la quasi-totalité des faciès édiacariens reconnus dans la partie sud-ouest du bassin. En raison de ces difficultés, si la colonne stratigraphique établie représente une série condensée de bordure de bassin, elle permet cependant d'étudier de façon quasi continue la totalité des faciès et leur variabilité dans le temps. La répartition des affleurements et les variations latérales de faciès rendent les corrélations difficiles à l'échelle de ce bassin. Cette difficulté n'a pas empêché d'atteindre l'objectif à savoir le suivi de l'évolution verticale des paléo-milieus et des paléoconditions. Ces faciès appartiennent à quatre ensembles : Formation de Moguilivska (FM), Formation de Yarishivska (FY), Formation de Nagoryanska (FN) et les Formations Supérieures indifférenciées (UUF) de la Série Kanilivska. Au total, la distribution est représentative de la puissance contributive de chacune des formations : FM – 24, FY – 21, FN – 12, UUF – 43. Les échantillons ont été prélevés près des localités de Novodnistrovsky (48°34'N, 27°26'E), Popeluhi (48°24'N, 28°96'E) et Bendashevka (48°39'N, 28°03'E) pour FM, dans la vallée de Borshive, près de la ville Moguiliv-Podilsky (48°44'N, 27°82'E) pour FY, près des villages Lipchany (48°31'N, 27°29'E) et Timkive (48°78'N, 27°08'E) pour FN, près des villages Timkive (48°78'N, 27°08'E) et de Kitaygorod (48°65'N, 26°79'E) ainsi qu'à proximité du barrage Bakota (48°58'N, 26°99'E) pour UUF.

Les Méthodes d'analyses

La lithologie

Les études lithostratigraphique et faciologique ont été menées au cours de trois missions de terrain. Chaque affleurement a fait l'objet d'une description détaillée des relations stratigraphiques et structurales existant entre les différentes unités observées. Par ailleurs, dans ce contexte silico-clastique, l'ensemble des faciès et des figures sédimentaires qui leur sont attachées ont été étudiés avec soin afin de pouvoir reconstituer les paléo-conditions de dépôts et les paléo-environnements qui régnaient dans le bassin de Podolya.

Ces observations de terrain ont été complétées par une étude des surfaces d'échantillons, obtenues après sciage et polissage, sous microscope stéréoscopique Nikon SMZ800, afin de pouvoir décrire, jusqu'à des grossissements x 40, les structures fines peu ou non visibles à l'affleurement.

Parallèlement, les indices biotiques, qu'il s'agisse de macro-fossiles de type édiacarien, de tapis bactériens ou de diverses traces, ont fait l'objet d'un positionnement précis afin de pouvoir suivre l'évolution de ces formes de vie en relation avec les variations de l'environnement dans lequel elles ont vécu et ont pu être préservées.

Pétrographie

Microscopie optique

A partir des descriptions sur sections de roches, 25 échantillons représentatifs des différents types de faciès et de leur évolution dans le temps ont été choisis pour la confection de lames minces. Les sections ont par ailleurs permis de cibler de manière pertinente la ou les zones pétrographiques d'intérêt pour chaque échantillon.

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope Nikon Eclipse 6600 POL équipé d'une tourelle de 5 objectifs correspondant à des grossissements compris entre x 200 et x 400 pour des distances de travail (W.D.) de 0,17 à 7,0 mm. Les systèmes d'éclairage permettent entre autre des observations en lumière polarisée non analysée (LPNA) et analysée (LPA) ainsi qu'en lumière réfléchie (LR). Cet ensemble est couplé à une caméra Nikon digital Sigh DS-U1 pilotée par le logiciel NIS Element D3.0 qui numérise les images après calibration de la gamme chromatique et dispose d'outils permettant de mesurer les dimensions des objets observés.

Microscopie électronique à balayage

Suite aux observations en microscopie optique des plages millimétriques ont été repérées pour être étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons ont été préalablement métallisés à l'aide d'un système Leica EM ACE200. L'échantillon est placé dans une enceinte à vide afin d'être dégazé. Une fois la valeur de vide correcte atteinte ($5 \cdot 10^{-3}$ mb) une fibre de carbone est sublimée au-dessus de l'échantillon. L'épaisseur de carbone se déposant sur l'échantillon - de 1 à 10 nm selon les besoins analytiques - est contrôlée à l'aide des variations de fréquence d'oscillation d'un cristal de quartz.

Les études morphologique et chimique sont réalisées successivement à l'aide d'un MEB JEOL JEOL JSM 5600LV équipé d'un système d'un détecteur semi-conducteur de type SiLi AXS Brucker, refroidi par effet Peletier ; l'analyseur X étant de type dispersion d'énergie (EDS)

L'imagerie est réalisée en mode électrons secondaires mais la recherche de phases porteuses d'éléments métalliques est également menée en électrons rétrodiffusés.

Les données chimiques sont acquises à l'aide du logiciel Quantax afin d'obtenir soit des cartes de répartition élémentaire soit des compositions chimiques pondérales (pourcentage massique élémentaire ou en oxyde) déterminées après corrections ZAF. Les conditions d'analyses sont : vide 10^{-5} Pa, courant de sonde 1,0 nA, distance de travail 17 mm, taille du spot 0,1 μm , temps de comptage 100 s. Les minéraux servant à l'étalonnage des éléments majeurs sont : albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), orthose (KAlSi_3O_8), forstérite (Mg_2SiO_4), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), pyrite (FeS_2), almandin ($\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) plus chrome métal (Cr).

Minéralogie

Préparations

L'étude minéralogique a porté tant sur la totalité des composants minéraux que sur les constituants de la fraction argileuse. La minéralogie totale a été réalisée à partir de l'échantillon broyé à l'aide d'un broyeur SODEMI à anneaux en acier chromé. Les échantillons les plus durs, comme les grès silicifiés, sont préalablement débités à la scie diamantée en petits cubes de 0,5 cm de côté. La poudre obtenue a une finesse de 1 à 2 μm soit inférieure à 50 μm , taille minimale préconisée pour la diffractométrie de rayons X (Klug & Alexander, 1974). La poudre est placée sur un support évidé en minimisant au maximum les effets d'orientation afin d'obtenir des intensités relatives de réflexions (hkl) les plus proches possibles des valeurs théoriques.

L'identification des phyllosilicates présents dans les échantillons repose sur l'analyse de leurs réflexions (00l) dont l'intensité diffractante en poudre est souvent insuffisante pour une détermination correcte. Aussi est-il nécessaire de travailler sur préparations orientées. Dans le cadre de cette étude, deux types de préparations orientées ont été confectionnés.

Le premier type est directement réalisé à partir d'un aliquot de poudre mis en suspension puis déposé sur une lame de verre. L'objectif est alors de caractériser l'ensemble du cortège des phyllosilicates, sans préjuger de la dimension de ces particules ni de leur origine. En outre, les proportions de ces différentes phases ainsi obtenues ont été utilisées pour l'établissement du log minéralogique semi-quantitatif.

Le second type de préparations orientées a porté sur la fraction argileuse, comprise au sens granulométrique (< 2 μm). L'objectif étant alors d'obtenir une fraction enrichie en phyllosilicates hydratés *i.e.* en minéraux argileux, symptomatiques des mécanismes d'altération et/ou de diagenèse survenant au cours des épisodes géologiques. L'extraction de cette dernière est réalisée après avoir dispersé 10 g de matériau désagrégé (mais non broyé) mis en contact avec 300 mL d'eau osmosée ($18 \text{ M}\Omega\text{m} \cdot \text{cm}^{-1}$) et sonifié (300W pendant 2 min) à l'aide d'un sonificateur Bioblock VibroCell 750. Pour les matériaux très durs, 20 à 30g des cubes préalablement sciés sont mis à imbiber dans l'eau osmosée pendant 1 nuit à l'étuve 50°C avant d'être plongés dans l'azote liquide puis remis en contact eau et sonifié modérément dans un bain ultrason Elmasonic S60. Après plusieurs cycles de ce traitement, la congélation instantanée de l'eau porale aboutit à l'éclatement progressif des joints de grains et à la libération des phyllosilicates intergranulaires, sans création artificielle d'une fraction fine riche en quartz. Ces opérations de dispersion par sonification sont complétées par une agitation

mécanique sur une roue à renversement pendant 4 heures. Après contrôle visuel de la stabilité de la suspension obtenue après une nuit à 20°C, la fraction < 2 µm est extraite par sédimentation en pot Beckman de 750 mL à l'aide d'une centrifugeuse JOUAN GR 422 fonctionnant à 20°C et 1000 tr/min pendant 120 s. Le surnageant recueilli par siphonage sur 10 cm de profondeur est séché dans une étuve ventilée jusqu'à dessiccation complète.

Après ce séchage, 15 mg d'argile sont remis en suspension dans 1,5 mL d'eau osmosée puis déposés sur une lame de verre et laissé sécher à l'air. La préparation orientée ainsi confectionnée permet d'étudier la position des réflexions (00l) de chacune des espèces phyllosilicatées lors des traitements usuels de séchage, glycolage, et chauffage préconisés par Brindley & Brown (1980) et Moore & Reynolds (1989) pour leur identification par diffraction de rayons X.

Les échantillons destinés à faire l'objet d'une simulation numérique ont été saturés au calcium. Pour cela les 15 mg d'argile ont été mis cinq fois en contact avec 5 mL d'une solution de CaCl₂ 1N (ou M/2) puis lavés à l'eau osmosée pour éliminer les chlorures (dont l'absence est contrôlée par un test AgNO₃). En procédant ainsi le domaine interfoliaire des minéraux gonflants est saturé en ion calcium (Ca²⁺) associé à deux couches d'eau (diamètre 2,5 Å), ce qui impose dans le cas des smectites une distance interfoliaire (001) de 15 Å à l'état séché à l'air.

Acquisitions

Les diffractogrammes de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance A25, équipé d'une source au cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) et piloté par le logiciel Diffract Suite© v11.0.8 (2009). Son système optique est constitué une fente anti-divergence de 0,11°2θ, d'une fente antidiffusion de 0,11°2θ, de systèmes de Soller de 4 radians d'espacement de fentes et d'un filtre K_β au nickel. Les conditions d'analyse sont 40 kV et 40 mA. Les paramètres d'acquisition sont de 1s par pas de 0.025 °2θ, sur des domaines angulaires de 2-65 °2θ et 2-35 °2θ, en modes poudre et orienté respectivement. Pour les échantillons d'argile (< 2 µm) choisis pour faire l'objet d'une simulation numérique le temps de comptage a été de 1 heure 10 min de 2-30°2θ.

Le traitement des diffractogrammes et la recherche des phases en mode poudre ont été faits à partir du logiciel ANalytical HighScore en relation avec le module minéralogique Pdf3 de la base de donnée internationale ICDD JCPDS. En ce qui concerne la fraction argileuse, les phyllosilicates et les minéraux argileux (phyllosilicates hydratés) en particulier ont fait l'objet d'analyses complémentaires notamment pour les phases interstratifiées.

Simulations NEWMOD

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'ensemble des réflexions dans le domaine angulaire 2-15°2θ a été déconvolué à l'aide du logiciel libre *Fytik* afin de déterminer pour chaque réflexion le nombre minimal de ses composantes, et pour chacune d'elle ses caractéristiques propres à savoir : position angulaire (°2θ), intensité (cps), surface totale (cps.°2θ) et largeur à mi-hauteur ou FWHM (°2θ).

L'ensemble de ces données permet de formuler un certain nombre d'hypothèses sur les constituants primaires (chlorite, illite, smectite...) et de leurs proportions respectives dans l'interstratification. Les hypothèses émises permettent ainsi de fixer des contraintes physiques pour la simulation des diffractogrammes calculés de ces phases. La simulation, faite à l'aide du logiciel *NEWMOD*, correspond aux positions des réflexions (00l) observées entre 2 et 30°2θ pour des fractions < 2 μm saturées au calcium en préparations orientées séchées à l'air et glycolées.

Géochimie

Les éléments majeurs, traces et les terres rares des 55 prélèvements ont été analysés par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP) au service d'analyse des roches et des minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy.

Avant analyse, les échantillons font l'objet d'un broyage et d'un microbroyage en mortiers agate afin d'éviter toute micropollution. Les poudres obtenues sont fondues dans un mélange de LiBO₂ puis minéralisées dans une solution de HNO₃. Les éléments majeurs (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) sont dosés par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) Thermo Icap 6500 à torche radiale et restitués en pourcentages massiques d'oxydes. Les éléments mineurs, traces et terres rares sont mesurés par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) Thermo X7.L, et leurs teneurs exprimées en ppm.

Datation

Les données isotopiques U-Th-Pb de la bentonite B4 ont été mesurées par spectrométrie de masse à couplage inductif par ablation laser (LA-ICP-MS) au Laboratoire Magmas & Volcans (Clermont-Ferrand, France). Les zircons ont été soumis à une ablation en utilisant un système laser Resonetics Resolution M-50 fonctionnant à une longueur d'onde de 193 nm couplée à un ICP-MS Thermo Element XR. Le gaz porteur d'hélium a été additionné de N₂ avant d'être mélangé avec Ar pour améliorer la sensibilité (Paquette *et al.*, 2014). Le laser utilisé a un diamètre de spot de 20 μm, une fréquence de répétition de 3 Hz et une fluence de 2,5 J.cm⁻². Les conditions opératoires instrumentales et les paramètres d'acquisition de données sont fondamentalement similaires à ceux rapportés par Hurai *et al.*, (2010) et Moyen *et al.*, (2017). La réduction des données brutes a été réalisée à l'aide du logiciel GLITTER® de Macquarie Research Ltd (van Achterbergh *et al.*, 2001). Les rapports isotopiques ont été corrigés pour le fractionnement massique induit par laser en utilisant le zircon GJ-1 (²⁰⁶Pb/²³⁸U âge de 601 Ma (Jackson *et al.*, 2004)). Les données n'ont pas été corrigées pour le Pb commun. Le diagramme de ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb vs. ²³⁸U/²⁰⁶Pb a été généré en utilisant le logiciel Isoplot / Ex v. 2.49 de Ludwig (2001). Les ellipses d'erreur pour chaque point sont représentées au niveau 2σ et intègrent des incertitudes internes et externes. Les points de données ont été regroupés pour calculer une date et une erreur 2σ associée. Le matériau de référence 91500 zircon - 1065 Ma (65) - a été analysé avec les échantillons pour surveiller de manière indépendante la précision externe et la précision des mesures. L'âge de Concordia pour 132 analyses de 91500 effectuées au cours de l'étude était de 1063,9 ± 2,4 Ma (2σ incluant les erreurs constantes de désintégration).

Les zircons provenant de la bentonite B1 ont été analysés par spectrométrie de masse à thermo ionisation par spectrométrie d'ionisation par frottement U-Pb de haute précision (CA-ID-TIMS) à l'Université de Genève. Après la dissolution initiale des minéraux argileux, l'échantillon restant a été soumis à une séparation par liqueur dense (iodate de méthylène). Les zircons récupérés sont principalement des prismes allongés à extrémités pyramidales et des prismes pointus. Les grains sélectionnés ont été recuits puis soumis à une abrasion chimique (CA) selon la procédure proposée par Mattinson (2005). Les conditions de recuit sont de 900°C pendant 48 heures, tandis que l'abrasion chimique a été réalisée en plaçant chaque zircon isolé dans une capsule Savillex pré-nettoyée avec HF + trace HNO₃ à 210°C pendant 13 heures dans des bombes Parr. Après l'étape de dissolution partielle, chaque zircon a été de nouveau transféré dans un flacon Savillex de 3 ml à bouchon vissé. Le reste a été complètement pipeté et les zircons restants ont été rincés dans de l'eau ultra-pure puis fluxés pendant plusieurs heures dans HCl 6N sur une plaque chauffante à une température d'environ 80°C. Après élimination de l'acide, les fragments de zircon ont de nouveau été rincés plusieurs fois dans de l'eau ultra-pure et du HNO₃ 7N dans un bain à ultrasons. Chaque grain de zircon a été dissout dans une capsule Savillex pré-nettoyée, additionnée d'environ 5 mg de la solution traceur EARTHTIME ²⁰²Pb-²⁰⁵Pb-²³³U-²³⁵U (Condon *et al.*, 2008). Les analyses isotopiques ont été réalisées à l'Université de Genève sur un spectromètre de masse TRITON équipé d'un multiplicateur d'électrons à dynode discret MasCom. La linéarité du multiplicateur a été étalonnée en utilisant des solutions U500, Sr SRM987 et Pb SRM982 et SRM983. Le temps pour le MEB a été déterminé comme étant constant à 22,5 ns jusqu'à 1,3 Mcps et à un rendement Faraday / SEM compris entre 93 et 94%. Le fractionnement isotopique du plomb et de l'uranium a été corrigé en utilisant les rapports ²⁰²Pb/²⁰⁵Pb (0,9992391 ± 0,0265%, 1σ) et ²³³U/²³⁵U (0,99506 ± 0,01%, 1σ) de la solution à double pointe. Les facteurs de fractionnement moyens de Pb et U déterminés étaient respectivement de 0,13 ± 0,02% / amu et 0,09 ± 0,02% / amu (1σ). Les compositions isotopiques de Pb et U (sous forme UO₂) ont été mesurées sur le multiplicateur d'électrons. L'interférence isobare de ²³³U¹⁸O¹⁶O sur ²³⁵U¹⁶O¹⁶O a été corrigée en utilisant un rapport ¹⁸O/¹⁶O de 0,00205. Les rapports isotopiques d'uranium mesurés ont été corrigés en supposant un rapport d'échantillonnage de ²³⁸U/²³⁵U de 137,818 ± 0,045 (Hiess *et al.*, 2012). Tous les Pb communs dans les analyses de zircon ont été attribués au blanc procédural avec la composition isotopique de plomb suivante: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 17,62 ± 2,09, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 14,73 ± 3,06, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 35,77 ± 2,99 (1-Sigma%). Les statistiques initiales, la réduction des données et le calcul de l'âge ont été effectués à l'aide des logiciels TRIPOLI et Redux (Bowring *et al.*, 2011). Tous les rapports ²⁰⁶Pb/²³⁸U et ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb ont été corrigés pour le déséquilibre initial en ²³⁰Th/²³⁸U en utilisant Th/U [magma] en supposant que Th/U du magma = 3,5. La précision des données mesurées a été évaluée par une analyse répétée de la solution synthétique 100Ma (Condon *et al.*, 2008) et de l'étalon international de zircon R33 (Black *et al.*, 2004), prétraité par abrasion chimique (Mattinson, 2005). Les deux ont donné une reproductibilité interne de ²⁰⁶Pb/²³⁸U meilleures que 0,05%. Toutes les incertitudes rapportées sont au niveau de 2 sigma, suivant le système x / y / z de Schoene *et al.* (2006). Toutes les données sont rapportées avec des erreurs internes seulement, y compris des statistiques de comptage, des incertitudes dans la correction de la discrimination de masse et l'incertitude dans la composition de Pb commune. La valeur MSWD de la moyenne pondérée de l'échantillon se situe dans la plage des valeurs acceptables à un niveau de confiance de 95% et pour (n-1) degrés de liberté.

