Caractérisation géochimique des changements paléoenvironnementaux au cours de l'Évènement Océanique Anoxique 2 (94 Ma) dans le Bassin Vocontien (SE France)

Julien Danzelle

▶ **To cite this version:**

Julien Danzelle. Caractérisation géochimique des changements paléoenvironnementaux au cours de l'Évènement Océanique Anoxique 2 (94 Ma) dans le Bassin Vocontien (SE France). Sciences de la Terre. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS080 . tel-02973717v2

HAL Id: tel-02973717

https://theses.hal.science/tel-02973717v2

Submitted on 21 Oct 2020

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Institut des Sciences de la Terre de Paris

Caractérisation géochimique des changements paléoenvironnementaux au cours de l'Évènement Océanique Anoxique 2 (~94 Ma) dans le Bassin Vocontien (SE France)

Par Julien Danzelle

Thèse de doctorat de Sciences de la Terre

Dirigée par Laurent Riquier et François Baudin

Devant un jury composé de :

Mme. Magali Ader, Professeure, Rapportrice

M. Hans-Jürgen Brumsack, Professeur, Rapporteur

M. Guillaume Morin, Directeur de Recherches, Examinateur

Mme. Emmanuelle Pucéat, Maître de Conférences, Examinatrice

M. Christophe Thomazo, Maître de Conférences, Examinateur

M. Laurent Riquier, Maître de Conférences, Directeur de thèse

M. François Baudin, Professeur, Directeur de thèse

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier mes deux directeurs de thèse, Laurent Riquier et François Baudin, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse. Merci de m'avoir faire confiance, merci pour votre bienveillance permanante, votre disponibilité, pour vos excellents conseils, et surtout merci de m'avoir supporté, et je sais que ce n'était pas toujours de tout repos.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler au cours de cette thèse.

Tout d'abord, je remercie Christophe Thomazo et Emmanuelle Pucéat d'avoir été présents tout au long de cette thèse et d'avoir grandement participé à ce travail. Merci à eux de pour leur implication dans le travail de réflexion, pour leur contribution à la rédaction des articles. Par ailleurs, je les remercie de m'avoir accueilli à Dijon, et en particulier Christophe pour son investissement dans l'acquisition des données géochimiques.

Merci également à Emmanuelle Pucéat, Guillaume Morin et Nicolas Tribovillard d'avoir participé au suivi de cette thèse et de m'avoir apporté de nombreux conseils extrêmement précieux.

Ce travail n'aurait pas existé sans l'expertise de toutes les personnes ayant contribué à l'acquisition des données. Je remercie Florence Savignac pour sa contribution à l'acquisition des données de Rock-Eval. Je remercie Théophile Cocquerez, Anne-Lise Santoni et Olivier Mathieu de Dijon pour leur contribution à l'acquisition des données isotopiques et à leur aide quant à la réflexion autour des résultats. Merci à Benoît Caron et Benoît Villemant pour les mesures de concentrations élémentaires effectuées au sein de l'ISTeP et merci au personnel d'analyses du SARM (Nancy).

J'associe à ce travail les étudiants de Master que j'ai eu la chance de coencadrer dans leurs stages au cours de cette thèse : Morgan Thomas, Imene Metatla, Armand Metghalchi qui ont grandement participé à l'acquisition et à la réflexion autour des résultats. Merci également à Camille Frau et Sofia Elmeknassi ayant également contribué à ce travail au cours de leur stage de Master à Dijon, encadrés par Christophe Thomazo.

Je remercie également Marie Salpin et Microbus Bruneau pour leur temps passé à l'acquisition des données et au traitement des données sur les argiles et à la reflexion atour de ces résultats.

Je souhaite remercier les rapporteurs de ce mémoire, Magali Ader et Hans-Jürgen Brumsack pour avoir accepté de juger ce travail ainsi que Emmanuelle Pucéat, Christophe Thomazo et Guillaume Morin d'avoir accepté de faire parti de ce jury.

Un grand merci à tous les collègues et copaings de l'ISTeP et de PPB ainsi qu'à tous les copaings de Paris, de Bretagne et d'ailleurs pour leur soutien de tous les instants.

Enfin, le plus grand merci va à mes parents et à ma famille pour tout.

Résumé

Le passage Cénomanien-Turonien (~94 Ma) est marqué par une période de perturbations biogéochimiques appelé Évènement Océanique Anoxique 2 (OAE 2). Cet évènement est caractérisé par la présence d'enregistrements sédimentaires présentant un contenu en matière organique élevé, à l'origine d'une large excursion positive du signal de $\delta^{13}C$ à l'échelle globale. Des indices géochimiques et biologiques indiquent que ces enregistrements sédimentaires sont associés à une diminution de la quantité d'O_2 dans les sédiments et la colonne d'eau. Comme l'ensemble des OAEs du Crétacé, l'OAE 2 s'est mis en place dans un contexte d'augmentation de la concentration en CO_2 dans les océans et l'atmosphère, interprétée comme d'origine volcanique. L'hétérogénéité des réponses à cette perturbation globale suggère que des mécanismes environnementaux régionaux ou locaux ont contribué au scénario de mise en place et d'évolution de l'OAE 2. L'objectif cette thèse est ainsi de déterminer le rôle de ces mécanismes à différentes échelles spatiales ainsi que leurs interactions. La démarche consiste alors en une comparaison des conditions biogéochimiques associées à l'OAE 2 dans un bassin de relativement faible dimension, comme le Bassin Vocontien (SE France), avec d'autres bassins mondiaux. Dans cette optique, une étude géochimique multiproxies de deux coupes du Bassin Vocontien (Pont d'Issole et Lambruisse) a été menée.

L'évolution conjointe des données de géochimie organique (TOC, HI vs. OI) avec celles d'enrichissement en éléments sensibles aux conditions d'oxygénation (Mo, U, V, Zn, Mn) et de spéciation du fer atteste d'une oscillation entre des conditions suboxiques et anoxiques au sein des domaines profonds du Bassin Vocontien, au cours de l'OAE 2. Les enrichissements faibles en éléments indicateurs de productivité primaire (P, Ni, Cu, Ba), suggèrent cependant que celle-ci fut relativement modeste pour ce bassin. Ces conditions appauvries en oxygène furent interrompues par une phase d'intense réoxygénation, appelée Plenus Cold Event (PCE), semblant correspondre à une chute de la pCO_2 induite par le piégeage massif du CO_2 au sein de la matière organique dans les sédiments et par une consommation accrue CO_2 par altération continentale.

Les valeurs d'enrichissements relatifs en Mo et en U indiquent, par ailleurs, un faible renouvellement des eaux profondes, confirmant le caractère semi-confiné du Bassin Vocontien à cette période et suggère une mise en place d'une stratification de la colonne d'eau.

L'évolution du signal isotopique de l'azote dans les sédiments atteste de périodes d'intensification de la fixation de N_2 atmosphérique par des bactéries diazotrophes, de manière synchrone avec l'appauvrissement de la colonne d'eau en O_2. Ces périodes sont ainsi caractérisées par une forte diminution de la teneur azote biodisponible dans les eaux de surfaces suggérant également une stratification intermittente de la colonne d'eau.

L'évolution du signal isotopique du soufre, lié à la pyrite, marquée par une large excursion négative, suppose un développement de conditions sulfidiques depuis les sédiments vers la limite avec la colonne d'eau, voire au sein de la colonne d'eau. La sulfato-réduction microbienne s'effectuant dans un système « ouvert » par rapport au réservoir de sulfates marin, il est proposé que celle-ci fût alimentée par un apport de soufre issu d'émissions d'origine volcanique. Ces conditions sulfidiques ont pu induire un recyclage du phosphore dans la colonne d'eau, favorisant le maintien de la productivité primaire et le développement de bactéries diazotrophes.

Ainsi, la configuration du Bassin Vocontien semble avoir été un paramètre préconditionnant le développement de conditions appauvries en oxygène en favorisant la mise en place d'une stratification de la colonne d'eau. L'émission de CO_2 et de soufre d'origine volcanique dans les océans, induisant une cascade de rétroactions positives affectant les cycles biogéochimiques, semble être l'élément déclencheur de la désoxygénation à l'échelle du Bassin Vocontien comme à l'échelle globale. Les bassins ayant enregistré les conditions de désoxygénation de la colonne d'eau les plus sévères, comme l'Atlantique Central ou les bassins profonds de l'Ouest-Téthys, sont caractérisés par un faible renouvellement des eaux profondes, mais également par des conditions de forte productivité primaire, associées à des apports de nutriments importants. Ces deux facteurs semblent ainsi être la raison principales des hétérogénéités dans l'enregistrement global de l'OAE 2.

Mots-clés : OAE 2; Cénomanien-Turonien; Anoxie; Productivité primaire; Géochimie; Paléoenvironnements

Abstract

The Cenomanian-Turonian transition (~94 Ma) is marked by a period of biogeochemical perturbations named Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2). This event is characterized by sedimentary records presenting an elevated organic matter content, causing a large positive $\delta^{13}C$ excursion observed on the global-scale. Geochemical and biological clues indicate that these sedimentary records are associated with a decrease in the O_2 concentration of the water-column. Like all the OAEs of the Cretaceous, OAE 2 was initiated in a context of increasing CO_2 concentrations in the oceans and in the atmosphere, interpreted as volcanic outgassing. The heterogeneity in the responses toward this global-scale perturbation suggests that regional or local environmental mechanisms contributed to the scenario of initiation and evolution of OAE 2. The objective of this thesis is to determine the role of these mechanisms at different spatial scales and their interactions. The approach consists in a comparison of the biogeochemical conditions associated with OAE2 in a relatively small-scale basin, as the Vocontian Basin (SE France), with others basins in the world. For this purpose, a multiproxy geochemical study was conducted on two sections of the Vocontien Basin (Pont d'Issole and Lambruisse sections).

The parallel evolution between the organic geochemical data (TOC, HI vs. OI), the enrichments in redox sensitive elements (Mo, U, V, Zn, Mn) and the iron speciation data reflect an oscillation between suboxic and anoxic conditions in the deepest parts of the Vocontian Basin. Low enrichments in elements indicative of primary productivity (P, Ni, Cu, Ba), suggest however that this should have been relatively modest for this basin. Oxygen-depleted conditions were disrupted by a phase of intense reoxygenation, named Plenus Cold Event (PCE), likely corresponding to a drop in the pCO_2 due to carbon sequestration in organic matter within the sediments and by an increased consumption of CO_2 by continental weathering.

Relative enrichment values in Mo and U indicate a lowered rate of deep-waters renewal, confirming the semi-restricted configuration of the Vocontian Basin at that time and suggest a stratification of the water-column.

The evolution of the nitrogen isotope signal in the sediments reflects periods of intensified atmospheric N_2 fixation by diazotrophic bacteria, synchron with deoxygenation in the water column. Those periods are, thus, characterized by a strong depletion of bioavailable nitrogen in the surface waters, suggesting that the water-column was intermittently stratified as well.

The evolution of the sulfur isotope signal of pyrite, marked by a large negative excursion, suppose a development of sulfidic conditions from the sediments toward the sediments - water column interface or eventually within the water column. The microbial sulfate-reduction occurring in an "open" system with the marine sulfate reservoir, we propose that this was fuelled by an input of sulfates derived from volcanism. Those sulfidic conditions could have induced a phosphorus recycling in the water column, favouring the maintenance of the primary productivity and the development of diazotrophic bacteria in the surface waters.

The configuration of the Vocontian Basin were likely a preconditioning parameter for the development of oxygen-depleted conditions by favouring the stratification of the water column. Besides, the volcanic emission of CO_2 and sulfur in the oceans, inducing a cascade of positive retroactions affecting the biogeochemical cycles, is interpreted as the triggering factor for the development of oxygen-depletion in the Vocontian Basin as worldwide. The basins recording the more severe oxygen-depleted conditions in the water-column, as the Central Atlantic or the deep basins of Western Tethys, are characterized by a low rate of deep-water renewal, but also with strong primary productivity conditions, associated with intense nutrient inputs. Those two factors seems to be the principal reasons explaining the heterogeneities in the global recording of OAE 2.

Key-words: OAE 2; Cenomanian-Turonian; Anoxia; Primary Productivity; Geochemistry; Paleoenvironments

Sommaire

Introduction 1
1. Problématiques de recherche 2
1.1. L'oxygénation des océans à travers le temps 2
1.2. Motivations et problématiques de recherche sur l'OAE 2 4
1.3. Objectifs de la thèse et approches 5
2. Organisation du mémoire 7

Partie A – Contexte général 8

I. État de l'art 9
1. Conditions d'oxygénation et processus de dégradation de la matière organique 9
2. Les Evènements Anoxiques Océaniques (OAEs) 12
2.1. OAEs et perturbations du cycle du carbone 14
2.2. Augmentation de la productivité primaire 16
2.3. Climat et paléogéographie 17
2.4. Volcanisme 18
2.5. Productivité ou préservation ? 19
3. L'OAE 2 20
3.1. Caractérisations des dépôts de matière organique 20
3.2. Biostratigraphie et évolution faunistique 20
3.3. Cycle du carbone et marqueurs organiques 24
3.4. Marqueurs inorganiques 26
3.5. Mécanismes à l'origine de l'OAE 2 30
3.5.1. Volcanisme 30
3.5.2. Climat 32
3.5.3. Perturbation du cycle hydrologique et configuration des bassins 35

II. Zone d'étude : Le Bassin Vocontien 37
1. Contexte géodynamique et paléogéographique régional 37
2. Cadre temporel et calages stratigraphiques 40
2.1. Cadre lithostratigraphique du Niveau Thomel 40
2.2. Cadre biostratigraphique du Niveau Thomel 42
2.3. Cadre chimiostratigraphique du Niveau Thomel 43

III. Matériels et Méthodes 46
1. Matériels : les coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse 46
1.1. La coupe de Pont d'Issole 46
1.2. La coupe de Lambruisse 48

2. Méthodes et protocoles 50
2.1. Pyrolyse Rock-Eval 50
2.2. Analyses des compositions isotopiques en carbone et en oxygène des fractions carbonatées 53
2.2.1. Préparation des échantillons 53
2.2.2.Analyse par IRMS 53
2.3.Analyses des compositions isotopiques et des concentrations élémentaires en carbone et en azote de la fraction décarbonatée 55
2.3.1. Préparation des échantillons 55
2.3.2. Analyse des compositions isotopiques en carbone et en azote et des concentrations élémentaires en carbone et en azote 55
2.4. Analyses des compositions isotopiques en soufre des sulfures et quantification de la fraction de pyrite 58
2.4.1. Extraction des sulfures 58
2.4.2. Analyse isotopique 59
2.5. Analyses en éléments majeurs et traces 60
2.5.1. Préparation et analyse des échantillons 60
2.5.1.1. Protocole de préparation et d'analyse des échantillons à l'ISTeP 60
2.5.1.2. Protocole de préparation et d'analyse des échantillons au SARM 61
2.5.1.3. Intercalibration entre les deux protocoles 62
2.5.2. Normalisation et calcul des facteurs d'enrichissement 63
2.6. Spéciation du fer 63
2.6.1. Principe 64
2.6.2. Extractions chimiques 64
2.6.2.1. Extraction du fer contenu dans les carbonates 64
2.6.2.2. Extraction du fer des oxydes 64
2.6.2.3. Extraction du fer de la magnétite 64
2.6.2.4. Extraction du fer peu réactif 65
2.6.2.5. Extraction du fer total 65
2.6.3. Spectrophotométrie 65
2.6.4. Comparaison des concentrations en FeT déterminés par spectrophotométrie et par ICP-OES 65
2.6.5. Utilisation des mesures de spéciation du fer 66

Partie B – Résultats 68

Préambule aux résultats 69
1. Contrôle de l'effet de la diagenèse d'enfouissement et météorique sur les carbonates 69
2. Analyse de l'évolution du signal de $\delta^{13}C$ 70
2.1. Pont d'Issole 70
2.2. Lambruisse 72

3. Analyse de l'évolution du signal de $\delta^{18}O$ 74
3.1. Pont d'Issole 74
3.2. Lambruisse 75
4. Analyse de l'évolution des signaux du TOC et du $CaCO_3$ 77
5. Compilation des données 79

IV. Conditions d'oxygénation oscillantes dans le Bassin Vocontien (SE France) au cours de l'Évènement Océanique Anoxique 2 (OAE 2) 81
Résumé 81
Oscillating redox conditions in the Vocontian Basin (SE France) during Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2) 82
Abstract 82
1. Introduction 83
2. Geological setting 85
3. The Pont d'Issole section 86
4. Materials and Methods 88
4.1. Rock-Eval pyrolysis 88
4.2. Sulfur isotopes 88
4.3. Major and trace-element concentration 88
4.4. Iron speciation 89
5. Results 90
5.1. Organic Matter 90
5.2. Iron mineral speciation 90
5.3. Sulfur isotopes 91
5.4. Major and trace-elements 91
6. Interpretations 94
6.1. Iron mineral speciation 94
6.2. Redox sensitive elements 95
6.2.1. Molybdenum 96
6.2.2. Vanadium 96
6.2.3. Zinc 98
6.2.4. Uranium 98
6.2.5. Manganese and Iron 99
6.2.6. Phosphorus 99
6.3. Significance of the elements behavior and evolution of the redox conditions 100
7. Discussion 101
7.1. Record of distant volcanic influences throughout the Niveau Thomel 101
7.2. Establishment and expansion of oxygen-depleted conditions during the Niveau Thomel 104
7.3. An episode of reoxygenated conditions associated with the Plenus Cold Event 107
8. Conclusions 108

V. Perturbations des cycles de l'azote et du carbone à travers l'Évènement Océanique Anoxique 2 de la limite Cénomanien-Turonien (~94 Ma) dans le Bassin Vocontien (SE France) 109
Résumé 109
Nitrogen and carbon cycle perturbations through the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event 2 (~94 Ma) in the Vocontian Basin (SE France) 110
Abstract 110
1. Introduction 111
2. Geological setting 113
2.1. The Vocontian Basin through the CTB 113
2.2. The litho-biostratigraphy of the Lambruisse section 113
3. Methods 116
3.1. Rock-Eval pyrolysis 116
3.2. Carbon and oxygen isotopes compositions of carbonate 117
3.3. Carbon isotope composition of organic matter 117
3.4. Nitrogen isotope composition of bulk rock 117
3.5. Major and trace-element concentrations 117
4. Results 118
4.1. Organic geochemistry 118
4.2. Stable carbon isotopes 119
4.2.1. Stable carbon isotopes of carbonates 119
4.2.2. Stable carbon isotopes of organic matter 120
4.2.3. Paired carbon isotopes signal ($\Delta^{13}C$) 120
4.3. Stable oxygen isotopes 120
4.4. Nitrogen isotopes, N concentrations and C/N molar ratio 121
4.5. Major and trace elements geochemistry 122
4.5.1. Redox-sensitive elements with minimal detrital influence 123
4.5.2. Redox-sensitive elements influenced by productivity 125
4.6. Terrigenous inputs and chemical weathering 125
5. Interpretations and discussion 127
5.1. Preservation of the organic matter 127
5.1.1. Characterization of the organic matter 127
5.1.2. Redox conditions and basin configuration 128
5.1.3. Productivity conditions 131
5.2. Evidences of denitrification processes and N_2 fixation 132
5.3. Integration of the Vocontian Basin in the regional N cycle 134
5.4. Paired carbon isotopes constraints on the carbon cycle 136
5.5. Paleotemperatures variations inferred form the carbonate $\delta^{18}O$ 137
5.6. Weathering conditions and hydrological cycle 138
5.7. Global vs. local forcing mechanisms 139
6. Conclusions 142

Partie C – Discussion 143

VI. Hétérogénéité spatiale et temporelle des conditions d'oxygénation et de productivité à travers l'OAE 2 145
1. Apport de l'utilisation du TOC et des éléments traces et majeurs 147
1.1. Détermination des conditions d'oxygénation dans le Bassin Vocontien 147
1.2. Détermination des conditions de productivité primaire dans le Bassin Vocontien via l'analyse des éléments traces et majeurs 151
1.3. Comparaison avec les bassins proximaux 154
1.3.1. Domaine Briançonnais 154
1.3.2. Domaines de plateformes continentales 157
1.3.3. Domaine océanique Ouest-Téthysien 157
1.4. Comparaison avec l'ensemble des bassins mondiaux 159
1.4.1. Atlantique Central 159
1.4.2. Atlantique Sud : Bassin de l'Angola 160
1.4.3. Proto-Indien : Plateau des Kerguelen, Plateau d'Exmouth 162
1.4.4. Amérique du Nord 163
1.4.5. Pacifique 164
1.5. Conclusions 164
2. Impact de la désoxygénation sur les cycles biogéochimiques du fer et du soufre 166
2.1. Spéciation du Fer au niveau de la coupe de Pont d'Issole 166
2.2. Relation entre conditions d'oxygénation et cycle biogéochimique du soufre 171
3. Impact de la désoxygénation sur les cycles biogéochimiques du phosphore et de l'azote 174
3.1. Relation entre conditions d'oxygénation et cycle du phosphore 174
3.2. Relation entre conditions d'oxygénation et cycle de l'azote 177
4. Conclusions 181
5. Evaluation des conditions océanographiques des différents bassins par l'approche des enrichissements en molybdène et en uranium et du TOC 184
5.1. Relation entre cycles redox du Mo et du U et conditions océanographiques 184
5.2. Relation entre cycles redox du Mo, TOC et conditions océanographiques 188
5.3. Applications aux bassins océaniques mondiaux à travers l'OAE 2 189
5.3.1. Bassin Vocontien 189
5.3.2. Domaine Briançonnais 192
5.3.3. Bassins ouest-téthysiens 192
5.3.4. Atlantique Central 194
5.3.5. Bassins nord-américains 198
5.3.6. Proto-Indien et Atlantique Sud 200
5.4. Dynamique spatiale et temporelle de l'OAE 2, comparaison avec les données de circulation océanique 202

5.5. Limitations dans l'utilisation du Mo/TOC comme indicateur de conditions océanographiques 204

VII. Influence des conditions climatiques sur les conditions d'oxygénation 206

1. Evolution des températures et de la pCO_2 au cours de l'OAE 2 207
2. Relation entre altération continentale et désoxygénation pendant l'OAE 2 214

VIII. Influence du volcanisme sur les conditions d'oxygénation 217

1. Évidences d'un évènement d'origine volcanique 218
2. Conséquences d'un évènement volcanique sur les cycles biogéochimiques du carbone et du soufre 224
   2.1. Perturbations du cycle biogéochimique du carbone 224
   2.1. Perturbations du cycle biogéochimique du soufre 225
3. Conclusions 228

Conclusions générales 229

Perspectives 232

Bibliographie 234

Table des illustrations 257

Table des tableaux 268

Annexes 269

Introduction

1. Problématiques de recherche

1.1. L'oxygénation des océans à travers le temps

Depuis l'apparition des processus de photosynthèse anoxygénique puis oxygénique à l'Archéen, l'Histoire biogéochimique de la Terre est caractérisée par une évolution polyphasée ponctuée par de nombreuses périodes de perturbations. En particulier, le début du Paléoprotérozoïque a vu la quantité d'oxygène libre dans l'atmosphère et les océans s'accroître de manière spectaculaire lors du « *Great Oxygenation Event (GOE)*». Cet évènement correspond au bloom des cyanobactéries oxygéniques dans les océans (Fig. 1.1). Cette évolution correspond à la fois à des modifications de la chimie globale des océans ainsi qu'à une évolution dans les producteurs primaires (Fig. 1.1), les deux étant principalement liés aux conditions d'oxygénation des enveloppes externes de la Terre.

Depuis la seconde phase d'oxygénation de la Terre, le *Neoproterozoic Oxygenation Event (NOE)*, la chimie des océans est principalement marquée par des conditions oxiques ayant permis le développement des algues comme producteurs primaires dominants, au dépens des bactéries, ainsi que le développement des organismes eucaryotes au Phanérozoïque (Fig. 1.1).

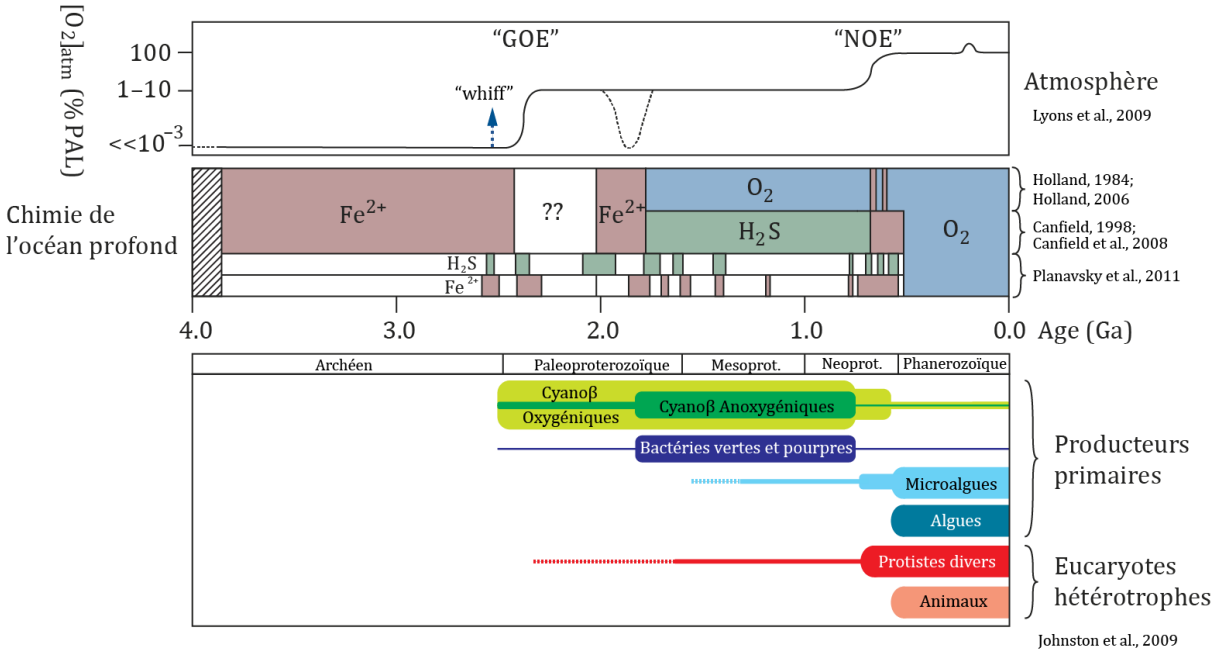


Figure I.1 *Evolution temporelle de la concentration atmosphérique en O_2 (Lyons et al., 2009), de la chimie des océans (Holland, 1984, 2006; Canfield, 1998; Canfield et al., 2008; Planavsky et al., 2011) et du vivant (Johnston et al., 2009). Cyanoβ = cyanobactéries.*

Malgré des conditions globalement oxiques, le Phanérozoïque est également marqué par plusieurs périodes de perturbation de l'oxygénation des océans (Fig. 1.2). Ces évènements de désoxygénation globale ont notamment été reconnus au Paléozoïque, au Cambrien (« Botomian Event », ~517 Ma et « SPICE Event », ~501 Ma) à la fin du Dévonien (« Frasnian-Famennian ou Kellwasser

Event », ~372 Ma), à la fin du Permien (« end-Guadalupian Event», 259 Ma), à la limite Permo-Trias (252.2 Ma) ainsi qu'au Mésozoïque, lesquels sont appelés OAEs (*Oceanic Anoxic Events;* Schlanger et Jenkyns, 1976), avec en particluier les évènements majeurs du Toarcien inférieur (T-OAE, Jurassique inférieur, 182.7 Ma), de l'Aptien inférieur (OAE 1a, Crétacé inférieur, 121 Ma), de l'Albien inféreur (OAE 1b, Crétacé inférieur, 111 Ma) et de la limite Cénomanien-Turonien (OAE 2, Crétacé supérieur, 93.9 Ma).

Ces évènements sont associés à des périodes de mise en place de grandes provinces volcaniques (ou *Large Igneous Provinces*, *LIPs*) sous-marines ou continentales (Courtillot and Renne, 2003), mais également à des perturbations biologiques, notamment caractérisées par des extinctions de masse majeures pour certains de ces évènements (Frasnian-Famennian Event, limite Permo-Trias) ou mineurs pour d'autres (Botomian Event, end-Guadalupian Event, T-OAE, OAE 2) (Raup and Sepkoski, 1982, 1986) (Fig. 1.2).

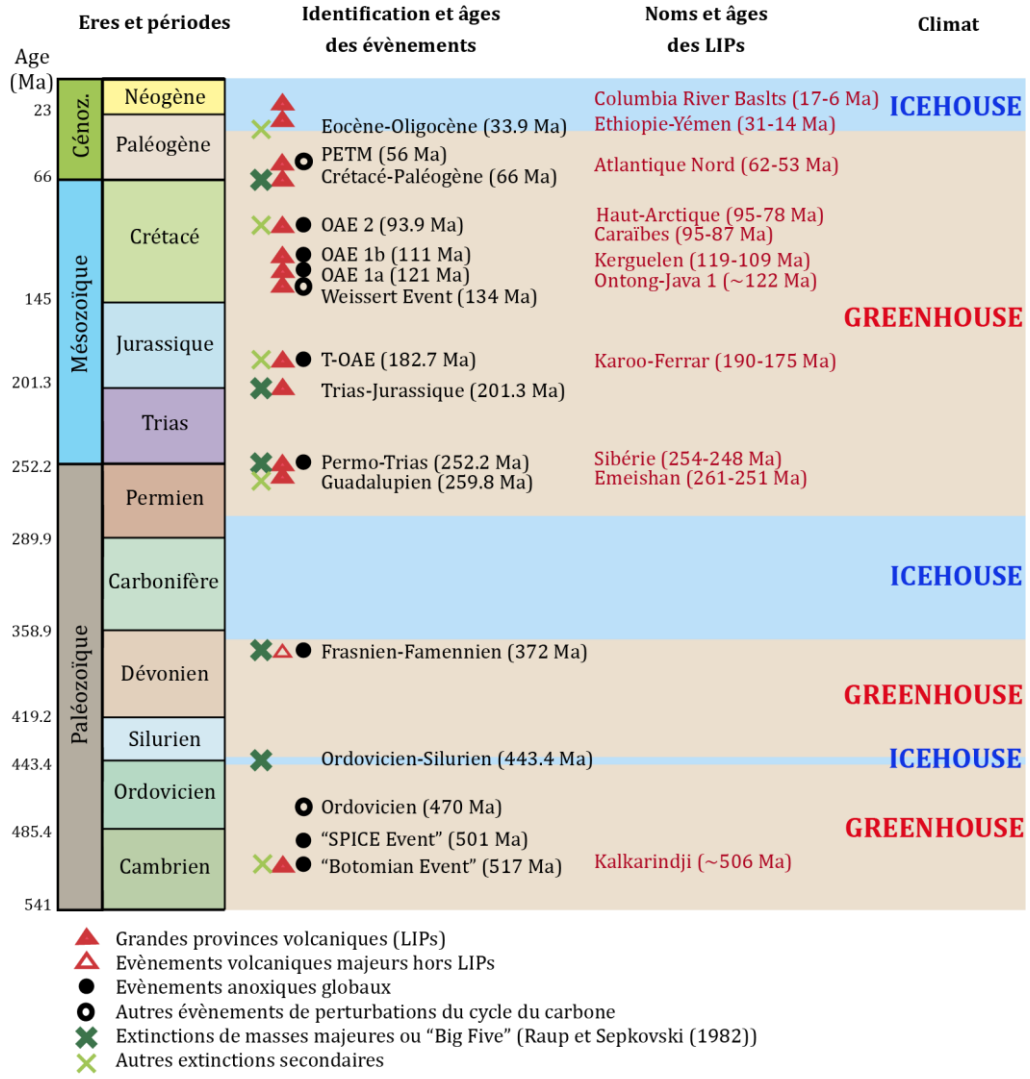


Figure I.2 *Comparaison entre les âges des évènements anoxiques globaux ou secondaires avec ceux des grandes provinces volcaniques (LIPs) à travers le Phanérozoïque. Ce schéma est modifié de Percival et al. (2015) et inspiré de Wignall (2001) et Courtillot et Renne (2003).*

Cette concordance entre évènements volcaniques, extinctions biologiques et désoxygénation a permis de proposer des scenarii dans lesquels ces évènements volcaniques sont à l'origine de perturbations des cycles biogéochimiques via l'apport massif de CO_2 dans les océans et l'atmosphère, ainsi que SO_2 et d'autres éléments chimiques via l'hydrothermalisme (dans le cas d'un volcanisme sous-marin).

Cette relation est aujourd'hui une problématique majeure dans le contexte d'augmentation des taux de CO_2 d'origine anthropique et d'expansion depuis 50 ans des zones appauvries en oxygène dans les océans (à 200 m de profondeurs), estimée à 4.5 millions de km² (Keeling et al., 2010). Cette problématique est l'un des enjeux soulevés par l'UNESCO à travers son programme *Global Ocean Oxygen Network* (https://en.unesco.org/go2ne).

1.2. Motivations et problématiques de recherche sur l'OAE 2

Afin d'améliorer nos connaissances sur les mécanismes à l'origine du développement et du maintien de conditions anoxiques dans les océans ainsi que leurs conséquences sur les cycles biogéochimiques, nous avons exploré dans le cadre de cette thèse un des évènements d'anoxie océanique les plus importants en termes d'expansion spatiale : l'OAE 2 de la limite Cénomanien-Turonien (93.9 Ma, Crétacé superieur).

Son expression sédimentaire la plus directe est la présence au sein de divers bassins à l'échelle mondiale de niveaux riches en matière organique. Cette augmentation quasi-globale de l'enfouissement de matière organique peut être le résultat de deux processus majeurs : (1) une augmentation de la production de matière organique dans les océans et (2) une meilleure préservation de celle-ci sous des conditions peu oxydantes (désoxygénées). Ces deux processus peuvent être concomitants, notamment du fait de l'existence d'une relation de cause à effet entre eux. En effet, une augmentation de la productivité primaire implique une consommation de l'oxygène lors de la dégradation de la matière organique au sein de la colonne d'eau. L'enfouissement massif de carbone organique implique alors une perturbation du cycle du carbone à l'échelle globale, qui s'enregistre notamment par une excursion positive du signal de $\delta^{13}C$.

Comme suspecté pour l'ensemble des évènements anoxiques globaux du Phanérozoïque, l'initiation de l'OAE 2 semble synchrone avec l'activité de grandes provinces volcaniques, celle des Caraïbes (*Carribean Large Igneous Province* ou *CLIP*) (Snow et al., 2005) et celle du Haut-Arctique (*High Arctic Large Igneous Province* ou *HALIP*) (Tegner et al., 2011; Kingsbury et al., 2017).

L'émission de grandes quantités de CO_2 n'aurait pas seulement des conséquences sur le cycle biogéochimique du carbone mais également sur le climat en surimposant un effet de serre par augmentation de la pCO_2 à un climat au Crétacé de type *Greenhouse*, caractérisé par des températures globales les plus chaudes enregistrées depuis le Trias (Frakes et al., 2005; Veizer and Prokoph, 2015). Une période de réchauffement climatique global a également un effet sur l'oxygénation des océans en

entrainant une diminution de la solubilité de l'O_2 dans l'eau de mer, mais aussi en accélérant le cycle hydrologique, l'altération des continents, augmentant ainsi l'apport de nutriments vers les océans soutenant la productivité primaire.

L'augmentation du volcanisme et le réchauffement climatique global semblent ainsi les deux processus exogènes à l'origine des évènements océaniques anoxiques, et de l'OAE 2 en particulier. Cependant plusieurs auteurs proposent également que la configuration des continents et la géométrie des bassins océaniques du Crétacé supérieur ont pu jouer un rôle majeur dans la mise en place de conditions anoxiques à travers la circulation océanique et l'altération des masses continentales (e.g. Trabucho Alexandre et al., 2010; Donnadieu et al., 2016). Le rôle de ces deux paramètres dans le développement de conditions anoxiques au Crétacé supérieur est la problématique majeure du Projet ANR (Agence nationale de la recherche) « Anox-Sea » (2012-2017) porté par Emmanuelle Pucéat (UMR Biogéosciences, Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon), au sein duquel s'est intégré ce travail de thèse.

Bien que souvent définis comme des évènements globaux, les OAEs et, en particulier l'OAE 2, ne sont pas des périodes où l'ensemble des environnements océaniques sont appauvries en oxygène de manière homogène et au sein desquelles les conditions sont stables dans le temps. De même, la dynamique d'expansion des conditions appauvries en oxygène est encore aujourd'hui mal comprise. En effet, de nombreux paramètres chimiques, biologiques, climatiques, océanologiques, géodynamiques semblent impliqués dans la mise en place de l'OAE 2 et leur relation de causes à effets reste encore à déterminer pour comprendre cet évènement dans son ensemble.

Un travail de synthèse des différents bassins pourra permettre de mettre en avant les contextes dans lesquels une stratification de la colonne d'eau s'est mise en place et/ou dans lesquels des courants convectifs ont permis d'alimenter la productivité primaire.

1.3. Objectifs de la thèse et approches

Le premier objectif de ce travail de thèse est de caractériser les conditions d'oxygénation au sein du Bassin Vocontien, qui était un bassin épicontinental relativement profond (quelques centaines de mètres) situé au niveau de la marge nord-ouest de la Téthys alpine au Crétacé supérieur, et qui aujourd'hui constitue une partie du Bassin du Sud-Est de la France.

L'intérêt pour ce bassin est que, malgré la reconnaissance de l'expression sédimentologique de l'OAE 2 depuis la fin des années 1980 (Crumière, 1989; Crumière et al., 1990), aucune étude n'a été menée sur la caractérisation géochimique des conditions d'oxygénation au sein de celui-ci. L'étude géochimique de deux coupes du Bassin Vocontien (Pont d'Issole et Lambruisse) permettra de contraindre la mise en place et l'évolution de ces conditions d'oxygénation dans un bassin de profondeurs intermédiaires, alors celles-ci ont très majoritairement été étudiées au sein de bassins

océaniques profonds tels que l'Atlantique Central et sur les bassins océaniques téthysiens pour l'OAE 2.

L'évolution de ces conditions d'oxygénation sera déterminée en couplant des mesures de caractérisation du contenu organique des sédiments et des mesures de géochimie inorganique, en déterminant l'évolution des concentrations en éléments majeurs et traces sensibles aux conditions d'oxygénation et du cycle redox du fer par mesures de spéciation de cet élément. Par ailleurs, les concentrations en éléments traces, liés à la matière organique, seront également mesurés afin de caractériser les conditions de productivité primaire des eaux de surface. Enfin, par évaluation des taux de renouvellement différentiels du molybdène et de l'uranium, nous estimerons la ventilation de la colonne d'eau, qui pourra être reliée à la configuration géométrique du Bassin Vocontien.

Ces données seront alors comparées à celles issues des différents bassins à l'échelle globale. Ainsi, nous pourrons estimer l'importance de la productivité primaire et de la géométrie des bassins dans l'établissement et le maintien de conditions appauvries en oxygène au cours de l'OAE 2.

Le second objectif majeur de cette thèse est d'évaluer l'interaction entre les conditions d'oxygénation et les cycles biogéochimique du carbone, de l'azote et du soufre afin de :

(1) évaluer l'évolution de la pCO_2 et ainsi comprendre les relations entre climat et oxygénation en mesurant les compositions isotopiques en carbone des fractions organiques et carbonatées des sédiments ;

(2) évaluer la relation entre oxygénation et productivité primaire par mesures des compostions isotopiques en azote des sédiments ;

(3) évaluer la présence ou non de conditions sulfato-réductrices, et déterminer sous quelles conditions (quantité de matière organique et de sulfates disponibles) elles auraient lieu, en mesurant les compositions isotopiques des sulfures.

Les interprétations de ces marqueurs à l'échelle du Bassin Vocontien seront comparées à celles proposées pour différents enregistrements de l'OAE 2 dans le monde, afin de mettre en avant les similitudes susceptibles de correspondre à une expression globale, mais aussi les différences pouvant être expliquées par des effets plus locaux.

Cette approche géochimique multiproxies a l'avantage de permettre une évaluation des mécanismes influençant les conditions d'oxygénation (stratification de la colonne d'eau, productivité), mais aussi des paramètres à l'origine de ces perturbations (volcanisme, climat, géométrie des bassins).

Les comparaisons entre les conditions environnementales déterminées pour le Bassin Vocontien et celles des autres bassins permettront de déterminer l'influence relative de chacun des paramètres dans un schéma global de l'OAE 2.

2. Organisation du mémoire

Ce mémoire est organisé en dix chapitres intégrés dans trois grandes parties A, B et C.

La partie A présente le contexte général de ce travail de thèse et comprend trois chapitres. Le Chapitre I est consacré à l'état des connaissances sur les évènements océaniques anoxiques du Mésozoïque et sur l'OAE 2 en particulier, en s'intéressant à la signature sédimentologique, biologique et géochimique de cet évènement et aux mécanismes proposés pour expliquer son origine. Le Chapitre II expose le contexte géologique de ce travail par la présentation du Bassin Vocontien. Il s'agit également de donner le cadre temporel de cette étude grâce aux corrélations litho-, chimio- et bio-stratigraphiques entre les coupes du Bassin Vocontien et les coupes de référence pour la limite cénomano-turonienne. Le Chapitre III présente les coupes étudiées ainsi que les méthodes d'analyses géochimiques utilisées au cours de ce travail de thèse.

La partie B correspond à la présentation des résultats acquis, sous la forme de deux manuscrits. Un préambule à ces manuscrits expose les données chimiostratigraphiques acquises et utilisées dans la suite comme cadre temporel. Le Chapitre IV correspond à l'article « Oscillating redox conditions during Oceanic Anoxic Event 2 in the Vocontian Basin » publié dans *Chemical Geology* en 2018 dans lequel les résultats acquis sur la coupe de Pont d'Issole sont présentés. Le Chapitre V, intitulé « Nitrogen and carbon cycle perturbations through the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event 2 (~94 Ma) in the Vocontian Basin (SE France) », correspond au manuscrit en cours de soumission, qui présente, quant à lui, les données acquises sur la coupe de Lambruisse.

La partie C correspond à la discussion autour des résultats acquis et à leur comparaison avec les données existantes sur l'OAE 2. Cette discussion est articulée en trois chapitres. Le Chapitre VI est consacré à la discussion autour des conditions d'oxygénation et de productivité primaire au sein des différents bassins océaniques. Au sein du Chapitre VI nous proposerons également de déterminer le rôle de la configuration de ces différents bassins et le lien avec les conditions d'oxygénation décrits précédemment. Le Chapitre VII expose une revue des différents marqueurs de volcanismes à l'échelle du Bassin Vocontien et à l'échelle globale et enfin le Chapitre VIII porte sur la détermination des conditions climatiques au cours de l'OAE 2 et leur lien avec les conditions d'oxygénation.

Enfin, une conclusion fera l'état des apports de ce travail dans la compréhension de l'OAE 2 au sein du Bassin Vocontien et son intégration dans un schéma global, puis permettra d'exposer les différentes perspectives que ce travail ouvre.

Partie A
Contexte général

I. État de l'art

1. Conditions d'oxygénation et processus de dégradation de la matière organique

D'une manière générale, l'enfouissement de la matière organique (OM) est contrôlée par trois facteurs : (1) la productivité primaire dans la zone photique, principalement dépendante de la disponibilité en nutriments, (2) le taux de sédimentation, participant à une dilution plus ou moins forte de la MO au sein des sédiments et (3) sa décomposition dans la colonne d'eau et dans les sédiments, dépendante des conditions d'oxygénation et de l'activité microbienne de ces milieux.

En effet, le taux de reminéralisation de la MO par oxydation est fortement contrôlé par le régime biogéochimique et les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau et des sédiments. Ce processus diagénétique de reminéralisation de la MO par des réactions oxydo-réductives suivent majoritairement une évolution verticale depuis le sommet de la colonne d'eau jusqu'au sein des sédiments, depuis des milieux les plus oxygénés (quantité de O_2 libre dans le milieu) vers les moins oxygénés. Il est souvent proposé une terminologie du régime oxydant et des conditions d'oxygénation rencontrées suivant la quantité d'O_2 libre (Tab. 1.1), définissant des conditions oxiques (O_2 > 2.0 ml O_2. l^{-1} H_2O), suboxiques (0 < O_2 < 2.0 ml O_2. l^{-1} H_2O) et anoxiques (O_2 = 0 ml O_2. l^{-1} H_2O). Lorsque que la colonne est anoxique et riche en H_2S libre, les conditions sont dites euxiniques.

Oxygène (ml. l^{-1})	Régime	Conditions d'oxygénation
8.0 - 2.0	Oxique	Oxiques
2.0 - 1.0	Modérément dysoxique	Oxiques
1.0 - 0.5	Sévèrement dysoxique	Oxiques
0.5 - 0.2	Extrêmement dysoxique	Oxiques
0.2 - 0.0	Suboxique	Suboxiques
0.0	Anoxique	Anoxiques

Tableau 1.1 *Terminologie des conditions d'oxygénation en fonction de la quantité d'O_2 libre*

Selon la quantité d'oxygène libre dans le milieu, définissant les conditions d'oxygénation, la dégradation de la MO, par des bactéries hétérotrophes, est plus ou moins efficace et est effectuée à l'aide de l'agent oxydant présent dans le milieu offrant une réaction la plus favorable thermodynamiquement. Dans un environnement marin caractérisé par une désoxygénation verticale, la dégradation de la matière organique produite en surface va être caractérisée par une succession de réactions d'oxydation dépendante de l'agent oxydant le plus disponible et thermodynamiquement avantageux (Fig. 1.1). L'ensemble des réactions décrites sont compilées dans la Fig. 1.2.

En conditions oxiques, les bactéries aérobies dégradent la MO en utilisant l'O_2 libre du milieu comme agent oxydant. En conditions suboxiques, la quantité d'O_2 libre dans le milieu devient trop faible pour la respiration aérobie, supportant le développement de bactéries anaérobies utilisant d'autres agents d'oxydation que l'O_2. Ainsi, en conditions suboxiques les nitrates (NO_3^-) deviennent l'agent principal de dégradation de la MO. Cette réaction de réduction des nitrates (NO_3^-) est appelé « dénitrification » *s.s.* et produit du N_2 gazeux. Ce terme regroupe aussi le processus d'« anammox », qui correspond au processus bactérien d'oxydation anaérobie de l'ammonium (NH_4^+) en présence de nitrite (NO_2^-), produisant également du N_2 gazeux en conditions anoxiques (Kuypers et al., 2003). Ces deux processus, convertissant l'azote fixé sur la matière organique en N_2 s'échappant dans l'atmosphère, peuvent conduire à une diminution nette d'azote fixé (Ward et al., 2009). Par ailleurs, la croissance de bactéries « dénitrifiantes » sous ces conditions suboxiques produit du NH_4^+ par « ammonification » des composés organiques. Ce NH_4^+ peut être oxydé si celui-ci diffuse au sein d'une zone oxique et être converti en NO_2^- puis en NO_3^-. Ce processus d'oxydation du NH_4^+ est appelé « nitrification ». Dans les milieux présentant un fort gradient de désoxygénation, le NH_4^+, formé par dénitrification dans la zone suboxique située à la limite entre une zone oxique et anoxique (i.e. au niveau de la chemocline), peut s'accumuler dans cette zone anoxique où la nitrification n'est plus possible.

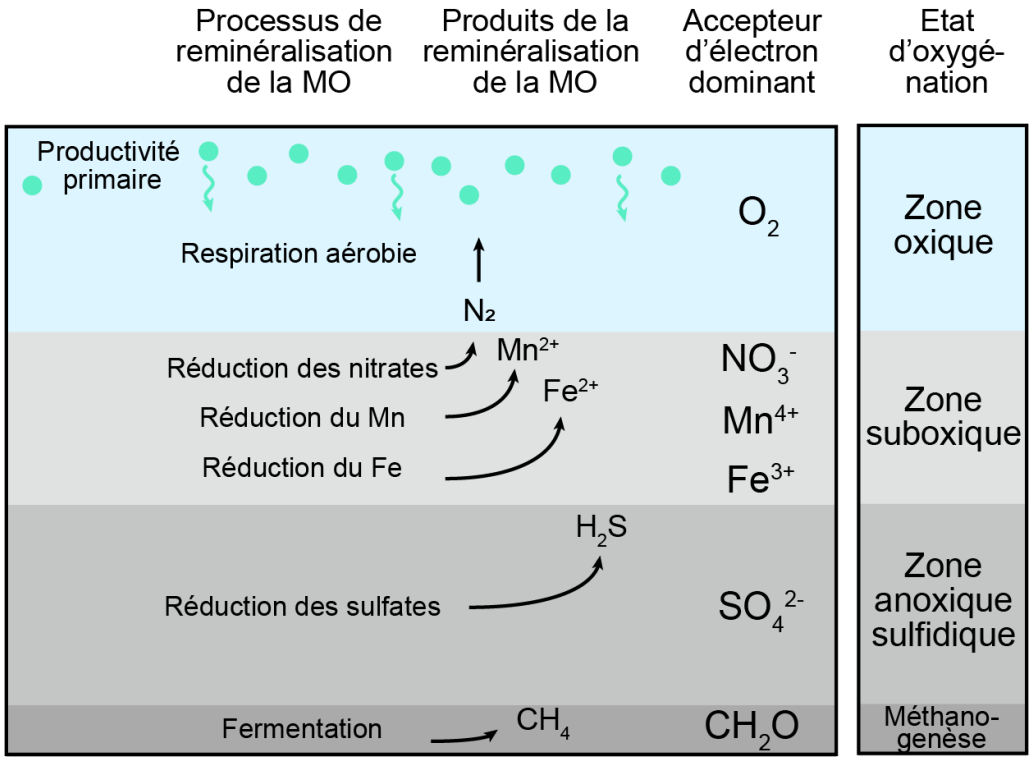


Figure 1.1 *Représentation schématique des processus de dégradation de la matière organique en fonction de l'état d'oxygénation selon un gradient vertical de désoxygénation au sein d'un système colonne d'eau – sédiments.*

Equations d'oxydation de la matière organique

Oxydation de la MO *(la matière organique est ici représentée par la molécule dite de Redfield, représentant la* composition moyenne du phytoplancton marin)

$(CHOH)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138\ O_2 \longrightarrow 106\ CO_2 + 16\ NO_3^- + HPO_4^{2-} + 18\ H^+ + 122\ H_2O$

$\Delta G^0 = -3190\ kJ.mol^{-1}$

Nitrification	$2\ NH_4^+ + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ NO_2^- + 4\ H^+ + 2\ H_2O$, puis : $2\ NO_2^- + O_2 \longrightarrow 2\ NO_3^-$
Oxydation du manganèse	$4\ Mn^{2+} + 2\ O_2 + 4\ H_2O \longrightarrow 4\ MnO_2 + 8\ H^+$
Oxydation du fer	$4\ Fe^{2+} + O_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 4\ FeOOH + 8\ H^+$
Oxydation de la pyrite	$4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 10\ H_2O \longrightarrow 16\ H^+ + 8 + 4\ FeOOH$

Dénitrification

$(CHOH)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 94{,}4\ HNO_3 \longrightarrow 106\ CO_2 + 55{,}2\ N_2 + H_3PO_4 + 177{,}2\ H_2O$

$\Delta G^0 = -2750\ kJ.mol^{-1}$

Réduction du Mn

$(CHOH)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 236\ MnO_2 + 472\ H^+ \longrightarrow 106\ CO_2 + 236\ Mn^{2+} + 8\ N_2 + H_3PO_4 + 366\ H_2O$

$\Delta G^0 = -3090\ kJ.mol^{-1}$

Réduction du Fe

$(CHOH)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 424\ FeOOH + 848\ H^+ \longrightarrow 106\ CO_2 + 424\ Fe^{2+} + 16\ NH_3 + H_3PO_4 + 720\ H_2O$

$\Delta G^0 = -1410\ kJ.mol^{-1}$

Réduction des sulfates

$(CHOH)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53\ SO_4^{2-} \longrightarrow 106\ CO_2 + 16\ NH_3 + 53\ S^{2-} + H_3PO_4 + 106\ H_2O$

$\Delta G_0 = -380\ kJ.mol^{-1}$

Méthanogenèse

$(CHOH)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 \longrightarrow 53\ CO_2 + 53\ CH_4 + 16\ NH_3 + H_3PO_4 + 720\ H_2O$

$\Delta G_0 = -350\ kJ.mol^{-1}$

Equations simplifiées d'oxydation de la matière organique

La matière organique est représentée par la formule **CH_2O**

respiration de l'oxygène libre O_2 : $CH_2O + O_2 \longrightarrow H_2O + CO_2 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$

respiration sans oxygène libre O_2 :

Dénitrification	$5\ CH_2O + 4\ NO_3^- \longrightarrow 2\ N_2 + 4\ HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$
Réduction du fer	$CH_2O + 2\ Fe_2O_3 + 3\ H_2O \longrightarrow HCO_3^- + 4\ Fe^{2+} + 7\ OH^-$
	$CH_2O + 4\ FeOOH + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + 4\ Fe^{2+} + 7\ OH^-$
Réduction des sulfates	$2\ CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H^+ + 2\ HCO_3^- + HS^-$
& formation de pyrite	$Fe^{2+} + HS^- \longrightarrow FeS + H^+$
	$FeS + S^0 \longrightarrow FeS_2$
Méthanogenèse	$2\ CH_2O + H_2O \longrightarrow H^+ + HCO_3^- + CH_4$ ou encore
	$2\ CH_2O \longrightarrow CO_2 + CH_4$

Figure 1.2 *Equations des différents processus de dégradation aérobie et anaérobie de la matière organique. Les bilans d'énergies libres de ces réactions (ΔG_0) sont exprimés en kJ.mol-1 pour des conditions à pH=7, température=25°C et pression=1 bar)*

Ces processus de dénitrification conduisent en la diminution de la quantité de nitrates (et nitrites) dans le milieu, et à l'utilisation des oxyhydroxides de Mn comme agent oxydant. Cette réaction de réduction des oxyhydroxides de Mn entraine la libération de Mn^{2+} pouvant s'accumuler sous ces conditions ou de nouveau s'oxyder en présence d'O_2 si celui-ci diffuse dans la zone oxique. De même, cette réaction est suivie de la réduction des oxyhydroxides de Fe entraine la libération de Fe^{2+}. Ce Fe^{2+} peut également s'accumuler dans la zone de réduction du Fe, mais peut aussi de nouveau s'oxyder de manière biologique ou abiologique en présence d'O_2, mais aussi en présence de NO_3^- (Straub et al., 2004) ou d'oxydes de Mn (Postma et Appelo, 2000). Ainsi, le Fe^{2+} à tendance à s'accumuler sous la zone de réduction du Mn.

En conditions anoxiques, la MO est oxydée par des bactéries sulfato-réductrices (BSR) utilisant donc les sulfates (SO_4^{2-}) comme agent oxydant. Cette réaction produit des sulfures dissous (H_2S) qui réagissent rapidement avec le fer réduit, ou induit directement une réduction des phases réactives du fer (principalement les oxyhydroxides de Fe) pour formes des sulfures de Fe (principalement de la pyrite).

Ainsi, des conditions euxinques marqués par une accumulation de H_2S dans la colonne d'eau ne peut être atteinte que si le réservoir Fe réactif a été converti complètement en sulfures de Fe. Les sulfures produits peuvent également s'oxyder de manière biologique ou abiologique en présence d'O_2, de NO_3^-, d'oxydes de Mn ou d'oxydes de Fe (c.f. Fike et al., 2015).

Enfin, sous la zone à sulfato-réduction, la MO est dégradée par fermentation en produisant du méthane (CH_4 ; i.e. méthanogenèse).

2. Les Evènements Anoxiques Océaniques (OAEs)

Décrits pour la première fois il y a quarante ans (Schlanger et Jenkyns, 1976), les évènements anoxiques océaniques (OAEs) furent caractérisés par la présence de dépôts sédimentaires pélagiques riches en matière organiques d'étendue quasi-globale de manière simultanée, notamment au Crétacé à la limite Albien-Aptien (~113 Ma) et Cénomanien-Turonien (~94 Ma). La raison invoquée initialement pour expliquer ces évènements ponctuels était alors une intensification et une expansion importante de la Zone à Minimum d'Oxygène (OMZ) dans les océans mondiaux.

Depuis ces premiers travaux, six OAEs ont été identifiés durant le Crétacé (Arthur et al., 1990) et ont été décrits à l'Aptien inférieur (OAE 1a ou Selli Event, ~120 Ma, Erba et al., 1999), à l'Albien inférieur (OAE 1b ou Paquier Event, ~112 Ma, Herrle et al., 2004), à l'Albien supérieur (OAE 1c ou Toolbuc Event, ~102 Ma, Arthur et at al., 1990 ; OAE 1d ou Breistroffer Event, ~99 Ma, Arthur et al., 1990), à la limite Cénomanien-Turonien (OAE 2 ou Bonarelli Event ou C/T OAE) et à la limite Coniacien-Santonien (OAE 3, ~86Ma, Arthur et al., 1990). A cette liste s'ajoute le seul OAE identifié à ce jour dans le Jurassique : celui du Toarcien (T-OAE ou Posidonienschiefer Event, ~183 Ma, Jenkyns, 1985, 1988).

La notion d'OAE peut toutefois être débattue du fait du caractère plus régional que mondial de certains de ces évènements. Ainsi, seuls le T-OAE, l'OAE 1a et l'OAE 2 sont des évènements majeurs présents de manière quasi globale. L'OAE 1b et 1c ne semblent ainsi n'être enregistrés que dans certains bassins téthysiens dont le caractère restreint favorise la stagnation et la stratification des eaux (Tiraboschi et al., 2009). De même, l'OAE 3 n'est décrit que dans les séries sédimentaires atlantiques tropicales et équatoriales ainsi que dans certains bassins épicontinentaux de la marge ouest-atlantique (Wagreich, 2012). Par ailleurs, d'autres épisodes d'enfouissement de matière organique comme le Faraoni Event (Hauterivien supérieur) (Baudin, 2005 ; Baudin et Riquier, 2014) ou le Weissert Event (Valanginien) (Erba et al., 2004) peuvent également être considérés comme des OAEs, tout comme le PETM à la limite Paléocène-Eocène (Jenkyns, 2010) (Fig. 1.3).

Bien que chaque OAE soit initié par une combinaison de mécanismes qui lui est propre, plusieurs définitions peuvent être données, basées sur des critères purement lithologiques ou géochimiques, ou en lien avec les changements biologiques dans les communautés planctoniques associées à ces évènements.

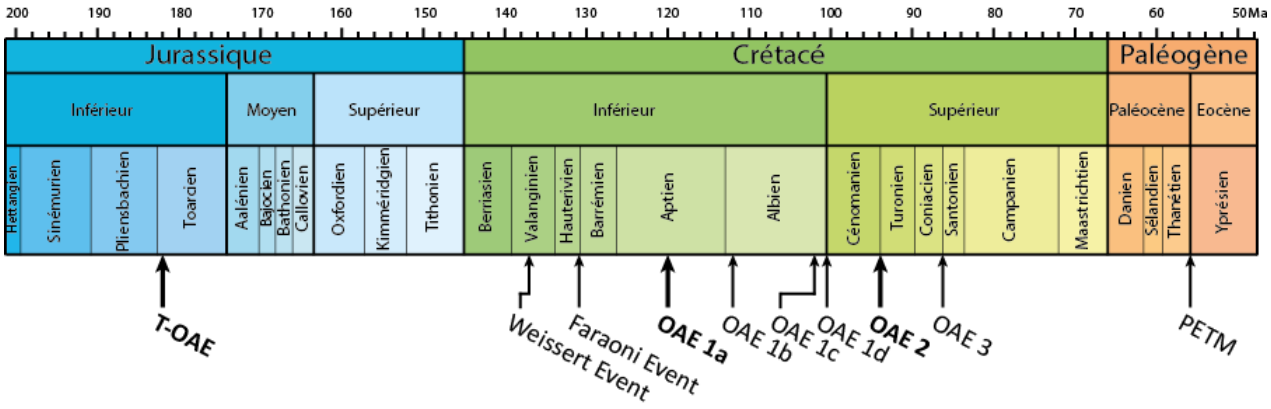


Figure 1.3 *Echelle des temps géologiques adaptée de Ogg et al., 2016 illustrant la position stratigraphiques des Evènements Anoxiques Océaniques (OAEs) du Phanérozoïque et de leurs équivalents supposés (Weissert Event et PETM). Les évènements marqués en gras représentent les trois OAEs majeurs considérés d'extension mondiale*

2.1. OAEs et perturbations du cycle du carbone

Les OAEs du Mésozoïque sont définis principalement par des enfouissements massifs de matières organiques (MO) dans les sédiments (Schlanger et Jenkyns, 1976; Arthur et al., 1987; Schlanger et al., 1987). D'un point de vue lithologique, les OAEs sont donc représentés par des intervalles de dépôts pélagiques de marnes sombres laminées, appelées black shales, dont les teneurs en carbone organique total (TOC) sont généralement supérieurs à 1% et pouvant atteindre plusieurs dizaines de pourcents.

Cet enfouissement massif de MO a pour conséquence de perturber le cycle biogéochimique du carbone, ce qui se reflète dans la composition isotopique des deux puits majeurs de carbone que sont les carbonates - relié au pôle de carbone inorganique dissous dans l'eau (DIC) - et la matière organique. En effet, les OAEs sont marqués par des excursions positives des rapports $^{13}C/^{12}C$ des carbonates et de la matière organique reflétées par les signaux $\delta^{13}C_{carb}$ (augmentation jusqu'à +3‰) et $\delta^{13}C_{org}$ (augmentation jusqu'à +6‰) (Schlanger et Jenkyns, 1976; Arthur et Schlanger, 1979; Jenkyns, 1980) (Fig. 1.6). Seuls les OAEs du Toarcien (T-OAE) et à la limite Aptien-Albien (OAE 1b) présentent également des anomalies négatives (diminution d'environ -7‰) encadrés par des excursions positives (Jenkyns, 2003). Celles-ci ont été attribuées à la déstabilisation de clathrates de méthane, caractérisées par des rapports isotopiques extrêmement faibles ($\delta^{13}C$~-60‰), au niveau des marges continentales.

Par ailleurs, à longue échelle de temps, le cycle biogéochimique du carbone étant à l'équilibre isotopique (Hayes et al., 1999) des variations des rapports $\delta^{13}C$ peuvent être reliés à la fraction de carbone enfoui dans les sédiments sous forme de MO (f_{org}) selon l'équation de bilan de masse isotopique (Des Marais, 2001) :

$$\delta^{13}C_{entrant} = (1 - f_{org})\ \delta^{13}C_{carb} + f_{org}\ \delta^{13}C_{org}$$

Ainsi, en considérant le flux de carbone entrant uniquement d'origine volcanique ayant un signal $\delta^{13}C$ constant (~-6‰) et d'après cette équation, l'enfouissement de matière organique caractéristique des OAEs explique bien un enrichissement en ^{13}C des pôles carbonates et organiques de manière parallèle (Summons et Hayes, 1992) (Fig. 1.4).

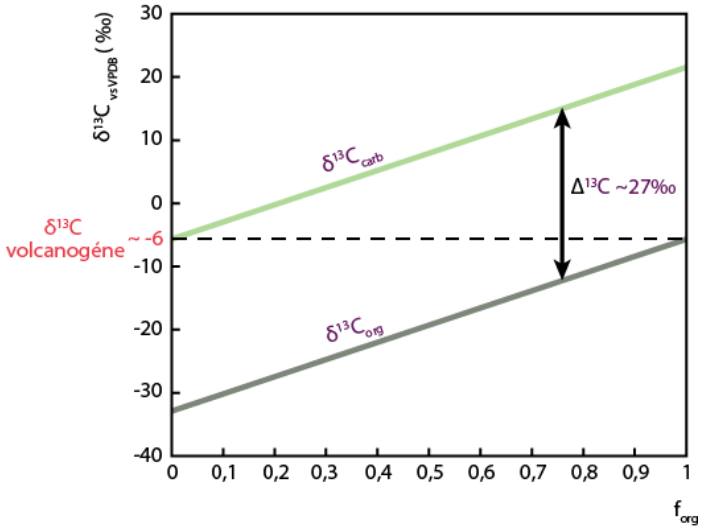


Figure 1.4 *Relation entre la composition isotopique des carbonates, celle de la matière organique sédimentaire et le taux d'enfouissement (f_{org}) de cette matière organique (d'après Summons et Hayes, 1992)*

Ces signaux chimiostratigraphiques apparaissant de manière ubiquiste dans les intervalles recouvrant les OAEs, le terme d'OAE peut ainsi être défini par ces excursions dans l'enregistrement des isotopes du carbone et donc peut être applicable à d'autres évènements hors Mésozoïque au sein du Phanérozoïque.

Pour expliquer la présence de ces niveaux de matière organique caractéristiques des OAEs, trois modèles ont été proposés basés sur une bonne préservation de ceux-ci dans des environnements anoxiques (Demaison et Moore, 1980; Pedersen et Calvert, 1990; Algeo et al., 2008) (Fig. 1.5). Le premier est basé sur une augmentation importante de la productivité primaire consommatrice d'oxygène et l'expansion de la zone à minimum d'oxygène, comme c'est le cas dans les systèmes d'upwellings actuels. Le second repose, quant à lui, sur la mise en place d'une colonne d'eau stratifiée induisant des circulations en fond et en surface de bassin découplées. Le brassage et la ventilation du fond du bassin est alors réduite et le stock d'O_2 n'est plus renouvelé. C'est le cas actuellement dans la mer Noire, où une circulation estuarienne avec des apports d'eaux douces dans le bassin en excédent par rapport à l'évaporation et entraîne la formation d'une lame d'eau douce en surface du bassin ne se mélangeant pas à l'eau salée plus dense.

Enfin, une circulation de type « estuarienne » est caractérisée par la formation d'une stratification d'une colonne d'eau par différence de densité. Cette stratification des eaux en contexte de

marge correspond à la formation d'eaux de surface peu salées associée à des décharges fluviales intenses et/ou à un ratio précipitation/évaporation élevé. La mise en place d'une circulation estuarienne ne nécessite de se mettre en place dans un bassin fortement confiné puisqu'elle repose également sur l'advection latérale d'eaux profondes appauvries en oxygène. Ce modèle est aujourd'hui celui qui caractérise le développement de l'anoxie dans la mer Baltique (Algeo et al., 2008).

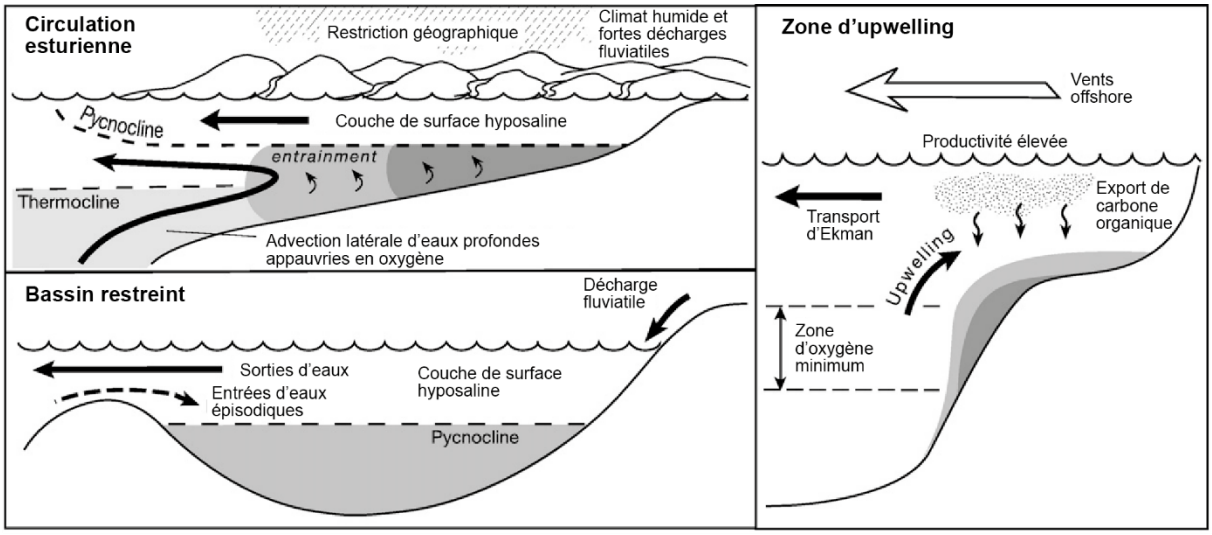


Figure 1.5 *Modèles représentatifs des trois modes de mise en place de conditions anoxiques. A. Circulation estuarienne en domaine épicontinental. B. Stratification dans un bassin restreint. C. Zone d'upwelling de marge continentale (d'après Algeo et al., 2008)*

2.2. Augmentation de la productivité primaire

La productivité primaire à la surface des bassins océaniques est dépendante de deux facteurs majeurs : la quantité d'eau traversée par la lumière, soit, par extension, la surface occupée par les océans mondiaux et la quantité de nutriment disponibles.

La source principale de nutriments dans cette zone euphotique est l'océan lui-même via des processus de recyclage lors de phénomène d'upwellings (Piper et Calvert, 2009; Trabucho Alexandre et al., 2010). Or, il a été communément admis (Fischer et Arthur 1977; Bralower et Thierstein, 1984) que l'appauvrissement en oxygène dans la colonne d'eau lors des OAEs était le résultat d'une circulation océanique fortement ralentie entrainant une forte stratification des eaux. Ce modèle dérive des observations faites sur la Mer Noire actuelle intensément stratifiée car quasi-déconnectée de la circulation thermohaline. Ce modèle n'est cependant pas applicable à l'océan mondial au Mésozoïque où il existe de nombreuses preuves d'une colonne d'eau brassée avec d'importants mouvements verticaux (Poulsen et al., 2001; Trabucho Alexandre et al., 2010; Meyer et Kump, 2008) et d'intensifications des phénomènes d'upwelling (Arthur et al., 1987; Junium et Arthur, 2007).

Même si le recyclage de nutriments dans la colonne d'eau est suffisant pour enfouir de la MO dans les sédiments, d'autres sources de nutriments semblent être requises pour enfouir une telle quantité lors des OAEs. En effet, les dépôts de matière organique pendant les OAEs correspondent à des intervalles compris entre 40 et 500 ka (Arthur et al., 1987). D'autre part, les deux éléments majeurs dans le budget total de nutriments des océans sont le phosphore sous sa forme de phosphate inorganique dissoute (DIP) ainsi que l'azote principalement d'origine détritique. Or, ces éléments ont un temps de résidence globalement plus court que la durée des OAEs. Cela signifierait que sans augmentation des apports de nutriments, la production primaire ne serait pas suffisamment alimentée par le recyclage de ces éléments dans la colonne d'eau (Bjerrum et al., 2006).

Une raison pour expliquer une augmentation de la quantité de nutriments dans la zone euphotique peut être un apport continental plus important et donc une altération chimique liée à une accélération du cycle hydrologique dans un contexte climatique chaud et humide.

2.3. Climat et paléogéographie

Le Mésozoïque est une période de climat relativement chaud, globalement sans glaces aux pôles. Le Crétacé, en particulier, présente les températures les plus élevées (Bice et al., 2003; Huber et al., 2002; Jenkyns et al., 2004; Frakes et al., 2005) jusqu'à 15°C plus chaudes qu'aujourd'hui aux niveaux des tropiques, notamment au Turonien, mais aussi avec un gradient latitudinal de température plus faible signant un réchauffement plus important aux pôles qu'à l'équateur. Cet effet a d'abord été perçu comme la cause d'une diminution de formation d'eau profonde aux hautes latitudes entrainant un ralentissement de la circulation thermohaline (Schlanger et Jenkyns, 1976; Demaison et Moore, 1980). Cet effet, couplé à la dépendance de la solubilité de l'oxygène à la température, est en accord avec un modèle d'eau stagnante et stratifiée à l'échelle des océans mondiaux proposé pour expliquer la préservation de la matière organique dans les sédiments. Cependant, des travaux de modélisation du couple océan-atmosphère menés par Manabe et Bryan (1985) ont montré que dans un contexte de pCO_2 quatre fois supérieures aux valeurs actuelles la circulation thermohaline était équivalente voire légèrement accélérée due au coefficient d'expansion thermale plus élevé aux hautes latitudes.

Ce résultat plaide donc plutôt pour un enfouissement de MO lié à augmentation des apports de nutriments par altération chimique des continents. Par ailleurs, il a été montré que l'occurrence des OAEs répondait aux cyclicités orbitales (Mitchell et al., 2008) et, par extension, aux fluctuations eustatiques (Wagner et al., 2004; Arthur et Sageman, 2005). Une augmentation rapide du niveau marin global entraine, en effet, avec elle une élévation de l'OMZ favorisant le recyclage du phosphore à l'interface eau-sédiment au niveau des plateforme continentale et ainsi d'alimenter de nouveau la productivité primaire dans un schéma de rétroaction positive (Bjerrum et al., 2006; Voigt et al., 2006, Mort et al., 2007a). Elle aurait également pour effet de connecter des bassins entre eux et de favoriser le transport de nutriments via une circulation de type estuarienne (Trabucho Alexandre et al., 2010). Les

bassins marginaux ou intracratoniques déconnectés de la circulation océanique mondiale se sont alors également eutrophisés (Arthur et Sageman, 1994).

2.4. Volcanisme

Par ailleurs, une bonne corrélation entre l'apparition d'OAEs et des épisodes de forte activité hydrothermale suggère un lien étroit entre ces deux phénomènes (Larson, 1991; Larson et Erba, 1999; Jones et Jenkyns, 2001) (Fig.4). En effet, dès l'Aptien supérieur, le Crétacé est caractérisé par un taux de production élevé de croûte océanique auquel s'ajoute la formation de grands plateaux basaltiques (LIPs). L'apparition et la durée de cette période de forte activité magmatique ont été révélées grâce aux isotopes du strontium (Bralower et al., 1997; Jones et Jenkyns, 2001) et de l'osmium dans les sédiments nord-atlantiques (Turgeon et Creaser, 2008). En conséquence, la concentration en CO_2 des enveloppes externes de la Terre a rapidement augmentée, surimposant l'effet d'un climat chaud et faisant entrer le Crétacé dans un contexte de '*super-greenhouse*'.

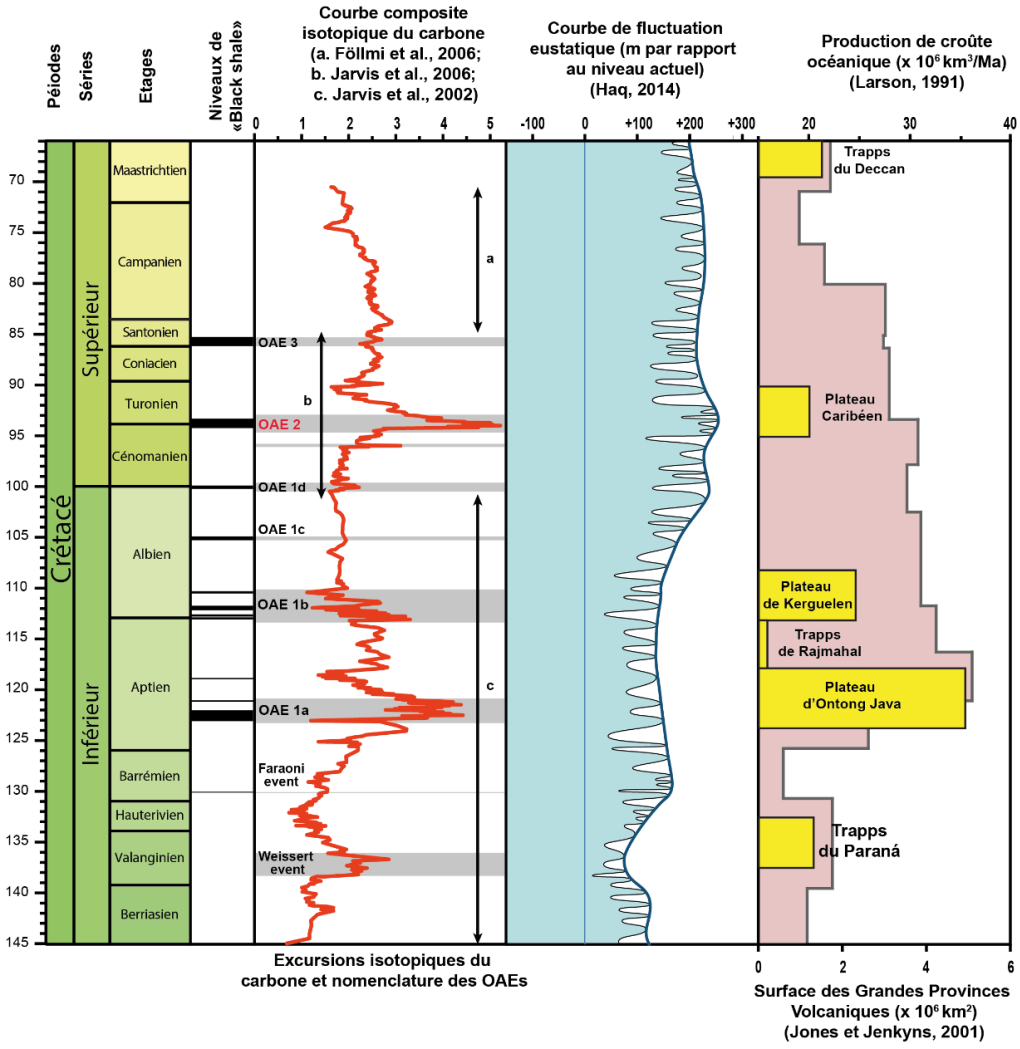


Figure 1.6 *Compilation des variations de l'enregistrement isotopique du carbone, des fluctuations eustatiques et de production de croûte océanique au cours du Crétacé*

Le volcanisme a donc également contribué à l'intensification de l'altération chimique des continents et à l'apport massif de nutriments dans les océans et à l'augmentation de la productivité primaire. Par ailleurs, les sources hydrothermales ont directement permis la fertilisation des océans libérant du fer ainsi que d'autres métaux traces (Ni, Zn, Cu, Cd) sous leur forme réduite qui jouent le rôle de micronutriments (Sinton et Duncan, 1997) susceptibles d'alimenter la production primaire. Enfin, l'apport de sulfure d'hydrogène libre dans la colonne d'eau a permis l'augmentation de la quantité de sulfate dans la colonne d'eau facilitant la reminéralisation de la MO et donc indirectement de favoriser la productivité primaire (Adams et al., 2010).

2.5. Productivité ou préservation ?

Le modèle basé sur une augmentation de la productivité semble être davantage en accord avec les reconstitutions paléocéanographiques et paléoclimatiques du Mésozoïque et du Crétacé en particulier. Cependant, tous les OAEs ne semblent pas avoir été déclenchés par les mêmes mécanismes. L'OAE 1a et l'OAE 2, qui sont les deux évènements les plus répandus à la surface du globe, ont été définis comme étant des évènements associés à de fortes productivités dans un contexte de fortes températures. L'OAE 1b, quant à lui, dont les dépôts de black shales se restreignent au bassin nord-atlantique et aux bassins téthysiens européens (Bralower et al., 1993) représente le début d'un réchauffement à la transition Aptien-Albien qui suit un épisode de glaciations aux pôles (Frakes, 1999). Cet OAE n'est cependant pas relié à une hausse de la productivité (Erbacher et al., 2001) comme les autres OAEs. Le réchauffement rapide des eaux de surfaces associée à un cycle hydrologique accéléré et donc à un apport d'eaux continentales dans l'Atlantique Nord a pu ainsi contribuer à la formation d'une colonne d'eau stratifiée (Wilson et Norris, 2001). Des analyses de $\delta^{18}O$ sur foraminifères benthiques et planctoniques (Erbacher et al., 2001) ont ainsi mis en évidence à Blake Nose, dans l'Atlantique Nord-Ouest, la présence d'un réchauffement des eaux de surface à l'Albien inférieur tandis que les eaux profondes restaient froides.

La paléogéographie et le climat ont donc une importance majeure dans la caractérisation de la circulation océanographique qui définit elle-même le caractère stratifié ou non de la colonne d'eau ainsi que le cycle de nutriments. Comprendre la dynamique des OAEs demande une étude intégrée de la fonction que joue la configuration des bassins mondiaux, à l'échelle des océans ainsi que des bassins régionaux et locaux.

Dans cette période de greenhouse ponctuée par une activité volcanique intense à la surface du globe, les OAEs du Mésozoïque semblent avoir une fonction de régulateur climatique. Le stockage de matière organique permet, par rétroaction négative, de contrôler l'excès de CO_2 dans le système océan-atmosphérique à l'origine des perturbations du cycle du carbone et du climat. On peut ainsi replacer les OAEs dans une vision à plus grande échelle, où les évènements à la fin du Dévonien, le maximum thermique à la transition Paléocène-Eocène pourraient être également considérés comme des analogues.

Par ailleurs, l'étude de ces évènements dans le contexte de réchauffement brutal depuis le début de l'ère industriel pourra permettre d'envisager des scenarii probables quant à l'évolution future de notre planète.

3. L'OAE 2

L'OAE 2 est enregistré à la transition entre le Cénomanien et le Turonien il y a environ 93,5 Ma. Aussi appelé CTBE (Cenomanian-Turonian Boundary Event) (Schlanger et Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1980; Arthur, 1988; Leckie et al., 2002) ou Bonarelli Event (Arthur et Premoli Silva, 1982), en référence à Guido Bonarelli (1871-1951) qui décrivit un niveau métrique de sédiments sombres proche de la ville du Gubbio en Italie centrale.

Considéré comme l'OAE enregistré le plus largement à la surface du globe (Fig.5), l'OAE 2 est caractérisé par des dépôts riches en MO reconnus dans l'ensemble des océans mondiaux ainsi que dans la plupart des bassins épicontinentaux (Schlanger et Jenkyns, 1976; Schlanger et al., 1987; Takashima et al., 2006). Ces niveaux sombres sont marqués par une présence quasi-exclusive de MO planctonique marine. Identifiés dans de nombreuses séries sédimentaires à travers le monde, les niveaux riches en MO de l'OAE 2 présentent des caractéristiques dans l'expression des faciès lithologiques, leurs épaisseurs ainsi que leur concentration en carbone organique total (TOC) qui sont propres à chaque bassin et sont reconnus par des appellations différentes en fonction de la région étudiée en particulier pour les coupes à terre.

3.1. Caractérisations des dépôts de matière organique

Les deux régions ayant reçues le plus d'attention sont l'Atlantique Nord ainsi que les nombreux bassins épicontinentaux européens ouest-téthysiens et boréaux. En effet, il s'agit des deux régions montrant le plus d'évidences de l'expression de l'OAE 2 et, pour l'Atlantique Nord et les bassins téthysiens, qui montrent les valeurs de TOC les plus élevées et donc probablement là où l'anoxie fut la plus développée verticalement au sein de la colonne d'eau (Fig. 1.7).

Les faciès où l'accumulation de carbone organique est la plus marquée se trouvent particulièrement dans des dépôts marins pélagiques profonds. Ainsi, dans la région ouest-téthysienne dans certains bassins profonds (entre 1500 et 2500 m de profondeur; Arthur et Premoli Silva, 1982; Kuhnt, 1990), reliques de l'Océan Téthys en fermeture, des niveaux de black shales, à la limite Cenomanien-Turonien, sont reconnus. C'est le cas du célèbre niveau Bonarelli décrit dans la région d'Ombrie-Marche d'Italie centrale ainsi que son équivalent en Sicile (TOC jusqu'à 27%, Scopelliti et al., 2004; Tsikos et al., 2004) et en Grèce (TOC jusqu'à 44,5%, Karakitsios et al., 2007) épais d'environ un mètre et au sein duquel s'intercalent des passées riches en radiolaires (Arthur et Premoli Silva, 1982). Au sein de l'Atlantique Central, une zone englobant la partie la plus méridionale de l'océan ainsi que la marge africaine présente les valeurs de TOC les plus importantes du monde sur cet intervalle.

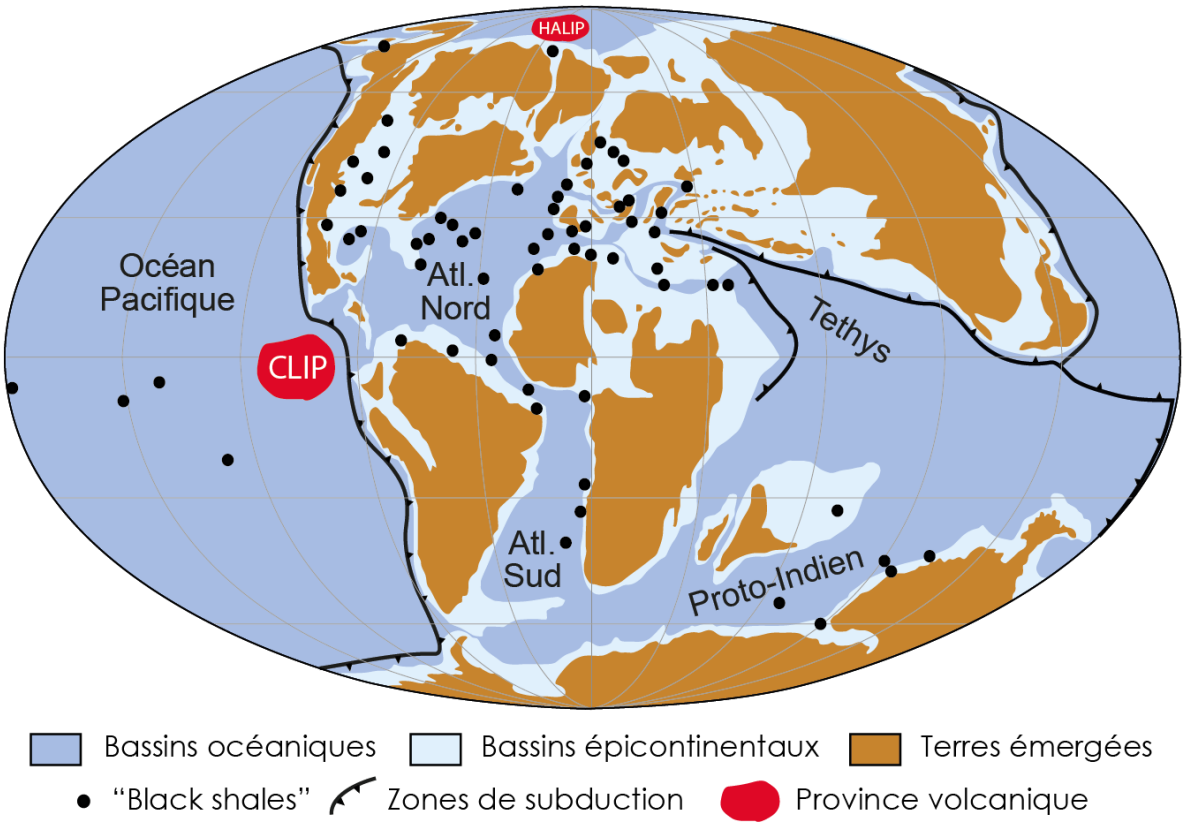


Figure 1.7 *Carte paléogéographique à 90 Ma (d'après Blakey, 2001) représentant la position des sites, marqués par des cercle noirs, où un enrichissement en matière organique associé à l'OAE 2 a été mis en évidence. Sont également représentées les grandes provinces volcaniques du Haut-Arctique (HALIP) et des Caraïbes (CLIP) (Zheng et al., 2013) actives à la limite Cénomanien-Turonien*

Les sites 144 et 1260 (Demerara Rise) (Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Erbacher et al., 1995; Kuypers, 2002; Hetzel et al., 2009; Van Bentum et al., 2009) situés sur la marge de la Guyane française et proche du passage séparant l'Atlantique Central et l'Atlantique Sud, et le site 367 (Cape Verde) au niveau de la marge sénégalaise (Sinninghé Damsté et Köster, 1998; Kuypers, 2002) situés respectivement à 1300 et 3700 m de profondeur montrent les concentrations de matière organiques maximales, corrigées de l'effet de dilution par les carbonates (TOC_{cf}) les plus fortes avec respectivement 45 et 49% (Forster et al., 2007).

Par ailleurs, sur la marge marocaine à Tarfaya, l'OAE 2 exprimé sur une épaisseur d'environ 40 m (intervalle entre la base et le sommet de l'excursion isotopique positive du carbone, Lüning et al., 2004) déposée dans un environnement de bordure de plateforme située à 250-300 m de profondeur, est caractérisé par des TOC_{cf} atteignant 36% (Kuypers et al., 2002).

Les très fortes accumulations de carbone organique dans cette région du proto-Atlantique, jusqu'à environ 15 fois supérieures au niveau Bonarelli (Kuhnt et al., 1990), à différentes profondeurs souligne bien une colonne d'eau très appauvrie en oxygène libre. Il s'agit d'ailleurs de la seule région du globe où des évidences d'anoxie ont été démontrées avant l'OAE 2 lui-même (Sinninghé Damsté et Köster, 1998).

Le nord de l'Atlantique Central montre également de fortes valeurs de TOC sur la marge américaine (Sites 603 et 105, Cap Hatteras) mais relativement plus faibles qu'au sud (jusqu'à 25%; Herbin et al., 1987) et à très grande profondeur (~4000 m; Kuypers et al., 2004a), sans évidences d'anoxie anté-OAE (Sinninghé Damsté et Köster, 1998). Dans la zone la plus septentrionale de l'Atlantique Nord, dans le bassin de Terre-Neuve, à environ 2000 m de profondeur, des dépôts de black shale avec des TOC supérieurs à 13 % ont été reportés sur une épaisseur décamétrique (Sinninghé Damsté et al., 2010).

Dans l'Atlantique Sud, seul le site 530 (Angola Basin) présente un niveau de 17 m d'alternances entre des argilites vertes et des black shale laminés (TOC jusqu'à 20%; Forster et al., 2008). La faible quantité de sites disponibles recouvrant l'OAE 2 dans l'Atlantique Sud rend difficile une évaluation de l'étendue d'une zone appauvrie en oxygène.

Des preuves de l'OAE 2 dans l'Océan Indien apparaissent principalement sur la marge ouest-australienne, au niveau du plateau d'Exmouth et du site 763 (TOC jusqu'à 26%; Rullkötter et al., 1992) ainsi qu'au niveau du plateau des Kerguelen au site 1138 (TOC jusqu'à 21%; Meyers et al., 2009a) à des paléo-profondeurs respectives de 1000 m et maximum 300 m (Holbourn et Kuhnt, 2002).

Dans l'Océan Pacifique central, les sites 585, 305 et 310 semblent recouvrir la transition Cénomanien-Turonien malgré le faible taux de récupération des forages et des évidences de resédimentations (Schlanger et al., 1987). Cependant, à proximité de la province basaltique du Pacifique, en activité à cette transition, a probablement eu un fort impact local sur la quantité d'oxygène libre dans la colonne d'eau.

Sur les marges ouest (Japon et Nouvelle-Zélande; Takashima et al., 2011; Hasegawa et al., 2013) et est du Pacifique (côte ouest américaine; Takashima et al., 2011) l'OAE 2 n'est pas reflété par une forte accumulation de MO et celle-ci dérive principalement de plantes terrestres.

Concernant les bassins intracratoniques, de nombreux travaux ont portés sur les bassins téthysiens et boréaux ainsi que sur le bassin nord-américain du Western Interior.

Dans le Western Interior, la coupe de Pueblo, proposée comme la coupe de référence de la limite CT (Bengtson, 1996). L'intervalle englobant l'OAE 2 représente une succession décamétrique de calcaires et de marnes dont deux niveaux atteignent 5,5% de TOC (Caron et al., 2006).

Dans le domaine téthysien, outre les coupes italiennes de bassins profonds, la formation Bahloul en Tunisie centrale déposé dans un bassin extensif relativement peu profond (maximum 200 à 300 m; Soua et Tribovillard, 2007) correspond à une succession de 30 m d'épaisseur de marnes grises et de niveau calcaires noirs finement laminés au sein desquels la TOC peut atteindre 8% (Caron et al., 1999).

Dans le Sud-Est de la France, au sein du bassin vocontien profond de quelques centaines de mètres (Grosheny et al., 2006), le Niveau Thomel, d'une vingtaine de mètres d'épaisseur montre des alternances marno-calcaires (Crumière, 1989) et des TOC de 2,5 % (Crumière, 1989; Morel, 1998; Jarvis et al., 2011).

D'autres coupes sur l'ensemble de la marge téthysienne, jusqu'au Tibet (Wang et al., 2001), ont été identifiées et montrent généralement des enrichissement en matière organique très faibles.
Enfin, même à très hautes latitudes, au Nord du Canada, sur l'île Axel Heiberg, la transition Cénomanien-Turonien est marquée par une sédimentation argileuse intercalée par des niveaux de black shales (Lenninger et al., 2014; Pugh et al., 2014; Herrle et al., 2015) dont la concentration en carbone organique, d'origine marine, peut atteindre 13% (Lenninger et al., 2014).

Bien que l'appauvrissement en oxygène libre dans la colonne d'eau semble avoir été initié à la fin du Cénomanien, puis intensivement développé, à grande profondeur dans l'Atlantique Central, l'expression de l'OAE 2 par la préservation de grande quantité de MO est véritablement mondiale. En effet, celle-ci s'observe, de manière plus ou moins franche, dans tous les bassins mondiaux de différentes dimensions, à toutes les latitudes. En revanche, cette expression n'est évidemment pas uniforme du fait de la grande diversité des paléoenvironnements de dépôt. Comprendre la diversité des enregistrements mondiaux de l'OAE 2 demande ainsi de définir l'ensemble des expressions biologiques, géochimiques organiques et inorganiques dans différents environnements et permettra de proposer une réponse à la question de la dynamique de l'anoxie et des mécanismes de forçage qui y sont à l'origine.

3.2. Biostratigraphie et évolution faunistique

L'un des enjeux pour reconstituer la dynamique de l'OAE est de pouvoir le recaler temporellement.

La limite Cénomanien-Turonien, définie par le GSSP (« Global boundary Stratotype Section and Point »), est placée à la base du banc 86 au niveau de la coupe de Pueblo (bassin du Western Interior, Etats-Unis). Cette limite correspond, d'un point de vue paléontologique, à la dernière apparition de l'espèce d'ammonite *Nigericas scotti* et à la première apparition de *Watinoceras devonense* et de *Watinoceras coloradoense* (Kennedy et al., 2000). La difficulté de cette définition est qu'une grande partie des coupes à la transition Cénomanien-Turonien ne présentent pas d'ammonites.
En utilisant les foraminifères planctoniques, qui se retrouvent de manière ubiquistes sur les coupes mondiales, cette limite se trouve entre la dernière apparition de *Rotalipora cushmani* au Cénomanien supérieur la première d'*Helvetotruncana helvetica* au Turonien inférieur. L'intervalle entre les Total Range Zone à R. cushmani et H. helvetica définit une Partial Range Zone (PRZ) à *Whiteinella archaeocretacea* (Robaszinski et Caron, 1995). La limite CT se trouve donc au sein de cette PRZ à *W. archaeocretacea* dont l'épaisseur, bien que très réduite au niveau de la coupe de Pueblo (Desmares et al., 2007), semble être très variable sur l'ensemble des coupes et forages, ce qui limite la précision du calage temporel.

Par ailleurs, la disparition du genre *Rotalipora* à la fin du Cénomanien, synchrone avec l'extinction d'autres foraminifères planctoniques d'habitat profond, indique un changement important des conditions environnementales correspondant à une forte hausse des températures des eaux profondes

d'environ 15 à 19°C (Huber et al., 1999). Ce réchauffement semble ainsi être la cause d'un fort ralentissement des mouvements verticaux au sein de la colonne d'eau et donc de la diminution de la ventilation des eaux profondes qui entraine une expansion de l'OMZ dans la couche de mélange océanique (Leckie et al., 2002).

Considéré comme la quinzième plus grande extinction de masse du Phanérozoïque (Bambach, 2006), l'OAE 2 se traduit par l'extinction de 26% des genres (Raup et Sepkoski, 1986). L'extinction de la plupart des foraminifères benthiques de zones profondes à la limite Cénomanien-Turonien (Jarvis et al., 1988; Kaiho et al., 1993), de plus de 60% des genres d'ammonites (Elder, 1989), notamment des types necto-benthique ainsi que de 58% des formes de radiolaires (Erbacher et Thurow, 1997) semble également une preuve du développement de l'asphyxie des milieux profonds à partir du Cénomanien terminal.

3.3. Cycle du carbone et marqueurs organiques

La perturbation globale du cycle du carbone se traduit par une augmentation du rapport des isotopes du carbone des réservoirs organiques et inorganiques marins et terrestres (Scholle et al., 1980; Arthur et al., 1988; Hasegawa, 1997; Kuypers et al., 1999). Comme mentionnée précédemment, cette excursion positive s'explique par le fort taux enfouissement de MO, isotopiquement légère, lors de cet évènement. La présence de l'excursion positive dans l'ensemble des enregistrements mondiaux, dans tous les environnements proximaux et distaux, même dans les bassins sans dépôts évidents de matière organique indique bien le caractère global de l'évènement anoxique à la limite Cénomanien-Turonien. Par ailleurs, une différence d'amplitude entre l'enregistrement isotopique sur carbonates et celui sur matière organique est perceptible. En effet, l'excursion positive sur carbonates semble être généralement d'environ 2,5‰ (Arthur et al., 1988; Jenkyns et al., 1994; Tsikos et al., 2004) tandis que sur matière organique celle-ci peut atteindre 6,5‰ (Erbacher et al., 2005). Cette différence traduit alors une variation, pendant l'OAE, qui s'expliquerait soit par des précipitations à partir de réservoir de DIC différents soit par des modifications de paramètres prenant part dans le cycle du carbone décrit par Hayes et al. (1998). La raison ainsi invoqué est la diminution du facteur de fractionnement photosynthétique (Popp et al., 1988). Celui-ci diminue ainsi dépendamment de la diminution de la concentration en CO_2 dissous dans l'eau et de paramètres biologiques faisant intervenir une productivité primaire plus forte.

D'autre part, il existe un certain diachronisme entre l'apparition des niveaux riches MO et les enregistrements des rapports isotopiques du carbone en s'éloignant de l'Atlantique Nord (Tsikos et al., 2004) où l'initiation de l'OAE 2 semble avoir lieu. En effet, l'excursion isotopique dans l'Atlantique Nord débute postérieurement à l'enfouissement de carbone organique (Monteiro et al., 2012) et en traduit donc la conséquence. Dans les coupes téthysiennes et boréales, au contraire, l'initiation de cette excursion a lieu alors que l'environnement est encore oxique (Tsikos et al., 2004; Wang et al., 2001). L'isotopie du carbone représente ainsi une perturbation du cycle du carbone lors l'OAE 2 de manière

globale et s'affranchit de la dynamique de l'anoxie et des effets océanographiques locaux. Celui-ci semble ainsi un meilleur outil pour définir la durée de l'OAE ainsi que pour calibrer des enregistrements sédimentaires entre eux. Le schéma général idéalisé de cette excursion isotopique est décrite dans hKuypers et al. (2002) (Fig. 1.8). Il ne prend pas en compte les différences entre les $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{13}C_{carb}$ et donc néglige les effets vitaux, les spécificités liées aux conditions environnementales de dépôt, ainsi que les variations régionales de l'enregistrement biostratigraphique. Ainsi, une première phase, à la fin de la zone à *Rotalipora cushmani* s'initiant vers -93.9 Ma et pendant environ 50 ka correspond à une augmentation rapide du ratio $^{13}C/^{12}C$. Ensuite une longue phase de stabilité, correspondant à un plateau est observée au sein de la PRZ à *Whiteinella archaeocretacea* pendant environ 350 ka jusqu'à la limite Cénomanien-Turonien. Contrairement à la phase d'augmentation, la phase de retour aux valeurs pré-OAE est beaucoup plus lente au Turonien jusque dans la zone à *Helvetoglobotruncana helvetica*

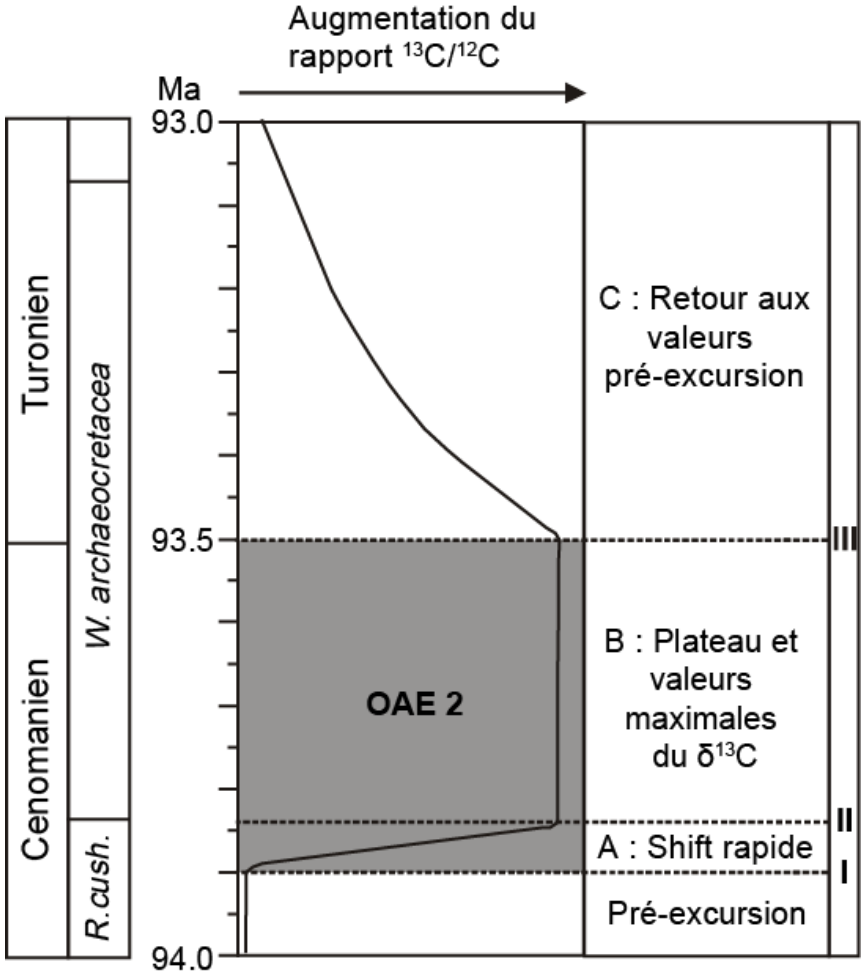


Figure 1.8 *Représentation schématique de l'excursion du signal isotopique du carbone et de ses trois phases (A, B, C) (Kuypers et al., 2002) confrontée à l'échelle chrono- et biostratigraphique de la limite Cénomanien-Turonien.*

Dans ce schéma, l'OAE 2 correspond à un intervalle d'environ 400 ka englobant la phase d'augmentation et celle de stabilisation du rapport $^{13}C/^{12}C$. Cette durée proposée basée sur une

reconnaissance des cycles orbitaux (Kunht et al., 1997) est cohérente avec les durées estimées soit entre 350 et 600 ka dans d'autres études (Gale, 1995; Caron et al., 1999; Sageman et al., 2006; Voigt et al., 2008).

Supporté par une perturbation globale du cycle du carbone et la préservation de grande quantité de carbone organique ainsi que par l'appauvrissement des faunes benthiques, l'appauvrissement de la plupart des bassins mondiaux en oxygène libre dans la colonne d'eau lors de l'OAE 2 est pointé par d'autres évidences géochimiques organiques et inorganiques.

En effet, la reconnaissance dans les sédiments organiques de biomarqueurs dérivant de bactéries sulfato-réductrices et phototrophes a permis la mise en évidence de conditions euxiniques (présence de sulfures d'hydrogène libres) dans la zone euphotique (entre 50 et 150 m de profondeur) (Sinninghé Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2002; Pancost et al., 2004; van Bentum et al., 2009). Cet outil permet donc de tracer l'étendue spatiale et verticale de l'anoxie dans la colonne d'eau. Ainsi, les concentrations particulièrement élevées de ces biomarqueurs spécifiques, notamment des isorenieratanes, dans la zone sud du proto-océan Atlantique indique une euxinie de la zone euphotique persistante pendant l'OAE et même avant, dans cette région où l'accumulation de MO est la plus forte. Pendant l'OAE, des évidences de cette euxinie de la zone euphotique dans l'ensemble de l'Atlantique Nord (Sinninghé Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2002; Kuypers et al., 2004a; Pancost et al., 2004) ainsi qu'en Atlantique Sud (Forster et al., 2008) dans les bassins téthysiens (Sinninghé Damsté et Köster, 1998; Pancost et al., 2004) ainsi que le proto-océan Indien (Pancost et al., 2004) renforce l'idée d'une présence de conditions euxiniques établies de manière globale.

3.4. Marqueurs inorganiques

Des enrichissements et des appauvrissements sévères de certains éléments traces au sein de sédiments actuels, riches en MO, et déposés dans des bassins dont la colonne d'eau est appauvrie en oxygène libre ont été mis en évidence à la fois dans les bassins restreints et semi-restreints ainsi que dans les domaines d'upwellings extrêmes (Calvert et Pedersen, 1993; Brumsack, 2006). Cette observation a permis l'émergence de l'utilisation de ces éléments traces dits « sensibles » à l'état redox (RSTE) dans l'évaluation du degré d'anoxie des paléoenvironnements de dépôt des niveaux riches en MO. L'étude comparative du comportement de ces éléments traces lors de l'évènement anoxique à la permet, dans une certaine mesure, de déterminer si l'anoxie résulte davantage d'une stratification de la colonne d'eau ou d'une forte augmentation de limite Cénomanien-Turonien avec des exemples actuels d'environnements appauvris en oxygène productivité primaire (Fig. 1.9).

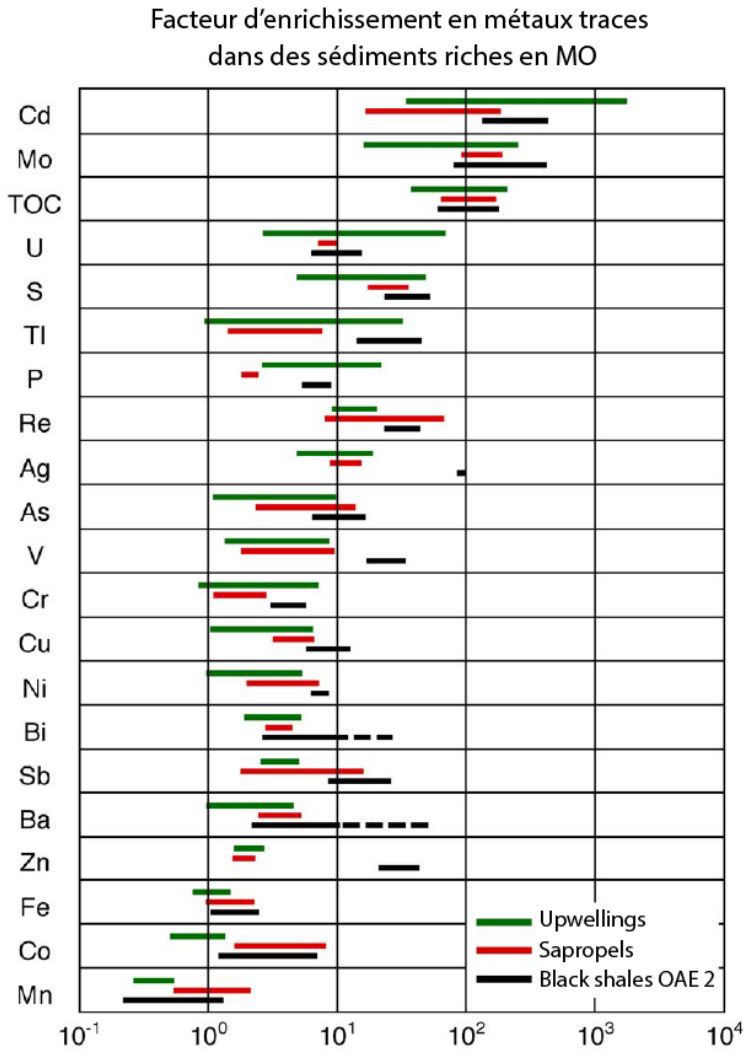


Figure 1.9 *Compilation des facteurs d'enrichissement en éléments traces et majeurs dans des sédiments actuels de zones d'upwellings et sapropéliques et des niveaux de « Black Shales » associés à l'OAE 2 (Brumsack, 2006)*

Plusieurs mécanismes sont responsables de l'enrichissement d'éléments de transition dans des conditions appauvries en oxygène. Certains éléments (Mo, V, U) sont ainsi fréquemment utilisés pour déterminer des environnements de dépôts anoxiques car dérivant quasi-exclusivement d'une source marine et transportés dans le sédiment par diffusion. D'autre part, les formes réduites de certains éléments ont également la capacité de former des complexes avec la matière organique (Cd, Ag, Mo, Zn, Ni, Cu, Cr, V). Certains peuvent s'incorporer dans des solutions solides de sulfures (Cu, Zn, Cd, Co Fe, Ni) ou au sein de la structure de pyrites (Fe, Co, Ni) en cas de présence de sulfures d'hydrogène et donc d'environnements euxiniques (Algeo et Maynard, 2004; Turgeon et Brumsack, 2006; Tribovillard et al., 2006). Enfin, d'autres éléments semblent « bioconcentrés » dans la biomasse phytoplanctonique (P, Ba) ou jouent le rôle de micronutriments (Ni, Cu, Zn, Cd, Co) et reflètent donc la productivité primaire.

Plusieurs études menées principalement sur des sites atlantiques, italiens ou tunisiens montrent globalement des enrichissement de tous ces éléments sensibles aux conditions d'oxygénation traduisant soit une expansion de l'OMZ, soit des eaux de fonds anoxiques (voire euxiniques au moins par intermittence) ainsi qu'une forte augmentation de la productivité primaire (Turgeon et Brumsack, 2006; Scopelliti et al., 2006; Brumsack, 2006; Forster et al., 2008; Hetzel et al., 2009; Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016). En revanche, ces signaux géochimiques inorganiques traduisent des conditions de dépôts locales et mettent en lumière des états d'oxygénation de la colonne d'eau variables entre les différents bassins étudiés. Ainsi, des enrichissement plus importants se retrouvent sur les sites de la partie sud de l'océan Atlantique Nord où les masses d'eau profonde semblent totalement euxiniques (Brumsack, 2006; Hetzel et al., 2009; Owens et al., 2012; Westermann et al., 2014). Dans la partie nord de l'océan, des conditions anoxiques évidentes ne présentent cependant pas d'euxinie alors que les sites italiens profonds sont anoxiques à la limite de l'euxinie (Scopelliti et al., 2004; Scopelliti, et al., 2006; Westermann et al., 2014). De même, des enrichissements faibles associés à des niveaux plus organiques signent davantage des environnements suboxiques voire oxiques pendant l'OAE 2 dans certains domaines épicontinentaux boréaux anglais (Owens et al., 2012) et allemands (Hetzel et al., 2011) ou téthysiens helvétiques (Westermann et al., 2010).

La limite du principe d'actualisme est la mauvaise connaissance de la composition chimique des océans à cette période. La comparaison des compositions géochimiques des niveaux de black shales à la limite Cénomanien-Turonien avec les domaines anoxiques actuels reflète des enrichissements équivalents et, par extension, des compositions chimiques marines équivalentes (Brumsack, 2006). En revanche des enrichissements « anormalement » élevés en certains éléments (e.g. Zn, Ag, Cu, Ni) laissent supposer une source supplémentaire non détritique d'origine volcanique ou hydrothermale (Brumsack, 2006).

L'intégration des observations lithologiques, paléontologiques et géochimiques à la limite Cénomanien-Turonien ont mené à la reconnaissance d'un évènement bref marqué par des perturbations de la plupart des cycles géochimiques et biochimiques globaux. Plusieurs mécanismes individuels ont été évoqués comme étant à l'origine de cette crise et un scénario multifactoriel semble le plus convainquant (Sanfourche et Baudin, 2001; Leckie et al., 2002; Takashima et al., 2006; Meyer et Kump, 2008) (Fig. 1.10). En revanche, la mesure dans laquelle ces paramètres de forçage ont joué un rôle dans l'apparition de l'anoxie et de l'enfouissement massif de carbone dans les sédiments ainsi que les interactions entre ces paramètres reste aujourd'hui toujours mal compris.

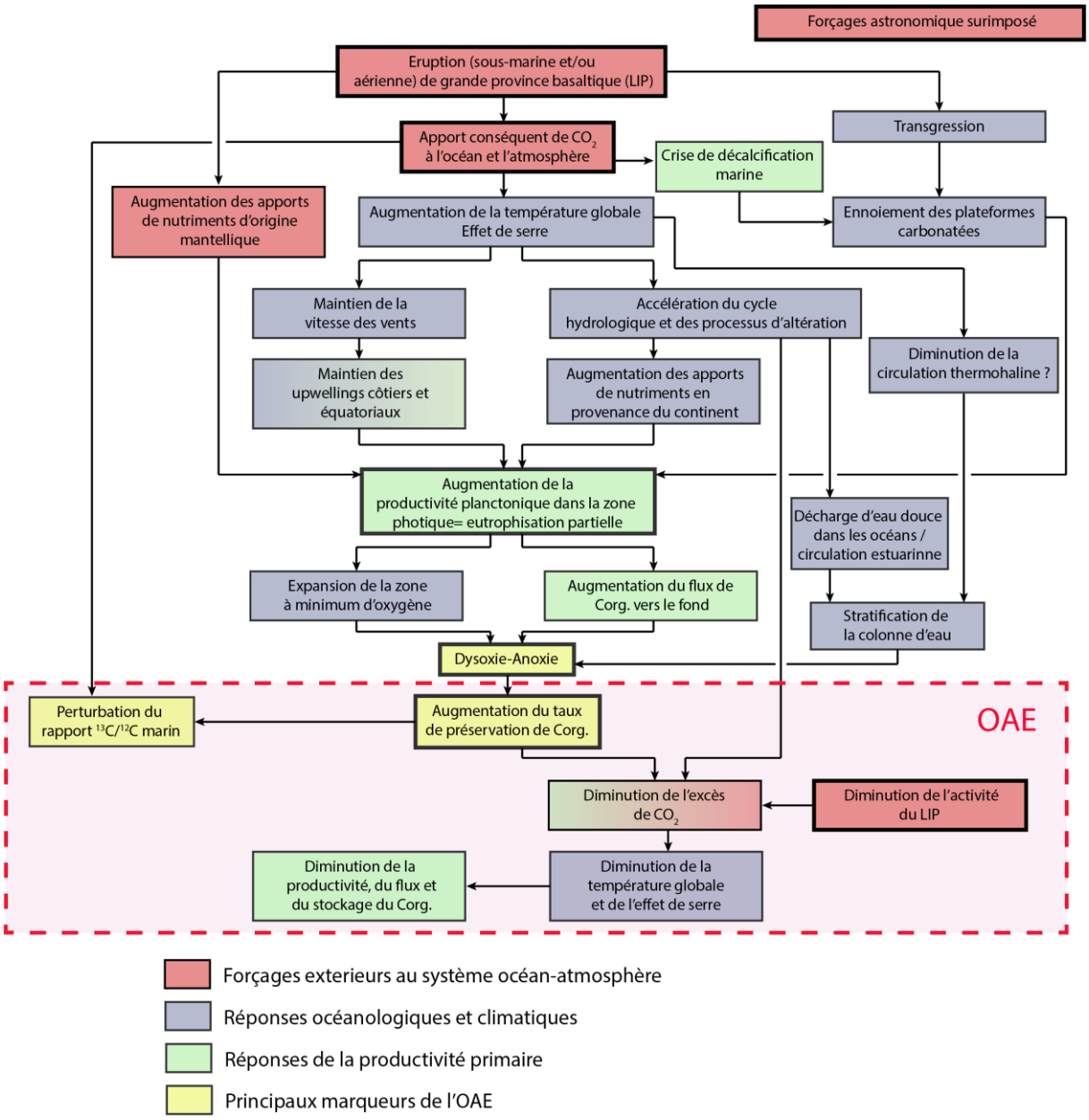


Figure 1.10 *Scénario de la succession des causes et de leurs effets conduisant à la genèse des évènements anoxiques océaniques (d'après Sanfourche et Baudin, 2002; Baudin et Riquier, 2014).*

3.5. Mécanismes à l'origine de l'OAE 2

3.5.1. Volcanisme

Comme évoqué précédemment, la piste d'un déclenchement des OAEs reliée à l'activité volcanique et/ou hydrothermale est fréquemment évoquée (Jones et Jenkyns, 2001). Cette hypothèse provient de la très bonne corrélation entre l'âge des apparitions des OAEs et de grandes provinces ignées (LIPs) (Jones et Jenkyns, 2001) dans un contexte globale de forte production de croûte océanique et de dislocation de la Pangée (Stanley et Hardie, 1998; Larson, 1991).

L'OAE 2, à la limite Cénomanien-Turonien, est particulièrement associé à la mise en place du plateau des Caraïbes (~93-94 Ma; Snow et al., 2005) mais aussi au LIP du haut-arctique, dont l'âge, mal contraint (Zheng et al., 2013) est susceptible de recouvrir cet évènement. L'analyse des isotopes du strontium sur carbonates à la limite Cénomanien-Turonien indiquent une décroissance du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ indicative de matériel moins radiogénique issu d'une source mantellique et délivré à l'océan par hydrothermalisme ou de l'érosion de provinces mafiques sous-marines (Bralower et al., 1997; Jones et Jenkyns, 2001). Cependant, une corrélation parfaite entre la mise en place de l'OAE et le signal isotopique du strontium semble impossible du fait du long temps de résidence (~3 Ma) du strontium dans les océans. D'autres systèmes isotopiques tels que les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ (Turgeon et Creaser, 2008; Du Vivier et al., 2014) (Fig. 1.11) et $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs $^{206}Pb/^{204}Pb$ (Kuroda et al., 2007) montrent clairement un pulse d'apport de matériel mafique précédant très brièvement l'initiation de l'OAE 2 exprimé par les isotopes du carbone et enregistré de manière mondiale (Fig. 1.10). Ainsi, une durée inférieure à 23 ka a été calculée entre l'arrivée brutale de matériel magmatique et le déclenchement de l'OAE 2 (Turgeon et Creaser, 2008). Par ailleurs, l'enrichissement à la limite Cénomanien-Turonien, d'éléments à la fois volatiles et non volatiles, couplé ni avec les concentrations en carbone organique ni avec le flux terrigène dans le bassin du Western Interior, indiqueraient à la fois l'influence de plumes hydrothermaux et sa proximité du plateau des Caraïbes. L'isotopie stable du soufre (Adams et al., 2010; Gomes et al., 2016) indique également une augmentation de la quantité de sulfate dans les océans, interprétée comme étant d'origine volcanique, contemporaine de l'OAE 2.

Plusieurs auteurs (e.g. Sinton et Duncan, 1997 ; Snow et al., 2005 ; Kuroda et al., 2007; Owens et al., 2012) ont proposé de relier cette activité volcanique et les modifications de la chimie des océans avec le développement de l'anoxie. D'une part, cette activité volcanique accrue a, de toute évidence, entraîné un apport conséquent de cations métalliques du fait de l'activité hydrothermale dans les océans. L'océan oxygéné avant l'OAE 2 a alors permis l'oxydation de ces métaux réduits mais aussi de sulfures d'hydrogène, qui a eu pour conséquence de diminuer au moins localement la quantité d'O_2 dissous.

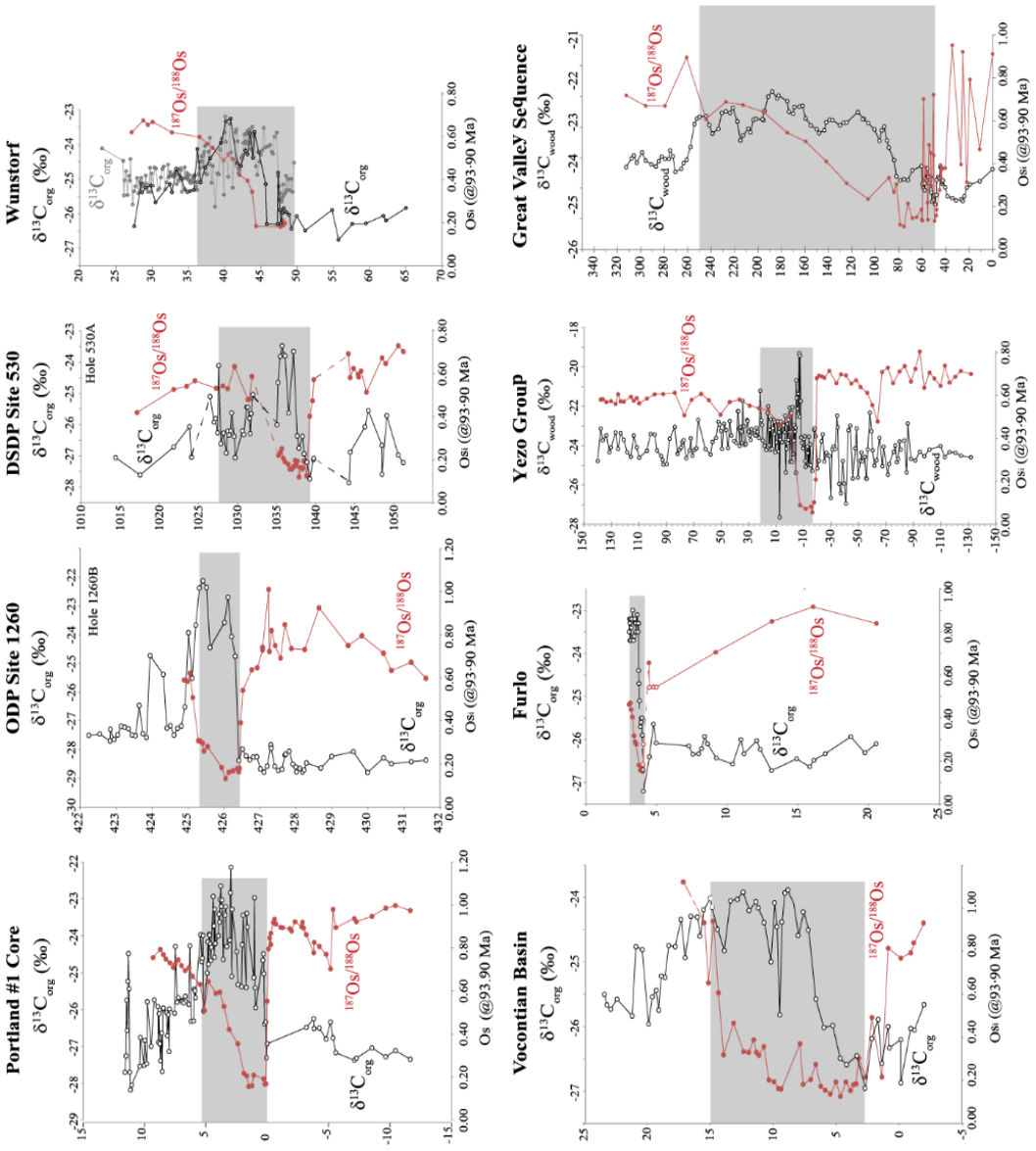


Figure 1.11 *Evolution du rapport $^{187}Os/^{186}Os$ (Os_i) à la transition entre le Cénomanien supérieur et le Turonien inférieur au niveau du bassin du Western Interior (forage de Portland#1), de l'Atlantique Central (site ODP 1260), de l'Atlantique Sud (site DSDP 530), du Bassin de Basse-Saxe (Wunstorf), du Bassin Vocontien (Pont d'Issole), de l'Ouest-Téthys (Furlo), de la marge ouest du Pacifique (Japon, Yezo Group) et est du Pacifique (Californie, Great Valley Sequence) (Du Vivier et al., 2015). La bande grisée représente l'intervalle de l'OAE 2 déterminée par les excursions isotopiques du $\delta^{13}C$ de la matière organique. Les valeurs d'Os_i < 0.2 sont caractéristiques d'une source hydrothermale, celles <0.5 sont plutôt inférées à l'altération continentale*

L'activité hydrothermale associée également à un apport de chaleur dans les océans capable de transporter ces éléments jusqu'à la surface (Vogt, 1989) et de fertiliser la zone euphotique via l'injection de micronutriment (Fe, Ni, Cu, Zn principalement) et dans une moindre mesure de phosphore (Vermeij, 1995). La productivité primaire de surface intensifiée dans un contexte plus eutrophique soutient à la fois une diminution de la quantité d'O_2 libre dans la zone euphotique et l'oxydation de la matière organique dans la colonne d'eau de moins en moins efficace avec le développement de masses d'eau

moins oxygénées (Sinton et Duncan, 1997). La seconde raison qui porte à croire que le volcanisme à un lien étroit avec la mise en place d'évènement anoxique est la capacité de l'expansion de la croûte océanique, de la mise en place des provinces ignées et des panaches hydrothermaux à apportées de grandes quantités de CO_2 au système océan-atmosphère. Il en résulte ainsi une cascade de mécanismes susceptibles d'engendrer ou de renforcer la mise en place de l'anoxie tels que l'augmentation globale des températures, l'accélération du cycle hydrologique et de la productivité primaire (Leckie et al., 2002).

3.5.2. Climat

Dernier OAE de l'intervalle de temps Barrémien-Turonien (-125 à -88 Ma), l'OAE 2 semble marquer la fin d'un épisode de '*super-greenhouse'* (Barron, 1983) caractérisant un épisode sans glaces aux pôles (Frakes et al., 2005). Il correspond ainsi au maximum thermique de la période chaude que représente le Mésozoïque avec des températures de surface des océans au niveau de l'Atlantique équatorial supérieures à 33°C et jusqu'à 36°C à l'initiation de l'OAE 2 (Forster et al., 2007). Ce réchauffement est évident à toutes les latitudes, à la fois en Arctique (Jenkyns et al., 2004), dans l'Atlantique Nord (Huber, 1999) dans l'Océan Indien (Clarke et Jenkyns, 1999), dans les bassins boréaux et téthysiens (Jenkyns et al., 1994), ce qui exclue la possibilité d'un biais diagénétique.

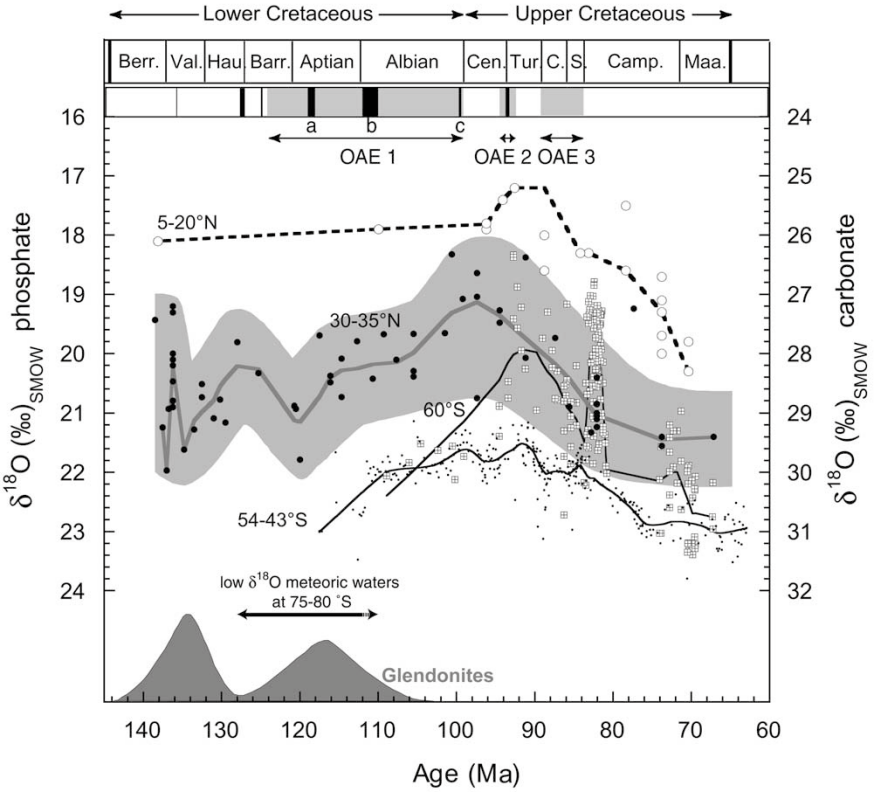


Figure 1.12 *Compilation de l'évolution du $\delta^{18}O$ au cours du Crétacé à différentes latitudes et sur différents matériels (Pucéat et al., 2003). Les cercles représentent des mesures sur restes de poissons (cercles pleins : Pucéat et al., 2003; cercles vides : Kolodny et Raab, 1988), les carrés croisés sur foraminifères planctoniques (Huber et al., 1995) et les points sur fractions fines et carbonates (Clarke et Jenkyns, 1999)*

Celui-ci atteint son maximum au Turonien moyen en amorçant un refroidissement global jusqu'à la fin du Crétacé (Pucéat et al., 2003; Jenkyns et al., 2004) (Fig. 1.12).

La transition Cénomanien-Turonien marque non seulement un réchauffement mais également une nette diminution du gradient de température de surface océanique (Takashima et al., 2006) (Fig. 1.13) indiquant donc un réchauffement relatif plus fort aux pôles.

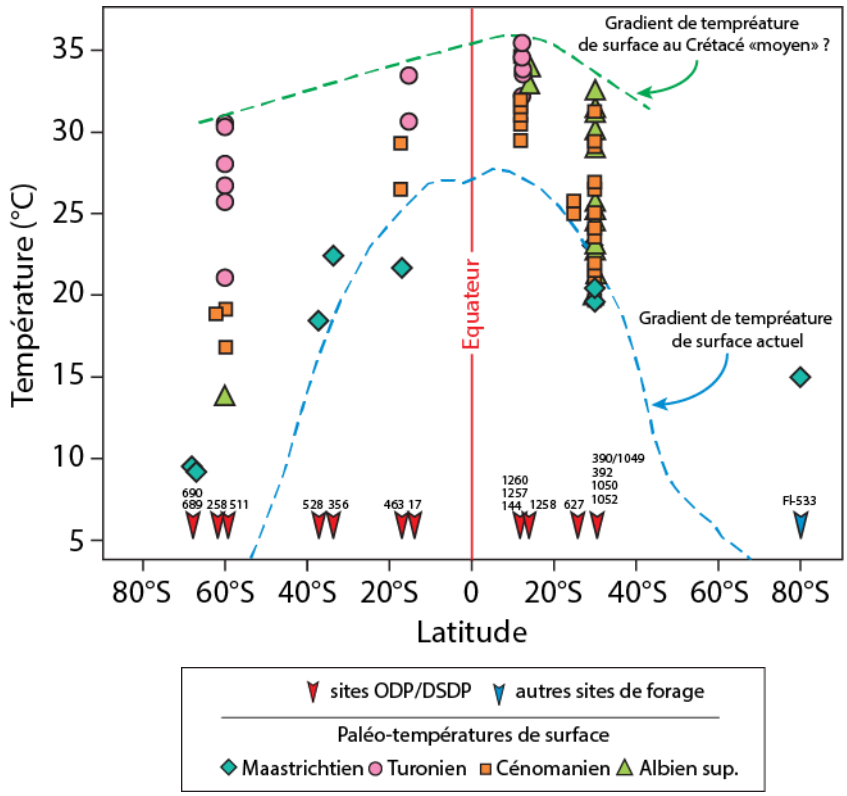


Figure 1.13 *Compilation des paléotempératures de surface déduites des mesures de compositions isotopiques de l'oxygène sur foraminifères planctoniques et de mesures de TEX86 (Takashima et al., 2006; modifié de Bice et al., 2003, Huber et al., 2002 et Jenkyns et al., 2004)*

Associé au taux de production de croûte océanique le plus fort du Phanérozoïque (Stanley, 1999) et donc à un dégazage intense de CO_2 dans l'océan et l'atmosphère, le Crétacé et en particulier l'intervalle Cénomanien-Turonien (Fig. 1.12) semble être une période exceptionnellement chaude. Des travaux de modélisations de la quantité de CO_2 nécessaire pour expliquer les températures maximale du Turonien ont montré que celle-ci devait atteindre 3500 ppm dans l'atmosphère, soit presque neuf fois plus élevées qu'à l'actuel (Bice et al., 2006). La conséquence directe de ce réchauffement est une forte diminution de la solubilité de l'oxygène dans les océans en particulier dans les zones de formation des eaux profondes, soit aux pôles, entrainant donc un appauvrissement de la quantité d'oxygène transportée dans l'océan profond (Hotinski et al., 2001).

D'un autre côté, les cyclicités des paramètres orbitaux indiquent également un lien avec l'apparition des OAEs. Ainsi, en analysant les données spectrales des variations lithologiques au

Cénomano-Turonien en Italie centrale, plusieurs auteurs (Mattews et Frohlich, 2002; Mitchell et al., 2008) ont observé que l'OAE 2 correspondait à une période correspondant à des « nœuds » dans les cycles de Milankovitch, et en particulier contrôlé par une cyclicité dans les variations de l'angle d'obliquité de 2,4 Ma. La présence de ces « nœuds » tous les 2,4 Ma expliquerait de manière très précise l'âge de l'évènement du Cénomanien moyen ainsi que de l'OAE 1d à la base du Cénomanien. Ces périodes d'une durée de 340 ka, équivalente à l'intervalle recouvrant l'OAE 2, renforce le lien possible entre les paramètres orbitaux et OAEs. La diminution de l'amplitude de variation de ces paramètres orbitaux entrainant une faible variation d'insolation et ainsi une faible saisonnalité. A l'échelle même de l'OAE 2, l'étude spectrale des séries rythmiques à l'échelle des bassins ouest-européens (Gale et al., 1999) et tunisiens (Caron et al., 1999) indique un contrôle des dépôts de MO par les cycles de précession (~20 ka). Par ailleurs, en Italie centrale les niveaux de black shales ont été interprétés comme résultant davantage d'une cyclicité de 100 ka attribuée aux variations d'obliquité (Batenburg et al., 2016), que l'on retrouve également dans les variations lithologiques en Atlantique Nord et dans le Western Interior (Sageman et al., 1997; Meyers et al., 2002). Enfin, l'initiation même de l'OAE 2, de manière mondiale (Voigt et al., 2006; Batenburg et al., 2016), apparait être concordant avec un maximum dans le cycle d'excentricité de 400 ka.

L'importance des cycles de Milankovitch sur les changements paléoenvironnementaux au Cénomanien semble s'imprimer dans l'occurrence des évènements anoxiques mais aussi sur le timing exact de mise en place de l'OAE 2 ainsi que sur les variations de dépôts plus importants de matière organique au sein même de cet OAE. Ces cycles induisent alors un lien entre les hausses du niveau marin relatif les périodes d'anoxie et en particulier une hausse liée au maximum d'excentricité au début de l'OAE 2 (Gale et al., 2002).

Le réchauffement climatique au passage Cénomanien-Turonien a donc pour conséquence d'augmenter considérablement la température des eaux profondes par injection d'eau chaude à forte salinité, notamment dans l'Atlantique Nord entrainant un effondrement de l'ensemble de la colonne d'eau (Huber et al., 1999). Cette colonne d'eau alors dépourvue de stratification a ainsi pu favoriser l'advection verticale de nutriments et donc une hausse globale de la productivité (Leckie et al., 1998) entrainant à la fois la formation d'anoxie de fond de bassin mais aussi l'expansion de la zone à minimum d'oxygène.

Cette vision de circulation ralentie est toutefois nuancée par plusieurs travaux de modélisation qui remettent en question le caractère stagnant de l'Atlantique Central et soulèvent la question de la mise en place de l'anoxie dans les autres bassins et océans mondiaux (Trabucho Alexandre et al., 2010; Poulsen, et al., 2011; Monteiro et al., 2014).

3.5.3. Perturbation du cycle hydrologique et configuration des bassins

Ces modèles s'appuient davantage sur l'apport et le transport de nutriments via un cycle hydrologique renforcé. En effet, des modélisations climatiques (e.g. Trabucho Alexandre et al., 2010) à la limite Cénomanien-Turonien montrent des circulations thermohalines d'intensité similaires à plusieurs niveau de pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère. De même, un océan stagnant n'implique pas assez de recyclage de nutriments, et en particulier de phosphore (Jenkyns, 2010; Rulvalcaba Baroni et al., 2014), et ainsi ne permet pas de maintenir cette anoxie.

Cela implique alors l'hypothèse d'une diminution de la solubilité de l'oxygène dans l'eau n'est pas la cause majeure de l'évènement anoxique. Dans un contexte de circulation vigoureuse pendant l'OAE 2, le mécanisme principal d'accumulation de MO au sein d'une colonne d'eau appauvrie en oxygène est la formation de grandes zones d'upwellings contrôlées par les régimes de vent (Trabucho Alexandre et al., 2010) dans la partie sud de l'Atlantique Nord (Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2002; Piper et Calvert, 2009) ainsi que sur la côte est de l'Atlantique Sud (Forster et al., 2007). Cependant, ce modèle implique également une certaine ventilation et donc demande qu'une forte productivité primaire puisse consommer cet oxygène.

Deux processus sont alors généralement évoqués. Le premier consiste en l'apport de nutriments terrestres dans les océans dû à une augmentation de l'altération continentale dans un contexte de climat chaud et humide (Schlanger et Jenkyns, 1976; Jones et Jenkyns, 2001; Jenkyns, 2010). Les bassins fermés ou semi-fermé comme le proto Atlantique Nord accumulant ces nutriments sont alors capable de maintenir une forte productivité. L'accumulation importante de phosphore précédant l'OAE 2 (Mort et al., 2007a; Kraal et al., 2010) suggère qu'il s'agit bien d'un mécanisme ayant un rôle majeur dans son initiation.

Le second implique une connexion des masses d'eau océaniques à la faveur d'une augmentation du niveau marin relatif ainsi que du régime des vents (Trabucho Alexandre et al., 2010; Martin et al., 2012; Rulvalcaba Baroni et al., 2014; Donnadieu et al., 2016). En effet, dans ces modèles l'Océan Atlantique Nord est à la fois connecté aux bassins téthysiens et à l'Océan Pacifique via le seuil de Panama. Une circulation de type estuarienne entre les océans Pacifique et Atlantique est alors possiblement mise en place avec l'apport d'eau profonde provenant de l'Océan Pacifique et entrant dans l'Océan Atlantique Nord. Cette circulation estuarienne au niveau du plateau des Caraïbes permettant également l'apport d'une masse d'eau profonde anoxique (Monteiro et al., 2012) enrichie en métaux traces et en micronutriments liés à la mise en place de la province ignée caribéenne (Trabucho Alexandre et al., 2010; Du Vivier et al., 2014). Le développement de l'OAE 2 dans l'Atlantique Nord, zone clé de l'initiation de l'anoxie, est le résultat d'un profond changement de circulation océanique dans un contexte général de réchauffement surimposé par une augmentation évidente de productivité primaire et d'une activité volcanique intense. La combinaison de la diminution de la formation de masse d'eau oxygénée profonde, de nouveau appauvrie par la formation d'upwelling probablement liée à une

modification du régime des vents, dans cet océan semi-fermé, semble être le mécanisme à l'origine de l'anoxie.

L'évènement anoxique ne se limitant pas au seul Océan Atlantique Nord, les bassins téthysiens, eux, sont davantage affectés directement par la hausse du niveau marin comme le suggère la très bonne correspondance entre les dépôts organiques et les cycles orbitaux. Ainsi, juste avant la transgression relative à l'OAE 2 des évidences de fortes productivités dans les bassins téthysiens sont marqués par une hausse de la quantité de phosphore d'origine détritique dans une période de relatif bas niveau marin (Mort et al., 2007a; 2008). La transgression est, en revanche, concordante avec le passage vers des eaux de surface plus oligotrophes et une stratification de la colonne d'eau (Gale et al., 2000). La persistance de l'anoxie en fond de bassin est alors expliquée par l'arrivée de masses d'eau provenant de l'Atlantique Nord-Est riches en métaux traces et où le régime océanographique correspond à la mise en place d'upwellings (Jenkyns, 1985; Jarvis et al., 1998; Voigt et al., 2006). La préservation de la matière organique dans des bassins sans grande production primaire de surface résulterait alors de la combinaison d'une stratification des masses d'eau et une faible dilution siliciclastique dans un contexte de haut niveau marin.

Par ailleurs, dans les domaines océaniques plus ouverts tels que l'Océan Atlantique Sud, l'anoxie restreinte à la marge ouest-africaine semble d'avantage liée à un cycle hydrologique plus intense et à la présence de zones d'upwellings couplée à l'augmentation des nutriments d'origine continentale (Forster et al., 2007). De même, sur la marge nord-ouest australienne l'anoxie résulte de l'apport de nutriments via des sources fluviatiles et l'augmentation de productivité primaire (Thomas et Tilghman, 2014).

D'une manière générale, le retour à des conditions globalement oxiques s'explique par le mécanisme de rétroaction négative d'enfouissement de carbone organique sur la quantité de CO_2 atmosphérique ainsi que l'altération de roches silicatés dans un contexte de climat chaud et humide. Le ralentissement du cycle hydrologique puis le refroidissement global au Turonien moyen semblent directement lié à la séquestration massive de carbone pendant l'OAE 2. L'évènement à la limite Cénomanien-Turonien joue donc un rôle de thermostat quand un seuil de trop forte température et de quantité de carbone est atteint. Ce qui fut probablement le cas avec la combinaison d'un régime de « super greenhouse » au Crétacé lié principalement au contexte géodynamique de fracturation du supercontinent Pangée et de forte production crustale, et de l'effet plus particulier de conditions d'insolation et de pulses volcaniques. Enfin, la géographie des bassins est l'élément nécessaire pour que des conditions de restriction et de circulation océanique soient suffisamment favorables à l'accumulation et à la bonne préservation de ce carbone organique.

II. Zone d'étude : Le Bassin Vocontien

1. Contexte géodynamique et paléogéographique régional

Pendant la période du Jurassique inférieur au Crétacé inférieur, l'histoire géodynamique de l'Europe téthysienne est marquée par l'ouverture de plusieurs domaines marins suite à la phase de rifting de l'Atlantique Central (e.g. Stampfli, 1993). Cette tectonique extensive a eu pour conséquence la formation de l'Océan Téthys alpin séparant les plaques européenne et apulienne (Graciansky et Lemoine, 1998). Cet océan est composé de deux bassins : la branche pyrénéo-valaisanne et l'Océan liguro-piémontais séparés par le micro-bloc continental briançonnais rattaché au bloc ibérique. La marge nord-ouest de la branche pyrénéo-valaisanne s'est elle-même structurée, par réponse isostatique à l'amincissement crustal du Jurassique moyen et supérieur, formant le domaine extensif du Bassin Dauphinois, lui-même structuré en blocs basculés. La zone la plus profonde du Bassin Dauphinois, située au Sud-Est de la France, est appelé le Bassin Vocontien (Fig. 2.1).

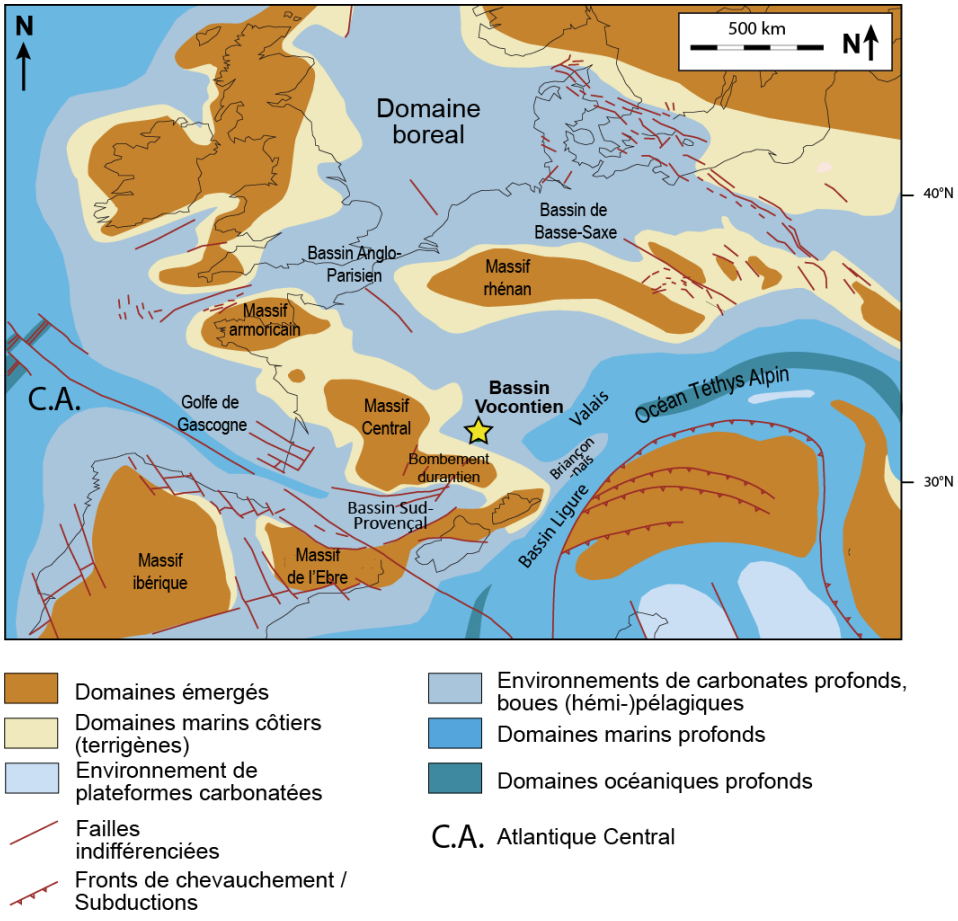


Figure 2.1 *Carte paléogéographique de l'Europe au Cénomanien supérieur (modifiée d'après Philip et al., 2000)*

La phase majeure d'approfondissement du Bassin Vocontien culmine à l'Aptien 5Cr2tacé inférieur). Au cours de cette phase, les paléoprofondeurs maximales, estimées par reconstruction isostatique, ont atteint 500 à 600 m (Wilpshaar et al., 1997). Cet approfondissement est caractérisé par une augmentation du flux silico-clastique terrigène représenté par une sédimentation majoritairement marneuse (Fig. 2.2) ainsi que par la disparition des plateformes carbonatées urgoniennes. Cette période correspond également au début de l'accrétion océanique de l'Atlantique Nord et la formation du Golfe de Gascogne, responsable du mouvement de rotation antihoraire du bloc ibérique (Stampfli et al., 1998). Cette phase tectonique majeure entraine une dynamique de fermeture progressive Nord-Sud de la branche pyrénéo-valaisanne limitant la connexion des domaines de l'Océan Téthys Alpin avec l'Atlantique Central (Fig. 2.1).

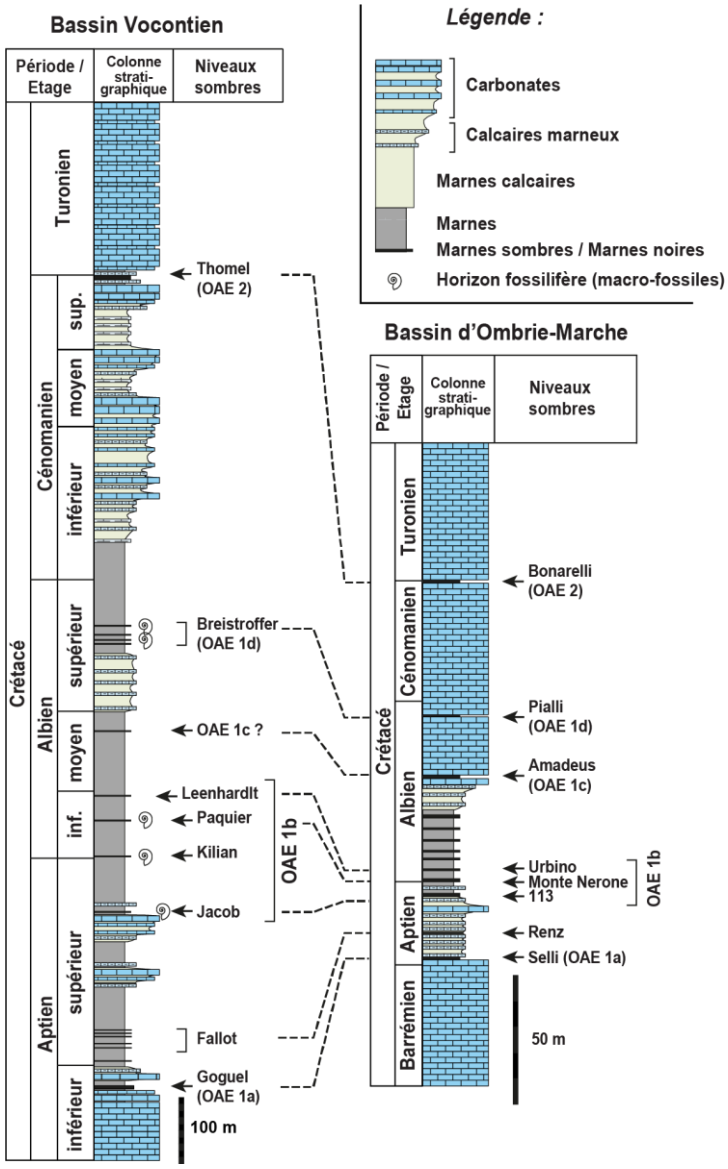


Figure 2.2 *Succession stratigraphique du Barrémien au Turonien indiquant la position des niveaux sombres et des évènements associés au sein du Bassin Vocontien et du Bassin d'Ombrie-Marche (d'après Takashima et al., 2007)*

En particulier, la formation du bombement durancien (Fig. 2.3), émergé à cette période, isole le Bassin Vocontien du sillon pyrénéo-provençal. Cette dynamique de compression au Cénomanien résulte en une migration vers l'Est de la bordure occidentale et se marque par une succession de phases de régressions forcées (Grosheny et al., 2017) (Fig. 2.3). Ainsi, au Cénomanien, le Bassin Vocontien, situé à des latitudes entre 30 et 35°N (Fig. 2.1), est marqué par une diminution des apports détritiques dans les domaines profonds, représenté par alternance hectométrique entre des faisceaux carbonatés et marneux hémipélagiques (Fig. 2.2).

La dernière phase de régression forcée reconnue correspond à limite cénomano-turonienne, caractérisée par un changement de faciès abrupt dans les domaines les plus profonds, estimés à quelques centaines de mètres de profondeurs (Wilpshaar et al., 1997; Grosheny et al., 2006). Ce changement de faciès correspond au dépôt du Niveau Thomel (Crumière, 1989) (Fig. 2.2). Ce niveau est caractérisé par la présence de marnes sombres uniquement observées dans les domaines les plus profonds de deux sous-bassins : un bassin occidental et un bassin oriental, situé à l'Est de Digne-les-Bains et bordé à l'Est par la faille de Rouaine, et au Nord par le front pennique (Fig. 2.3), mis en place au cours de la phase orogénique alpine.

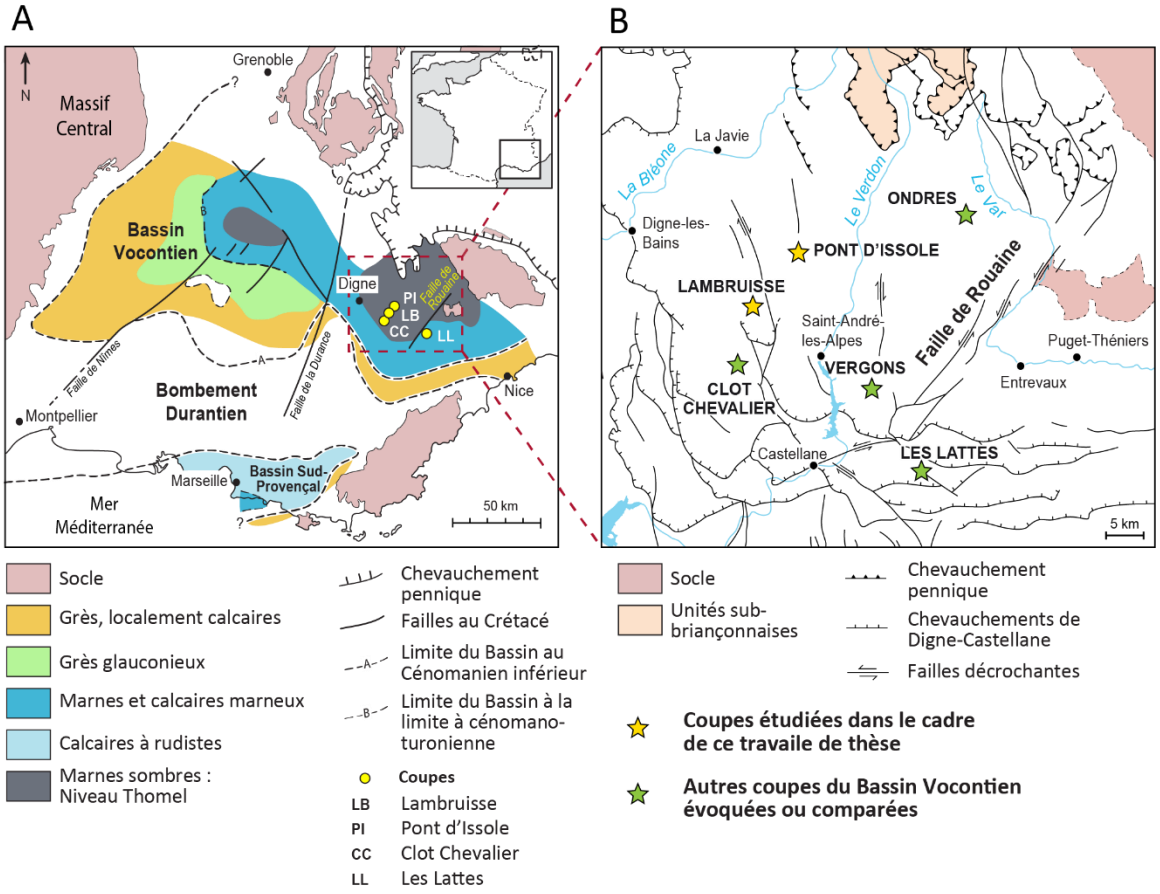


Figure 2.3 *A. Carte détaillée du Bassin Vocontien présentant l'extension des faciès sédimentaires et des structures tectoniques au Cénomanien (modifié d'après Crumière et al., 1990 et Grosheny et al., 2017). B. Carte indiquant la position des coupes du Bassin Vocontien présentée dans le manuscrit*

2. Cadre temporel et calages stratigraphiques

Décrit pour la première fois par Gérard Thomel (1969) comme « une vire dans la topographie entre deux termes calcaires très abrupts qui constitue un horizon-repère très précieux, constant dans toute la région », le Niveau Thomel représente un équivalent régional du Niveau Bonarelli décrit au sein du Bbassin d'Ombrie-Marche (Italie centrale) (cf. Fig. 2.2), et constitue l'expression de l'OAE 2 dans le Bassin Vocontien. Cet intervalle, dont l'épaisseur varie entre une dizaine et une trentaine de mètres d'épaisseur, est caractérisé par des variations latérales d'épaisseur mis en évidences par corrélation lithostratigraphiques entre les coupes du domaine profond du Bassin Vocontien (coupes d'Ondres, de Pont d'Issole, Vergons), situées à l'ouest de la faille de Rouaine (Crumiere et al., 1990; Grosheny et al., 2006; Fig. 2.3). Ces différences s'expliqueraient localement soit par des perturbations sédimentaires associées à des glissements synsédimentaires soit par des perturbations tectoniques post-dépôt (Grosheny et al., 2017), comme observé au niveau de la coupe de Vergons, localisée au pied de la faille de Rouaine (Fig. 2.3B). Ces perturbations dans le dépôt sédimentaire traduisent une instabilité tectonique de la marge au passage cénomano-turonien et à la réactivation de la faille de Rouaine, associée à la dynamique de compression du Bassin Vocontien.

Ainsi, alors que la coupe de Vergons était initialement considérée comme la coupe de référence du Bassin Vocontien au passage cénomano-turonien (Crumière, 1989; Crumière et al., 1990), nous considérons, comme d'autres auteurs précédemment (e.g. Grosheny et al., 2006; Jarvis et al., 2011) que la coupe de Pont d'Issole, non affectée par des perturbations tectono-sédimentaires au sein du Niveau Thomel, représente une meilleure coupe de référence pour décrire le cadre litho-bio et chimiostratigraphique du Niveau Thomel.

2.1. Cadre lithostratigraphique du Niveau Thomel

La base de chaque coupe, surmontée par le Niveau Thomel, que l'on appellera dans la suite « Pré-Thomel », correspond à une succession de bancs calcaires gris pale bioturbés et contient un assemblage de foraminifères planctoniques abondants et diversifiés, des foraminifères benthiques des radiolaires ainsi que des spicules d'éponges.

Comme proposé par Jarvis et al. (2011) pour la coupe de Pont d'Issole et repris ensuite par Gale et al. (2018) pour Clot Chevalier, le Niveau Thomel peut se subdiviser en quatre Unités lithologiques appelées TH1, TH2, TH3 et TH4, depuis la base du Niveau Thomel jusqu'à son sommet. Ainsi, Gale et al. (2018) ont proposé d'étendre cette subdivision à l'ensemble des coupes du domaine profond du Bassin Vocontien sur la base des descriptions lithologiques publiées de ces coupes et d'observations personnelles (Fig. 2.4).

L'Unité TH1 représente un intervalle compris entre 1 et 5 m selon les coupes. Davantage développé au niveau de la coupe de Pont d'Issole (Fig. 2.4), l'Unité TH1 correspond à une alternance de marnes sombres enrichies en matière organique, non bioturbées, dépourvues de foraminifères

benthiques et contenant de faibles quantités de radiolaires et de foraminifères planctoniques nains, et de marnes grises plus riches en foraminifères benthiques et planctoniques.

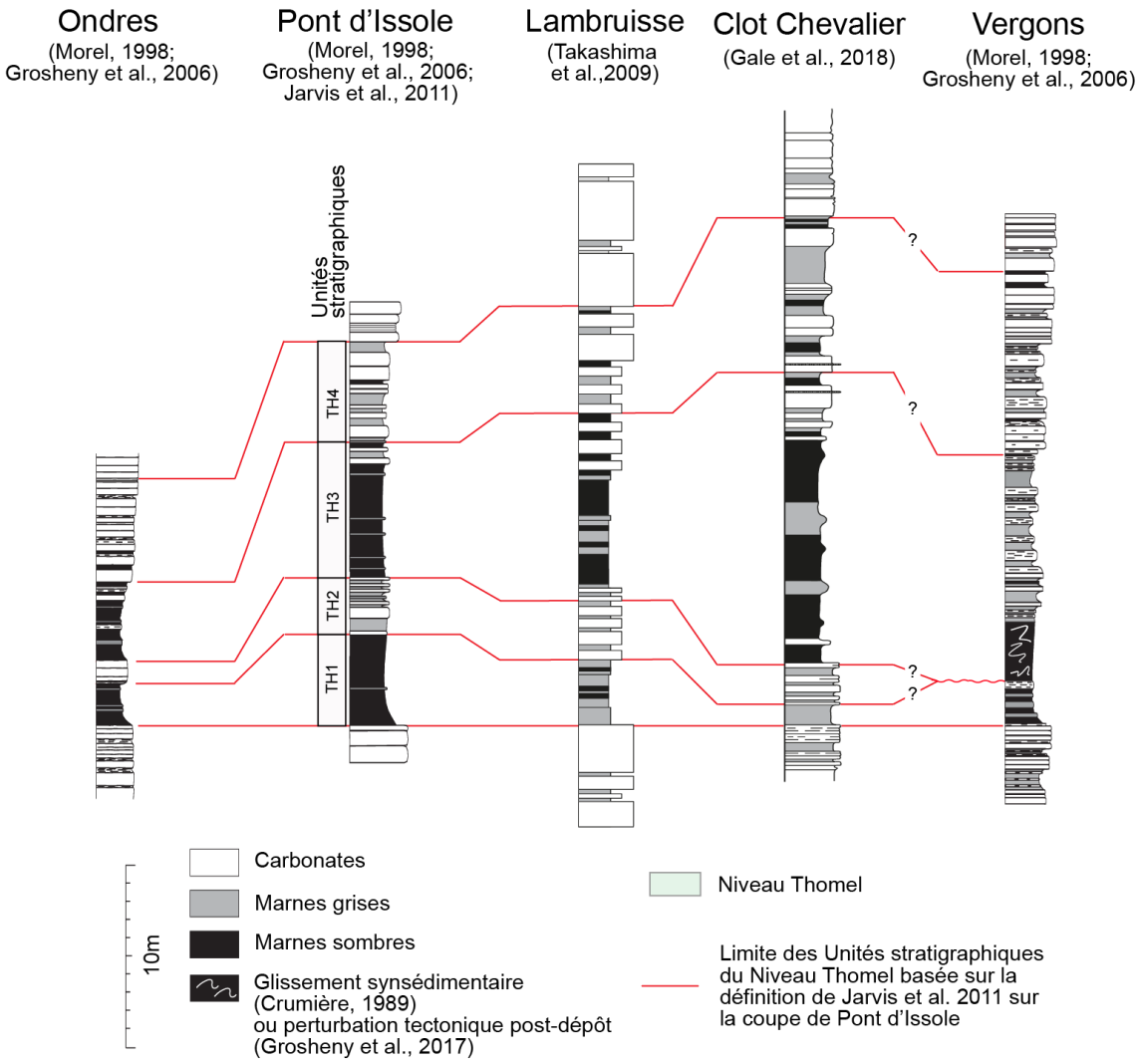


Figure 2.4 *Corrélations lithostratigraphiques entre les coupes du domaine profond du Bassin Vocontien (Ondres, Pont d'Issole, Lambruisse, Clot Chevalier et Vergons) basées sur la définition des unités stratigraphiques TH1, TH2, TH3 et TH4 du Niveau Thomel proposée par Jarvis et al. (2011) sur la coupe de Pont d'Issole (modifiée de Gale et al., 2018)*

La faible épaisseur du TH1 à Clot Chevalier s'explique par une lacune d'observartion à sa base (Falzoni et al., 2016; Gale et al., 2018) ainsi que par une importante condensation sédimentaire comme l'atteste la présence de glauconie, également caractéristique de l'Unité TH2 pour cette coupe. Par ailleurs, à Vergons, la présence d'un évènement interprété comme un glissement syn-sédimentaire (Crumière, 1989; Grosheny et al., 2006) ou comme une perturbation tectonique post-dépôt (Grosheny et al., 2017) semble avoir partiellement affecté la préservation du TH1 ainsi que du TH2.

Cette Unité TH2 correspond à un intervalle, compris entre 1,5 m (à Ondres) et 4,5 m (à Lambruisse), caractérisé par un retour à une sédimentation majoritairement carbonatée (Fig. 2.4). Cette

succession de bancs calcaires bioturbés et de niveaux plus fins de marnes grises est riche en foraminifères benthiques en planctoniques et en radiolaires mais contient, en revanche, de faibles quantités de spicules d'éponges, de débris d'inocérames, d'oursins, ou de dents de poissons.

L'Unité TH3, de manière similaire à l'Unité TH1 correspond à un intervalle d'alternance de marnes sombres laminées dépourvues de foraminifère et de marnes grises contenant de rares foraminifères planctoniques nains. Son épaisseur varie entre 4 m à Ondres, et 14 m à Clot Chevalier. Ainsi, l'épaisseur de cet intervalle semble s'accroitre avec la proximité avec la marge sud-ouest du Bassin Vocontien. L'épaisseur de l'Unité TH3 à Vergons (12 m environ) ne reflète probablement pas l'épaisseur totale déposée à cet endroit du fait de l'érosion et du transport de matière affectant cet intervalle (Grosheny et al., 2006, 2017).

Enfin, l'Unité TH4 comprise entre 6 et 10 m d'Ondres à Clot Chevalier, correspond en une succession de 9 couplets de bancs calcaires grisâtres modérément bioturbés contenant d'abondants foraminifères planctoniques, de foraminifères benthiques, de spicules d'éponges et de radiolaires, et de niveaux de marnes grises ou de marnes sombres non bioturbés et pauvres en foraminifères. Le sommet du Niveau Thomel correspond au dernier niveau de marnes sombres observé.

La partie supérieure des coupes, appelé ici « Post-Thomel », consiste en d'épais niveaux calcaires pluri-décimétriques fortement bioturbés et interrompus par de fin niveaux de marnes grises.

2.2. Cadre biostratigraphique du Niveau Thomel

Contrairement aux coupes de références du passage cénomano-turonien d'Eastbourne (Bassin Anglo-Parisien, Sud de l'Angleterre) ou de Pueblo (Bassin du Western Interior, Colorado), les coupes du domaine profond du Bassin Vocontien ne contiennent pas de macrofossiles (ammonites) dont les biozones permettent, en particulier, de positionner précisément la limite cénomano-turonienne, sur la base de la première occurrence du genre d'ammonites cosmopolite *Watinoceras*. Ainsi, le cadre biostratigraphique des coupes du Bassin Vocontien se base sur les zones à foraminifères planctoniques (Grosheny et al., 2006; Takashima et al., 2009; Jarvis et al., 2011; Falzoni et al., 2016) et à nannofossiles calcaires (Fernando et al., 2009; Gale et al., 2018).

La limite cénomano-turonienne est ainsi placée au sein de la sous-zone à Whiteinella *archaeocretacea*, entre la dernière apparition des rotalipores (*Rotalipora cushmani*) et la première apparition de *Helvetoglobotruncana helvetica*, celle-ci ne peut donc être déterminée avec précision. Pour l'ensemble des coupes du Bassin Vocontien présentées sur la Figure 2.4, la dernière apparition de *R. cushmani* est observée au sein de l'Unité TH2. En revanche, la première apparition de *H. helvetica* se situe soit à la base de TH4 pour la coupe de Pont d'Issole,soit au sommet de TH4 pour la coupe de Lambruisse. Ainsi la limite cénomano-turonienne semble devoir se situer au sein de l'Unité TH3 du Niveau Thomel.

Des études biostratigraphiques basées sur les nannofossiles calcaires sur les coupes de Lambruisse (Fernando et al., 2009), Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011) et Clot Chevalier (Gale et al., 2018) ont permis de proposer des biozones selon les schémas Sissingh et al. (1977) (CC) et Burnett et al. (1998) (UC).

Ces deux zonations indiquent que la limite cénomano-turonienne intervient au sein de la sous-zone CC10b et de la zone CC6, définie comme l'intervalle entre la dernière occurrence de *Helenea chiasta* et la première occurrence de *Quadrum gartneri*, confirmant ainsi sa position à la fin de l'unité stratigraphique TH3 du Niveau Thomel pour le Bassin Vocontien (Fig. 2.5).

2.3. Cadre chimiostratigraphique du Niveau Thomel

L'évolution chimiostratigraphique basée sur le signal isotopique du $\delta^{13}C$ des carbonates a, par ailleurs, été proposée pour les coupes du Bassin Vocontien (Fig. 2.5). L'enregistrement de ce signal de $\delta^{13}C$ a l'avantage de permettre une corrélation stratigraphique plus précise entre les coupes du Bassin Vocontien, mal contraintes biostratigraphiquement. La reconnaissance de l'intervalle marquant l'excursion positive du $\delta^{13}C$ caractéristique du passage cénomano-turonien permet ainsi de déterminer l'extension de l'OAE 2 sur l'ensemble des coupes. De plus, l'évolution polyphasée du signal de $\delta^{13}C$ permet à la fois de mieux contraindre la corrélation stratigraphique entre les coupes du Bassin Vocontien, mais aussi avec les coupes de références pour la limite cénomano-turonienne (Eastbourne : Paul et al., 1999; Tsikos et al., 2004; Pueblo : Caron et al., 2006; Sageman et al., 2006), particulièrement par la reconnaissance des pics « A », « B » et « C » de l'excursion positive (e.g. Pratt et Threlkeld, 1984; Tsikos et al., 2004; Jarvis et al., 2006, 2011).

Ainsi, l'initiation de l'excursion du $\delta^{13}C$ est parfaitement concordante avec la base du Niveau Thomel sur l'ensemble des coupes (Fig. 2.5), confirmant ainsi que cet intervalle est l'expression régionale de l'OAE 2. La première phase d'augmentation d'environ +1.5 ‰ (de 2.5 à 4.0 ‰) culminant au pic « A » de l'excursion du $\delta^{13}C$ au sein de l'Unité TH2. Cette première phase positive est suivie d'un retour à des valeurs plus faibles jusqu'à la limite TH2-TH3. La base du TH3 correspond à une seconde augmentation du $\delta^{13}C$ atteignant des valeurs de l'ordre de 4.5 à 5.0 ‰ au niveau du pic « B ». L'Unité TH3 et la partie inférieure du TH4 correspondent à un plateau de valeurs élevées. Un dernier pic proéminant (pic « C ») est situé au sommet de TH3 et marque la limite Cénomanien-Turonien comme observé au niveau des coupes de référence. L'Unité TH4 correspond ainsi à la phase de retour vers les valeurs équivalentes à celles précédant le Niveau Thomel et donc l'OAE 2. Un pic dans le signal de $\delta^{13}C$ postérieur à l'OAE 2 est enregistré juste après la terminaison du Niveau Thomel et pourrait correspondre à l'évènement Holywell repéré au niveau des coupes anglaises (Jarvis et al., 2006) et allemandes (Voigt et al., 2008) (Fig. 2.5).

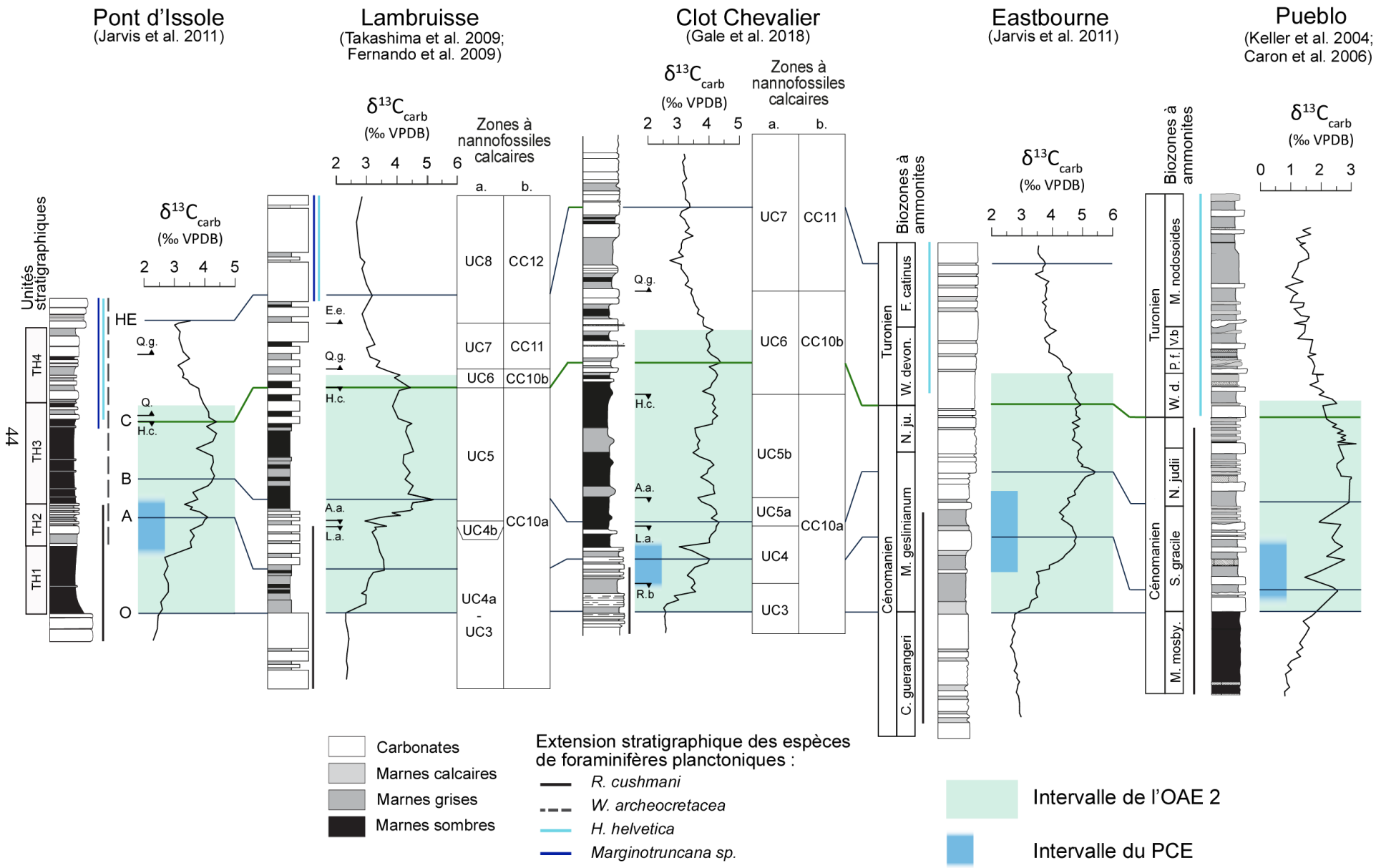

Pont d'Issole
(Jarvis et al. 2011)
Lambruisse
(Takashima et al. 2009;
Fernando et al. 2009)
Clot Chevalier
(Gale et al. 2018)
Eastbourne
(Jarvis et al. 2011)
Pueblo
(Keller et al. 2004;
Caron et al. 2006)
δ13Ccarb
(‰ VPDB)
Zones à nannofossiles calcaires
Biozones à ammonites
Unités stratigraphiques
TH4
TH3
TH2
TH1
HE
C
B
A
O
Q.g.
Q.
H.c.
E.e.
A.a.
L.a.
R.b
UC8
UC7
UC6
UC5
UC4b
UC4a - UC3
UC5b
UC5a
UC4
UC3
CC12
CC11
CC10b
CC10a
Turonien
Cénomanien
F. catinus
W. devon.
N. ju.
M. geslinianum
C. guerangeri
M. nodosoides
V.b
P.f.
W. d.
N. judii
S. gracile
M. mosby.
Carbonates
Marnes calcaires
Marnes grises
Marnes sombres
Extension stratigraphique des espèces de foraminifères planctoniques :
R. cushmani
W. archeocretacea
H. helvetica
Marginotruncana sp.
Intervalle de l'OAE 2
Intervalle du PCE

Figure 2.5 *Corrélation chimiostratigraphique et compilation des données biostratigraphiques des coupes de Pont d'Issole, Lambruisse et Clot Chevalier (Bassin Vocontien) et de la coupe d'Eastbourne (Bassin Anglo-Parisien) et de Pueblo (Bassin du Western Interior). La corrélation chimiostratigraphique est basée sur la reconnaissance de l'initiation (« O ») de l'excursion positive en $\delta^{13}C_{carb}$ ainsi que des pics « A », « B », « C » et de l'évènement Holywell Event (« HE ») entre les coupes de Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011), Lambruisse (Takashima et al., 2009), Clot Chevalier (Gale et al., 2018), Eastbourne (Tsikos et al., 2004) et Pueblo (Caron et al., 2006). L'intervalle du Plenus Cold Event, en bleu, défini le long de la coupe d'Eastbourne (Jarvis et al., 2011) a été reporté à Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011) et Clot Chevalier (Gale et al., 2018). Cet intervalle est l'équivalent de l'intervalle « benthic oxic zone » de la coupe de Pueblo (Keller et al. 2004).*
La Compilation des données biostratigraphiques des coupes de Pont d'Issole, Lambruisse et Clot Chevalier (Bassin Vocontien) basée sur les biozones à foraminifères planctoniques et à nannofossiles calcaires. Les zonations « a. » correspondent respectivement à la zonation des nannofossiles calcaires du Crétacé supérieur (UC) selon Burnett et al. (1998) et « b. » du Crétacé (CC) selon Sissingh et al. (1977). Les noms complets des espèces de nannofossiles calcaires sont : A.a. : Axopodorhabdus albianus, E.e : Eiffellithus eximius, H.c. : Helenea chiastia, L.a. : Lithraphidites acutus, Q.g.: Quadrum gartneri (Q : genre Quadrum), R.b. : Rotelapillus biarcus. Les noms complets des espèces d'ammonites sont : N. ju. : Neocardioceras juddii, W. d. : Watinoceras devonense, M. mosby. : Metoiceras mosbyense, P. f. : Pseudaspidoceras flexuosum, V. b. : Vascoceras birchbyi

Par ailleurs, les corrélations chimiostratigraphique entre les coupes du Bassin Vocontien et la coupe d'Eastbourne ont permis de placer les limites inférieures et supérieures du Plenus Cold Event (PCE) reconnu par Jarvis et al. (2011), à Eastbourne, comme l'intervalle englobant la phase de diminution du $\delta^{18}O$ (Paul et al., 1999) et celle caractérisée par l'apparition des faunes boréales (Gale and Christensen, 1996). A Eastbourne, cet intervalle est initié entre le début de l'OAE 2 et le pic «A » du signal de $\delta^{13}C$, au niveau d'une phase d'accélération de l'augmentation du $\delta^{13}C$ et se termine au sein de la seconde augmentation du $\delta^{13}C$ culminant au pic « B » (Fig. 2.5). Cet intervalle a été reconnu, dans le Bassin Vocontien, à Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011) et à Clot Chevalier (Gale et al., 2018) et correspond quasi-parfaitement à l'Unité TH2 (Fig. 2.5). Cet intervalle n'a encore pas été reporté le long de la coupe de Lambruisse dans les études précédentes (Fernando et al., 2009; Takashima et al., 2009). A Pueblo, l'intervalle du PCE a été positionné sur la courbe du $\delta^{13}C$ publiée par Caron et al. (2006) par corrélation lithostratigraphique de son équivalent appelé localement « Benthic Oxic Zone », défini par Keller et al., (2004).

III. Matériels et Méthodes

1. Matériels : les coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse

L'ensemble des données présentées dans cette thèse sont issues des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse (Alpes-de-Haute-Provence) et l'ensemble des échantillons analysés ont été prélevés lors de deux missions de terrain. La coupe de Pont d'Issole a été échantillonnée en Septembre 2012 par Camille Frau, Christophe Thomazo et Arnaud Brayard de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon. Une seconde mission, en Septembre 2016, m'a permis de compléter l'échantillonnage de cette coupe ainsi que d'échantillonner la coupe de Lambruisse avec l'aide de Laurent Riquier et François Baudin.

1.1. La coupe de Pont d'Issole

La coupe de Pont d'Issole (44°04'11.66°N – 06°28'57.56"E, Altitude : 1064 m) est située à environ 500 m au Sud-Est du village de La Bâtie près de Thorame-Basse au niveau du pont traversant la rivière Issole. Le relevé de cette coupe d'environ 30 m d'épaisseur (Fig. 3.1) est sensiblement similaire à celui reporté par Morel (1998) et Jarvis et al. (2011) malgré quelques différences d'épaisseurs des unités stratigraphiques. Ainsi, l'intervalle du Pré-Thomel mesure ici 6.5 m et est traversé, à la hauteur 0 m, par une faille ne semblant pas induire de décalage vertical dans la succession sédimentaire. La base du Niveau Thomel est bien marquée par le changement lithologique calcaire – marnes caractéristique se situe à la hauteur +1.5 m. Les unités de Niveau Thomel dont les épaisseurs sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tab. 3.1) reprennent la subdivision proposée par Jarvis et al. (2011), à savoir 4 unités : 2 unités, constituées principalement de marnes sombres (TH1 et TH3) et 2 unités constituées principalement de bancs calcaires (TH2 et TH4). L'épaisseur du niveau Thomel est estimé à 21.9 m (ce travail) contre 20.7 m (Jarvis et al., 2011). Cette différence est principalement due à l'estimation de l'épaisseur de l'unité TH2.

Intervalles stratigraphiques	**Epaisseurs mesurées (ce travail)**	**Nombre total d'échantillons (ce travail)**
Post-Thomel	3.40 m	1
TH4	6.50 m	26
TH3	6.40 m	19
TH2	4.60 m	22
TH1	4.40 m	13
Pré-Thomel	6.50 m	5

Tableau 3.1 *Epaisseurs des unités stratigraphiques déterminées à Pont d'Issole et nombres d'échantillons analysés par intervalle stratigraphique*

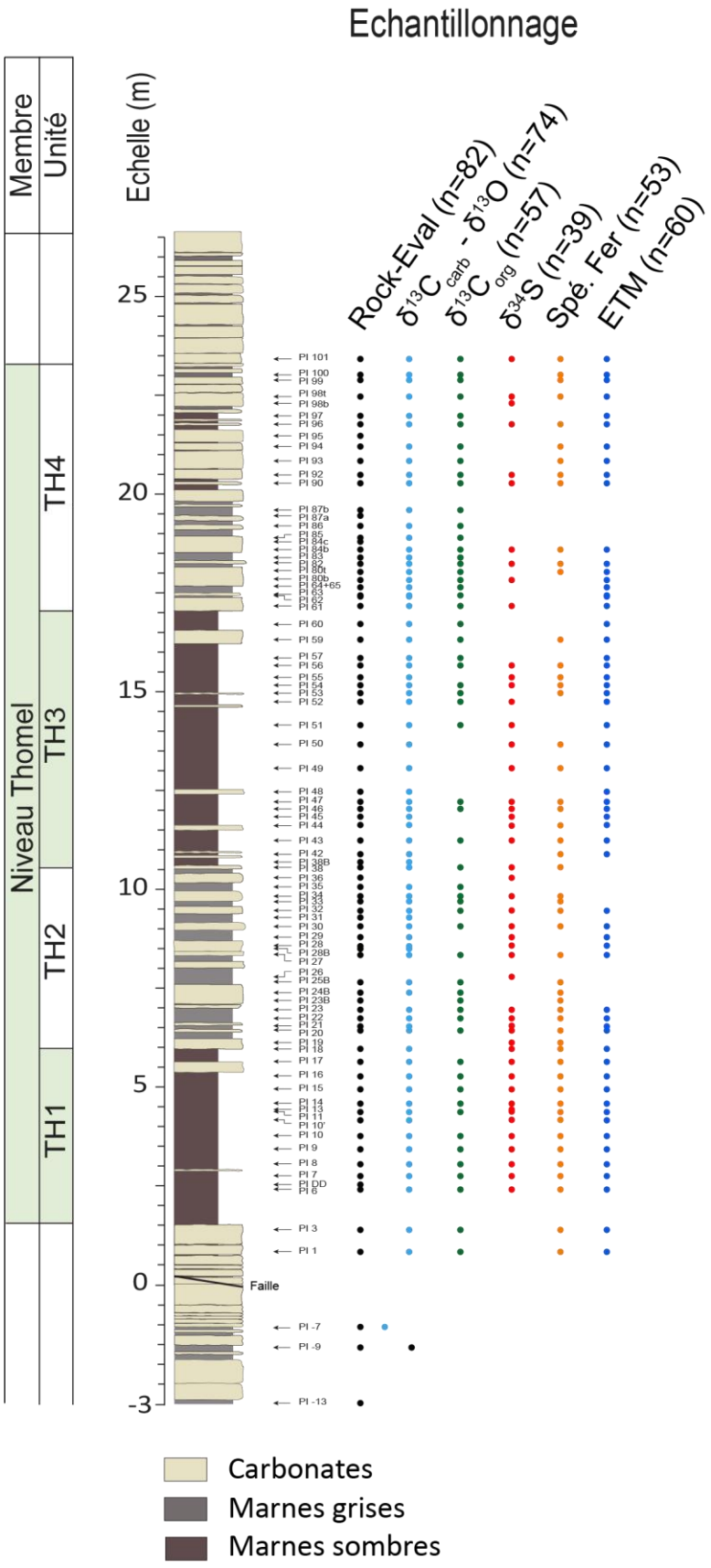


Figure 3.1 *Colonne stratigraphique de la coupe de Pont d'Issole et position des échantillons et analyses associées*

1.2. La coupe de Lambruisse

La coupe de Lambruisse (44°02'07.50°N – 06°27'58.28"E, Altitude : 1080 m) est située à environ 2.5 km au Sud-Est du village de Lambruisse en direction de Saint-André-les-Alpes. Pour ce travail de thèse, 54 m ont été levés (Fig. 3.2). Précédemment étudiée par Morel (1998) et Takashima et al. (2009), la coupe de Lambruisse est relativement similaire à celle de Pont d'Issole, située à environ 4 km. Tout comme pour les travaux effectués sur la coupe de Pont d'Issole, le relevé de la coupe de Lambruisse est assez similaire avec les travaux antérieurs. Une différence majeure est tout de même à noter. En effet, une partie de la base du Niveau Thomel décrit par Takashima et al. (2009) comme un niveau métrique de marnes calcaires grises n'a pas été retrouvée sur le terrain. Cette partie de coupe étant située au niveau d'un ravin escarpé, formé à la faveur de la friabilité de la masse rocheuse, et présentant une végétation très dense, aucun affleurement frais n'a pu être repéré pour cette partie de coupe lors de notre mission de 2016. Le sommet du dernier banc calcaire situé en-dessous de cette lacune d'observartion est considéré dans la suite de ce travail comme la potentielle base du Niveau Thomel (Fig. 3.2). Ainsi, Cette lacune d'observartion correspondrait à une épaisseur d'environ 4.30 m et représenterait la partie inférieure de l'Unité TH1 à Lambruisse. Cette lacune d'observartion est surmontée d'un intervalle de 0.80 m de marnes sombres, représentant ainsi le sommet de TH1. La totalité de l'Unité TH1 serait alors d'environ 5.10 m, alors que Takashima et al. (2009) n'ont reporté qu'une épaisseur de 3.10 m.

Intervalles stratigraphiques	**Epaisseurs mesurées (ce travail)**	**Nombre total d'échantillons (ce travail)**
Post-Thomel	19.40 m	15
TH4	5.60 m	15
TH3	7.50 m	25
TH2	4.60 m	15
TH1	0.90 m (5.10 m, lacune d'observation comprise)	6
Pré-Thomel	16.90 m	15

Tableau 3.2 *Epaisseurs des unités stratigraphiques déterminées à Lambruisse et nombres d'échantillons analysés par intervalle stratigraphique*

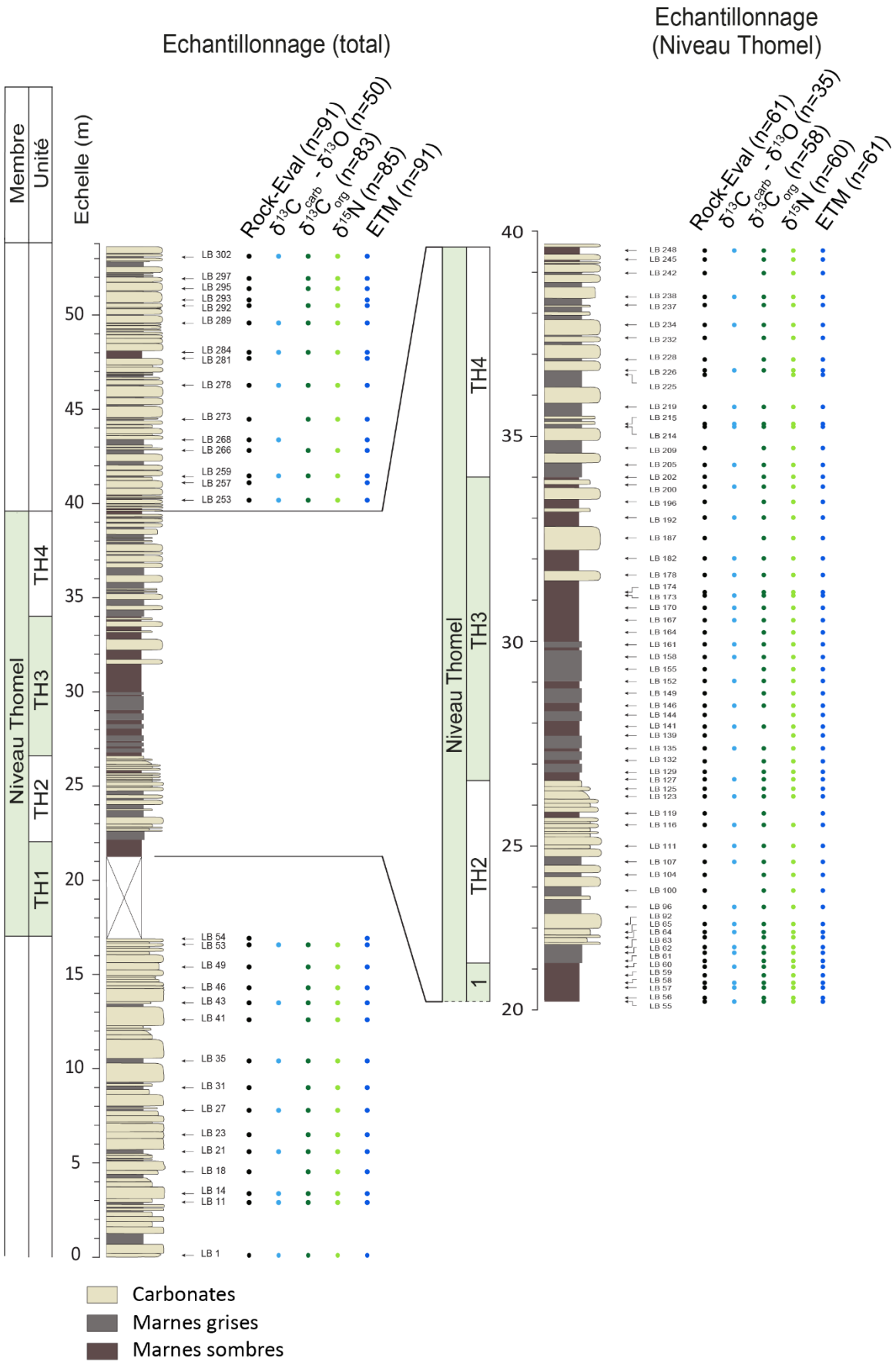


Figure 3.2 *Colonne stratigraphique de la coupe de Lambruisse et position des échantillons et analyses associées*

2. Méthodes et protocoles

Ce travail de thèse, réalisé sur les coupes de Pont d'Issole et Lambruisse, est basé sur une approche géochimique multiproxies. Pour mener à bien ce travail, plusieurs méthodes d'analyses géochimiques ont été utilisées et sont détaillées ci-après. Pour l'ensemble des méthodes, les échantillons sont au préalable broyés et réduits en poudre fine à l'aide d'un mortier en agate. Ils sont également étuvés afin d'évaporer l'eau ayant pu s'accumuler au sein de cette poudre.

2.1. Pyrolyse Rock-Eval

Les analyses de pyrolyse Rock-Eval ont été réalisées sur 82 échantillons de la coupe de Pont d'Issole et 91 échantillons de la coupe de Lambruisse, dont une partie (36 échantillons) a été acquise par Morgan Thomas dans le cadre de son stage de Master 1 (Mars-Juin 2017), réalisé sous la supervision de Laurent Riquier et de moi-même et avec l'aide de François Baudin et Florence Savignac, qui s'occupent du Rock-Eval au sein de l'ISTeP.

La pyrolyse Rock-Eval est une méthode de caractérisation physico-chimique du contenu en matière organique d'un échantillon, développée par l'Institut Français du Pétrole (Espitalié et al., 1977, 1985; Behar et al., 2001) et commercialisé par Vinci technologies. Ces analyses ont été conduites avec le Rock-Eval 6 installé à l'ISTeP.

Pour chaque échantillon, un aliquote d'environ 60 mg de poudre est transféré dans un creuset placé au sein du Rock-Eval 6. Cet aliquote est, dans un premier temps, transféré dans un four à pyrolyse au sein duquel il est, dans un premier temps, porté à une température de 300°C puis cette température augmente de manière continue de 25°C/min jusqu'à 650°C, afin de détruire la matière organique sous atmosphère inerte. Les effluents de pyrolyse, sous forme gazeuses, sont alors dirigés sous flux de N_2 à la sortie du four à pyrolyse vers deux détecteurs. Le premier détecteur à ionisation de flamme (FID) quantifie les effluents hydrocarbonés. La quantité d'hydrocarbures libres (gaz et huiles) volatilisés à 300°C est ainsi quantifiée par le permier pic de mesure (S1). Le second pic de mesure (S2) correspond, quant à lui, aux hydrocarbures générés par le crackage du kérogène entre 300°C et 650°C. Le second détecteur, à infra-rouge (IR), détermine, lui, les quantités de CO_2 (pic S3) et de CO (pic S3 CO) libérés. La température à laquelle le maximum d'hydrocarbures issus du crackage du kérogène (température au sommet du pic S2) est obtenu, est appelée T_{max}.

Après la phase de pyrolyse, l'échantillon est transféré dans un second four, le four d'oxydation permettant de déterminer la teneur en carbone organique résiduelle (RC CO) et la teneur en carbone inorganique (OxiMinC). Ce dernier consiste en la combustion sous air entre 300°C et 850°C. Le CO_2 et le CO issus de cette combustion sont également détectés avec un détecteur à infra-rouge et correspondent aux pics S4 et S5 pour le CO_2 et au pic S5 pour le CO.

L'ensemble de ces paramètres sont exprimés en mg d'hydrocarbures ou pour le rapport CO_2/CO par gramme d'échantillon. La quantité de carbone organique total (TOC, exprimé en poids%, wt% dans la suite du manuscrit) est déterminée en additionnant le carbone organique pyrolysé et le carbone organique résiduel (RC).

Le type de matière organique est caractérisé par deux paramètres : l'Indice d'Hydrogène (HI) qui correspond à la quantité de composés organiques pyrolysable (pic S2) par rapport au TOC (mg HC/g TOC) de et l'Indice d'Oxygène (OI) qui correspond à la quantité de CO_2 (pic S3) par rapport au TOC (mg CO_2/g TOC).

Paramètres calculés	Unités	Formule	Nom
Tmax	°C	TpS2– ΔTmax	Tmax
PI		$\frac{S1}{(S1+S2)}$	Indice de production
PC	wt%	$\frac{[(S1+S2)\times 0.83]+[S3\times\frac{12}{44}]+[(S3CO+\frac{S3'CO}{2})\times\frac{12}{28}]}{10}$	Carbone org. pyrolysable
RC CO	wt%	$\frac{S4CO\times\frac{12}{28}}{10}$	Carbone org. résiduel (CO)
RC CO_2	wt%	$\frac{S4CO_2\times\frac{12}{44}}{10}$	Carbone org. résiduel (CO_2)
RC	wt%	RC CO + RC CO_2	Carbone org. résiduel
TOC	wt%	PC + RC	Carbone organique total
S1/TOC	mg HC/g TOC	$\frac{S1\times 100}{TOC}$	
HI	mg HC/g TOC	$\frac{S2\times 100}{TOC}$	Indice d'Hydrogène
OI	mg CO_2/g TOC	$\frac{S3\times 100}{TOC}$	Indice d'Oxygène
OI CO	mg CO/g TOC	$\frac{S3CO\times 100}{TOC}$	Indice d'Oxygène (CO)
PyroMinC	wt%	$\frac{[S3'\times\frac{12}{44}]+[(\frac{S3'CO}{2})\times\frac{12}{28}]}{10}$	Carbone minéral déduit par pyrolyse
OxiMinC	wt%	$\frac{S5\times\frac{12}{44}}{10}$	Carbone minéral déduit par oxydation
MinC	wt%	PyroMinC + OxiMinC	Carbone minéral

Tableau 3.3 *Paramètres mesurés par le Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001)*

Enfin, le carbone inorganique minéral (MinC) est calculé comme la somme du carbone issu du CO_2 et du CO d'origine inorganique déterminé par pyrolyse (S3' et S3'CO) et par oxydation (S5) selon la formule dans le tableau (Tab. 3.3) récapitulant les paramètres déterminés avec le Rock-Eval 6. Cette mesure de MinC est traduite en concentration en $CaCO_3$ (wt%), en multipliant cette valeur par le rapport entre la masse molaire du $CaCO_3$ (100 g/mol) et celle du C (12 g/mol), soit 8.33.

Afin de s'assurer de la linéarité des mesures, l'analyse d'un standard interne '160000', dont l'ensemble des paramètres sont connus, est réalisée tous les 8 échantillons.

La détermination des indices d'hydrogène (HI) et d'oxygène (OI) est particulièrement intéressante puisqu'ils donnent une bonne approximation des rapports H/C et O/C de la matière organique utilisés pour déterminer la nature et l'origine de celle-ci et peuvent donc être les substituer dans un diagramme de Van Krevelen modifié (Espitalié et al., 1985a, b, 1986) (Fig. 3.3B).

Ainsi, il est possible grâce à ces deux paramètres de déterminer les 4 types de matière organique suivantes :

- Le Type I, correspondant à des kérogènes formés essentiellement en environnement lacustre par l'accumulation de restes de certaines micro-algues riches en lipides et caractérisées par des forts rapports H/C (forts HI) et de faibles rapports O/C (faibles OI).
- Le Type II considéré comme représentatif de la matière organique marine dérivant principalement de phyto- et zooplancton et de bactéries. Ce type est caractérisé par des H/C relativement plus faibles et des O/C relativement plus élevés que pour le Type I.
- Le Type III correspond aux débris de végétaux supérieurs et donc à la matière organique d'origine continentale. Ce type présente des H/C faibles et des O/C élevés.
- Le Type IV correspond à une matière organique oxydée dont on ne peut connaitre l'origine. Ce type et est caractérisé par de très fortes valeurs de O/C et très faibles valeurs de H/C.

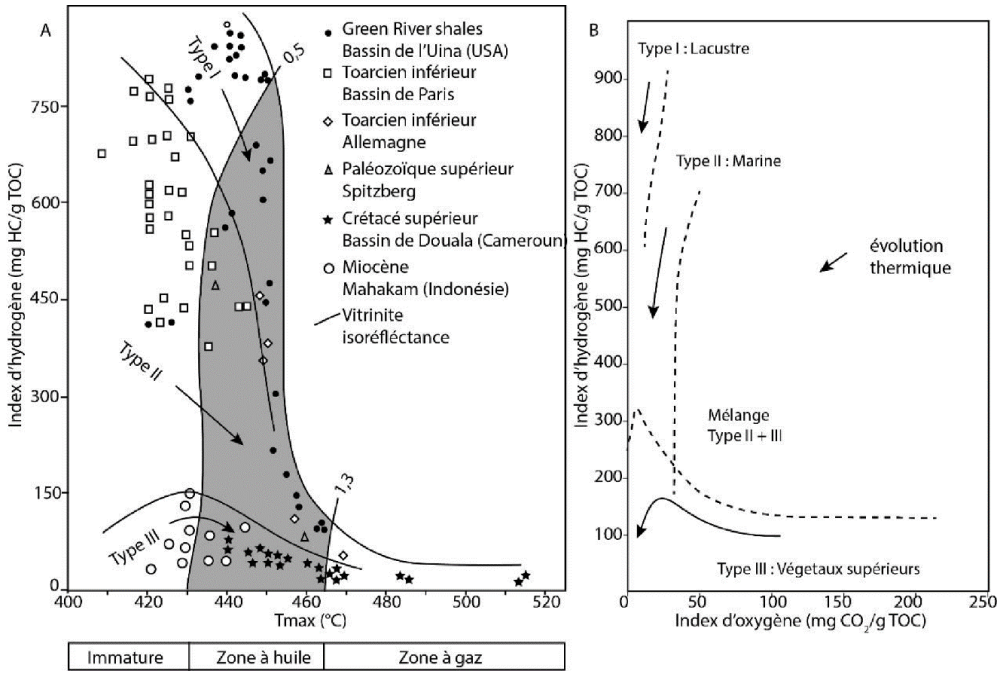


Figure 3.3 *(A) Diagramme HI/T_{max} pour les types de matière organique I, II et III. Les courbes 0.5 et 1.3% sont les courbes d'isoréflectance de la vitrinite définissant les domaines de la diagenèse (zone immature) et de catagenèse (zone à huile et zone à gaz).*
(B) Diagramme HI/OI montrant l'évolution thermique et les domaines caractéristiques des types de matière organique I, II et III (d'après Espitalié et al., 1985a, b, 1986).

Par ailleurs, Espitalié et al. (1985a, b, 1986) ont également proposé de comparer les valeurs de HI à celles du T_{max} qui représente un indice de maturité thermique d'un kérogène (Fig. 3.3A). Un diagramme HI/T_{max} a ainsi l'avantage de représenter l'évolution thermique pour un type de kérogène. Celui-ci, comparé, aux courbes d'isoréflectance de la vitrinite, permet de déterminer si un kérogène analysé est thermiquement immature où s'il est suffisamment évolué pour être entré dans la zone à huile (T_{max} entre 430 et 465°C) ou la zone à gaz (T_{max} supérieur à 465°C).

2.2. Analyses des compositions isotopiques en carbone et en oxygène des fractions carbonatées

L'ensemble des analyses isotopiques effectuées au cours de cette thèse ont été réalisées au sein de la plateforme GISMO de l'UMR Biogéosciences de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté, à Dijon avec l'aide de Christophe Thomazo et Théophile Cocquerez. Ces analyses de compositions isotopiques en carbone et en oxygène des carbonates, ont été réalisées sur 124 échantillons (74 issus de la coupe de Pont d'Issole et 50 de celle de Lambruisse).

2.2.1. Préparation des échantillons

Pour chaque échantillon un aliquote de 60 à 200 µg de poudre est pesé selon la concentration en carbonate de celui-ci et est transvasé dans des tubes en verre à fonds arrondis. Ces tubes sont chargés au sein de l'étuve à 70°C du Kiel IV Carbonate Device (Thermo Scientific™). Cet instrument, dédié à l'attaque acide des aliquotes, permet, dans un premier temps de vider les tubes de leur air en les flushant avec de l'hélium sous pression (gaz inerte). L'attaque acide des aliquotes consiste en l'injection d'environ 500 µl d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 100%, suivant l'équation :

$$CaCO_3 + 2\,H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O + 3\,CO_2$$

2.2.2. Analyse par IRMS

La vapeur d'eau et le CO_2 sont, tout d'abord, piégés à l'aide d'un piège cryongénique. Le CO_2 est ensuite relargué sous forme d'un gaz à -145°C (l'eau restant piégé à cette température) et est véhiculé par un flux continu d'hélium vers un spectromètre de masse mesurant des rapports isotopiques (IRMS, Thermo Scientific™ Delta V™). Le principe de ce spectromètre de masse est de séparer les espèces chimiques en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Le CO_2 est envoyé dans une source ionique permettant son ionisation sur un filament. Les cations formés sont ensuite accélérés et focalisés afin de produire un flux ionique gazeux sous forme d'un faisceau. Celui-ci entre dans un secteur magnétique perpendiculaire à la direction de mouvement des ions déviant ces derniers en fonction de leur rapport m/z. Après séparation les ions entrent en collision dans un détecteur composé de plusieurs collecteurs. Les intensités de ces collisions, indiquant l'abondance de l'ion concerné, sont alors converties en

tension, lesquelles permettent de connaitre les rapports de quantité d'ions au sein de l'échantillons. La triple-collection permet simultanément pour un échantillon de mesures les isotopologues 44 ($^{12}C^{16}O^{16}O$), 45 ($^{13}C^{16}O^{16}O$) et 46 ($^{12}C^{16}O^{18}O$) de la molécule de CO_2.

Toutes les mesures de $\delta^{13}C$ et de $\delta^{18}O$ ont été reportées au standard international Vienna Pee Dee Belmenite (VPDB), exprimées en ‰ et sont calculées selon :

$$\delta^{13}C = \left[\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right) échantillon}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right) VPDB} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{18}O = \left[\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right) échantillon}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right) VPDB} - 1 \right] \times 1000$$

Les calibrations des mesures ont été effectuées grâce au standard international NBS 19 et ont été corrigés de l'effet de la non-linéarité de l'instrument. Les valeurs certifiées du NBS 19 en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{18}O$ et les écarts-types des mesures en 1σ sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tab. 3.4).

Standard international (NBS 19)	*Valeurs de $\delta^{13}C$ certifiées (‰)*	*Valeurs de $\delta^{13}C$ mesurées (‰) (nombre d'analyses)*	*Ecart-type des mesures (1σ) (‰) (nombre d'analyses)*
	1.95	1.95 (30)	0.015 (30)
	Valeurs de $\delta^{18}O$ certifiées (‰)	Valeurs de $\delta^{18}O$ mesurées (‰) (nombre d'analyses)	Ecart-type des mesures (1σ) (‰) (nombre d'analyses)
	-2.20	-2.20 (30)	0.04 (30)

Tableau 3.4 *Compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{18}O$ certifiées par l'IAEA pour le standard NBS 19 et valeurs mesurées et écarts-types obtenus au cours de cette étude*

La reproductibilité externe des analyses est testée par la mesure de duplicats et triplicats et est meilleure que 0.1‰ respectivement pour le $\delta^{13}C$ et pour le $\delta^{18}O$.

2.3. Analyses des compositions isotopiques et des concentrations élémentaires en carbone et en azote de la fraction décarbonatée

Les compositions isotopiques en carbone de la fraction décarbonatée ont été réalisées sur 140 échantillons (57 issus de la coupe de Pont d'Issole et 83 de celle de Lambruisse) avec l'aide Christophe Thomazo, Anna-Lise Santoni et Olivier Mathieu de l'UMR Biogéosciences de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté. Les compositions isotopiques en azote de la fraction décarbonatée ont été réalisées sur les mêmes 83 échantillons de la coupe de Lambruisse.

2.3.1. Préparation des échantillons

La mesure des compositions isotopiques en carbone et en azote sur la matière organique nécessite de décarbonater au préalable les échantillons afin de supprimer le carbone contenu dans les carbonates et d'analyser la fraction résiduelle au sein de laquelle le carbone et l'azote sont considérées être largement dominés par la fraction organique des échantillons.

La décarbonatation consiste en l'attaque acide des échantillons réduits en poudre avec 25 ml de HCl (6N) pendant 12 heures à température ambiante. L'absence carbonates plus résistants (dolomie, ankérite) contrôlée par diffractométrie de rayons X sur roches totale effectuées sur des échantillons des unités carbonatées des coupes de Pont d'Issole et Lambruisse, n'a pas nécessité que l'attaque acide soit portée à plus haute température.

Le résidu décarbonaté, séché et broyé est placé dans des capsules d'étain. La quantité de matériel pesé pour chaque échantillon a été calibré en fonction de la teneur en carbone organique (C_{org}) au sein du résidu déterminé par les mesures de TOC et de $CaCO_3$ obtenues par analyse Rock-Eval selon :

$$C_{org} = 100 \times \frac{TOC}{100 - CaCO_3}$$

2.3.2. Analyse des compositions isotopiques en carbone et en azote et des concentrations élémentaires en carbone et en azote

Les capsules d'étain sont placées dans un analyseur élémentaire (Vario micro cube, Elementar GmbH™) au sein duquel elles sont brûlées à 950°C. Cette combustion totale au sein du four à combustion est aidée par la présence d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) ainsi que par l'introduction d'un pulse d'oxygène dans le système au moment de l'injection de l'échantillon. Le carbone et l'azote des aliquotes sont alors transformé en CO_2 et en oxydes d'azote (NOx), plus de l'H_2O. Ces gaz sont alors véhiculés par un flux continu d'He et passent dans un four de réduction rempli de bâtonnets de cuivre et porté à 650°C afin de piéger l'oxygène excédent et réduire les NOx en N_2. Enfin, le gaz entre dans un piège à eau constitué de CaO. Les gaz sont alors séparés en passant dans une colonne chromatographique chauffée à 65°C. Le Vario micro cube est muni d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) permettant de déterminer les abondances en C et en N. Voici ici la comparaison entre les valeurs de

TOC obtenues par pyrolyse Rock-Eval des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse et celles déduites par les concentrations en carbone de la fraction décarbonatée mesurées par l'analyseur élémentaire (Fig. 3.4).

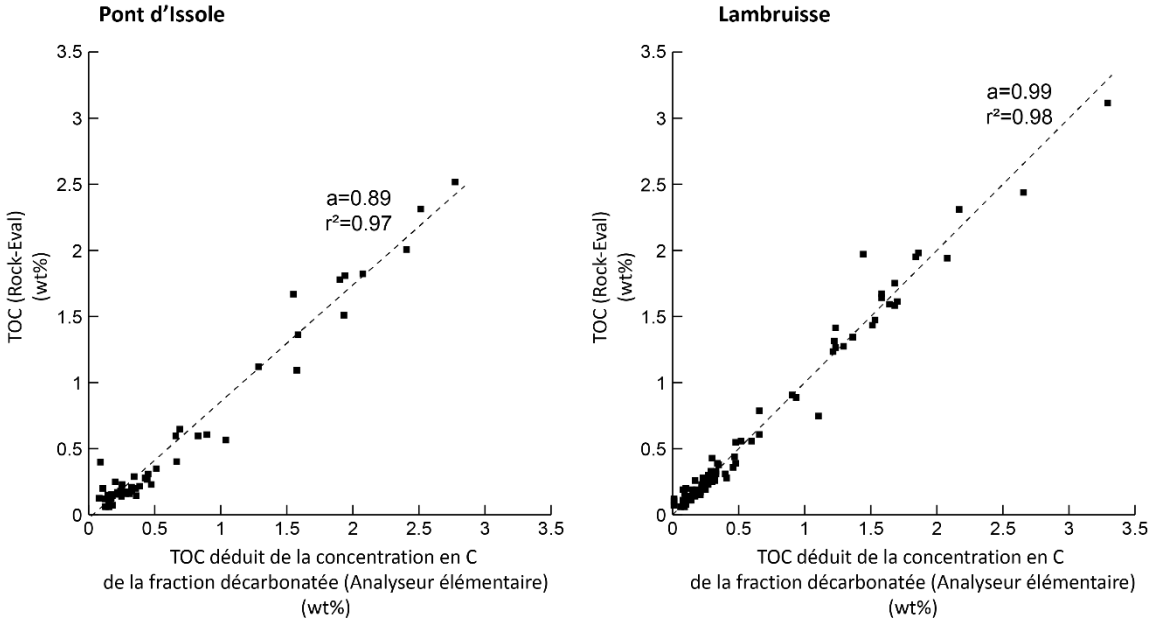


Figure 3.4 *Comparaison de la teneur en carbone de la fraction décarbonatée mesurées par analyseur élémentaire et celles déduite des valeurs de TOC obtenues par Rock-Eval des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse. a=pente de la droite de régression linéaire. r²=coefficient de corrléation.*

Les coefficients de corrélation entre les deux valeurs de TOC est excellent pour les deux coupes (respectivement 0.97 pour Pont d'Issole et 0.98 pour Lambruisse). Pour Lambruisse la pente de la régression linéaire très proche de 1 (0.99) indiquant une excellente correspondance des résltas pour les deux méthodes. Pour Pont d'Issole, la pente de la régression linéaire dévie un peu (0.89) et indique des mesures de TOC par Rock-Eval surévaluées ou inversement. Il est difficile d'émettre une hypothèse quant à cette légère déviation.

L'analyseur élémentaire est couplé avec un spectromètre de masse mesurant, simultanément et à partir du même aliquote, les masses 44 ($^{12}C^{16}O^{16}O$), 45 ($^{13}C^{16}O^{16}O$) et 46 ($^{12}C^{16}O^{18}O$) de la molécule de CO_2 et 28 ($^{14}N^{14}N$) et 29 ($^{14}N^{15}N$) de la molécule de N_2. Ces rapports isotopiques (IsoPrime, IsoPrime™, Manchester) sont traduits en notation $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{15}N$. Tout comme la mesure du $\delta^{13}C_{carb}$, le rapport isotopique en C est rapporté à celui du VPDB. Pour le N, la référence est le rapport isotopique du N_2 atmosphérique (air), selon :

$$\delta^{13}C_{org} = \left[\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right) échantillon\ décarbonaté}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right) VPDB} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{15}N = \left[\frac{\left(\frac{^{15}N}{^{14}N}\right) échantillon\ décarbonaté}{\left(\frac{^{15}N}{^{14}N}\right) air} - 1 \right] \times 1000$$

Les calibrations pour ces deux mesures isotopiques ont été réalisées avec deux standards internationaux USGS40 et USGS41 (acides glutamiques) et trois standards internes (Caféine, Magnien, Auvergne) pour corriger de l'effet de la non-linéarité de l'instrument et dont les valeurs certifiées en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{15}N$ et les écarts-types des mesures en 1σ sont donnés dans les tableaux ci-dessous (Tab. 3.5 et 5.6).

Standards	*Valeurs de $\delta^{13}C$ certifiées (‰)*	*Ecart-type (1σ) (‰)*	*Valeurs de C certifiées (%)*	*Valeurs de $\delta^{13}C$ moyennes mesurées (‰) (nombre d'échantillons)*	*Ecart-type mesurés (1σ) (‰)*	*Valeurs de C moyennes mesurées (%) (nombre d'échantillons)*	*Ecart-type mesurés (1σ) (%)*
USGS 40	-26.389	0.042	40.8	-26.38 (21)	0.06	40.82 (21)	0.00
USGS 41	37.626	0.049	-	36.32 (10)	0.10	43.02 (10)	0.49
Caféine				-27.77 (24)	0.03	49.48 (24)	0.00
Magnien				-28.40 (10)	0.08	3.37 (10)	0.12
Auvergne				-26.60 (4)	0.10	13.19 (4)	0.18

Tableau 3.5 *Compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et concentrations en C certifiées par l'USGS des standards internationaux (USGS 40 et USGS 41) et valeurs mesurées et écarts-types au cours de cette étude des compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et concentrations en C des standards internationaux et des standards internes (Caféine, Magnien, Auvergne). L'écart-type élevé (0.49 en rouge) sur les mesures de concentration en C du standard USGS 41 indique qu'il ne s'agisse pas d'un bon standard pour cette mesure*

Standards	*Valeurs de $\delta^{15}N$ certifiées (‰)*	*Ecart-type (1σ) (‰)*	*Valeurs de N certifiées (%)*	*Valeurs de $\delta^{15}N$ moyennes mesurées (‰) (nombre d'échantillons)*	*Ecart-type mesurés (1σ) (‰)*	*Valeurs de N moyennes mesurées (%) (nombre d'échantillons)*	*Ecart-type mesurés (1σ) (%)*
USGS 40	-4.5	0.1	9.52	-4.49 (21)	0.04	9.52 (21)	0.00
Caféine				1.15 (7)	0.09	29.92 (7)	1.03
Magnien				3.37 (4)	0.08	0.32 (4)	0.02
Auvergne				1.76 (3)	0.11	0.87 (3)	0.04

Tableau 3.6 *Compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et concentrations en C certifiées par l'USGS des standards internationaux (USGS 40 et USGS 41) et valeurs mesurées et écarts-types au cours de cette étude des compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et concentrations en C des standards internationaux et des standards internes (Caféine, Magnien, Auvergne). L'écart-type élevé (0.49 en rouge) sur les mesures de concentration en C du standard USGS 41 indique qu'il ne s'agisse pas d'un bon standard pour cette mesure*

La reproductibilité externe des analyses est testée par la mesure de duplicats et triplicats et est meilleure que 0.2‰ et 0.3‰ respectivement pour le $\delta^{13}C$ et pour le $\delta^{15}N$ et 0.1 wt% et 0.02 wt% respectivement pour la concentration en C et en N.

2.4. Analyses des compositions isotopiques en soufre des sulfures et quantification de la fraction de pyrite

2.4.1. Extraction des sulfures

L'extraction des sulfures sédimentaires a été réalisée sur 39 échantillons prélevés le long de la coupe de Pont d'Issole et a été réalisée au sein de l'UMR Biogéosciences de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté, grâce à la ligne d'extraction mise en place par Christophe Thomazo.

Le protocole suivi reprend celui décrit par Canfield et al. (1986). Cette méthode permet l'extraction de l'ensemble des phases soufrées sédimentaires inorganiques (pyrite, mono-sulfures de fer et soufre élémentaire) de la roche totale. L'essentiel du soufre sédimentaire étant sous forme de pyrite (FeS_2), dans la suite nous ne parlerons que d'extraction et d'analyse de la pyrite.

Environ 1g de chaque échantillon, préalablement microbroyé (< 60 µm), ont, dans une première étape, été placés dans une solution d'HCl 6N (40 ml pendant 2 h à température ambiante). Cette première attaque acide permet la décarbonatation ainsi que la réduction des mono-sulfures en H_2S (cf. étape 1. Fig. 3.5), suivant la réaction :

$$(1) \quad FeS + 2\,HCl \rightarrow Fe^{2+} + H_2S + 2Cl^-$$

Une seconde attaque par une solution acide de chrome réduit ($CrCl_2$ 1.0 M) à 100°C pendant 2h permet la destruction de la pyrite et la production d'H_2S (cf. étape 1. Fig. 3.5), suivant la réaction :

$$(2) \quad 2Cr^{2+} + FeS_2 + 4\,H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 2H_2S + Fe^{2+}$$

Le sulfure d'hydrogène libéré est entrainé par un flux d'azote, puis traverse une colonne d'eau réfrigérante (cf. étape 2. Fig. 3.5), limitant le passage d'acide chlorhydrique avant d'être envoyé dans un piège contenant une solution d'$AgNO_3$ 0.3 M. La réaction du sulfure d'hydrogène avec la solution de nitrate d'argent forme la précipitation d'Ag_2S (cf. étape 3. Fig. 3.5), suivant la réaction :

$$(3) \quad 2AgNO_3 + H_2S \rightarrow Ag_2S + 2NO_3^-$$

Après centrifugation, le précipité de sulfure d'argent est alors rincé plusieurs fois à l'eau distillée déionisée puis est séché à 50°C pendant 48h à l'étuve. Les concentrations en soufre (S_{py}) et en fer (Fe_{py}) issues de la pyrite, en faisant l'hypothèse que tous les sulfures sont sous forme de pyrite, sont alors obtenues en pesant la quantité d'Ag_2S produit pour chaque échantillon.

2.4.2. Analyse isotopique

Tout comme l'extraction des sulfures, les analyses en $\delta^{34}S$ ont été effectuées au sein du laboratoire Biogéosciences de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté.

Les précipités d'Ag_2S obtenus ont été mélangé avec du trioxide de tungstène (WO_3) à quantité égale, afin d'en faciliter la combustion. Ainsi, pour chaque échantillon, environ 1,000 mg du mélange Ag_2S et WO_3 ont été placé dans une capsule d'étain et placé dans un pyrolyseur Vario PYRO cube (Elementar GmbH^{TM}) afin d'y subir une combustion. Les molécules de SO_2 formées sont alors transportées et leurs compositions isotopiques en soufre ($\delta^{34}S$) analysées par un IRMS IsoPrime (isoprime, Elementar GmbH^{TM}) couplé au Vario PYRO cube mesurant les teneurs en isotopologues 64 ($^{32}S^{16}O^{16}O$), 66 ($^{34}S^{16}O^{16}O$) et 68 ($^{34}S^{16}O^{18}O$) de la molécule de SO_2.

Toutes les mesures de $\delta^{34}S$ ont été reportées au standard Vienna Canyon Diablo Troilite (VCDT), exprimées en ‰ et sont calculées selon :

$$\delta^{34}S = \left[\frac{\left(\frac{^{34}S}{^{32}S}\right) échantillon}{\left(\frac{^{34}S}{^{32}S}\right) VCDT} - 1 \right] \times 1000$$

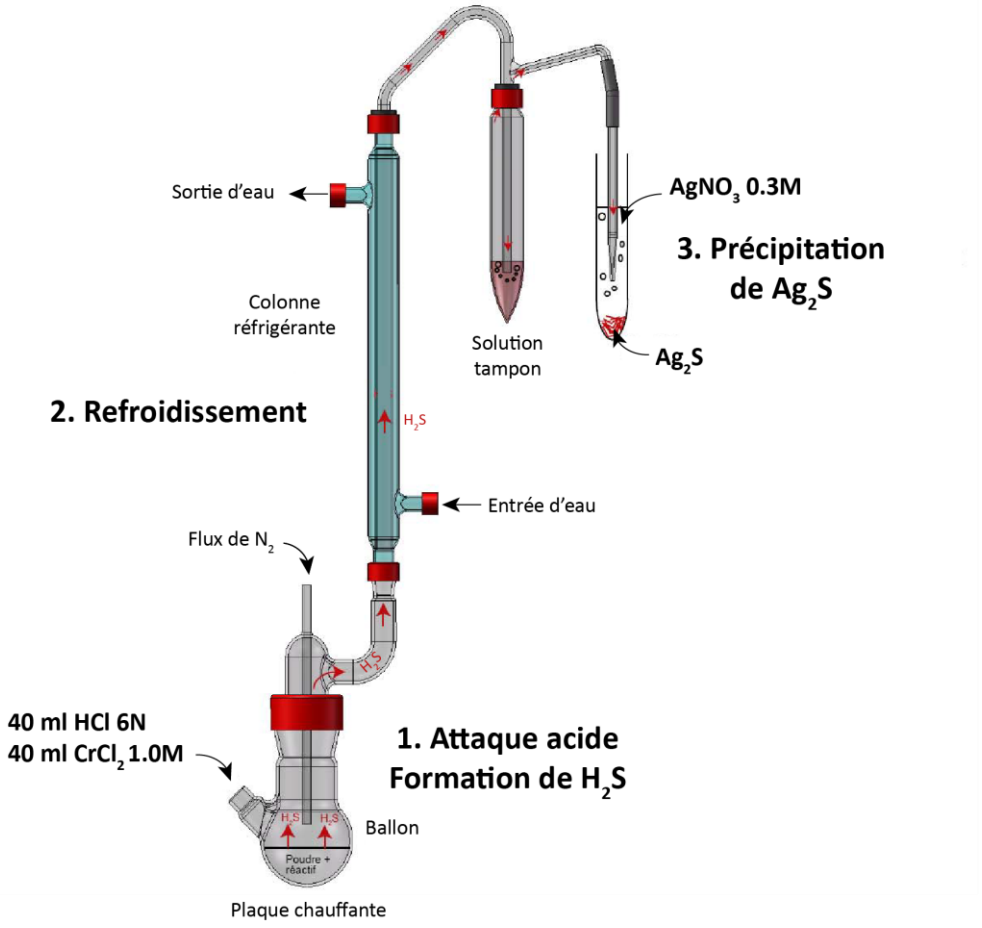


Figure 3.5 *Schéma de la ligne d'extraction du soufre (modifié d'après Sans-Jofre, 2011)*

Les calibrations des ont été effectuées grâce aux standards internationaux IAEA-S1, IAEA-S2 et IAEA-S3 dont les valeurs en $\delta^{34}S$ et les écart-types sur ces valeurs sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tab. 3.7).

Standards internationaux	*Valeurs de $\delta^{34}S$ certifiées (‰)*	*Ecart-type certifiés (1σ) (‰)*	*Valeurs de $\delta^{34}S$ moyennes mesurées (‰) (nombre d'échantillons)*	*Ecart-type mesurés (1σ) (‰)*
IAEA-S1	-0.3	-	-0.39 (6)	0.16
IAEA-S2	22.7	0.2	21.32 (2)	0.45
IAEA-S3	-33.3	0.2	-32.31 (8)	0.06

Tableau 3.7 *Valeurs et écarts-types des compositions en $\delta^{34}S$ des standards internationaux (IAEA-S1, IAEA-S2, IAEA-S3) certifiés par l'IAEA et mesurés au cours de cette étude*

Plusieurs duplicats ont été mesurés et les reproductibilités obtenues en 1σ sont comprises entre 0.05 et 0.69‰. La grande majorité des valeurs de reproductibilité sont inférieures à 0.30‰, ce qui est considéré comme satisfaisant.

2.5. Analyses en éléments majeurs et traces

Au cours de ce travail, les analyses de concentrations en éléments majeurs et traces des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse ont suivi deux protocoles différents. Ainsi, les mesures effectuées sur les échantillons issus de la coupe de Pont d'Issole (60 échantillons) ont été acquises au sein de la plateforme analytique ALIPP6 de l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP), tandis que ceux issus de la coupe de Lambruisse (91 échantillons) ont été envoyés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux de Nancy (SARM).

2.5.1. Préparation et analyse des échantillons

2.5.1.1. Protocole de préparation et d'analyse des échantillons à l'ISTeP

Après microbroyage, afin d'obtenir des tailles de particules d'environ 10 µm, 50 mg de chaque échantillon ont été prélevés. L'attaque acide consiste en l'ajout de 1 ml de HNO_3 et de 1 ml d'HF purs afin de dissoudre l'ensemble des phases minérales contenues dans les échantillons. Selon la quantité de matière organique déterminée au sein des échantillons, 1 à 4 ml de H_2O_2 ont été versés afin de dégrader cette dernière. Chaque tube est ensuite chauffé à 65°C pendant 3 h afin d'évaporer la solution presque à sec. Afin de substituer les borates aux fluorures, 1 ml d'un mélange HNO_3 + H_3BO_3 (25 $g.L^{-1}$, HNO_3 ~4M) est ajouté à la solution. Une seconde évaporation à sec à 65°C est effectuée. Le résidu est solubilisé dans 50 ml de HNO_3 (2%, ~0.3M). Tous les échantillons sont ensuite dilués 10 fois et 2 ml sont prélevés

puis complétés à 20 ml par la solution de HNO_3 (2%, ~0.3M). La même attaque a également été effectuée sur des standards internationaux (BEN, BIR-1, CAL-S, MAG-1, RGM1, Sco-1, UBN) dont les concentrations en éléments majeurs et traces sont connues. Par ailleurs, des « blancs » ont été préparés afin d'assurer l'absence de contamination environnementale tout au long de l'analyse.

Les concentrations en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti ayant des poids d'oxydes supérieurs à 0.1%) et en éléments traces (Ba, Br, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn , Zr) ont été déterminées par analyses de spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP). Le principe consiste en l'injection des échantillons en solution au sein d'un flux d'Ar inerte à travers un nébuliseur afin de transformer la solution en un aérosol fin pulvérisé. Ce dernier est entrainé à travers un plasma d'argon à une température d'environ 8000°C. A cette température l'ensemble des éléments de l'aérosol sont convertis en atomes gazeux puis sont ionisés et excités thermiquement.

Les concentrations en éléments majeurs mesurées au sein de la plateforme ALIPP6 via un spectromètre d'émission optique couplé à un plasma induit (ICP-OES, 5100 SVDV Agilent, Agilent Technologies™). Cet instrument utilise la propriété d'excitation thermique des ions dans le plasma, lesquels émettent des ondes ayant des longueurs d'ondes caractéristiques pour chaque élément. La lumière ainsi émise est analysée par un ou plusieurs monochromateurs puis comparée au spectre d'émission d'un élément au sein d'un standard dont la concentration est connue.

Les concentrations en éléments traces dont font partie les Terres Rares ont été, quant à elles, mesurées par un spectromètre de masse couplé à un plasma induit (ICP-MS, 8800 Agilent, Agilent Technologies™). Cet instrument utilise, lui, les rapports masse atomique/charge de chaque ion séparé les uns des autres par application de champs électromagnétiques. Enfin, un détecteur transforme le nombre de collision de chaque ion en concentration. Chaque analyse pour un échantillon correspond à trois mesures successives, dans le but de contrôler la répétabilité de la mesure. Les valeurs de concentrations reportées correspondent ainsi à la moyenne de ces trois mesures.

2.5.1.2. Protocole de préparation et d'analyse des échantillons au SARM

Environ 1 gramme de poudre, préalablement microbroyés, de chaque échantillon ont été envoyés au SARM. Le protocole de préparation des échantillons consiste, dans un premier temps, en une fusion avec du $LiBO_2$, puis par dissolution par HNO_3^-. Cette technique a pour avantage de dissoudre l'ensemble des minéraux sans utilisation d'HF et tous les éléments, sauf les volatiles pour être analysés. En revanche, cette technique induit une forte dilution de la concentration initiale de l'échantillon environ 25000 fois. Cette technique permet ainsi de mesurer les concentrations en Si, trop concentré pour être mesuré, par simple attaque acide, mais les limites de détection pour certains éléments traces peuvent ne pas être atteintes.

De la même manière, les concentrations en éléments majeurs sont analysés par ICP-OES (ICap 6500, Thermo Fisher Scientific™) et les concentrations en éléments traces par ICP-MS (ICP-MS X7, Thermo Fisher Scientific™). La calibration a été réalisée grâce à l'analyse de 4 standards (AN-G, BR, DR-N, GH).

Pour les éléments majeurs et traces qui vont nous intéresser dans la suite de ce manuscrit les incertitudes associées selon les gammes de concentration mesurées sont meilleures que 1 % pour l'Al, et le Mn; 2% pour le Fe; 5% pour le Ti et le Ba; 10% pour le Cu, le Mo, le Ni, et le Zn er 15% pour le Co et l'U.

2.5.1.3. Intercalibration entre les deux protocoles

Dans une optique de comparer les deux méthodes d'analyse, 8 échantillons issus de la coupe de Pont d'Issole ont été analysés à la fois à l'ISTeP et au SARM. Le tableau suivant (Tab. 3.8) indique pour chaque élément discuté dans la suite du manuscrit, le coefficient de corrélation r^2 ainsi que la pente (a) de la droite de régression linéaire entre les concentrations en éléments déterminées à l'ISTeP (valeurs en ordonnées) et celles déterminées au SARM (valeurs en abscisses).

Eléments majeurs	**a**	**r^2**	**Eléments traces**	**a**	**r^2**	**Eléments traces (suite)**	**a**	**r^2**
Al	1.02	1.00	**Ba**	0.96	0.94	**P**	**	-
Fe	1.11	0.99	**Co**	0.97	0.94	**Pb**	0.95	0.94
Mn	1.15	1.00	**Cu**	1.27	0.99	**U**	1.30	0.98
Ti	1.26	0.94	**Mo**	*	-	**V**	0.99	0.89
			Ni	0.92	0.95	**Zn**	1.50	1.00

* Les mesures de concentrations en Mo réalisées au SARM ne sont au-dessus de la limite de détermination (0.50 ppm) pour seulement 2 échantillons comparés
** Les mesures de concentrations en Mo réalisées au SARM ne sont au-dessus de la limite de détermination (0.04%, NB : le P est mesuré en tant qu'élément majeur au SARM par ICP-OES) pour seulement 1 échantillon comparé

Tableau 3.8 *Coefficient directeur (a) et coefficient de corrélation (r^2) de la droite de régression linéaire entre les mesures de concentrations pour les éléments majeurs et traces effectuées à l'ISTeP et au SARM sur 8 échantillons de la coupe de Pont d'Issole*

Les coefficients de corrélation obtenus sont majoritairement indicateurs d'une très bonne corrélation ($r^2 > 0.9$) entre les mesures effectuées au sein des deux laboratoires. De même, les coefficients directeurs de ces droites de corrélation sont très majoritairement proches de 1 indiquant des valeurs mesurées très proches, au sein de la barre d'incertitude de mesure pour chacun des éléments. Pour certains éléments (Ti, Cu, V, Zr), ce coefficient directeur dévie de 1 (jusqu'à 1.50 pour le Zr) ce

qui pourrait provenir soit de la préparation différentielle pour les deux mesures, ou d'une calibration différente du fait de l'utilisation de standards différents.

2.5.2. Normalisation et calcul des facteurs d'enrichissement

Un mode de représentation des concentrations authigènes des éléments au sein des échantillons est de normaliser ces concentrations à celles de l'aluminium (cf. Calvert and Pedersen, 1993; Tribovillard et al., 2006). En effet, l'aluminium peut être considéré comme un indicateur de la fraction aluminosilicatée des sédiments, peu mobilisé au cours de la diagenèse. Ainsi, des valeurs supérieures à la droite de corrélation entre l'élément considéré et l'Al indiquent une contribution non-liée aux apports détritiques et sont donc considérées issues de la fraction liée aux minéraux authigènes ou à celle liée à la matière organique. Cette normalisation n'est pertinente que si la fraction détritique dans les sédiments marins est supérieure à 3-5% et si la concentration en Al est supérieure à 1 %. Des concentrations en Al inférieures sont mesurées pour 10 échantillons issus de la coupe de Lambruisse.

Afin de quantifier la déviation des mesures de rapport d'un élément X sur l'Al (X/Al) par rapport à une valeur de bruit de fond détritique, il est commun de présenter ce rapport par rapport à celui mesuré au sein d'un référentiel considéré comme la représentatif de ce bruit de fond détritique. Dans la suite de ce manuscrit, ce rapport pour un élément X, appelé facteur d'enrichissement (EF X), est normalisé aux valeurs de la croûte continentale supérieure (UC) déterminées dans Taylor et McLennan (1985) et McLennan (2001), selon l'équation :

$$EF\ X = (X/Al)_{échantillon} / (X/Al)_{UC}$$

Ainsi, un enrichissement authigène d'un élément s'additionnant aux apports détritiques sera caractérisé par une valeur d'EF > 1. A l'inverse un appauvrissement par rapport à ce bruit de fond sera caractérisé par une valeur d'EF < 1. Bien que contraints par des enrichissements authigènes de nature différentes pour chaque élément, il a été proposé des seuils de valeurs d'EF pour indiquer des enrichissement modestes (3 < EF < 10) ou forts (EF > 10) (Algeo and Tribovillard, 2009; Tribovillard et al., 2012).

2.6. Spéciation du fer

Les analyses de spéciation du fer ont été réalisées sur 53 échantillons de la coupe de Pont d'Issole et ont été majoritairement acquises par Camille Frau au cours de son stage de Master 2 supervisé par Christophe Thomazo et Arnaud Brayard du laboratoire Biogéosciences de l'Université de Bourgogne-Franche-Comté à Dijon. Seule l'extraction des sulfures de fer a été réalisée par moi-même au laboratoire Biogéosciences et a été détaillée dans le paragraphe 2.4.1. de ce chapitre.

2.6.1. Principe

La spéciation minéralogique du fer consiste en une succession d'extractions chimiques d'un même échantillon permettant la dissolution sélective des phases du fer.

La concentration en fer de la solution résultant de chaque extraction chimique est mesurée par spectrophotométrie. Le protocole d'extraction séquentielle du fer suit celui développé par Poulton et Canfield (2005).

Pour chaque échantillon, 350 mg de poudre sont utilisés pour l'extraction séquentielle du fer et 200 mg pour quantifier la concentration totale de fer.

2.6.2. Extractions chimiques

2.6.2.1. Extraction du fer contenu dans les carbonates

L'extraction du fer contenu dans les carbonates (Fe_{carb} = sidérite ($FeCO_3$) + ankérite ($CaFe[CO_3]_2$)) consiste en une attaque par 25 ml d'une solution d'acétate de sodium (1M) ajusté à pH 4.5 avec de l'acide acétique (0.35M) sur les 350 mg de poudre, préalablement placés dans un tube à centrifugeuse (50 ml). Ces tubes sont placés en agitation à 50°C pendant 24 h. Les tubes sont alors centrifugés pendant 4 min à 3500 tours/min. La solution récupérée après centrifugation est alors analysée et le résidu est rincé avec de l'eau milli-Q.

2.6.2.2. Extraction du fer des oxydes

Le fer contenu sous formes d'oxydes (Fe_{ox} = ferrihydrite (($Fe_2O_30.5H_2O$) + goethite (FeOOH) + hématite (Fe_2O_3) + akaganéite (FeO[OH,Cl]) principalement) est extrait par attaque du résidu avec 10 ml d'une solution de dithionite de sodium (5 g pour 100 ml de solution) ajusté à pH 4.8 avec un mélange d'acide acétique (0.35M) et de citrate de sodium (0.2M). Les tubes sont placés en agitation pendant 2 min toutes les 10 min pendant 2 h à température ambiante. La solution récupérée après centrifugation est alors analysée et le résidu est rincé avec de l'eau milli-Q.

2.6.2.3. Extraction du fer de la magnétite

Cette phase du fer contenu dans la magnétite (Fe_{mag} (Fe_3O_4)) est extraite à l'aide d'un mélange d'une solution d'oxalate d'ammonium (0.2M) et d'acide oxalique (0.17M). Le pH de la solution est alors d'environ 3.2. Les tubes sont placés en agitation pendant 2 min toutes les 10 min pendant 6 h à température ambiante. La solution récupérée après centrifugation est alors analysée et le résidu est rincé avec de l'eau milli-Q.

2.6.2.4. Extraction du fer peu réactif

Le fer peu réactif (Fe_{PRS}) est constitué principalement des phyllosilicates (PRS = *Poorly reactive sheet silicates*) comme la biotite, la chlorite ou la glauconite. Ce dernier est extrait à l'aide de 5 ml d'acide chlorhydrique (12N) bouillant pendant 5 min. La solution récupérée après centrifugation est alors analysée.

2.6.2.5. Extraction du fer total

Pour extraire le fer total (Fe_T) des échantillons, 200 mg de poudre sont placés dans des creusets en céramiques dans un four porté à 450°C pendant 8 h. Puis, 10 ml de HCl (6N) sont ajoutés et le tout est placé à l'agitation pendant 24 h à 80°C. La solution récupérée après centrifugation est alors analysée.

2.6.3. Spectrophotométrie

Le protocole de préparation des solutions pour analyse spectrophotométrie utilisé est celui développé par Reuschel et al. (2012). 500 µl de chaque solution relative à chaque extraction de fer sont versés dans une fiole jaugée de 100 ml au sein de laquelle sont ajoutés 1000 µl d'acétate d'ammonium ($CH_3CO_2NH_4$), 500 µl de phénantroline qui sert à complexer le fer et provoque une coloration de la solution et 200 µl d'acide ascorbique utilisé comme agent réducteur. Des solutions étalons sont préparées selon la même procédure à partir d'une solution concentrée à 100 ppm de fer pour des valeurs de fer de 1; 5; 7.5; 10 et 12.5 ppm. La concentration en fer de chaque solution est déterminée à partir de l'absorbance mesurée sur celle-ci par le spectrophotomètre Jenways spectral photometer Series 67 à 515 nm.

La différence entre la concentration en Fe total et la somme des concentrations des différentes phases extraites correspond à la phase n'ayant pas réagi, soit la phase non réactive du fer (Fe_U, U pour *Unreactive* en anglais). Cette phase correspond au fer contenu dans les minéraux silicatés tels que les pyroxènes, les amphiboles etc.

2.6.4. Comparaison des concentrations en Fe_T déterminés par spectrophotométrie et par ICP-OES

La comparaison entre la concentration en Fe_T obtenue par mesure spectrophotométrique et celle en Fe obtenue par mesure par ICP-OES (ISTeP) sur les échantillons de Pont d'Issole (Fig. 3.6) a permis de montrer que ces deux mesures suivent une très bonne droite de corrélation (r^2=0.96) mais une certaine surestimation de la quantité de Fe par spectrophotométrie (ou inversement une sous-estimation par ICP-OES) puisque la pente de la droite de régression linéaire est de 1.11.

Cette différence peut être le résultat d'erreurs de mesure de concentrations par le spectrophotomètre qui peut atteindre 3% pour certaines phases (Sauvage et al., 2013), combiné à une incertitude considérée comme inférieure à 2% pour des concentrations supérieures à 1 wt% par mesure ICP-OES.

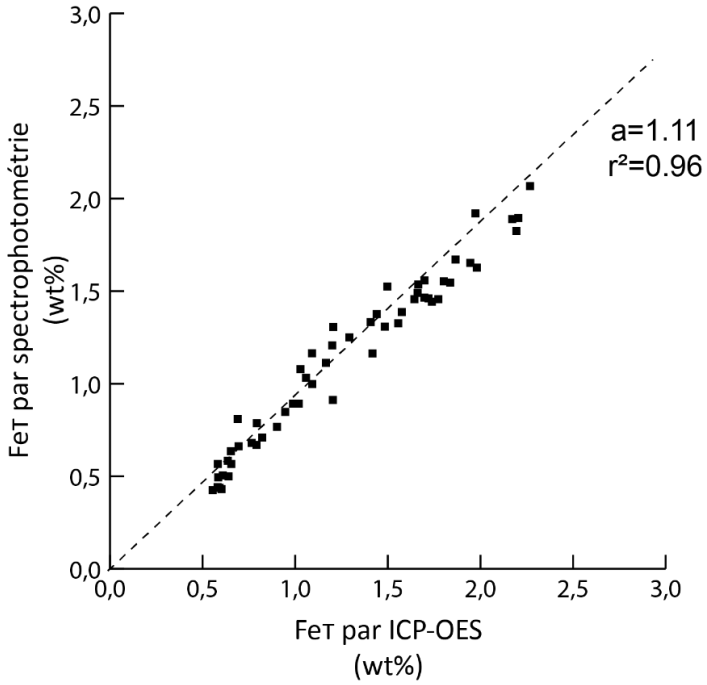


Figure 3.6 *Comparaison entre la concentration en Fe_T obtenus par spectrophotométrie et par ICP-OES*

2.6.5. Utilisation des mesures de spéciation du fer

Du fait de leurs capacités à réagir facilement avec les sulfures d'hydrogènes présents dans un milieu, Canfield et al., 1992 puis Poulton et al., 2004 ont proposé de définir la somme des concentrations phases de Fe_{carb}, Fe_{ox}, Fe_{mag} et Fe_{py} comme le fer hautement réactif (Fe_{HR}) d'un échantillon.

$$Fe_{HR} = Fe_{carb} + Fe_{ox} + Fe_{mag} + Fe_{py}$$

Le rapport entre ce Fe_{HR} et le Fe_T a fait l'objet d'une attention particulière car ce rapport semble être un bon indicateur de conditions d'oxygénation en se basant sur des mesures sur des environnements modernes (Raiswell and Canfield, 1998) et du Phanérozoïque (Poulton and Raiswell, 2002). Une approche statistique a montré que sous des conditions oxiques la valeur de ce rapport excède rarement 0.22 et n'excède pas la valeur seuil de 0.38. Au-delà de cette valeur seuil de 0.38, l'environnement est considéré comme anoxique (Fig. 3.7). Cet enrichissement relatif proviendrait de (1) la déstabilisation de certaines phases, notamment du Fe_{ox}, dans des zones peu oxygénées d'un bassin (conditions suboxiques) et le piégeage du Fe réduit au sein de la fraction Fe_{py} sous conditions non oxygénées (condition anoxiques) ou (2) une oxydation des phases non-réactives du fer par des processus biotiques sous conditions anoxiques (cf. Lyons et Severmann, 2006).

Le rapport Fe_{py}/Fe_{HR} est également utilisé comme un indicateur de conditions d'oxygénation et signe la présence de sulfures dans le milieu, propice à former des pyrites. Cet indicateur doit seulemnt être utilisé comme tel si les valeurs de Fe_{HR}/Fe_T mesurés au préalable sont supérieurs à 0.38. Pour ce rapport, la valeur seuil de 0.80 (parfois 0.70) marquerait la transition entre des conditions anoxiques ferrugineuses (Fe_{py}/Fe_{HR} < 0.80) et euxiniques (milieu dominé par la présence de H_2S libre, Fe_{py}/Fe_{HR} > 0.80) (Fig. 3.7) (Anderson et Raiswell, 2004).

Enfin, une autre utilisation des mesures de spéciation du fer est proposée avec le calcul du degré de pyritisation (DOP, *Degree of Pyritisation*), relativement similaire au rapport Fe_{py}/Fe_{HR} à ceci près que celui-ci correspond au rapport en le Fe_{py} et le fer extractible (ou Fe réactif) et qui est la somme du Fe_{HR} et du Fe_{PRS}, soit :

$$DOP = Fe_{py}/(Fe_{py} + Fe_{carb} + Fe_{ox} + Fe_{mag} + Fe_{PRS})$$

Celui-ci permettrait de différencier des conditions oxiques (DOP < 0.46), anoxiques (0.46 < DOP < 0.80) et euxiniques (0.55 < DOP < 0.93) en se basant sur la mesures d'environnement modernes et anciens (Raiswell et al., 1988).

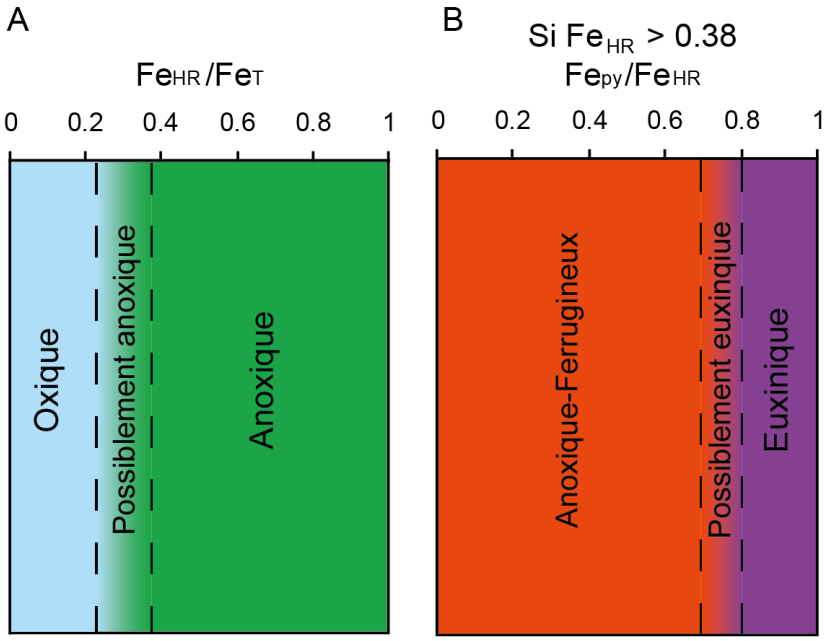


Figure 3.7 *A. Seuils des conditions d'oxygénation déterminées par le rapport Fe_{HR}/Fe_T. (B) Si ce rapport est supérieur à 0.38, alors il est possible de discriminer le caractère anoxique ou euxinique d'un environnement avec le rapport Fe_{py}/Fe_{HR} des échantillons (modifié de Poulton et Canfield, 2011)*

Partie B
Résultats

Préambule aux résultats

Cette partie présentant les résultats acquis lors de cette thèse est organisée en deux chapitres écrits sous la forme d'articles scientifiques : le premier, consacré aux résultats obtenus à Pont d'Issole a été publié dans la revue *Chemical Geology* en 2018 (Volume 493, 20 Août 2018, Pages 136-152) et le second, consacré principalement aux résultats acquis sur la coupe de Lambruisse, sera soumis très prochainement dans la revue *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.

En préambule à ces chapitres de résultats, une présentation des signaux de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, de TOC et de $CaCO_3$ des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse obtenus au cours de cette thèse sera donnée. Ces signaux seront comparés avec ceux déjà publiés pour ces coupes. La comparaison de ces signaux avec ceux acquis dans le cadre de cette thèse permet, en particulier, (1) de donner un cadre stratigraphique précis sur nos coupes en positionnant la limite cénomano-turonienne ainsi que les sous-étages du Cénomanien et du Turonien et (2) de pouvoir corréler les coupes entre-elles.

1. Contrôle de l'effet de la diagenèse d'enfouissement et météorique sur les carbonates

La diagenèse d'enfouissement et la diagenèse météorique peuvent toutes les deux modifier le signal isotopique primaire acquis ou moment du dépôt des carbonates, par recristallisation à partir d'un fluide secondaire de composition isotopique différente. En effet, les eaux météorique sont généralement enrichies en ^{16}O (e.g. Oehlert et Swart, 2014). De même, les valeurs de $\delta^{13}C$ tendraient à être plus négatives du fait de l'apport de matière organique continentale (Lohmann, 1988). Les dépôts étant relativement profonds, cette modification secondaire dans le cas de nos coupes serait davantage liée à une altération hypergène tardive. De plus, l'enregistrement d'une diagenèse d'enfouissement forte est marqué par une covariation positive des signaux de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ (Derry, 2010).

Ainsi, avant de présenter les résultats de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ et de les interpréter, il est nécessaire de contrôler l'effet de la diagenèse en confrontant les deux signaux (Fig. B.1).

Pour les échantillons des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse, aucune corrélation entre $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ n'est observée (r^2 respectivement de 0.05 et 0.07) indiquant que les échantillons n'ont pas été significativement affectés par un effet diagénétique.

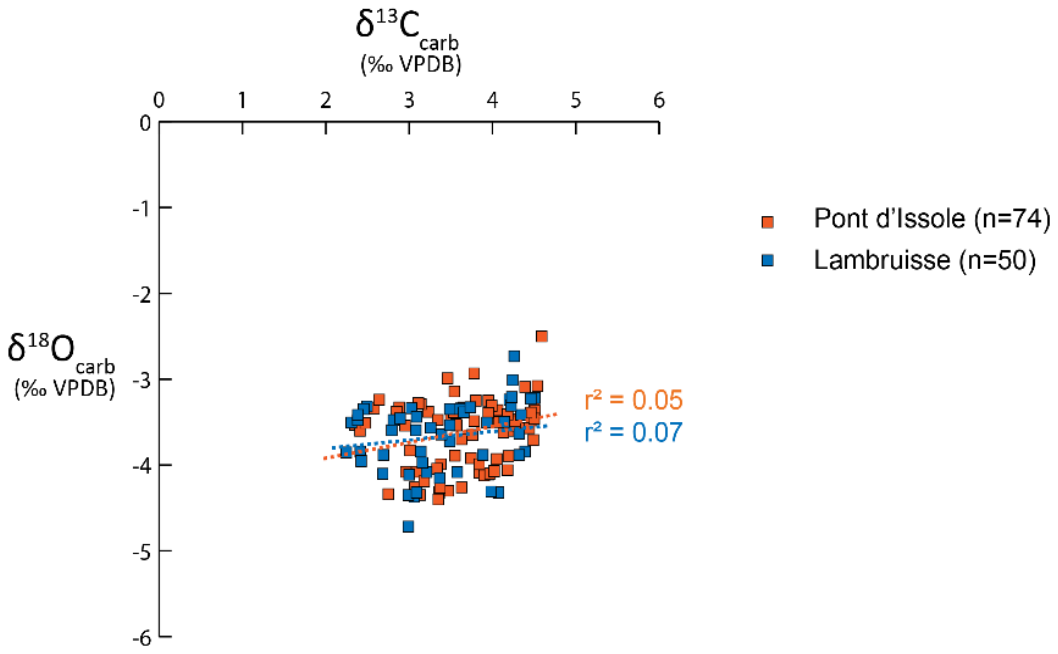


Figure B.1 *Rapports $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$ des carbonates de Pont d'Issole et Lambruisse*

2. Analyse de l'évolution du signal de $\delta^{13}C$

2.1. Pont d'Issole

Au total, les compositions en $\delta^{13}C_{carb}$ de 74 échantillons et en $\delta^{13}C_{org}$ de 57 échantillons ont été analysées le long de la coupe de Pont d'Issole au cours de ce travail de thèse. Ces mesures sont comparés aux 124 points de mesures en $\delta^{13}C_{carb}$ (49 issus de Morel, 1998; 54 issus de Jarvis et al., 2011; 31 issus de Gomes et al., 2016) et 99 en $\delta^{13}C_{org}$ (54 issus de Jarvis et al., 2011; 45 issus de Raven et al., 2018) existant dans la littérature, et reportés au niveau de la colonne stratigraphique proposée dans Morel (1998). L'ensemble de ces points sont répartis dans un intervalle entre -3 m avant la base et +5 m après le sommet du Niveau Thomel (Fig. B.2).

Les signaux en $\delta^{13}C$ mesurés dans ce travail pour la coupe de Pont d'Issole sont globalement similaires à ceux mesurés par les précédents auteurs. Ainsi, il est assez aisé de repérer les pics positifs majeurs caractéristiques de l'excursion positive de la limite cénomano-turonienne (Fig. B.2). Le début de l'excursion, placé à la base du Niveau Thomel, s'enregistre ici par une augmentation progressive du $\delta^{13}C_{carb}$ et plus graduelle du $\delta^{13}C_{org}$, jusqu'à atteindre le pic « A » (mieux exprimé par le signal de $\delta^{13}C_{org}$ que celui du $\delta^{13}C_{carb}$) au sein de l'Unité TH2. Malgré quelques différences entre ce signal et celui de Jarvis et al. (2011), où l'augmentation est plus brutale vers la fin du TH1, cette première phase d'augmentation (+1.6

‰ pour le $\delta^{13}C_{carb}$ et +2.5 ‰ pour le $\delta^{13}C_{org}$) est similaire à celle mesurée par Morel (1998) et Jarvis et al. (2011) en termes d'amplitude (Fig. B.2).

La transition TH2-TH3 correspond à l'intervalle décroissant (-0.9 ‰ pour le $\delta^{13}C_{carb}$ et -2.1 ‰ pour le $\delta^{13}C_{org}$) au sein de l'excursion positive, située entre les pics « A » et « B ». Cet épisode également observé au sein des signaux de $\delta^{13}C$ à l'échelle globale (cf. Fig. 2.5) est la conséquence d'un rééquilibrage du cycle du carbone associé à l'évènement du Plenus Cold Event (PCE) caractérisé par une diminution du taux d'enfouissement global de matière organique et relié à une réoxygénation des océans (e.g. Jarvis et al., 2011; Jenkyns et al., 2017).

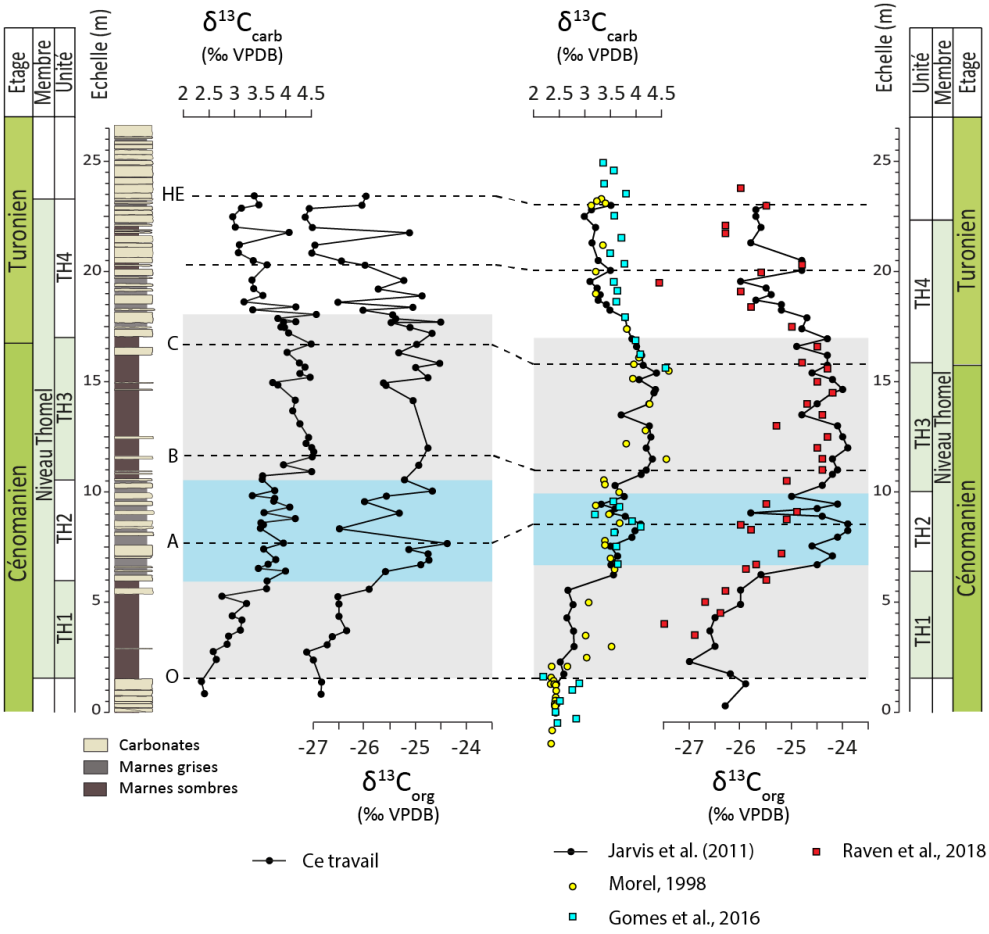


Figure B.2 *Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de $\delta^{13}C$ obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite : Morel, 1998; Jarvis et al., 2011; Gomes et al., 2016; Raven et al., 2018) à Pont d'Issole et la reconnaissance de l'initiation de l'excursion positive « O », des pics « A », « B » et « C » de cette excursion (cf. Pratt and Threlkeld, 1984) et du Holywell Event « HE » (Jarvis et al., 2006). La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE*

Le pic « B » situé au sein de la partie inférieure du TH3, marque le début du « plateau » des valeurs élevées en $\delta^{13}C$. Ce plateau, comme décrit par Morel (1998) et Jarvis et al. (2011), est marqué par des oscillations à la fois des valeurs de $\delta^{13}C_{carb}$ et de $\delta^{13}C_{org}$. Ces oscillations et

la reconnaissance de pics positifs et négatifs permettent de corréler précisément les différents enregistrements. La reconnaissance du pic « C » est particulièrement importante car celui-ci permet de positionner la limite cénomano-turonienne par comparaison avec les coupes de références, d'Eastbourne et de Pueblo. Or, les oscillations haute fréquence des signaux de $\delta^{13}C_{carb}$ et de $\delta^{13}C_{org}$ à la fin du TH3 sur la coupe de Pont d'Issole rendent difficile le positionnement précis du pic « C ».

Par corrélation chimiostratigraphique couplée aux comparaisons lithostratigraphiques, nous proposons que cette limite se situe au niveau du pic de $\delta^{13}C_{carb}$ positionné à +16.7 m. La terminaison de l'OAE 2 est, quant à elle, marquée par le dernier pic avant le retour vers des valeurs pré-OAE 2. Nous considérons, comme Jarvis et al. (2011) l'ont proposé, que cette terminaison correspond au pic de $\delta^{13}C_{carb}$ situé dans la partie inférieure du TH4, soit à +18.04 m.

La partie post-OAE 2, bien que marqué par un retour global vers des valeurs samblables à celles observées avant l'OAE 2, présente des oscillations d'assez fortes amplitudes, en particulier sur le signal de $\delta^{13}C_{org}$, marquant des perturbations ponctuelles du cycle du carbone. Par corrélation chimiostratigraphique avec les coupes anglaises (Jarvis et al., 2006), Jarvis et al. (2011) ont proposé que le dernier pic de $\delta^{13}C$, situé juste après le Niveau Thomel soit l'équivalent du Holywell Event (HE), expression régionale d'une augmentation de la productivité primaire dans les eaux de surface.

L'intervalle du Plenus Cold Event (PCE) est positionné par corrélation chimiostratigraphique avec l'intervalle définit par Jarvis et al. (2011). La base du PCE étant située juste après l'accélération de l'augmentation des valeurs de $\delta^{13}C$, juste à la base de l'Unité TH2. Le sommet du PCE est, quant à lui, dans la phase d'augmentation des valeurs de $\delta^{13}C$ précédent le pic « B », soit au sommet de l'Unité TH2.

2.2. Lambruisse

Les signaux en $\delta^{13}C_{carb}$ des 50 échantillons et en $\delta^{13}C_{org}$ des 83 échantillons sont, à Lambruisse, comparés avec le signal de $\delta^{13}C_{carb}$ de Takashima et al. (2009) sur 80 échantillons.

Comme décrit précédemment, la coupe de Lambruisse ici présentée diffère de celle publiée par Takashima et al. (2009) par une lacune d'observation recouvrant la majorité de l'Unité TH1 (Fig. B.3). Ainsi, le début de l'excursion isotopique à la base du Niveau Thomel est absent. En revanche, à la fin de cette unité, nous observons la première phase de l'excursion isotopique culminant au pic « A » qui, comme à Pont d'Issole, est située au sein de l'Unité TH2

et dont la position est difficile à déterminer précisément sur le signal de $\delta^{13}C_{carb}$ présenté par Takashima et al. (2009) (Fig. 2).

La phase de retour vers des valeurs de $\delta^{13}C$ plus faibles correspond également à peu près à l'intervalle du TH2. Une augmentation marquée sur les deux signaux de $\delta^{13}C_{carb}$ et $\delta^{13}C_{org}$ issus de ce travail, similaire à celle du $\delta^{13}C_{carb}$ du signal présenté par Takashima et al. (2009), à la transition TH2-TH3 culmine au pic « B » que l'on peut placer à la position +26.80m. Le plateau de valeurs élevées également marqué par des oscillations et, notamment, deux pics négatifs dans le signal $\delta^{13}C_{carb}$ comme observé à Pont d'Issole. Le pic « C » à la fin de TH3 à +33.40m marque nettement la fin de ce plateau. Jusqu'à l'évènement du Holywell Event également observé juste après la limite supérieure du Niveau Thomel, les signaux de Lambruisse et de Pont d'Issole sont ainsi très similaires (Fig. B.2 et Fig. B.3).

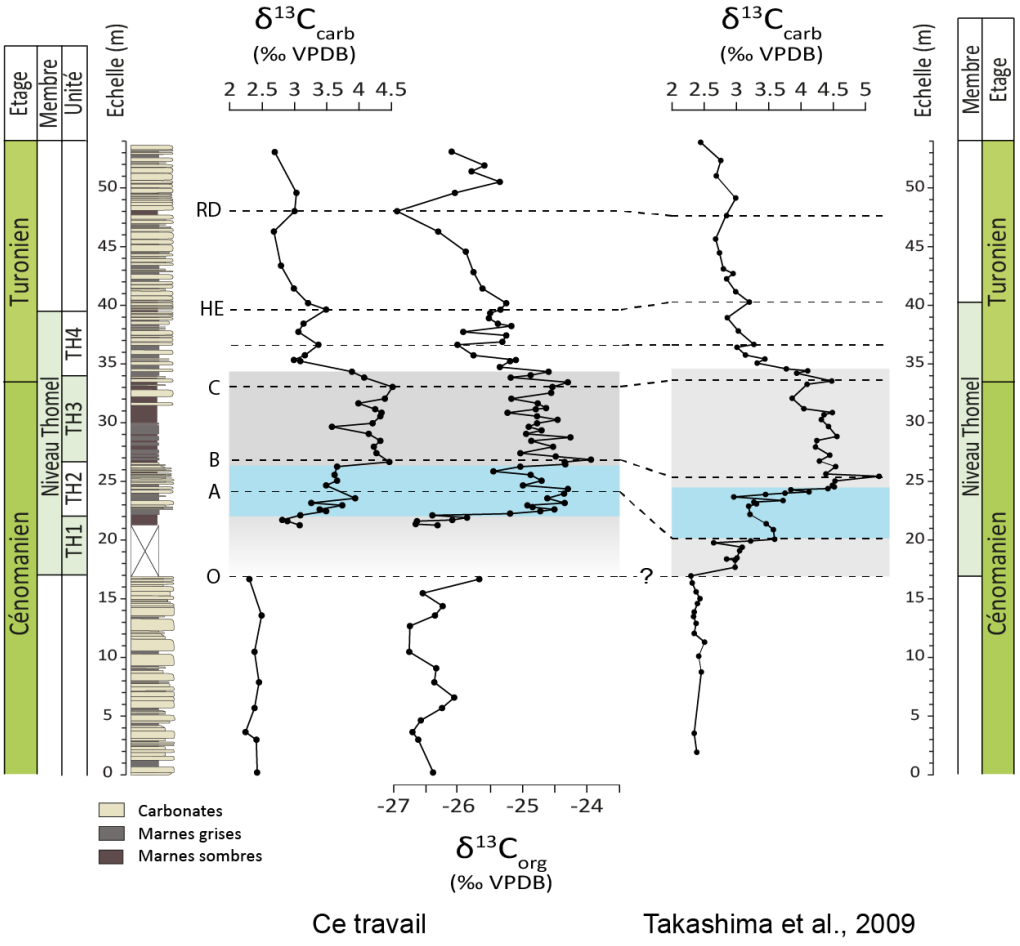


Figure B.3 *Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de $\delta^{13}C$ obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite :Takashima et al. 2009) à Lambruisse. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE*

À Lambruisse, il est cependant possible d'observer un dernier évènement isotopique d'âge Turonien moyen (Fernando et al., 2009) marqué par une excursion positive d'environ

+0.5 ‰ du signal de $\delta^{13}C_{carb}$ (Takashima et al., 2009; ce travail) et d'une excursion négative suivie d'une excursion positive du $\delta^{13}C_{org}$.

L'âge Turonien moyen ainsi que la forme et l'amplitude de l'excursion positive en $\delta^{13}C_{carb}$ nous laissent penser qu'il pourrait s'agir de l'équivalent du Round Down Event décrit le long des coupes anglaises (Jarvis et al., 2006).

L'intervalle du Plenus Cold Event (PCE) est positionné par corrélation chimiostratigraphique avec l'intervalle définit par Jarvis et al. (2011) à Pont d'Issole, et correspond également à l'Unité TH2 défini sur la coupe de Lambruisse dans ce travail.

3. Analyse de l'évolution du signal de $\delta^{18}O$

3.1. Pont d'Issole

Au total, les compositions en $\delta^{18}O$ de 74 échantillons ont été analysées le long de la coupe de Pont d'Issole au cours de ce travail de thèse. Celles-ci sont ici comparées aux 54 mesures réalisées par Jarvis et al. (2011) (Fig. B.4). Contrairement à la comparaison des signaux de $\delta^{13}C$ pour la coupe de Pont d'Issole, les deux signaux de $\delta^{18}O$ sont plus difficile à corréler précisément, en particulier à cause de l'absence de pics particuliers comme présents le long de l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$. On peut toutefois reconnaitre plusieurs phases au sein de ce signal marquant plusieurs tendances. Une première phase entre la base du Niveau Thomel et le pic « B » du signal isotopique du $\delta^{13}C$, correspond à une phase de relative stabilité du signal de $\delta^{18}O$ autour d'une valeur de -3.4 ‰ pour ce travail et -3.2 ‰ pour les valeurs de Jarvis et al. (2011). Les valeurs au sein de cet intervalle présentent toutefois des variations de l'ordre de 0.5 ‰ autour de cette moyenne pour les deux signaux. En particulier, trois pics de valeurs plus élevées sont reconnaissables au niveau du signal acquis lors de ce travail. Un premier pic se situe à la base de TH2 (i.e. du PCE) à 6.52 m atteignant -3.0 ‰, un second au milieu de TH2 à 9.2 m atteint -2.9 ‰ et un troisième à la base de TH3 à 11.81 m atteint -3.1 ‰. Ce dernier pic semble correspondre au pic atteignant -2.8 ‰ à la hauteur 12 m sur l'échelle de la coupe présentée par Jarvis et al. (2011).

Une seconde phase entre le pic « B » et l'évènement « Hollywell » au sommet de la coupe, correspond à une tendance de diminution des valeurs de $\delta^{18}O$ atteignant -4.4 ‰ au sommet du Niveau Thomel (soit un shift d'environ 1 ‰ par rapport à la moyenne de la moitié inférieur du Niveau Thomel). Cette tendance est également observable sur le signal de Jarvis et al. (2011) mais celle-ci atteint des valeurs de -3.9 ‰ seulement (soit un shift d'environ 0.7 ‰ par rapport à la moyenne de la moitié inférieur du Niveau Thomel).

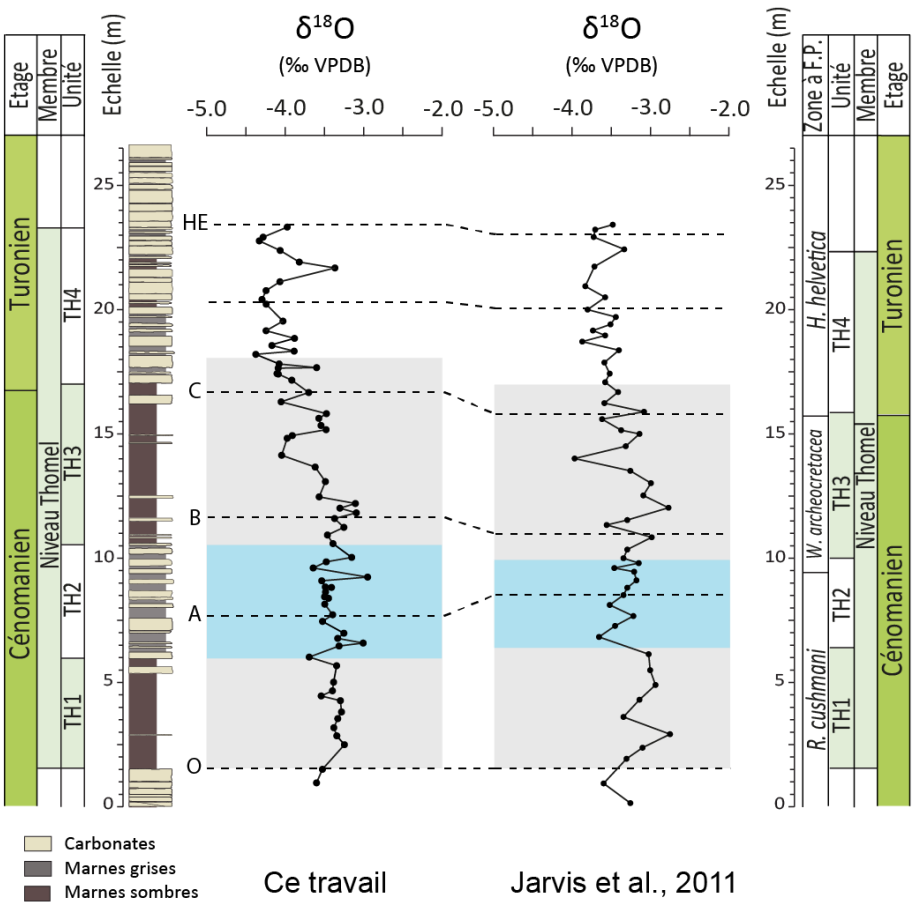


Figure B.4 *Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de $\delta^{18}O$ obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Jarvis et al., 2011) à Pont d'Issole. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE*

3.2. Lambruisse

Le signal en $\delta^{18}O$ des 50 échantillons à Lambruisse sont ici comparés avec le signal de $\delta^{18}O$ de Takashima et al. (2009) sur 80 échantillons (Fig. B.5).

La base de la coupe décrite dans ce travail de thèse présente pour les 3 premiers mètres des valeurs d'environ -4.0 ‰ avant un shift vers des valeurs autour de -3.4 ‰. Cette augmentation à la toute base de la coupe n'est pas observée par Takashima et al. (2009). On peut suspecter que cette différence peut résulter d'un calage temporel non optimal ainsi que de la faible densité de valeurs pour cette partie de la coupe.

Tout comme à Pont d'Issole, la base de la coupe, ici étendue aux 12 mètres antérieurs au Niveau Thomel, ainsi que les 9 premiers mètres à la base du Niveau Thomel, jusqu'au pic « B » du signal isotopique du $\delta^{13}C$ (lacune d'observation du TH1 comprise), représente un intervalle de valeurs relativement stables. Les mesures acquises lors de ce travail indiquent des valeurs dans cet intervalle autour de la valeur moyenne de -3.4 ‰ alors que la moyenne des mesures sur ce même intervalle selon les mesures de Takashima et al. (2009) est de -3.7 ‰.

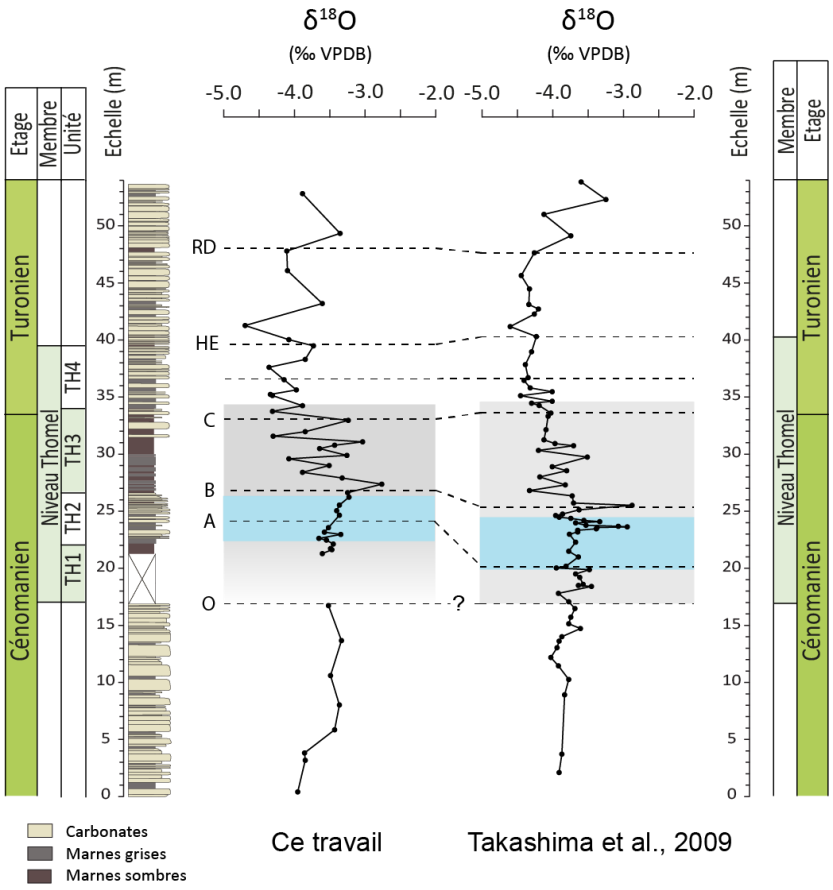


Figure B.5 *Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de $\delta^{18}O$ obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Takashima et al. 2009) à Lambruisse. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE*

Comme à Pont d'Issole, un pic de valeur élevée est observé à la base de TH3 et atteignant -2.7 ‰ (-3.1 ‰ à Pont d'Issole mesuré dans ce travail de thèse), soit juste après le PCE. Un pic similaire de valeur -2.9 ‰ au niveau du pic « B » du $\delta^{13}C$ est observé de long du signal de Takashima et al. (2009). Celui-ci est précédé d'un pic de valeur -2.9 ‰ également, au sein du PCE.

De même, une phase depuis le pic « B » jusqu'à l'évènement « Hollywell » correspond à une tendance de diminution des valeurs de $\delta^{18}O$ sur les deux signaux. Cette partie du signal présente toutefois de fortes amplitudes (de l'ordre de 1 ‰) surtout pour celui acquis dans ce travail. Les valeurs minimales atteintes au niveau du « Hollywell Event » sont de -4.7 ‰ pour ce travail (soit une diminution de 1.3 ‰ par rapport à la valeur moyenne de la partie inférieure de la coupe) et de -4.6 ‰ selon les mesures de Takashima et al. (2009) (soit une diminution de 0.9 ‰ par rapport à la valeur moyenne de la partie inférieure de la coupe.

Enfin, une dernière phase, depuis le « Hollywell Event » jusqu'au sommet de la coupe, correspond à une phase d'augmentation des valeurs de $\delta^{18}O$ culminant vers une valeur moyenne d'environ -3.5 ‰ pour les deux signaux.

4. Analyse de l'évolution des signaux du TOC et du $CaCO_3$

Les valeurs de $CaCO_3$ ont permis de distinguer les Unités TH1 et TH3 d'une part dont les concentrations sont inférieures à 60 wt% et peuvent atteindre 20 wt%, et pré-OAE 2, TH2 et post-OAE 2 d'autre part où celles-ci oscillent entre 60 et 100 wt% (Fig. B.6 et Fig. B.7).

L'initiation de l'excursion positive du $\delta^{13}C$ à Pont d'Issole et Lambruisse, à la base du Niveau Thomel, est synchrone de l'augmentation des valeurs de TOC et de la diminution de la teneur en $CaCO_3$ dans l'enregistrement sédimentaire (Fig. B.6 et Fig. B.7). Ainsi, la perturbation globale du cycle du carbone, caractérisée par un enfouissement massif de matière organique ayant une signature isotopique en carbone légère, correspond à celle observée dans le Bassin Vocontien.

L'Unité TH1 est ainsi caractérisé par des valeurs de TOC oscillantes mais atteignant 2.6 wt% à Lambruisse selon les mesures de Takashima et al. (2009) (2.5 wt% selon nos mesures à Lambruisse; 2.3 wt% et 2.2 wt% à Pont d'Issole respectivement selon nos mesures et celle de Jarvis et al. (2011)). Ces valeurs obtenues par pyrolyse Rock-Eval au cours de ce travail de thèse sont similaires à celles précédemment publiées par Takashima et al. (2009) et Jarvis et al. (2011) obtenues par analyses élémentaires.

L'Unité TH2 (i.e. le PCE) voit une chute du TOC sur les deux coupes étudiées revenant à des valeurs inférieures à 0.3 wt%, comme observé au sein de l'intervalle pré-OAE 2. Cette unité, correspond à l'intervalle du Plenus Cold Event. Le début de cet évènement précède la chute du $\delta^{13}C$ au pic « A » tandis que la fin de celui-ci précède la remontée du $\delta^{13}C$ jusqu'au pic « B » indiquant un décalage entre l'expression locale et globale de la diminution du taux

d'enfouissement de matière organique et ainsi à un temps de réponse différente entre les deux échelles spatiales.

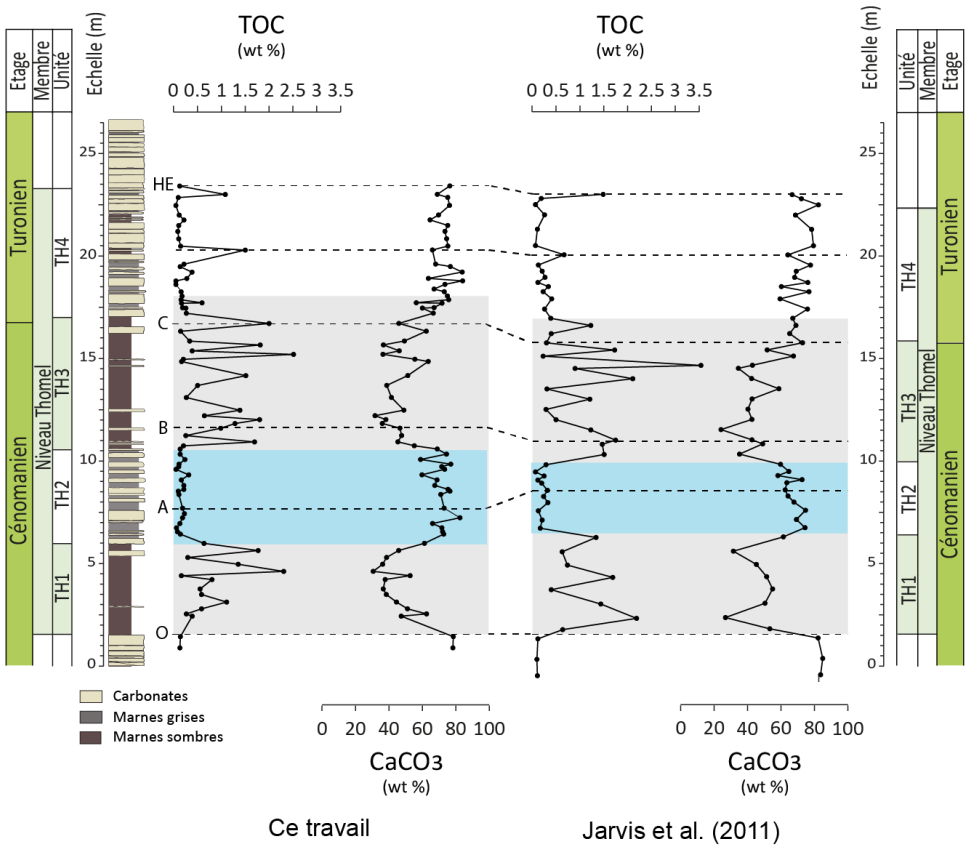


Figure B.6 *Corrélation chimiostratigraphique basée sur les concentrations en TOC et $CaCO_3$ obtenues au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Jarvis et al., 2011) à Pont d'Issole. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE*

La correspondance des signaux de TOC et de $CaCO_3$ à Lambruisse entre nos mesures et celle de Takashima et al. (2009) tend à supposer que le pic « A » du signal de $\delta^{13}C$ proposé par Takashima et al. (2009) est placé trop bas dans la succession sédimentaire à la fin de TH1 (ligne pointillée grise à la base du PCE) au lieu d'être au sein du PCE (ligne pointillée noire) (Fig. B.7) comme également observé à Pont d'Issole (Fig. B.6).

La seconde unité marneuse, le TH3, est comme le TH1 marqué par des oscillations à haute fréquence des valeurs de TOC atteignant 2.5 wt% à Pont d'Issole et 3.1 wt% à Lambruisse selon nos mesures. Cette évolution est en accord avec les signaux obtenus pour Pont d'Issole par Jarvis et al. (2011) et pour Lambruisse par Takashima et al. (2009). Seules la gamme de valeurs est légèrement différentes : les valeurs de TOC atteignant 3.5 wt% à Pont d'Issole mais n'excédant pas plus de 2.3 wt% à Lambruisse.

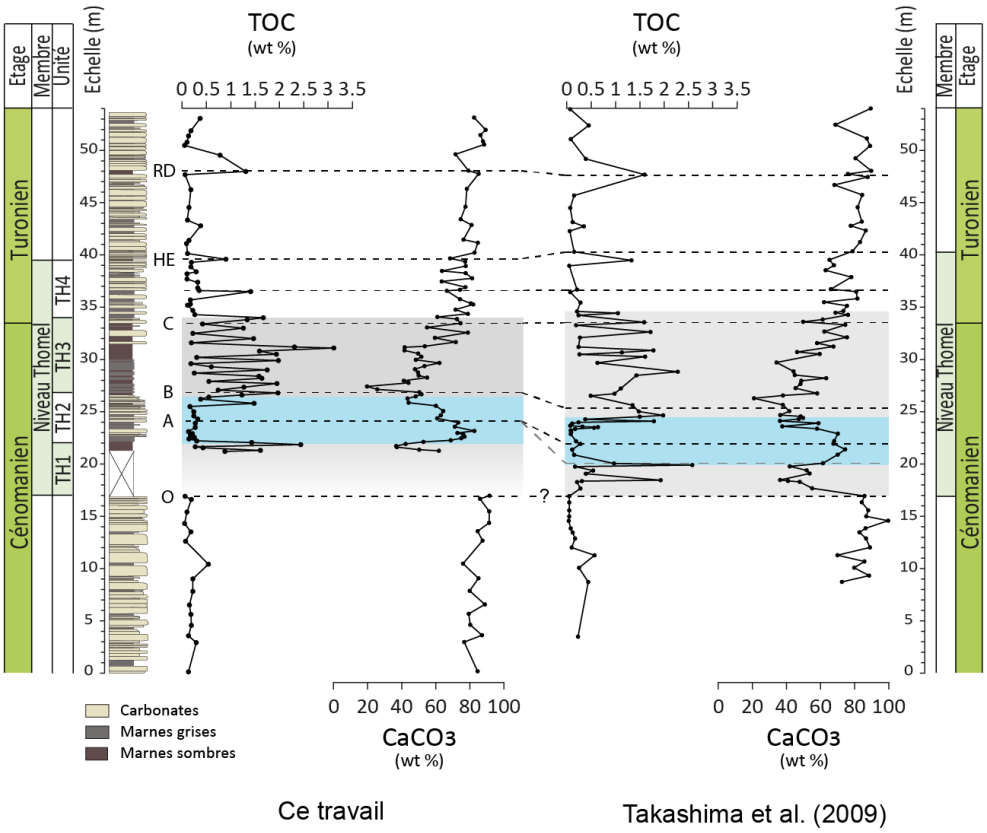


Figure B.7 *Corrélation chimiostratigraphique basée sur les concentrations en TOC et $CaCO_3$ obtenues au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Takashima et al., 2009) à Lambruisse. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE*

Cette phase de fortes valeurs de TOC correspond peu ou prou à la phase de "plateau" de l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$. La diminution de la fréquence des pics de TOC marque la fin de l'OAE 2. L'Unité TH4, caractérisé par une alternance de bancs calcaires et de niveaux marneux, présente deux pics majeurs de TOC à Pont d'Issole et Lambruisse atteignant 1.5 wt%. Ces pics de TOC associés à des pics de $\delta^{13}C$ pendant la phase de diminution du $\delta^{13}C$ post-OAE 2. De même, l'évènement Round Down probablement exprimé à Lambruisse montre également un pic de TOC à 1.6 wt% selon Takashima et al. (2009) et 1.3 wt% selon nos mesures.

5. Compilation des données

Afin d'apprécier les similitudes et différences observées le long des coupes de Pont d'Issole (ce travail; Jarvis et al., 2011) et de Lambruisse (ce travail; Takashima et al., 2009), l'ensemble des données de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ et TOC ont été replacés sur une même échelle verticale, celle déterminée à Lambruisse lors de ce travail, en calant les pics particuliers du signal de $\delta^{13}C$.

Les différences observées entre les différents signaux sur une même coupe sont interprétées comme l'expression de l'échantillonnage, dépendante du relevé de la colonne stratigraphique mais aussi de l'épaisseur de l'échantillon, moyennant plus ou moins les résultats. Par ailleurs, comme évoqué précédemment, il peut également s'agir d'une différence de méthode d'analyse. En particulier, les valeurs de TOC mesurées proviennent ici d'une quantification par pyrolyse Rock-Eval, tandis que celles obtenues par Takashima et al. (2009) et Jarvis et al. (2011) l'étaient par analyseur élémentaire.

En s'affranchissant des variations d'épaisseurs observées dans les différentes études, en replaçant les mesures le long de l'échelle de Lambruisse (cette étude), un schéma typique de l'excursion positive du $\delta^{13}C$ au passage cénomanien-turonien est clairement identifiable (Fig. B.8), confirmant ainsi la robustesse de notre cadre stratigraphique pour les coupes du Bassin Vocontien. De même, la position stratigraphique du PCE correspond bien à l'intervalle d'interruption des enrichissements en TOC au cours de l'OAE 2 (Fig. B.8). Enfin, contrairement à ceux du $\delta^{13}C$, la compilation des signaux de $\delta^{18}O$ met en lumière des valeurs différentes entre les différents enregistrements. Malgré ces différences, possiblement expliquées par des déviations liées aux mesures ou à l'échantillonnage (échantillons frais ou affectés par une altération de surface), des tendances similaires entres les différents signaux, sont observées (Fig. B.8).

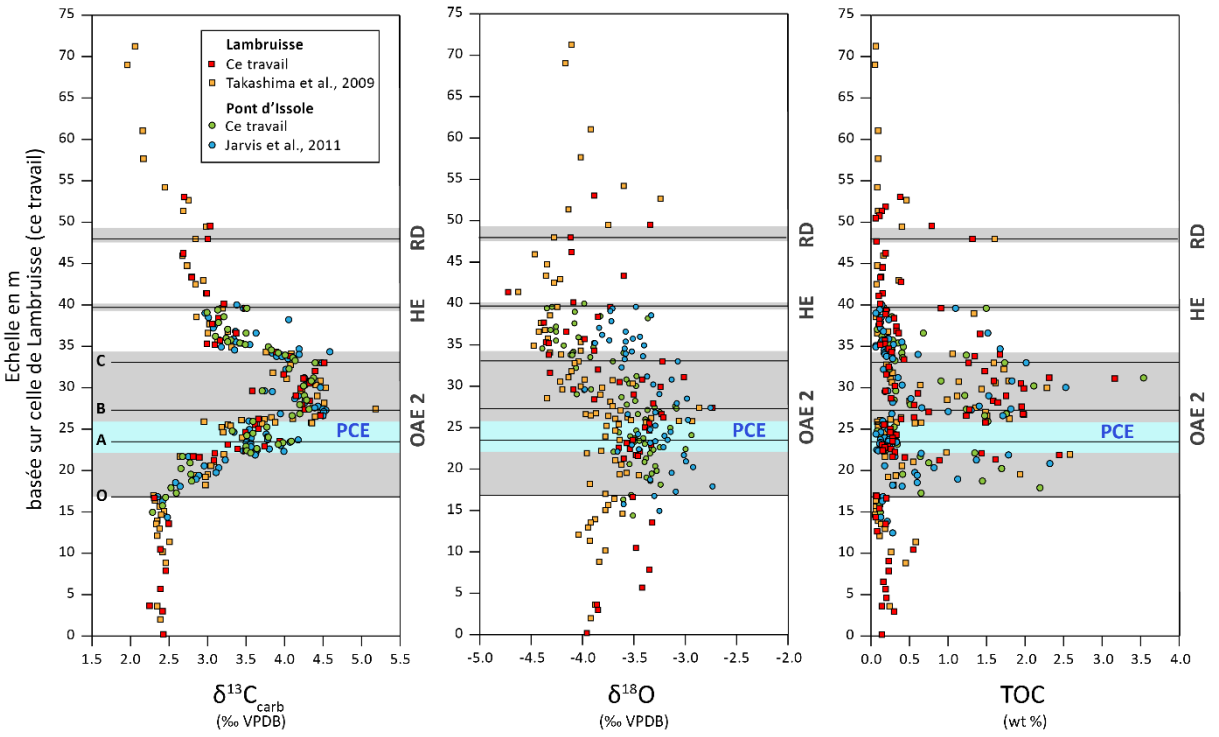


Figure B.8 *Compilation de données de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ et TOC (ce travail ; Takashima et al., 2009 ; Jarvis et al., 2011) des coupes de Pont d'Issole et Lambruisse corrélées chimiostratigraphiquement et replacées sur notre échelle stratigraphique de la coupe de Lambruisse*

IV. Conditions d'oxygénation oscillantes dans le Bassin Vocontien (SE France) au cours de l'Évènement Océanique Anoxique 2 (OAE 2)

Résumé

La limite Cénomanien-Turonien (~ 94 Ma) est marquée par un épisode d'enfouissement étendu de carbone organique essentiellement associée à de faibles concentrations en oxygène dans les eaux océaniques profondes, appelé Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2). Dans le Bassin Vocontian (SE France), la coupe de Pont d'Issole expose un intervalle de 22 m, appelé Niveau Thomel, représentant l'expression sédimentaire locale de l'OAE 2. Ce niveau est caractérisé par des niveaux de marnes sombres riches en matière organique d'origine marine (TOC jusqu'à 2.5 wt%). Une phase de perturbation épisodique au sein de cet intervalle d'enrichissement en TOC est représentée par un niveau de calcaires bioturbés au sein du Niveau Thomel, reflétant une réoxygénation des eaux profondes au cours du Plenus Cold Event. Des oscillations dans des conditions d'oxygénation au cours de l'OAE 2 sont attestées par des variations dans le degré de pyritisation des sédiments reflétant des conditions suboxiques à anoxiques, associées aux intervalles de riches en matière organique. Ces variations sont en outre mis en évidence par enrichissement en éléments traces sensible aux conditions d'oxygénation (Mo, V, Zn) dans les sédiments contenants au minimum (1.5 wt%), pouvant correspondre à un seuil entre des conditions suboxiques et anoxiques à Pont d'Issole. Des faibles concentrations en Mn et en Fe au sein des sédiments présentant des valeurs de TOC d'au minimum 0.3 wt% marquent également des conditions appauvries en oxygène supportant des conditions suboxiques. La remobilisation du phosphore depuis les sédiments vers la colonne d'eau sous ces conditions appauvries en oxygène pourrait avoir contribué au maintien de la productivité primaire de surface dans le bassin, participant à la consommation de l'O_2 libre de la colonne d'eau. Une excursion négative des compositions isotopiques du soufre contenu dans les pyrites ($\delta^{34}S_{py}$), atteignant des valeurs jusqu'a -40‰, suggère que la zone à sulfato-réduction microbienne ne fut pas limitée en sulfates disponibles et fut caractérisée par une précipitation de pyrites dans un système ouvert au regard du réservoir marin de sulfates. Cette interprétation sur le cycle du soufre dans le Bassin Vocontien est probablement liée à une augmentation de la disponibilité en sulfates dans l'eau de mer, associée à l'émission de matériels gazeux d'une grande province volcanique à l'initiation de l'OAE 2.

Oscillating redox conditions in the Vocontian Basin (SE France) during Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2)

Julien Danzelle [a*], Laurent Riquier [a], François Baudin [a], Christophe Thomazo [b], Emmanuelle Pucéat [b]

[a] Sorbonne Université, CNRS-INSU, ISTeP UMR 7193, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

[b] Université Bourgogne Franche-Comté, Biogéosciences UMR CNRS 6282, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France

*Corresponding author : Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, UMR ISTeP, Case 117, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France, Tel : +33 1 44 27 47 86. Email address: julien.danzelle@sorbonne-universite.fr

Keywords: OAE 2; Vocontian Basin; Redox conditions; Trace metals; Iron speciation; Sulfur isotope

Highlights:

- **RSTE reveal suboxic to anoxic conditions in the Vocontian Basin during OAE 2**
- **PCE is marked by a return to oxic conditions, related to better-ventilated waters**
- **Sulfide production in sediments has limited P burial sorption onto Fe-oxyhydroxides**
- **P regeneration in the water column may have sustained primary productivity**
- **Volcanic SO_4 and CO_2 input could have been the triggering factor for OAE 2**

Abstract

The Cenomanian-Turonian boundary (~94 Ma) was marked by an episode of widespread organic carbon burial largely associated with low oxygen concentrations in bottom oceanic waters, named Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2). In the Vocontian Basin (SE France), the Pont d'Issole section exposes a 22 m interval called Niveau Thomel, the local sedimentary expression of OAE 2, characterized by levels of laminated dark shales with marine-derived organic matter enrichments (up to 2.5 wt%). An episodic disruption in total organic carbon (TOC) enrichment is observed in bioturbated limestones within the Niveau Thomel, reflecting bottom-water reoxygenation associated to the Plenus Cold Event. Oscillations in redox conditions during OAE 2 are evidenced by variations in the degree of pyritisation of the sediments reflecting suboxic to anoxic conditions associated with organic-rich intervals. These variations are additionally highlighted by enrichments in redox-sensitive trace elements (Mo, V, Zn) in sediments containing at least 1.5 wt% TOC, which may reflect a threshold between suboxic and anoxic conditions at Pont d'Issole section. Low Mn and Fe concentrations in > 0.3 wt% TOC samples mark a large O2 depletion in pore waters. Phosphorus released from the sediments under deoxygenated conditions could have contributed to sustain the primary productivity in the basin, promoting further O_2 consumption. A large negative excursion in the sulfur isotopic composition of pyrite (δ^{34}Spy) with minimum values down to −40‰ suggests that microbial sulfate reduction was non sulfate-limited and was characterized by pyrite precipitation in an open system with regard to the marine sulfate reservoir. This feature is probably linked to a higher sulfate availability within the Vocontian Basin due to important Large Igneous Province outgassing at the onset of OAE 2.

1. Introduction

The Cretaceous was a period marked by the occurrence of Oceanic Anoxic Events (Jenkyns, 2010) evidenced by enhanced accumulation of organic matter in the sediments. The Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2), spanning the Cenomanian-Turonian boundary (CTB; ~94 Ma), represents the most expanded OAE with widespread synchronous deposition of organic-rich sediments, referred as black shales (Schlanger and Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1980; Arthur et al., 1990) (Fig. 4.1). Massive burial of isotopically light organic carbon is reflected by a > 2‰ positive excursion in the global carbon isotopic signature of carbonates and organic matter during this event (Scholle and Arthur, 1980; Tsikos et al., 2004). It has been suggested that the main driver of this evolution was the development of worldwide basin bottom-water anoxia due to a conjuncture of favorable conditions (Meyer and Kump, 2008). In the Cenomanian-Turonian time interval, an extremely warm climate (Pucéat et al., 2003; Forster et al., 2007; Friedrich et al., 2012; O'Brien et al., 2017) and the resulting reduced latitudinal thermal gradient limited oxygen solubility in the oceans (Hotinski et al., 2001; Takashima et al., 2006). This was probably favored by high atmospheric CO_2 concentrations and favorable paleogeography (Barron et al., 1995; Royer et al., 2012). Emplacement of Large Igneous Provinces (LIPs; Fig. 4.1) at that time, like the Caribbean LIP and High Arctic LIP (Snow et al., 2005; Kuroda et al., 2007; Turgeon and Creaser, 2008; Du Vivier et al., 2014) is usually considered to be the source of increased oceanic and atmospheric CO2 concentrations (Sinninghe Damsté et al., 2008). Strong temporal correlation between OAEs oc- currence and LIPs emplacements (Jones and Jenkyns, 2001) is consistent with this inference.

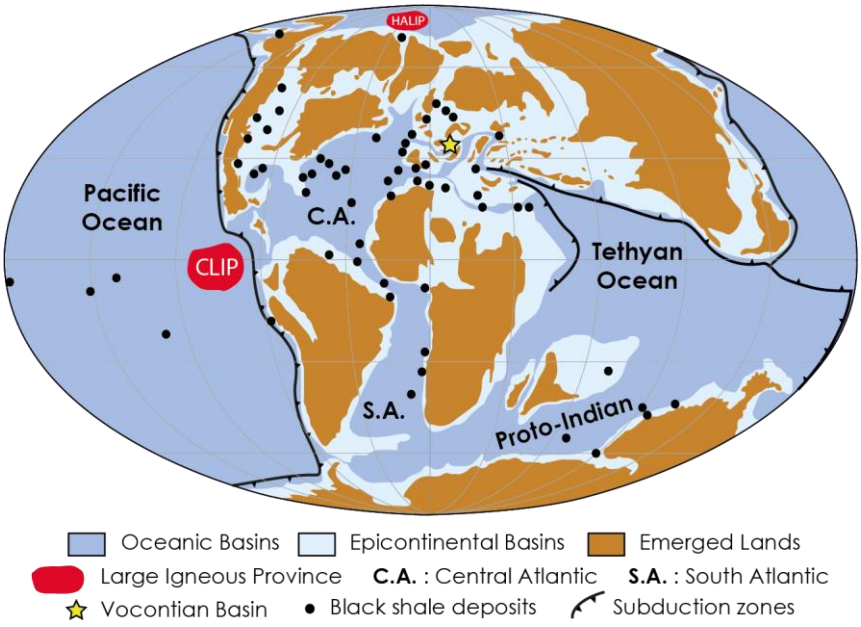


Figure 4.1 *Global distribution of black shale deposits and major Large Igneous Provinces (LIPs), the Caribbean LIP (CLIP) and High Arctic LIP (HALIP), associated with Cenomanian-Turonian boundary. Black circles represent the location of the black shales compiled from the literature (modified from the compilations published in Takashima et al., 2006 and Trabucho Alexandre et al., 2010). The paleogeographic reconstruction was modified from Blakey (2011)*

As a consequence, a blooming primary productivity that thrive on newly available micronutrients such as reduced metals may have contributed to marine dissolved depletion through enhanced export of organic matter and its oxidation to deplete marine dissolved oxygen (Sinton and Duncan, 1997; Leckie et al., 2002; Monteiro et al., 2012). Accelerated hydrological cycle and enhanced silicate weathering could also have contributed to increase nutrient input to the oceans (Mort et al., 2007a; Frijia and Parente, 2008; Pogge van Strandmann et al., 2013). Regional parameters such as basin spatial configurations and associated oceanic circulation dynamics might account for the worldwide variations in the expression of OAE 2 in terms of intensity and kinetic parameters (Trabucho Alexandre et al., 2010; van Helmond et al., 2014a; Zheng et al., 2016). For instance, deep and confined oceanic basins, as the Central Atlantic at that time, appear prone to sluggish deep circulation, pronounced stratification and intense anoxic conditions (van Helmond et al., 2014a; Donnadieu et al., 2016).

Presence of organic-rich sediment accumulation in the deepest parts of the Vocontian Basin (SE France) indicates that O_2-depleted conditions in bottom waters during oAE 2 reached this epicontinental setting. Alternation between laminated dark shales with TOC values up to 2.5 wt% and bioturbated carbonates reveals, however, important variations in the sedimentary regime and redox conditions (Crumière et al., 1990; Jarvis et al., 2011). An important phase of disturbance within the dark shale interval has been attributed to a cooling episode within OAE 2, called the Plenus Cold Event (PCE), evidenced by a transient return toward lighter values in the $\delta^{13}C$ record within the positive excursion (Jarvis et al., 2011). This episode, recognized in several Central Atlantic and Tethyan sites corresponds to a spreading of cooler waters southward and is interpreted as a negative climatic feedback response after organic carbon sequestration and subsequent drop in atmospheric pCO_2 (Jarvis et al., 2011).

To precisely assess temporal variations in organic burial and redox conditions in the Pont d'Issole section, concentrations of selected redox sensitive trace-elements (RSTE) were measured and iron mineral speciation was performed and was confronted with TOC measurements. Redox facies were attributed following the depositional environments described in Tyson and Pearson (1991) and redefined in Algeo and Maynard (2004) and in Tribovillard et al. (2006). Oxic conditions corresponds to O_2 concentrations in bottom waters >2.0 $ml.l^{-1}$ allowing for aerobic decay of organic matter. Between 2.0 and 0.2 ml $O_2.l^{-1}$ H_2O, conditions are referred as suboxic and presence of H_2S is restricted to the pore waters below the sediment-water interface. When free O_2 in bottom waters become strongly depleted, i.e. <0.2 $ml.l^{-1}$ H_2O, conditions are considered as anoxic (non-sulfidic). Anoxic facies may correspond to the expansion of a zone of free H_2S toward the sediment-water interface. Finally, when H_2S reaches the bottom waters and then when O_2 is absent depositional environment is referred to as euxinic (anoxic sulfidic).

We also investigated the evolution of the biogeochemical sulfur cycling and its expression, using $\delta^{34}S$ analyses of extracted pyrite. Sulfur isotope composition, presented here, not only provides new clues on microbial sulfate-reducing (MSR) activity in this basin but also on intra-basin connections between sulfide and sulfate reservoirs and sulfate availability for MSR.

2. Geological setting

Since the early Cretaceous, the Vocontian Basin was an epicontinental gulf forming part of the northern Alpine Ocean in the Tethyan realm at a latitudinal position between 30° and 35°N (Dercourt et al., 1993) (Fig. 4.2). All along the Late Cretaceous, this basin was affected by a N-S compressive dynamic (Porthault, 1974) linked to the initiation of the closure of the entire Tethys Ocean. These movements were the major agent governing the geometry of several local basins. The Vocontian Basin was limited in its western border by the crystalline Massif Central and in the South by the Durancian isthmus. To the East, the basin seemed less confined even if the deepest domain was structurally disconnected to the submarine platform by active strike-slip faults (Grosheny et al., 2017; Fig. 4.2).

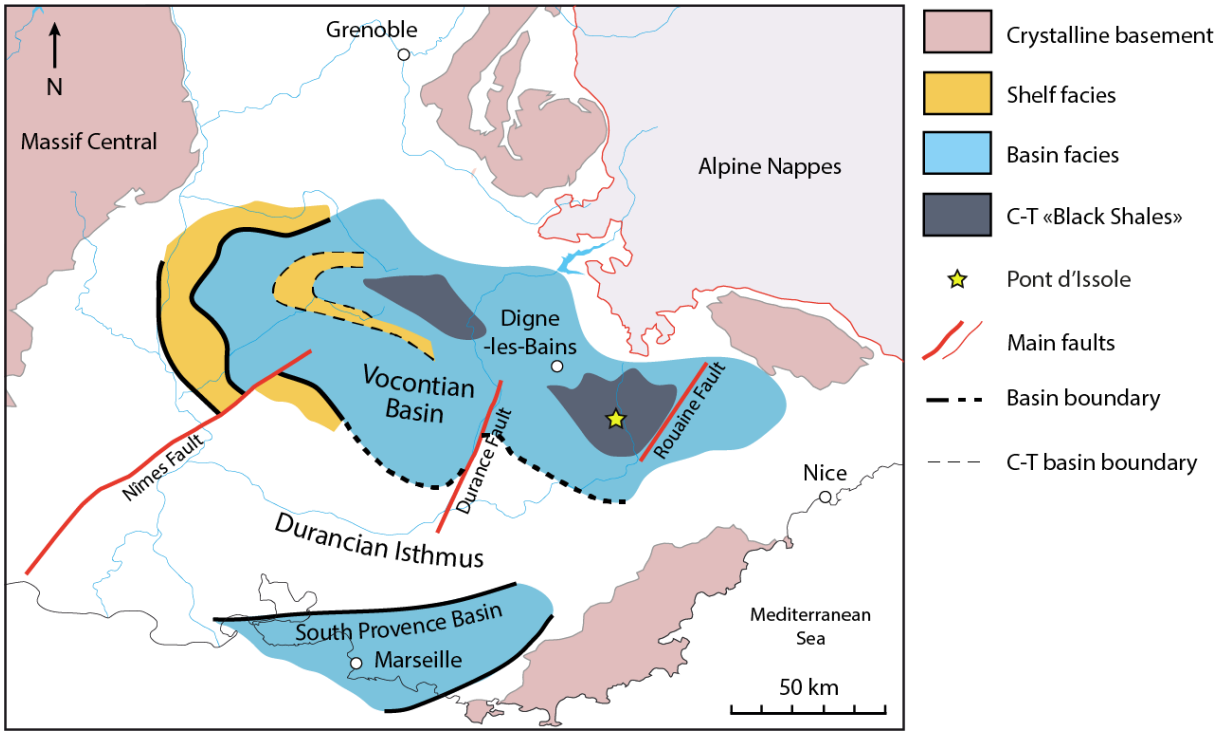


Figure 4.2 *Paleogeographic map of the Cenomanian in SE France (modified after Grosheny et al., 2017). The thick lines represent the basin boundary during the Cenomanian, the thin dashed lines correspond to shore line during the Cenomanian-Turonian boundary associated to the forced regression regime*

Maximal paleodepths in the Vocontian Basin at the CTB was estimated to few hundred meters based on storm deposits on the outer platform and the presence of sponge spicules reflecting hemipelagic sedimentation (Grosheny et al., 2006). The CTB usually consists of a peculiar facies marked by a distinct interval of dark marls enriched in organic matter content, up to 3% (Crumière et al., 1990; Takashima et al., 2009; Jarvis et al., 2011). This ~20-25 m interval called Niveau Thomel extending to the deepest parts of the basin (Fig. 4.2) has been related to OAE 2 first because of its organic matter content and its

foraminifera biostratigraphy (Crumière, 1989), and is considered as an equivalent to the Bonarelli Level in Umbria-Marche in Italy (Arthur and Premoli-Silva, 1982). Its link with OAE 2 has been further confirmed by the stable carbon isotope signature of both inorganic and organic material (Morel, 1998; Jarvis et al., 2011), which display similar trends with a positive excursion of ~2.5‰ recognized worldwide (e.g. Arthur et al., 1988; Jenkyns et al., 1994; Erbacher et al., 2005; Tsikos et al., 2004; Sageman et al., 2006; Forster et al., 2008; Jarvis et al., 2011; Dickson et al., 2017).

3. The Pont d'Issole section

A CTB reference section for the Vocontian Basin is exposed at the locality of Pont d'Issole (44° 4'11.66"N - 6°28'57.56"E) near the village of Thorame-Basse. The Pont d'Issole section is a 26m outcrop displaying an alternation of marlstones and limestones (Fig. 4.3) and exposes continuously the Niveau Thomel (~22m) which is locally defined by the interval between the first apparition of a marly sedimentation and the last thick marl bed at the top. Following the lithostratigraphic divisions described by Jarvis (2011), the Niveau Thomel comprises four well expressed units, called TH1 to TH4 (Fig. 4.3).

At the base of TH1, a pale grey bioturbated limestone presents high abundance and diversity of planktonic foraminifera, benthic foraminifera, radiolarians and sponge spicules (Jarvis et al., 2011). Unit TH1 (~4.5m) corresponds to a calcareous dark shale interval interbedded with fine gray marls. Benthic foraminifera disappear, and planktonic foraminifera are rare and smaller, while radiolarians are common (Grosheny et al., 2006). Bioturbations are limited and dominated by *Chondrites* (Jarvis et al., 2011). An increase in the occurrences of carbonated horizons marks the transition between TH1 and TH2. The second unit, TH2, (~4.5m) is formed by an alternation of highly bioturbated limestone beds and gray marlstones. They are rich in both planktonic and benthic foraminifera, radiolarians, inoceramid fragments and contain sponge spicules, echinoid fragments and shark teeth (Grosheny et al., 2006). The succession TH3-TH4, each one ~6.5m thick, is similar to the TH1-TH2 in fossil content and facies. Top of TH3 presents the most laminated and organic-rich shales of the whole section. Unit TH4 exposes an alternation of bioturbated limestones and marls. Particularly rich in planktonic foraminifera, TH4 is however quite poor in other organic remains (Grosheny et al., 2006). Conversely to TH2, TH4 exposes two cm-thick dark marly interbeds.

The position of the CTB at Pont d'Issole is based on paleontological data and chemostratigraphic correlation. Based on the distribution of planktonic foraminifera, the Cenomanian-Turonian transition has been defined between the last occurrence of the upper Cenomanian index species *Rotalipora cushmani* at the top of TH2 and the first occurrence of the lower Turonian index species *Helvetoglobotruncana helvetica* at the bottom of TH4 (Grosheny et al., 2006) (Fig. 4.3). This interval corresponds to the Partial Range Zone of *Whiteinella archaeocretacea* which results in an uncertainty to locate the base of the Turonian within TH3. However, a correlation made by Jarvis et al. (2011) using

similarities between carbonate carbon stable-isotope time series recorded along both Pont d'Issole section and the English reference section at Eastbourne, where the stratigraphy is well constrained by ammonites, allows to place the CTB within TH3 at 15.19 m (Fig. 4.3).

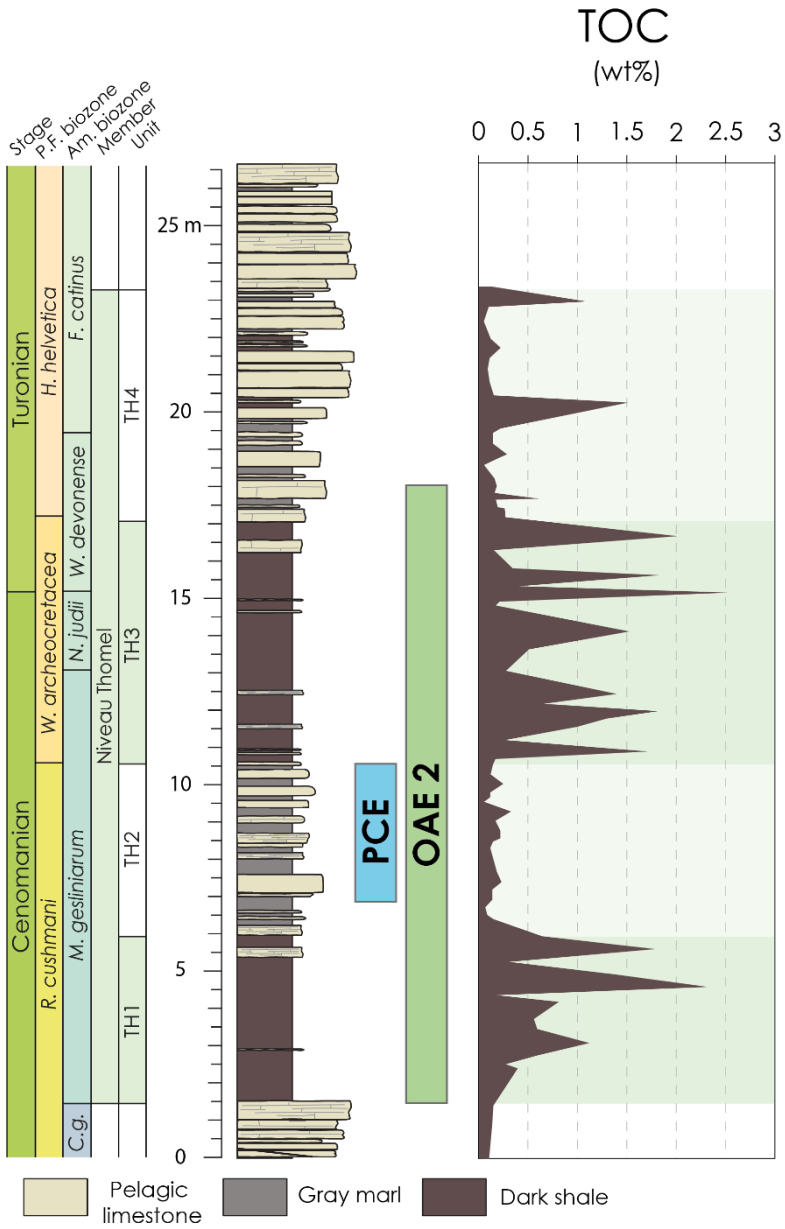


Figure 4.3 *Total organic carbon along the Pont d'Issole section. Planktonic foraminifera (P.F.) biostratigraphy come from Morel (1998), Grosheny et al. (2006) and Jarvis et al. (2011). Ammonites (Am.) biozones and Cenomanian-Turonian boundary were placed by stratigraphic correlation with Eastbourne section (Jarvis et al., 2011). Greenish bands correspond to the Niveau Thomel units.*

4. Materials and Methods

For this study, 60 samples were collected along the 22 m representing the Niveau Thomel in the Pont d'Issole section. The multiproxy approach includes organic (Rock-Eval pyrolysis) isotope ($\delta^{34}S$), and inorganic geochemistry (major and trace-elements, iron mineral speciation). Bulk rock samples were powdered to < 60 μm using a ring and puck mill at the Biogeosciences Laboratory of the Université de Bourgogne Franche-Comté in Dijon, France.

4.1. Rock-Eval pyrolysis

Total organic carbon content (wt% TOC) in samples was determined with the Rock-Eval™ 6 at the ISTeP laboratory of the Sorbonne University following the sequential pyrolysis and oxidation treatment (Espitalié et al., 1985a, 1985b, 1986; Behar et al., 2001) on 60 mg of powdered bulk sample aliquots. Reproducibility (1σ) is better than ± 0.05 wt‰ based on duplicates of laboratory standard.

4.2. Sulfur isotopes

Sulfur extractions from sediments were carried out on 39 samples using the method described by Canfield et al. (1986). This method is based on a wet chemical extraction of the sulfides contained in the samples, 39 in this study, by reduction using a hot and acidic chromium solution (1M $CrCl_2$, 6N HCl). Pyrite is, therein, largely the main fraction of chromium reducible sulfur in the sediments. The reaction releases H_2S that is subsequently trapped in a 3% $AgNO_3$ solution in the solid form of Ag_2S. Dried and rinsed Ag_2S is then weighted for gravimetric quantification of sample sulfur content. Ag_2S powder (~500 μg) was mixed with an equivalent weight of tungsten trioxide in tin capsules before combustion in a Vario pyro cube (Elementar GmbH™). Sulfur isotope composition ($\delta^{34}S$) was then measured on the SO_2 molecules using an IsoPrime IRMS device at the Biogeosciences Laboratory. International standards (IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3) were used for calibration and results were reported in the δ-notation relative to the Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT) standard. Reproducibility (1σ) is usually better than 0.3‰ based on duplicate analyses.

4.3. Major and trace-element concentration

Selected major (Al, Fe, Mn, P) and trace-elements (Mo, U, V, Zn) compositions of 60 samples were determined respectively with an ICP-OES (5100 SVDV Agilent) and an ICP-MS 'QQQ' (8800 Agilent) at the ISTeP laboratory of the Sorbonne University. Acid attacks consisted on simultaneous dissolutions by HF, HNO_3 and HCl for digesting both carbonated and siliciclastic fractions on

micropowdered samples. Organic matter was removed by pouring H_2O_2 in the solutions. Standard reference materials and blanks were prepared according to the same procedure. Accuracy and precision of the measures are better than 2% for major elements and 5% for trace-elements, determined by international standards and replicate sample analysis.

In order to discriminate major and trace-element from detrital origin and those representative of the marine background, concentrations have been normalized to Al (e.g. Calvert and Pedersen, 1993; Morford et al., 2001). Al is considered as a robust tracer of detrital input and because of its ability to be not affected by biological or diagenetic processes. Lastly, enrichment factors (EF) with respect to the Upper Crust values (Wedepohl 1995; Taylor and McLennan, 1985; McLennan, 2001) were calculated following the formula: $EF_{element\ X}=(X/Al)_{sample}/(X/Al)_{Upper\ Crust}$ in order to highlight enrichment from detrital background.

4.4. Iron speciation

Iron mineral speciation and quantification follow the sequential iron extraction procedure proposed by Poulton and Canfield (2005) and described in details in Sauvage et al. (2013). Four different mineral phases were extracted: (1) carbonate-associated Fe (Fe_{carb}) present in siderite and ankerite; (2) Fe contained in oxyhydroxides (Fe_{ox}) including hematite, goethite, akaganeite, lepidocrocite and ferrihydrite; (3) magnetite (Fe_{mag}); (4) Fe bound to poorly reactive sheet silicates (Fe_{PRS}) including biotite, chlorite and glauconite. Each extracted species of iron described above was reacted with phenantroline and the concentration of the resulting Fe^{2+}-phenantroline complex was measured using a Jenways spectral photometer Series 67 at 515 nm, at the Biogeosciences Laboratory, following the method proposed in Reuschel et al. (2012) and described in Sauvage et al. (2013). The concentration of sulfur associated with pyrite (S_{py}) was determined from the chromium reducible sulfur extraction by gravimetric quantification. Iron associated with pyrite (Fe_{py}) was calculated from the S_{py} assuming stoichiometric ratio. Because of their high reactivity toward hydrogen sulfide (Canfield et al., 1992; Poulton et al., 2004), the sum of Fe_{carb}, Fe_{ox}, Fe_{mag} and Fe_{py} are referred as 'Highly Reactive' Fe fraction (Fe_{HR}) of the Fe_T. Fe_{HR}/Fe_T ratio is then commonly used to argue for anoxic conditions when values are above a threshold of 0.38 (Raiswell and Canfield, 1998). Fe_{HR} enrichment, in excess toward this maximal detrital background, indicates an external source of reactive Fe decoupled from the siliciclastic flux. Degree of pyritisation (DOP) corresponding to the ratio of Fe_{py} to total reactive Fe (Fe_{HR} + Fe_{PRS}) (Raiswell et al., 1988) is also frequently used as a paleoredox proxy based on empiric thresholds above 0.45 for anoxic conditions and 0.75 for euxinic once.

5. Results

5.1. Organic Matter

Variations in TOC along the section agree well with the lithostratigraphic description (Fig. 4.3). More shaly units within the Niveau Thomel are associated with high TOC values with maximal values within TH1 (TOC = 2.3 wt%) and at the top of TH3 (TOC = 2.5 wt%). Those two intervals are, however, also characterized by variations in TOC within the laminations. Pre-OAE carbonates as well as the carbonated sequences of units TH2 and TH4 are very poor in organic matter, with TOC values mainly lower than < 0.2 wt%. Only two marly interbeds within TH4 show slight TOC enrichment with values of 1.5 and 1.1 wt%, respectively. Those values confirm previous TOC contents found in the Niveau Thomel for this section (Crumière, 1989; Crumière et al., 1990, 1991; Morel, 1998; Jarvis et al., 2011). As part of the Rock-Eval analyses, the hydrogen and oxygen indices have been obtained and corroborate the previous report of Crumière et al. (1991), arguing for a mixture of Type II and Type III, with a majority of the organic-rich samples associated with Type II.

5.2. Iron mineral speciation

Along the section, the Fe_{HR}/Fe_T values oscillate around the 0.38 threshold representing the boundary between oxic and anoxic conditions (Canfield and Poulton, 1998) (Fig. 4.4). In details, from the base of the section to the top of TH1, Fe_{HR}/Fe_T ratio decrease down to 0.27. Within the TH2, the values are higher and range from 0.26 to 0.58. Within TH3, ratios are close to 0.38 except at the base where it reaches 0.58, and at the top where an extremely elevated Fe_{HR}/Fe_T value (0.84) is recorded. The top of the section, corresponding to TH4, exhibits, relatively lower values and are mostly below the 0.38 canonic threshold.

The DOP signal shows large variations with a strong lithological control. In the two shaly intervals, TH1 and TH3, the DOP shows moderate values, ranging between 0.36 and 0.53. A peak of DOP reaching 0.79 is observed at the top of TH3 and corresponds to the highest value in Fe_{HR}/Fe_T. Transitions from TH1 to TH2, and TH3 to TH4 are characterized by decreasing DOP following the transitions toward more calcareous lithology. Within TH2 and TH4, the low DOP signal is punctually disrupted by few higher values which never exceed 0.37 (Fig. 4.4).

Like the DOP, S_{py} values are strongly related to the lithological variations with the lowest values recorded in the calcareous intervals (Pre-Thomel, TH2 and TH4) which never exceeds 0.2%. Conversely, within TH1 and TH3, S_{py} concentrations are mainly above 0.2%, and the highest S_{py} concentrations correspond to the highest DOP values. It is interesting to note that samples with $S_{py} > 0.2$ % are concordant with the highest DOP values.

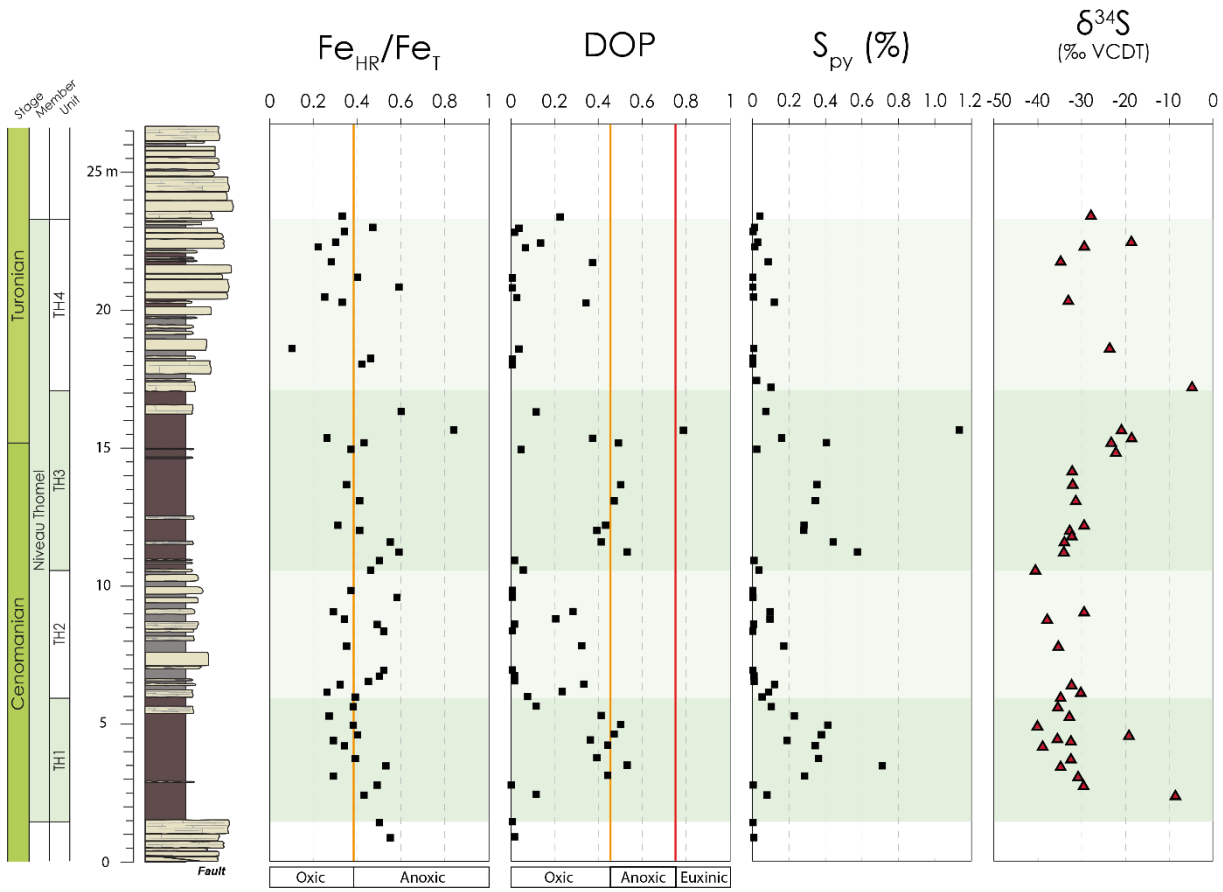


Figure 4.4 *Mineral iron speciation proxies. Vertical orange line represent thresholds for delimiting oxic and anoxic conditions as described by Poulton and Canfield (2005) for the Fe_{HR}/Fe_T ratio, and by Raiswell et al. (1988) for the DOP profile. Vertcial red line is the threshold for delimiting anoxic and euxinic conditions (Raiswell et al., 1988). Sulfur isotope composition ($\delta^{34}S$) carried out on pyrite*

5.3. Sulfur isotopes

TH1 is marked by a rapid ~31.5‰ negative excursion from -8.7‰ at its base to -40.2‰ which is followed by a ~+10‰ increase toward its top. A return toward more negative values (-40.6‰) is observed in TH2. TH3 unit values display a progressive increase in $\delta^{34}S_{py}$ up to a value of -4.9‰ at the TH3-TH4 boundary. TH4 represents a second phase of $\delta^{34}S_{py}$ decrease toward negative values (-34.9‰) up to the top of the Niveau Thomel, which is finally characterized by a return to heavier isotopic compositions (-18.8‰) (Fig. 4.4).

5.4. Major and trace-elements

The EF records for Mo, V and Zn present comparable trends. For most part of the Pont d'Issole section, they show values close to those of Upper Crust element/Al ratio. Only few enrichment peaks

are recorded within the shaly intervals at the top of TH1, at the base and at the top of TH3 and within TH4 (Fig. 4.5). The top of TH1 presents EF for Mo, V and Zn reaching 4.6, 3.0 and 6.0, respectively. The base of TH3 is marked by Mo-enrichments (up to 8.), not seen for V or Zn. Conversely, the top of TH3 is enriched in both Mo (EF = 10.0), V (3.5) and Zn (8.4). Finally, TH4 shaly beds are enriched in V (EF = 2.2 and 2.0, respectively) but not in Mo or Zn (Fig. 4.5).

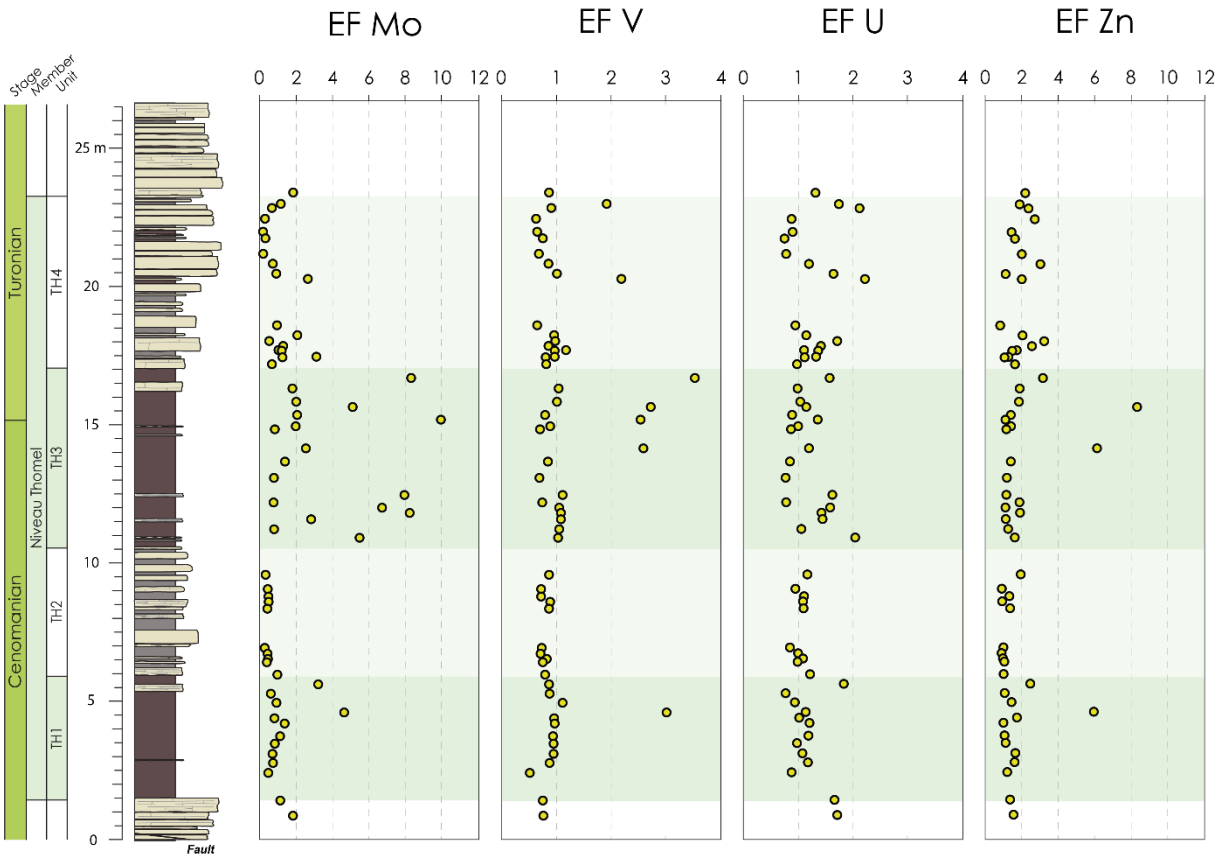


Figure 4.5 *Enrichement factors (EF) profiles of the redox sensitive trace elements (Mo, V, U, Zn). EF was calculated as* $EF(X) = (X/Al)_{sample}/(X/Al)_{Upper\ Crust}$

Conversely to Mo, V and Zn, uranium does not show a specific enrichment in the shaly intervals of the Niveau Thomel, most of EF U values being close to 1.0.

The EF signal of P exhibits large variations across the Pont d'Issole section. Pre-Thomel samples recorded higher values compared to the Upper Crust (EF > 2.0), but a rapid decline is observed at the Niveau Thomel onset. Thus, TH1 and TH3 present low and stable EF around 0.6. Conversely to the RSTE and TOC contents, enrichments are notable in the carbonated TH2 and TH4 reaching respectively 3.1 and 3.9 (Fig. 4.6).

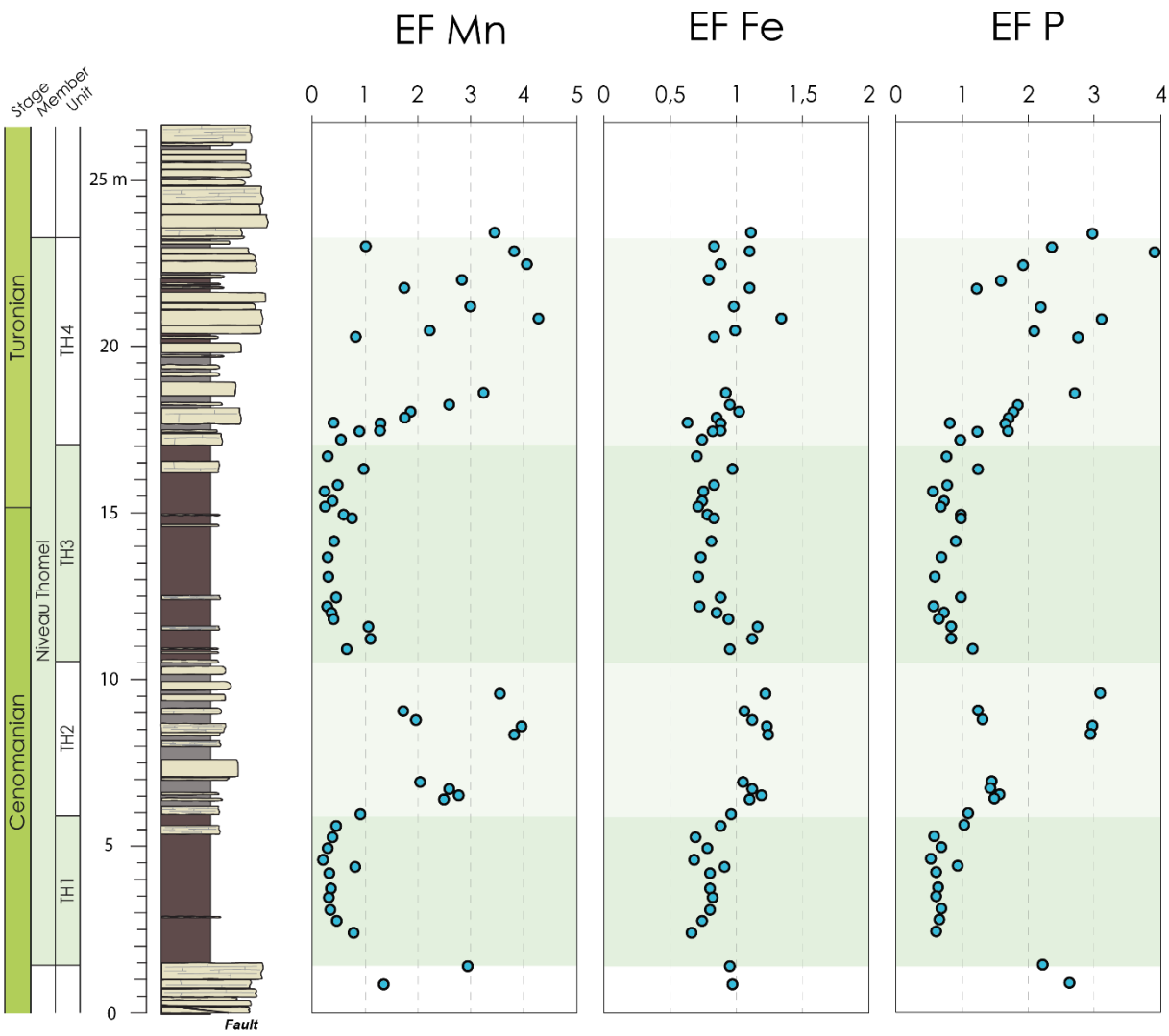


Figure 4.6 *Enrichement factors (EF) profiles of Mn, Fe and P*

Variations of P are broadly correlated with Mn ($r = +0.84$, $p(\alpha) < 0.001$, $n = 60$) and Fe ($r = +0.64$, $p(\alpha) < 0.001$, $n = 60$). Indeed, EF of Fe and Mn exhibit, in the same way as P, large oscillations coeval with lithological changes. For Mn, high contents in pre-Thomel sediments (EF between 1.3 and 2.9) sharply contrast with the very low content recorded within both TH1 and TH3 (EF around 0.3). TH2 and TH4 are marked by high enrichments in comparison to TH1 and TH3 with EF reaching 4.0 and 4.3, respectively. For Fe, most of the EF values roughly correspond to the Upper Crust ratio (EF = 1.0). Fe variations present lower amplitudes than P and Mn with higher values in TH2 and TH4 (EF = 1.2 and 1.3, respectively) and lower values in TH1 and TH3 (EF = 0.7 and 0.6, respectively).

6. Interpretations

6.1. Iron mineral speciation

Iron speciation measurements (Fe_{HR}/Fe_T and DOP) on marine sediments have been extensively used to approach water column redox conditions in both modern (e.g. Canfield et al., 1996; Raiswell and Canfield, 1998; Poulton and Raiswell, 2002, Lyons and Severmann, 2006) and ancient settings, including on OAEs sections (März et al., 2008; Westermann et al., 2014; Poulton et al., 2015). Those studies have demonstrated that, under oxic water column conditions, the Fe_{HR}/Fe_T ratio never exceeds a threshold of 0.38 and is commonly found at 0.14 ± 0.08 in ancient sediments (Poulton and Raiswell, 2002). On the contrary, Fe_{HR}/Fe_T values above 0.38 indicate deposition under anoxic conditions.

Along the Pont d'Issole section, the Fe_{HR}/Fe_T signal oscillates around the 0.38 oxic-anoxic threshold. Organic-rich intervals, TH1 and TH3, mostly present moderate values near the threshold. Highest Fe_{HR}/Fe_T recorded in those two intervals are, however, associated with the highest DOP and S_{py} which suggest that variations within TH1 and TH3 are positively correlated with pyrite formation. In the organic-poor intervals, moderated to higher values (between 0.4 and 0.6) are not correlated with high DOP or S_{py} but with the Fe_{ox} and Fe_{carb} fractions (see Supplementary Data). This observation indicates that, all along the section, pyrite formation is dependent to the highly-reactive iron availability. Decrease in Fe_{ox} and Fe_{carb} in the organic-rich intervals suggest an iron reductive zone near the sediment-water interface allowing the liberation of dissolved iron in the water column. High DOP values (>0.40) and S_{py} concentrations (>0.2%) coupled with Fe_{HR}/Fe_T ratio close to 0.38 correspond to phases of pyrite formation following high rate of Fe_{ox} and Fe_{carb} dissolution. Episodic phases of concomitant high DOP, S_{py} and Fe_{HR}/Fe_T within TH1 and TH3 suggest that pyrite formation was less iron-limited when MSR zone was better coupled with the iron available in seawater. Beyond this redox-induced iron cycling causing variations in reactive iron availability, changes in siliciclastic inputs may have also impact the Fe_{HR}/Fe_T signal (Lyons and Severmann, 2006). Low Fe/Al ratios, under the Upper Crust value (Fig. 4.6) within the organic-rich intervals suggest higher siliciclastic flux. A dilution by terrigenous supply during these intervals could therefore have contributed to lower the Fe_{HR}/Fe_T. On the contrary, during the carbonate-rich intervals, higher Fe/Al could rather indicate that Fe_{HR} are no longer diluted by the terrigenous flux.

Conversely to the Fe_{HR}/Fe_T, DOP show large variations which follow TOC fluctuations along the section. Most of DOP values within organic-rich intervals are located around the 0.45 threshold, suggesting suboxic-anoxic conditions (Fig. 4.4). As the DOP signal also follows the concentrations of S_{py}, variations recorded mostly corresponds to the rate of pyrite precipitation, likely reflecting sulfidic pore waters conditions

The evolution of the DOP reflects a rapid transition from oxic to suboxic-anoxic conditions, corresponding to a 0.3 wt% in TOC threshold (Fig. 4.7) confirming that organic matter is preserved in presence of sulfide in pore waters. Few samples with >0.3 wt% TOC in the oxic zone in the DOP vs. TOC cross plot are all located at the transition between organic-rich and organic-poor intervals, suggesting a delay between organic-matter preservation in suboxic context and sulfide production by MSR (Fig. 4.7).

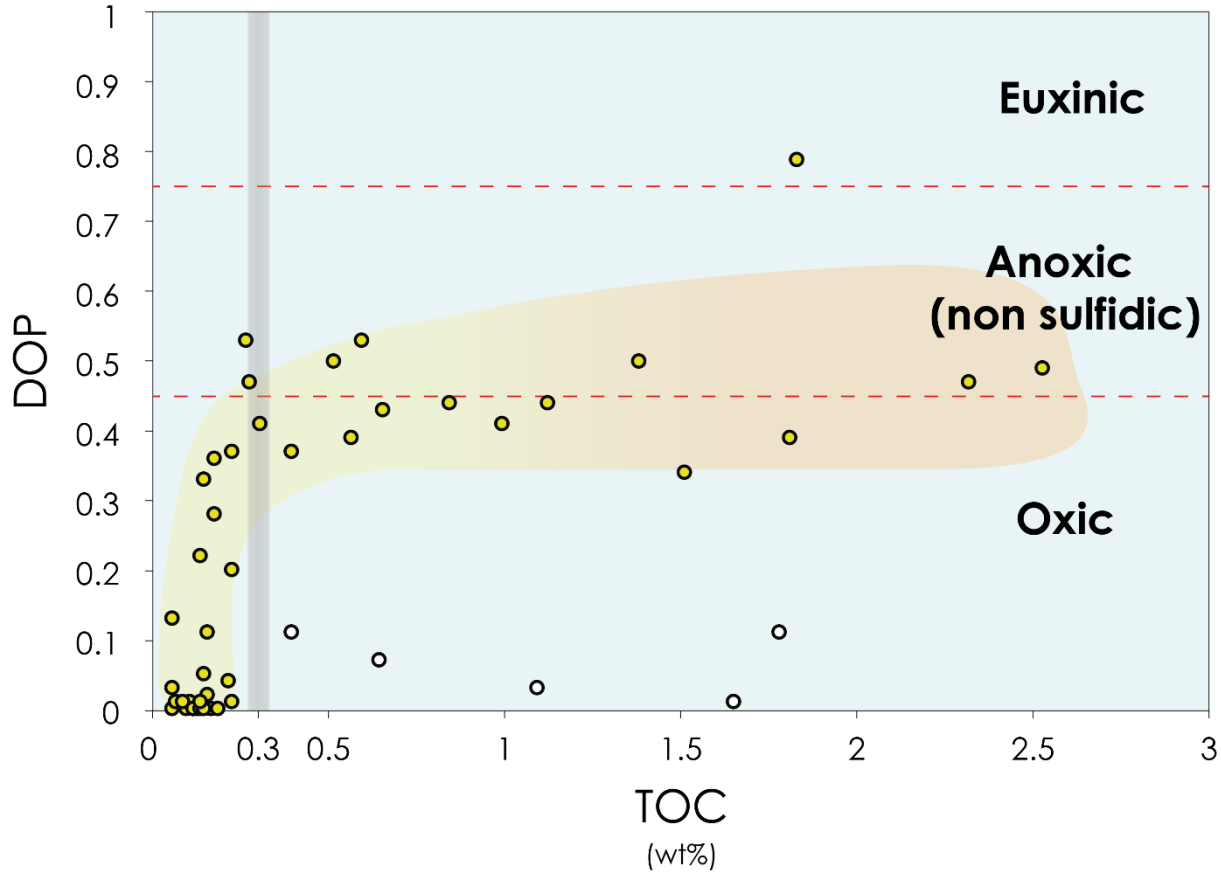


Figure 4.7 *DOP vs. TOC relationship. Horizontal dashed line corresponds to the limits, defined by Raiswell et al. (1988), between oxic, anoxic and euxinic conditions. Grey shaded limit at 0.3 wt% TOC is the estimated oxic-anoxic threshold. White dots are samples which not follow the general trend by presenting >0.3 wt% TOC under oxic conditions in the water column. They correspond to the transitional phases between organic-rich and organic-poor intervals when deoxygenated but not sulfate reductive conditions are present in the sediment and with sufficiently rapid organic matter burial*

6.2. Redox sensitive elements

The ability of RSTE of being enriched or depleted in the sediments under oxygen-depleted settings has been extensively used for the evaluation of paleo-redox conditions associated with organic-rich deposits (Calvert and Pedersen, 1993; Algeo and Maynard, 2004; Algeo and Lyons, 2006;

Brumsack, 2006; Turgeon and Brumsack, 2006; Riquier et al., 2006; Tribovillard et al., 2006). Among them, Mo, U, V and Zn are usually enriched under O_2-depleted conditions and are thus considered to be the most sensitive elements to redox conditions because of their minimal terrigenous influences (Jones and Manning, 1994; Caplan and Bustin, 1999). Others elements as Mn, Fe and P can also be used as redox proxies and could bring complementary information on redox facies. Enrichment factors of these elements was compared to TOC in order to evaluate possible covariations and then for deciphering redox facies (e.g. Algeo and Maynard, 2004).

6.2.1. Molybdenum

Mo uptake from seawater is promoted by Mn-Fe-oxyhydroxides (Calvert and Pedersen, 1993; Crusius et al., 1996; Erickson and Helz, 2000; Zheng et al., 2000) precipitating at the sediment-water interface in well-oxygenated settings. In anoxic bottom waters, Fe-Mn-oxyhydroxides are reduced and Mo is released into solutions as molybdate (MoO_4^{2-}) (Helz et al., 1996; Morse and Luther, 1999; Adelson et al., 2001). Mo can also be accumulated in sediments through adsorption onto humic substances (Brumsack, 1989; Helz et al., 1996). In anoxic sediment pore waters, Mo could be released by sulfate-reducing bacteria decaying this organic matter. Further reduction in presence of hydrogen sulfide leads to the formation of thiomolybdate ($MoO_xS_{(4-x)}^{2-}$, x = 0 to 3; Calvert and Pedersen, 1993). Thiomolybdate is particle-reactive and has the capacity of being scavenged by sulfur-rich organic matter or in iron sulfide (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Helz et al., 1996; Tribovillard et al., 2004a). Under O_2-depleted conditions, Mo accumulation is then correlated to H_2S activity (Erickson and Helz, 2000; Zheng et al., 2000). In that case, elevated Mo concentration in sediments rather reflects euxinic conditions than anoxic non-euxinic ones (Algeo and Maynard, 2004; Algeo and Lyons, 2006).

Molybdenum show noticeable enrichment factors (>4.0) in samples with >1.5 wt% TOC (Fig. 4.8). These enrichments factors are also concomitant with the highest DOP (>0.4) and S_{py} values (>0.2%) suggesting that Mo is likely both present within organic complex and within authigenic sulfides.

6.2.2. Vanadium

V is present in oxic water in the form of vanadate oxyanions (HVO_4^{2-}) which is mainly adsorbed onto Fe-Mn-oxyhydroxides (Calvert and Piper, 1984). In reducing environments, V is reduced into V(IV) and favors the formation of organometallic ligands (Morford and Emerson, 1999). In the presence of free H_2S, V is reduced into V(III) able to be associated with geoporphyrins or to be precipitated as solid oxide (V_2O_3) or hydroxide ($V(OH)_3$) phase (Breit and Wanty, 1991; Wanty and Goldhaber, 1992). V enrichment in sediments is thus controlled by the degree of anoxia and the formation of these different

phases. Under euxinic conditions, V is, conversely to Mo, not scavenged in solid solution by Fe-sulfides but remains in its insoluble oxyhydroxide form.

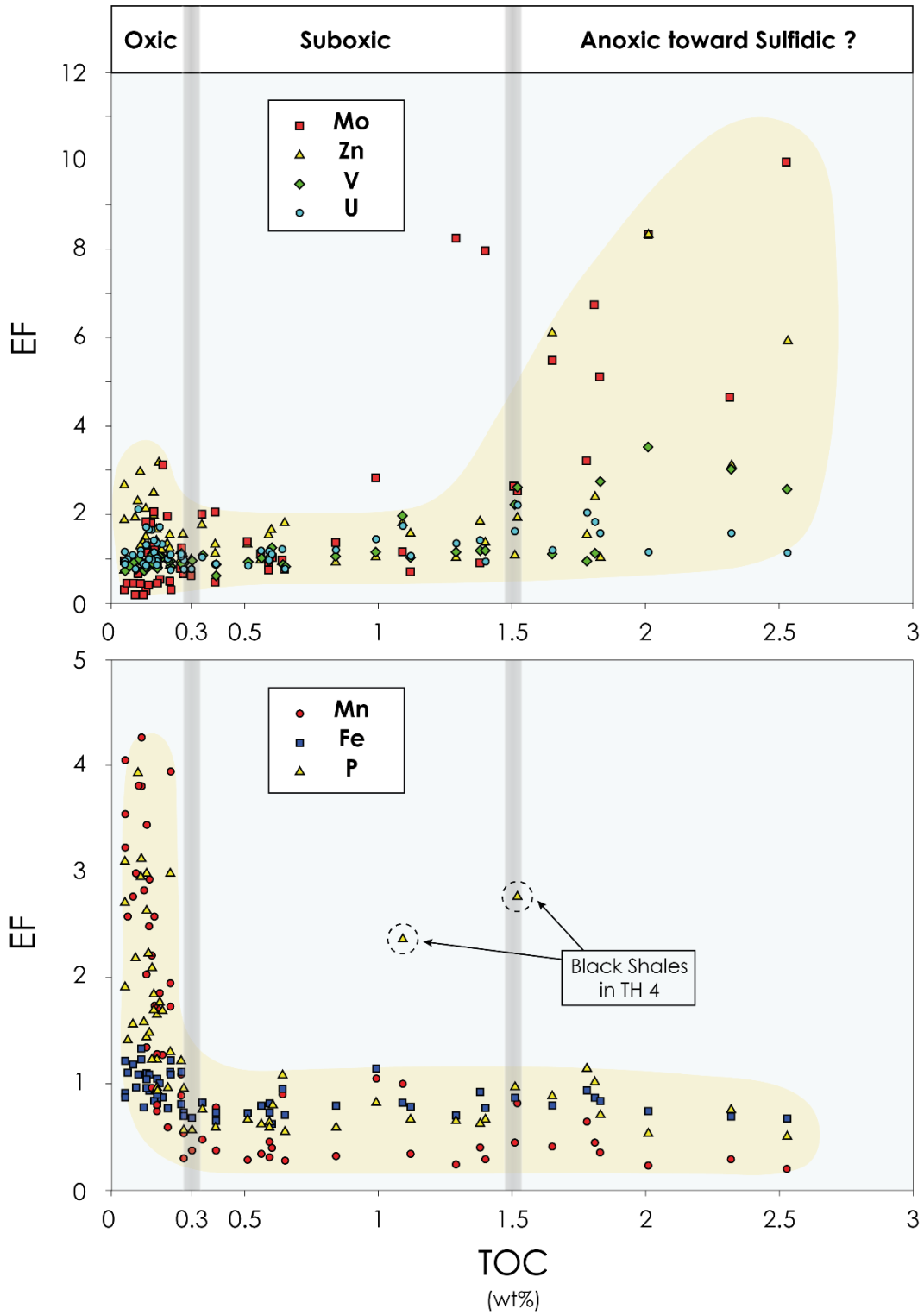


Figure 4.8 *Enrichments factors of RSTE and Mn, Fe, P confronted to the TOC. The 0.3 wt% TOC threshold defined by the DOP vs. TOC proxy corresponds here to the oxic-suboxic transition on the base of RSTE enrichments. The boundary defined at 1.5 wt% TOC is interpreted as the suboxic-anoxic transition marked by the development of free H_2S toward the sediment-water interface*

Vanadium enrichments present two different behaviors above the TOC threshold of 1.5 wt%. A subset of the samples falls on the background concentration trend line while others exhibits a strong positive covariation with TOC followed by an appreciable decrease above 2 wt% TOC (Fig. 4.8). This dichotomy may be explained by the formation of the two V-bearing phases under anoxic (organometallic ligands) and euxinic conditions (solid oxide and hydroxide) which have contrasted solubilities (Calvert and Pedersen, 1993; Algeo and Maynard, 2004). Low V concentration associated with high TOC is probably due to post-depositional removal from more soluble organometallic ligands. Thus, V enrichments seem to be more indicative of euxinia than Mo.

6.2.3. Zinc

Under oxic environments, Zn acts as a micronutrient and is present as Zn^{2+} or $ZnCl^{+}$ (Calvert and Pedersen, 1993) but it predominantly forms complexes with humic and fulvic acids (Achterberg et al., 1997) and may also be adsorbed onto particulate Mn-Fe-oxyhydroxides (Fernex et al., 1992). Zn can be enriched in sediments through anoxic conditions, as ZnS, forming a solid solution in pyrite precipitating from MSR activity and in sphalerite ([Zn, Fe]S) (Brumsack, 1980; Huerta-Diaz and Morse, 1992; Morse and Luther, 1999).

Zn content presents, here, noticeable enrichments (up to 3.2) in very low TOC content (< 0.3%) samples probably under conditions where Mn-Fe-oxyhydroxides are stable in the sediments. Zn enrichments also appear in some higher organic-rich samples (TOC > 1.5%) (Fig. 4.8). Those enrichments are possibly related to the uptake in Fe-sulfides under sulfidic conditions, concordant with the V enrichments.

6.2.4. Uranium

Conversely to Mo, Fe-Mn redox cycling does not influence sedimentary U concentrations. Under oxic conditions, U is present in uranyl carbonate complex form (Calvert and Pedersen, 1993) and its enrichment is limited (Morford et al., 2009). Under anoxic conditions, reduction of U(VI) into U(IV) occurring only within the sediment and formation of highly soluble uranyl ion (UO_2^{+}) allow its uptake with organic-metal ligands on humic acids (Klinkhammer and Palmer, 1991). Increase in uranium in sediment is initiated when Fe(III) becomes reduced into Fe(II) (Zheng et al., 2002). U enrichment occurs, consequently, at weaker reductive conditions than Mo (Morford et al., 2009).

In the Pont d'Issole section, U is enriched neither in the intervals where anoxia was evidenced by mineral iron speciation measurements nor in the >1.5wt% TOC samples marked by enrichments of the others RSTE (Fig. 4.8). This behavior was unexpected because U is prone to be more enriched than Mo in anoxic non-euxinic conditions (Tribovillard et al., 2006; Algeo and Tribovillard, 2009).

However, as it has been demonstrated, U is sensitive to post-depositional reoxygenation at a greater degree than the other RSTE (Morfort et al., 2001), then it is highly likely that U was remobilized in the water column because of oxygen penetration within the sediments, via pore fluids circulation.

6.2.5. Manganese and Iron

In seawater, Mn(II) is thermodynamically unstable and is oxidized to Mn(III) and Mn(IV) forming oxides (MnO_2) and hydroxides (MnOOH). Reductive dissolution of Mn-oxyhydroxides below the oxic-anoxic interface releases Mn(II) which is not trapped by organic or mineral phases. Mn is then highly recycled under anoxic conditions (Canfield et al., 1993; Algeo and Maynard, 2004). Similar to Fe, Mn redox cycling is very important for trace-element enrichments in sediments because Mn-Fe-oxyhydroxides have the ability to carry several elements, particularly the chalcophile ones (e.g. Zn). These trace-elements, released with dissolution of Mn-Fe-oxyhydroxides at or below the water-sediment interface, are then available for scavenging in other phases such as authigenic sulfides. Mn is however not retained in sulfides as iron does.

Reductive dissolution of Mn-Fe-oxyhydroxides is highlighted by exponential decaying from high EF Mn (up to 4.3) in the very poor TOC samples toward low and quite stable values (~0.5) when TOC content exceed ~0.3% (Fig. 4.8). Enrichment factors of Fe present the same pathway but amplitude of enrichment is smaller (up to 1.3). The 0.3 wt% TOC is then the threshold above which Mn-Fe-oxyhydroxides formation is strongly limited. This value is also very similar to the oxic-anoxic threshold defined by the DOP vs. TOC (Fig. 4.7) which suggest than pyrite formation has been promoted by an increase in Fe availability.

6.2.6. Phosphorus

Behavior of phosphorus in the oceans and in sediment is controlled by both organic and inorganic processes. Phosphorus is an essential and often limiting macronutrient for primary productivity (e.g. Tyrrell, 1999) and is thus linked to phytoplankton necromass. Organic matter is then an important source of P in the sediments. Another source of P in sediment can by related to Mn-Fe-oxyhydroxide shuttle (Jarvis et al., 1994; Wang and van Cappellen, 1996; Piper and Perkins, 2004). An additional source of P is the inorganic phosphorus, derived from the sea water (e.g. Föllmi, 1996).

Reactions of degradation of organic matter through aerobic or anaerobic respiration in the water column or in sediments, however, release P as aqueous PO_4^{3-}. This phosphate can also be sorbed onto Mn-Fe-oxyhydroxides in sediments or can precipitated as authigenic P-bearing mineral (e.g. Föllmi, 1996).

Under anoxic conditions, P could diffuse upward to the sediment and return to water column as regeneration of organic-P become more efficient (Ingall et al., 2005). Released P can return toward the

photic zone and enhance primary productivity (e.g. van Cappellen and Ingall, 1994). As Mn-Fe-oxyhydroxide particles are easily dissolved in reductive conditions, P can also be released from the sediments or either within the water column in case of anoxia developed in bottom waters (e.g. Dellwig et al., 2016). P released through this process reaching the photic zone also enhance primary productivity.

Significant covariation between P and Mn and between P and Fe suggests that P is essentially controlled by the Mn-Fe redox cycling. The evolution of P enrichment shows the same pattern as Mn and Fe regarding the TOC. Depleted P in sediments associated with the highest TOC values also suggest that the P could have also been removed from organic matter. Only two samples display values that do not follow the general exponential decrease. These two samples come from two organic-rich (1.1 and 1.5 wt% TOC, respectively) thin levels within TH4 (Fig. 4.8). We propose that those P enrichments in TH4 better reflect variations in the magnitude of primary productivity rates compared to fluctuating redox conditions.

6.3. Significance of the elements behavior and evolution of the redox conditions

Trace-element enrichment in sediments is largely attributed to bottom waters deoxygenation because of multiple processes that can lead to trace-elements concentrations, as formation of organometallic ligands, scavenging by Fe-sulfides, formation of authigenic sulfides or oxyhydroxides, are only effective under reducing conditions. However, organic matter accumulation, associated with higher productivity rate, also favors trace-element enrichments in sediments because several of them, serving as bionutrients, are scavenged by organic complexes (Brumsack, 1986). Mo and V enrichments, which reside mainly in authigenic rather than organic phases, are correlated with higher TOC values and with elevated sedimentary pyrite content in the Vocontian Basin, supporting the inference that the driving factor of trace-element enrichment here are O_2-depleted conditions.

Trace-element enrichments vs. TOC has been proved to be a pertinent method to evaluate fine-scale redox variations (e.g. Cruse and Lyons, 1994; Tribovillard et al., 1994; 2005, 2006; Algeo and Maynard, 2004; Algeo et al., 2007). Sequential enrichments of both trace-elements and pyrite in comparison with TOC could allow to discriminate between oxic, suboxic, anoxic non-sulfidic and anoxic sulfidic (euxinic) environments.

Rapid increase of DOP at low TOC underlines an oxic to suboxic-anoxic threshold at ~0.3 wt% TOC (Fig. 4.7). Above this value, conditions are dominantly anoxic. This threshold is similar to the transition between Mn-Fe-P enriched and depleted sediments. Advective loss of Mn and Fe starts under weakly suboxic conditions (Algeo and Maynard, 2004). Presence of significant bioturbations in <0.3 wt% TOC samples indicates oxygen concentration of >0.2 ml O_2 l^{-1} H_2O (Tyson and Pearson, 1991). Enrichments in Mo and Zn under well-oxygenated depositional environment (Fig. 4.8) may also reflect the adsorption onto Mn-Fe oxyhydroxides (Tribovillard et al., 2006).

Between 0.3 and 1.5 wt% TOC, the EF of Mn, Fe, P remain close to 1 and no noticeable enrichments of Mo, V, Zn and U are recorded (Fig. 4.8). This interval is then consistent with only manganese and iron reduction at the sediment water interface which mean that increase in DOP and in S_{py} only record the presence of H_2S and pyrite formation in pore waters. These conditions are referred as suboxic following the definition of Tyson and Pearson (1991).

In samples with >1.5 wt% TOC, sensible enrichments of Mo, V and Zn are recorded. Preservation of these sulfide-bearing elements underlines anoxic conditions suggesting the presence of free H_2S at least at the water-sediment interface, which is also evidenced by anoxic DOP values.

The interpreted two thresholds at 0.3 wt% TOC and 1.5 wt% TOC, delimiting the three redox facies (oxic, suboxic and anoxic) allow us to propose an evolution of depositional environments and the migration of the redoxcline along the Pont d'Issole section. Establishment of oxygen-depleted conditions at the base of the Niveau Thomel, on the TH1 unit, correspond to the onset of OAE 2. Most of the TH1 was deposited under suboxic conditions with some episodic phases of anoxia at the end of the unit, revealing a redoxcline mostly near the sediment-water interface but periodically migrating upward in the bottom waters. A complete reoxygenation of the bottom waters and of the top-part of the sediments during TH2 is concordant with the PCE interval. The end of the PCE marks the return to a phase of oxygen depletion developing all along the TH3 unit. This interval record rhythmically oscillations between suboxic and anoxic conditions, and therein high frequency migration of the redoxcline between the sediment-water interface and the water column. Finally, TH4 represents an ultimate reoxygenation, episodically disrupted by reestablishment of suboxic conditions, concordant with the end of OAE 2.

7. Discussion

7.1. Record of distant volcanic influences throughout the Niveau Thomel

The hypothesis of a volcanic event triggering OAE 2 has been extensively investigated because the CTB is coeval with the emplacement of LIPs, like the Caribbean Large Igneous Province (CLIP; Kerr, 1998). A massive magmatic episode would emit important quantities of CO_2 in the atmosphere, leading to a warmer climate and consequently to a decrease in the oxygen solubility in ocean waters (Hotinski et al., 2001). Furthermore, hydrothermal activity associated with LIP emplacements would have brought large amount of reduced metals which would have consumed oceanic O_2 during their oxidation (e.g. Sinton ad Duncan, 1997; Snow et al., 2005). Finally, delivery of biolimiting metals (particularly Fe) promoting high primary productivity would further increase heterotrophic O_2 consumption (Sinton and Duncan, 1997).

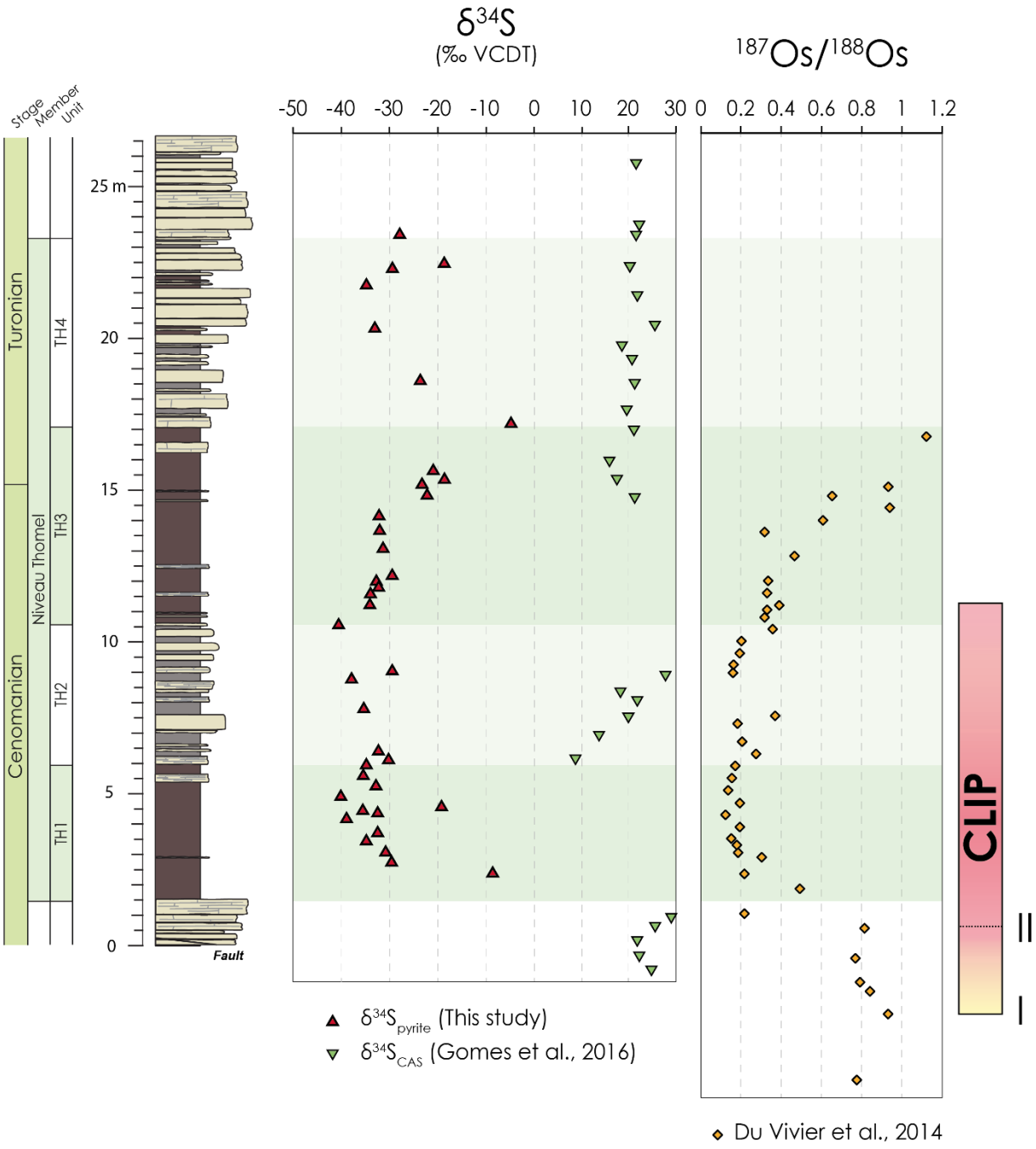


Figure 4.9 *Sulfur isotope profiles for pyrite (this study) and carbonate-associated sulfate (CAS; Gomes et al., 2016). Os isotope profile along the Pont d'Issole section is from Du Vivier et al. (2014). The onset of CLIP volcanism (I) at ~94.58 Ma, the major pulse (II) at ~94.41 Ma and the cessation at ~94.13 Ma were determined by Meyers et al. (2012) and stratigraphically correlated to the Pont d'Issole section with the carbon isotope excursion (Du Vivier et al., 2014)*

A global effect of volcanic outgassing on seawater chemistry has been highlighted by osmium-isotope variations across OAE 2 in many localities all over the world, including Pont d'Issole (Turgeon and Creaser, 2008; Du Vivier et al., 2014, 2015). All localities show a similar Os-isotope profile with

an abrupt shift toward unradiogenic values prior to OAE 2, which supprt the hypothesis of the global influence of a volcanic episode(s) triggering this anoxic event (Du Vivier et al., 2014).

At Pont d'Issole, the Os-isotope signal starts to decrease toward unradiogenic values starts just below the Niveau Thomel (Du Vivier et al., 2014; Fig. 4.9). Values of $^{187}Os/^{188}Os$ remain unradiogenic close to 0.2, up to the TH2-TH3 transition. Then, they are marked by a return to pre-OAE values at the top of the TH3. This implies the occurrence of a volcanic pulse ~40 kyr before the Niveau Thomel onset (Du Vivier et al., 2014). A first pulse associated with a preliminary negative shift is even recognized ~220 kyr before the Niveau Thomel (Du Vivier et al., 2014; Fig. 4.9). Cessation of volcanic outgassing is estimated at ~200 kyr after the Niveau Thomel first deposit. Those temporal inferences are based on chemostratigraphic correlation with the Portland core (Meyers et al., 2012a).

The relationship between volcanic activity and sulfur cycling across OAE 2 is recently getting attention (Adams et al., 2010; Gomes et al., 2016) because of the temporal correlation between variations in $\delta^{34}S$ and the carbon isotope excursion. The hypothesis of a global change in the biogeochemical sulfur cycling is strengthened by a concordance of a negative excursion in $\delta^{34}S_{py}$ during the carbon isotope excursion in a large range of depositional environments. Negative excursion in $\delta^{34}S_{py}$ during OAE 2 is found in epicontinental basins such as the Vocontian Basin (this study, Gomes et al., 2016) or the Western Interior Basin (Adams et al., 2010), in open-ocean shelf of the Moroccan margin (Poulton et al., 2015) and in the deep-oceanic setting of the southern North Atlantic (Hetzel et al., 2009).

Low (down to ~-40‰) and invariant $\delta^{34}S_{py}$, as observed within the positive $\delta^{13}C$ excursion along the Pont d'Issole section, reflect a sulfide production under open-system conditions (Lyons, 1997) where the marine sulfate supply is greater than the microbial sulfate reduction rate. In those conditions, the marine sulfate reservoir supply is important enough for sustained sulfate replenishment in the MSR zone and large differences between the isotopic composition of sulfate and sulfide. Additionally, increase in pyrite burial evidenced by iron mineral speciation results during OAE 2 at Pont d'Issole support an expansion of the MSR zone in the sediment toward to sediment-water interface. Enhanced pyrite burial during OAE 2 in many locations (Hetzel et al., 2009; Adams et al., 2010; Westermann et al., 2010; Poulton et al., 2015; Owens et al., 2017) would then reflect a global shoaling of the MSR zone. In a steady-state system, enhanced pyrite burial should result in an increase $\delta^{34}S_{py}$ because the burial of pyrite would leave the residual sulfate reservoir, from which it precipitated, enriched in ^{34}S (Fike et al., 2015). Negative $\delta^{34}S_{py}$ excursions associated with OAE 2 are then controlled by a large-scale transition toward open-system.

This "openness" between sulfate and sulfide reservoirs may have also been enhanced by higher porosity particularly associated with lower sedimentation rate (Pasquier et al., 2017) allowing sulfate diffusion in pore waters. At Pont d'Issole, low $\delta^{34}S_{py}$ is invariant across the transitions between the shaly units and the carbonated unit representing the PCE, which suggest a non-lithologic control. Besides, the onset of the $\delta^{34}S_{py}$ negative excursion is located above the transition between bioturbated carbonates and a laminated shale unit, rather suggesting an evolution toward lower sedimentary porosity. The same

$\delta^{34}S_{py}$ evolution in many different settings during OAE 2, marked by both higher and lower sedimentation rates (Gomes et al., 2016), also argues for non-depositional control. These observations do not support the hypothesis of change in sulfate diffusion through the pore waters due to variations in sedimentation rate or due to change in the lithology.

Previous studies reported that the $\delta^{34}S$ measured on carbonate associated sulfate (CAS), reflecting the isotopic composition of the oceanic sulfate pool, presents an apparent decoupling with the $\delta^{34}S_{py}$ representing the sulfur pool during OAE 2 (Ohkouchi et al., 1999; Adams et al., 2010; Owens et al., 2013; Poulton et al., 2015; Gomes et al., 2016). The difference between the $\delta^{34}S_{CAS}$ and $\delta^{34}S_{py}$ (generally expressed as $\Delta^{34}S$) is larger with higher sulfate availability (Habicht et al., 2002; Algeo et al., 2015). In the Pont d'Issole section, the apparent decoupling between the isotopic signal of the sulfate (Gomes et al., 2016) and the sulfur reservoir (this study; Fig. 4.9) then suggest highest sulfate availability at the onset of the Niveau Thomel. Stratigraphically, the correlation between the apparent $\Delta^{34}S$ positive excursion and the Os-isotope excursion at Pont d'Issole (Fig. 4.9) or at the Portland core (Adams et al., 2010; Du Vivier et al., 2014), suggest a global volcanic-derived sulfate input in the oceans during OAE 2.

Change in rate of pyrite burial might, however, be reflected in $\delta^{34}S_{CAS}$ variations and, therefore, in the amplitude of fractionation between sulfate and sulfide along the Pont d'Issole section. This suggest that sulfate reservoir was limited enough for having its isotopic composition affected by pyrite burial. Return to lower fractionation (i.e. $\Delta^{34}S$) during the organic-rich units would then related to the increase in pyrite burial. The PCE, however, may record a further increase in sulfate availability presumably resulting from a continuous volcanic sulfate input without high rate of pyrite burial. Finally, the termination of OAE 2 is marked by the return to radiogenic Os values and decreasing $\Delta^{34}S$. We interpret these features here as a reduced influx of sulfate reflecting the progressive cessation of volcanic activity. The concordance of the interpreted global sulfate input in the oceans due to volcanism, related to the Caribbean LIP activity, with OAE 2 phasing would suggest a cause and effect relationship as proposed by Adams et al. (2010).

7.2. Establishment and expansion of oxygen-depleted conditions during the Niveau Thomel

At Pont d'Issole, episodic RSTE positive anomalies are concordant with the highest TOC samples in the shaly intervals, suggesting only brief deposition under anoxic conditions. These enrichments that are quite low, particularly compared to deeper settings in the Western Tethys or Northern Atlantic (e.g. Westermann et al., 2014), and are thus inconsistent with protracted anoxia in the water. Drawdown of trace metals inventory evidenced in deep settings of Northern Atlantic (Helzel et al., 2009. Goldberg et al., 2016) during OAE 2 due to basin reservoir effect (Algeo and Rowe, 2012) and development of expanded anoxic to euxinic areas could, however, have limited seawater trace-metal

concentrations in the water column of the Vocontian Basin. This mechanism has also been proposed in the Lower Saxony Basin (Hetzel et al., 2011). Besides, in the organic-rich intervals, DOP values (>0.40) suggests that pore waters experienced phases of larger oxygen depletion. We suggest that the redoxcline has vertically migrated in the upper sediments during these phases and could have reached the bottom waters (Fig. 4.10). In the intervals with DOP >0.40, the Fe/Al ratio shows values below the reference Upper Crust mean value and the Fe_{HR}/Fe_T ratio shows lower values compare to values in the pre-OAE interval or in the PCE. This observation suggests low Fe delivery into the Vocontian Basin during deposition of the Niveau Thomel and an efficient remobilization of the iron oxyhydroxides under suboxic-anoxic conditions. This inference is also supported by disappearance of Mn in the organic-rich intervals. Conversely to deep settings of Northern Atlantic where euxinic conditions were evidenced on the base of coeval increase in Fe/Al and DOP (Hetzel et al., 2009), the inverse relationship observed at Pont d'Issole suggests that the sulfidic conditions were only restricted to the sediment porewaters.

A reactive iron deficiency in the pore waters where MSR is active is consistent with the abrupt increases in DOP revealing an elevated rate of sulfidization of the Fe available within TH1 and TH3. Sedimentary sulfate reduction under Fe-limited conditions may lead to the vulcanization of organic matter (Meyers, 2007; Tribovillard et al., 2015). This process has presumably played an important role in the preservation of organic matter in the Niveau Thomel. Importantly, sulfide production by MSR in the sediments and dissolution of Fe oxyhydroxides, on which P is adsorbed may have in turn promoted P release back into the water column of the Vocontian Basin (Fig.10). Furthermore, replenishment of P in the water column under suboxic conditions is consistent with elevated pyrite burial in the >0.3 wt% TOC facies.

Enhanced mass accumulation rates of P at the onset of OAE 2, recorded in deep oceanic basins like the Western Tethys (Mort et al., 2007b) and the Central Atlantic (Hetzel et al., 2009; Kraal et al., 2010; Poulton et al., 2015) or in epicontinental basins (Mort et al. 2007a), have been explained by high primary productivity, possibly linked to a sea level rise, higher weathering rate and volcanic CO_2 input, leading to the expansion of an oxygen minimum zone. In the Wunstorf Basin (Lower Saxony, Germany), where similar TOC values were recorded (up to 2.8 wt%; Hetzel et al., 2011), high primary productivity was evidenced on the base of biomarkers data (Blumenberg and Wiese, 2012). The same interpretation was given by Hetzel et al. (2011) inferred from high P/Al ratio associated with organic-rich intervals. At Pont d'Issole, P is however absent in the organic-rich intervals, while the marine-derived organic matter is mostly well-preserved (Crumière, 1991). This feature suggests that productivity is not the primary factor for the organic-matter accumulation. At Pont d'Issole, accumulation of organic matter rather depend to oxygenation conditions in the bottom waters.

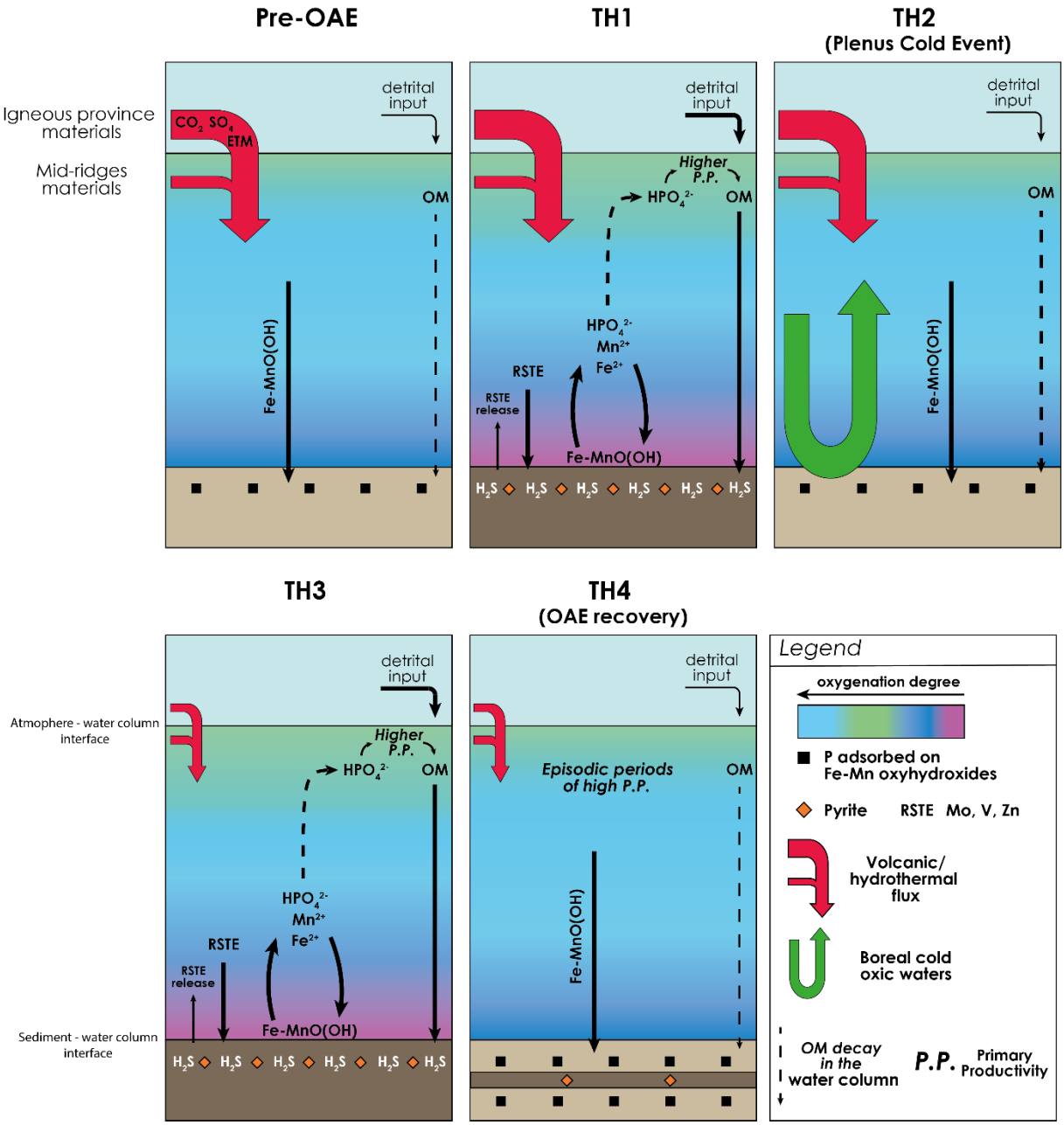


Figure 4.10 *Schematic representation of the biogeochemical cycles in the water column and in the sediments from the "Pre-OAE" time and through OAE 2 at the Pont d'Issole.*

Besides, no evidences for P accumulation is observed at the onset of OAE 2 in the Vocontian Basin, suggesting that primary productivity was not extremely elevated. However, an inverse relation between P and DOP with regard to TOC suggests that sulfide production after MSR during phases of increased sulfate availability have inhibited P burial via Fe-oxyhydroxides. Through this process, release of P within the column may have contributed to sustain the primary productivity in the photic zone.

A positive feedback relationship between the maintenance of deoxygenated conditions and phosphorus recycling, as proposed by Mort et al., (2007a), is probably relevant for the geochemical record at Pont d'Issole (Fig. 4.10). The onset of O_2 depletion in sediments with punctual migration of

the redoxcline within the water column is presumably the more accurate model explaining an organic matter burial only restricted to the deepest part of the Vocontian Basin.

7.3. An episode of reoxygenated conditions associated with the Plenus Cold Event

Approximately correlated to the TH2 unit in the Pont d'Issole section (Jarvis et al., 2011), the PCE is marked by an absence of RSTE enrichments but are enriched in Mn, Fe and P, indicating Mn-Fe oxyhydroxide burial and oxic bottom waters. The reoxygenation have then been large enough to affect the sediment as well.

In the Pont d'Issole section, the PCE is also characterized by a cessation of organic matter burial, highlighted by extremely low TOC which could be due to a decrease in organic matter production and/or in rapid degradation through well-oxygenated water column. Under more oxic conditions, P burial with Mn-Fe oxyhydroxides could have led to a decrease in primary productivity. Disruption in organic matter burial, in the Pont d'Issole section, followed a pCO_2 drawdown marked by a drop in the paired inorganic and organic-carbon isotopes ($\Delta^{13}C$) signal before the PCE (Jarvis et al., 2011).

The PCE has been recognized in many outcrops and sites in Northern Hemisphere (e.g. Gale and Christensen, 1996; Forster et al., 2007; Sinninghe-Damsté et al., 2010; Jarvis et al., 2011; Zheng et al., 2013) but also in the south Atlantic (Forster et al., 2008) suggesting the existence of a climatic cooling at the global scale, following a massive organic carbon sequestration in sediments in the form of organic matter (Jarvis et al., 2011). This global cooling could have modified ocean circulation as depicted in the Nd isotope record from Eastbourne (Zheng et al., 2013), and ultimately leaded to a migration of oxic and colder boreal water masses into the Vocontian basin, which in turn favored the mixing of the water column.

Moreover, PCE interval is marked by a positive excursion in the sulfur isotope composition of the seawater observed in the Pont d'Issole section (Gomes et al., 2016) as well as in the Eastbourne section (Owens et al., 2013). This positive excursion correspond to a phase of larger apparent decoupling between sulfur isotope compositions of the seawater and pyrite. Following the hypothesis that the difference between the two signals is mainly controlled by sulfate concentration in seawater, the PCE would mark a phase of further increase in sulfate availability during OAE 2. The most likely reason is that during PCE, a continuous volcanic sulfur outgassing, also suggested by protracted low $^{187}Os/^{188}Os$ values during OAE 2, was less compensated by sequestration of S under pyrite as indicated by low DOP and S_{py}. We propose that regeneration of both CO_2 and SO_4 seawater concentrations during the PCE could have led to a return to climatic and biogeochemical conditions that have triggered OAE 2.

8. Conclusions

The record of OAE 2 in the Pont d'Issole section offered the opportunity to explore the origin of fluctuating oxygenation conditions during this event in an epicontinental setting. Variations of redox sensitive elements coupled to mineral iron speciation and organic matter concentration along this section reveal important migrations of the redoxcline between the water column, the sediment-water interface and the sediments through OAE 2. This study highlights that depositional environment of the organic-rich intervals were dominated by iron and manganese reduction with briefs enrichments in Mo, V and Zn suggesting an alternation between suboxic and anoxic conditions. A complete reoxygenation of the bottom waters during the Plenus Cold Event interval is in agreement with an incursion of better-ventilated boreal waters into the Vocontian Basin.

Microbially-induced sulfate reduction in sediment pore waters and subsequent sulfide production may have first enhanced the formation of pyrite in a Fe-limited environment. This would have rapidly limited the formation of Fe-oxyhydroxide and then allow the accumulation of H_2S in pore waters which could have reached the sediment-water interface or extended within the bottom waters.

Associated with those oxyhydroxides, P burial has presumably been also limited, promoting its upward diffusion in the water column which could have stimulated the primary productivity and consequently sustaining deoxygenated conditions by exporting organic matter toward the bottom waters.

Large sulfate and carbon dioxide inputs in seawater attributed here to the Caribbean Large Igneous Province outgassing, before the onset of OAE 2, could have acted as a triggering factor for promoting further oxygen depletion in the Vocontian Basin by enhancing sulfide production and nutrient recycling.

Acknowledgments

Special thanks to Nicolas Tribovillard and Guillaume Morin for useful discussions that helped for the redaction of this manuscript. We grateful thank Michael E. Böttcher (Chemical Geology editor), Thomas J. Algeo and Karl B. Föllmi for their constructive reviews which greatly improved the quality of the manuscript. We would like to thank Florence Savignac for her analytical assistance for Rock-Eval analysis, Théophile Cocquerez for inorganic isotope measurements, Anne-Lise Santoni and Olivier Mathieu for organic isotope measurements and Benoit Caron for major and trace-element analysis. Iron mineral speciation measurements were, in part, performed by Camille Frau during his master thesis. This study was funded by the project Anox-Sea ANR-12-BS06-0011 coordinated by Emmanuelle Pucéat.

V. Perturbations des cycles de l'azote et du carbone à travers l'Évènement Océanique Anoxique 2 de la limite Cénomanien-Turonien (~94 Ma) dans le Bassin Vocontien (SE France)

Résumé

L'Évènement Océanique Anoxique 2 (OAE 2) s'étendant sur la limite du Cénomanien-Turonien est un épisode de perturbations majeures dans les cycles biogéochimiques, caractérisé par l'enfouissement généralisé de carbone organique. Dans le Bassin Vocontien (SE France), l'OAE 2 est exprimé par le dépôt du Niveau Thomel, alternant entre les marnes sombres, des marnes grises et de carbonates bioturbés. Les analyses de la teneur en carbone organique combinée à l'analyse de la concentration en éléments sensibles aux conditions d'oxygénation révèlent que les conditions d'oxygénation ont oscillé entre des conditions oxiques et suboxic-anoxiques au cours du dépôt du Niveau Thomel. Ces périodes de désoxygénation des eaux profondes semblent à l'origine des perturbations du cycle de de l'azote en favorisant une dénitrification de la matière organique exportée, comme en témoigne les rapports C/N élevés mesurés au sein de la organique marine préservée. La perte d'azote dans le bassin a ainsi permis le développement de cyanobactéries fixatrices de N_2 dans la zone photique, comme en témoigne les valeurs de $\delta^{15}N$ faibles, voire négatives, mesurées au sein des intervalles présentant des valeurs de TOC et des rapports C/N élevés.

Le développement des conditions appauvries en oxygène semble avoir été préconditionné, dans le Bassin Vocontien, par des conditions hydrographiques restreintes comme semble l'indiquer les enrichissements différentiels du Mo et de l'U, réduisant la ventilation d'eaux de fond et favorisant une stratification de la colonne d'eau. Les phases de réoxygénation semblent, par ailleurs, être associées à des périodes des changements climatiques, comme en témoigne les rapports plus élevés de Ti/Al et Zr/Al reflétant des conditions de dépôt de plus haute énergie ou à des apports d'origine éolienne reflétant un climat plus aride. Le Plenus Cold Event (PCE), caractérisé par un refroidissement régional ou global, associé à une baisse de la pCO_2, marque une phase de réoxygénation intense du Bassin Vocontien. Une émission continue de gaz d'origine volcanique, combinée au recyclage d'éléments nutritifs depuis les eaux de fond vers la zone photique au cours du PCE semble avoir permis le développement de la deuxième phase de désoxygénation.

Nitrogen and carbon cycle perturbations through the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event 2 (~94 Ma) in the Vocontian Basin (SE France)

Julien Danzelle [a*], Laurent Riquier [a], François Baudin [a], Christophe Thomazo [b], Emmanuelle Pucéat [b]

[a] Sorbonne Université, CNRS, UMR 7193 ISTeP, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

[b] Université Bourgogne Franche-Comté, CNRS, UMR 6282 Biogéosciences, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France

*Corresponding author : Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, UMR ISTeP, Case 117, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France, Tel : +33 1 44 27 47 86. Email address: julien.danzelle@sorbonne-universite.fr

Keywords: OAE 2; Vocontian Basin; Cenomanian-Turonian boundary; Redox-sensitive elements; Nitrogen isotopes

Highlights:

- **The Niveau Thomel presents alternation between oxic and suboxic-anoxic conditions**
- **Nitrogen isotope compositions reveal diazotrophy in the photic zone**
- **Deoxygenation is related to the development of a stratified water column**
- **Climate changes with orbital cycles likely controlled bottom waters ventilation**
- **Hydrographic restriction favored the development of deoxygenated bottom waters**

Abstract

Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2) spanning the Cenomanian-Turonian boundary was an episode of major perturbations in the biogeochemical cycles characterized by the widespread burial of organic carbon. In the Vocontian Basin (SE France), OAE 2 is expressed by the deposition of the Niveau Thomel, alternating between dark shales, grey marls and bioturbated carbonates. Analyses of the carbon organic content combined with the concentrations in redox-sensitive trace elements reveal that the conditions highly fluctuated from oxic to suboxic-anoxic during the deposition of the Niveau Thomel. Transient periods of deoxygenation in bottom waters induced perturbations in the nutrient cycling by enhancing denitrification processes as reflected in the high C/N ratio of the sedimentary marine organic matter. Loss of fixed-N in the basin is accompanied by an increase in diazotophy in the photic zone, as evidenced by the synchronicity between high TOC, high C/N and close to zero to negative $\delta^{15}N$ signatures.

Development of deoxygenated conditions in the Vocontian Basin has likely been preconditioned by hydrographic restricted conditions, as indicated by Mo vs. U enrichments, by reducing the bottom waters ventilation and promoting the stratification of the water column. Reoxygenation phases were, likely linked to climate induced changes as reflected by higher Ti/Al and Zr/Al ratios indicative of higher energy depositional conditions, interpreted here to reflect a more active bottom water circulation. The Plenus Cold Event (PCE), characterized by a regional or global cooling associated with a drop of pCO_2 marks a phase of vigorous reoxygenation of the Vocontian Basin.

1. Introduction

During the Cretaceous period, several episodes of perturbations of the global carbon cycle were recognized. These episodes, referred to as Oceanic Anoxic Events (OAEs; Schlanger and Jenkyns, 1976), were characterized by a widespread increase of the organic matter (OM) content in the sedimentary record. The simultaneous depositions of organic-rich sediments in both epireic and deep sea sites have been attributed to an enhanced primary productivity in surface waters and/or to widespread oxygen-deficient conditions in bottom waters (see Arthur and Sageman, 1994; Jenkyns, 2010).

OAE 2, spanning the Cenomanian-Turonian boundary (CTB; 93.9 Ma) has been described as the most intense and widespread OAE of the Cretaceous. The consequence of this episode of massive burial rate of ^{13}C-depleted OM is a worldwide positive excursion (+2 to 4‰) in the $\delta^{13}C$ compositions of both carbonates and OM (Arthur et al., 1988; Jenkyns et al., 1994; Kuypers et al., 2002; Tsikos et al., 2004; Erbacher et al., 2005; Sageman et al., 2006; Jarvis et al., 2011). The interval encompassing this carbon isotope excursion, that is the chemostratigraphic signature of OAE 2 (Kuypers et al., 2002), is thought to represent a duration between 450 and 700 kyr (Sageman et al., 2006; Voigt et al., 2008; Meyers et al., 2012b; Eldrett et al., 2015).

The mechanisms involved in the development of favorable conditions for OM accumulation during OAE 2 are multiple and are mainly attributed to an increase in primary productivity and OM export to depths, associated to an expansion of the oxygen minimum zone and a more sluggish ocean circulation (e.g. Schlanger and Jenkyns, 1986; Monteiro et al., 2012; Donnadieu et al., 2016).

Intense volcanic activity associated with the emplacement of Large Igneous Province(s) (LIPs) is thought to have been determinant as a triggering factor for OAEs (Sinton and Duncan, 1997; Jones and Jenkyns, 2001). Ages determined for the Caribbean LIP (CLIP) (around 93-94 Ma; Snow et al., 2005) and for the High-Arctic LIP (HALIP) (Cenomanian-Turonian ages; Tegner et al., 2011; Kingsbury et al., 2017), spanning the interval of OAE 2, support this inference. Indeed, isotopes compositions of hydrothermally-derived metals as Os (Turgeon and Creaser, 2008; Du Vivier et al., 2014, 2015), Nd (Zheng et al., 2013) of Cr (Holmden et al., 2016) and enrichments of Hg with limited dispersal range conversely to Os point to an intense submarine volcanic activity at the onset of OAE 2. The first consequence of an increased igneous activity is the emission of large amounts of CO_2 to the atmosphere-ocean system (e.g. Sinninghé Damsté et al., 2008; Barclay et al., 2010; van Bentum et al., 2012a). Higher sea-surface temperatures and reduced latitudinal thermal gradient, in the already extreme warm Cenomanian-Turonian climate (Clarke and Jenkyns, 1999; Pucéat et al., 2003; Bice et al., 2006; Forster et al., 2007; Friedrich et al., 2012; O'Brien et al., 2017) may have further limited oxygen solubility in surface waters and possibly favored a more sluggish oceanic circulation.

The warm temperature and possibly accelerated hydrological cycle are associated with enhanced continental weathering and runoff (Blättler et al., 2011; Pogge von Strandmann et al., 2013; van Helmond et al., 2015), which may have introduced elevated amount of nutrients in the photic zone,

sustain an elevated primary productivity. The larger freshwater inputs and higher runoff may also have triggered water-column stratification of the water column and favored oxygen-depletion in bottom waters in epicontinental settings, at least seasonally (van Helmond et al., 2015).

A second consequence of LIP emplacement is the release of iron and others micro-nutrients by hydrothermal alteration, which could have contributed to enhanced primary productivity if associated to the development of upwellings as simulated by some models (Trabucho Alexandre et al., 2010). Iron and trace metals inputs in the photic zone by such processes would also promote nitrogen fixation process by cyanobacteria (e.g. Kuypers et al., 2004b). In addition, oxidation of the reduced metals and sulfide emitted could have contributed to further lower oxygen level.

Phosphorus regeneration linked to OM remineralization and instability of Fe-Mn oxyhydroxides, on which P in sorpted in deoxygenated waters (Mort et al., 2007a; Tsandev and Slomp, 2009; Kraal et al., 2010; Poulton et al., 2015) could have additionally have induced a positive feedback loop favoring the persistence of low marine oxygen concentrations during OAE 2.

The overall anoxic conditions associated to OAE 2 are however interrupted by a reoxygenation event, as indicated by a repopulation of benthic faunas (Kuhnt et al., 2004; Friedrich et al., 2006; Eldrett et al., 2014; van Helmond et al., 2016), decrease in OM content and in redox-sensitive element concentrations (Hetzel et al., 2011; van Helmond et al., 2014b; Dickson et al., 2016; Jenkyns et al., 2017; Danzelle et al., 2018). This event is contemporaneous to a southern input of boreal waters with associated boreal marine fauna in the northern hemisphere (Gale and Christensen, 1986; Zheng et al., 2013; Eldrett et al., 2017; van Helmond et al., 2014b), described as Plenus Cold Event (PCE; Gale and Christensen, 1986). This event, identified at several European and Atlantic sites, has been associated to a decrease in pCO_2 resulting from massive organic carbon burial in sediments (Sinninghe Damsté et al., 2010; Jarvis et al., 2011).

In the Vocontian Basin (SE France), different phases of bottom waters suboxic to anoxic conditions in bottom waters were recognized on the basis of congruent sedimentary enrichment in OM, which is partially sulfurized (Raven et al., 2018), in iron sulfides concentrations and in redox-sensitive elements enrichments (e.g. Mo, V, Zn) (Danzelle et al., 2018). Local bottom water deoxygenation was attributed to the development of a water column stratification forced by an upward migration of sulfide-rich conditions from the sediments to, at least, the sediment-water column interface. Sulfidic conditions could have further promoted deoxygenation by enhancing phosphorus recycling, leading to a positive feedback loop between primary productivity in surface and deoxygenation in bottom waters (Danzelle et al., 2018).

Expansion of sulfidic conditions in the Vocontian Basin could have been driven by an increase in sulfate and CO_2 availability in the oceans, possibly linked to the pulse of volcanic activity pulse at the onset of OAE 2, as proposed by Adams et al. (2010). Oxygenation conditions during OAE 2 in the Vocontian Basin remained however unstable as highlighted by temporal variations in OM concentrations (Crumière, 1989; Jarvis et al., 2011; Danzelle et al., 2018). The contribution of other

processes as local/regional variations in primary productivity or in the hydrological cycle remains however poorly constrained in the Vocontian Basin.

In this study, we investigate the interaction between the development of deoxygenated conditions and variations in nutrient cycles by comparing the evolution of redox-sensitive elements with the carbon and nitrogen cycles. We also compare the fluctuations of oxygenation conditions with that of climate and weathering conditions in order to discuss the links between fluctuating seawater oxygen levels and these processes, following previous study conducted in both epicontinental (e.g. Voigt et al., 2008) and deep environments (e.g. Dickson et al., 2016).

2. Geological setting

2.1. The Vocontian Basin through the CTB

The Vocontian Basin was part of the northern continental margin of the Alpine realm of the NW Tethys Ocean and was located at ~30°N (Philip et al., 2000). A north-south compressive regime developed in the Late Cretaceous, that was responsible of a high rate of subsidence in the deeper and eastern parts of the basin (Porthault, 1974; Grosheny et al., 2017) with a tectonic pulse around the CTB recently proposed (Grosheny et al., 2017). This tectonic context has provided accommodation space for a gradual filling of the Vocontian Basin, dominated by a rhythmically bedded hemipelagic limestone-marl succession. The paleodepth at the center of the Vocontian Basin at the CTB was estimated to few hundred meters (Grosheny et al., 2006).

In the deepest part of the basin, a distinctive change in facies through the CTB interval is characterized by a ~20-25m interval composed by an alternation of dark organic-rich calcareous shale and limestone (Crumière, 1989; Grosheny et al., 2006; Takashima et al., 2009; Jarvis et al., 2011). This interval, named the Niveau Thomel, is the local sedimentary expression of OAE 2 recording the globally recognized carbon isotope positive excursion (Morel, 1998; Takashima et al., 2009; Jarvis et al., 2011; Gale et al., 2018).

2.1.1. The litho-biostratigraphy of the Lambruisse section

The Lambruisse section (44°02’05N; 06°28’00E) figures as one of the non-tectonically affected section of the deep occidental part of the Vocontian Basin (Fig. 5.1A), exposing the Niveau Thomel. Based on lithology, four units can be distinguished within the Niveau Thomel, called TH1 to TH4 from the base to the top, following the description of Jarvis et al., (2011) along the Pont d’Issole section (Fig. 5.2). The planktonic and calcareous nannofossil biostratigraphy of the Lambruisse section is from Takashima et al., (2009) and Fernando et al., (2009), respectively (Fig. 5.2).

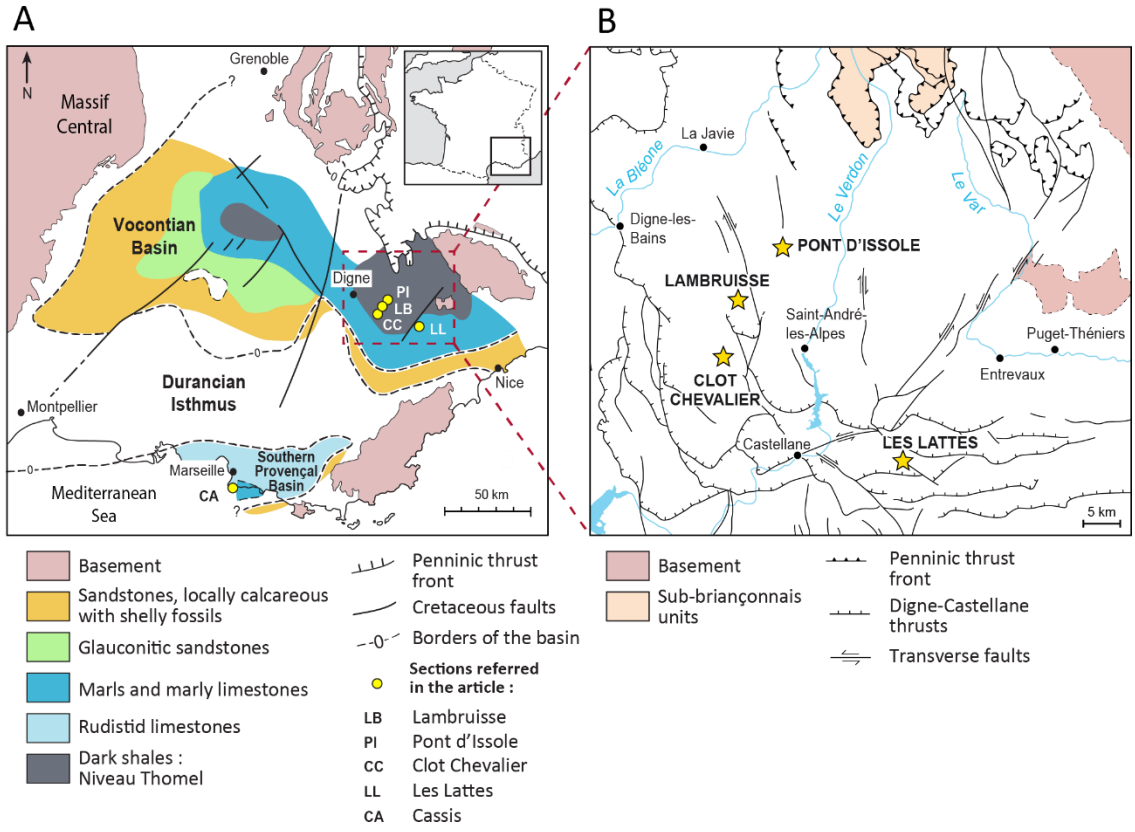


Figure 5.1 *(A) Paleogeographic map at the Cenomanian of the Vocontian Basin and the South-Provençal Basin presenting the extension of the facies deposits (after Crumière, 1990). (B) Localisation of the Vocontian Basin sections referred in the text (after Crumière, 1990).*

The base of the section (~17m) preceding the Niveau Thomel is constituted by an alternation of highly bioturbated white and light gray limestones and gray marls. This pre-Thomel unit presents abundant planktonic foraminifera including *Rotalipora cushmani* and was assigned to UC3-UC4 (Burnett et al., 1998) nannofossil zones (middle-upper Cenomanian).

An interval at the base of the Nivea Thomel, estimated to 4 m, was unfavorable for lithological description or sampling. This interval would correspond to the major part of TH1. The supposed thickness of TH1 (4m hidden and the last 1m of dark shales) would be in agreement with the 4.5-5m thick TH1 described in the section of Pont d'Issole nearby (~4 km) (Jarvis et al., 2011; Danzelle et al., 2018). Those dark shales are devoid of benthic foraminifera.

Unit TH2 (~4.5m) corresponds to a return to an alternation between light gray marly limestones and gray limy marls, both highly bioturbated. This unit contains a lot of planktonic and benthic foraminifera, sponge spicules and radiolarians. The top of the unit registers the last occurrence of the foraminifera *Rotalipora cushmani* and also corresponds to the last occurrence of the calcareous nannofossil *Lithrapidites acutus* indicative of the transition between UC4 (middle to upper Cenomanian) and UC5 (upper Cenomanian).

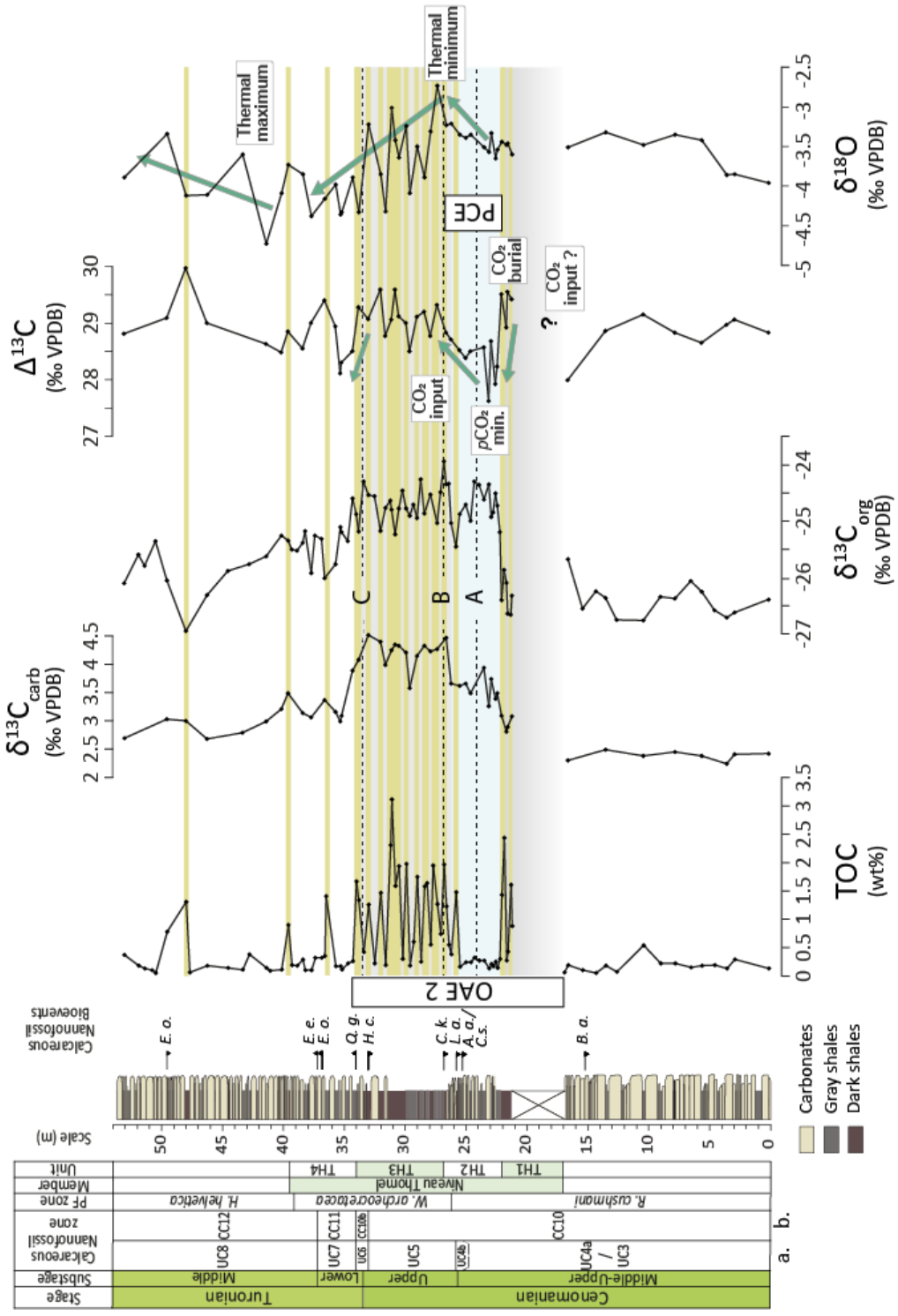


Figure 5.2 *Stratigraphic succession, TOC content and carbon and oxygen isotope compositions along the Lambruisse section. Descriptions of the lithological units (TH1 to TH4) forming the Niveau Thomel are developed in the text. Biostratigraphy constrains are from Takashima et al. (2009) and Fernando et al. (2009) respectively for planktonic foraminifera and calcareous nannofossil zones described. Calcareous nannofossil zonations a. and b. are respectively from Burnett et al., (1998) and Sissingh (1977). Greenish bands represent positive carbon isotopes excursion of OAE 2 (characterized by three maxima A, B, C) followed by three peaks of $\delta^{13}C$ disrupting the Turonian recovery phase. Blue band represents the Plenus Cold Event positioned by stratigraphy correlation with European sections (Jarvis et al., 2011). Horizontal yellow bands highlights the dark shale intervals (TOC > 1.0 wt%)*

The first half of the following unit TH3 (~7.5m) is composed of an alternation of dark laminated and non-bioburbated calcareous shales and sparsely-bioturbated gray limy marls. The limy marls contain some dwarf planktonic foraminifera, abundant radiolarians and sponge spicules, unlike the dark shales. In the upper half of unit TH3, the dark shale beds alternate with moderately bioturbated limestones and marly limestones rich in sponge spicules, planktonic foraminifera and some benthic foraminifera. The TH3-TH4 limit lies with the first occurrence of *Quadrum gartneri*, indicating the base of the CC11 nannofossil zone and thus the base of the Turonian.

Unit TH4 (~5.5 m) is characterized by an alternation of highly-bioturbated limestones and moderately-biotrbated marls both rich in radiolarians, planktonic and benthic foraminifera. Some thin dark calcareous shale beds are intercalated within this succession. The top of TH4, and therefore of the Niveau Thomel, was placed at the top of the last dark shale bed. The first occurrence of *Eiffellithus eximius* within TH4 represents the base of the CC12 zone and the transition from the lower to the middle Turonian. This age is confirmed by the presence of the first occurrence of the *Helvetoglobotruncana helvetica* foraminifera.

The top of the section (~14 m) is dominated by thick white highly-bioturbated limestone beds rich in radiolarians, planktonic and benthic foraminifera. This interval also contains thin gray marl intercalations and one 60 cm dark calcareous shale interbed, ~8.5 m above the top of the Niveau Thomel.

3. Methods

In this work, a total of 91 samples were studied. The analytical approach includes the analyses of sedimentary OM by Rock-Eval pyrolysis, cabonate carbon and oxygen isotope composition and organic carbon and bulk nitrogen isotope compositions, and major and trace elements concentrations of bulk rock. Bulk rock samples were powdered to < 60 μm using a ring and puck mill at the the ISTeP laboratory of the Sorbonne University.

3.1. Rock-Eval pyrolysis

Total organic carbon content (TOC (wt%)), Hydrogen Index (HI) and Oxygen Index (OI) in samples were determined with the Rock-Eval^{TM} 6 at the ISTeP laboratory of the Sorbonne University following the sequential pyrolysis and oxidation treatment (Espitalié et al., 1985a, 1985b, 1986; Behar et al., 2001) on 60 mg of powdered bulk sample aliquots. Based on duplicates of laboratory standard, reproducibility (1σ) was estimated to ± 0.05 wt% for TOC, ± 10 mg HC/g TOC for HI and ± 10 mg CO_2/g TOC for OI. As HI and OI values are unreliable when TOC < 0.4 wt% (Espitalié et al., 1986; Peters, 1986), HI and OI presented in this study are only associated with samples containing at least 0.4 wt% TOC.

3.2. Carbon and oxygen isotopes compositions of carbonate

The stable carbon ($\delta^{13}C_{carb}$) and oxygen ($\delta^{18}O$) isotope compositions of carbonates was determined on 50 powdered bulk rock samples. Depending on the sample carbonate content, 60 to 200 µg aliquots were loaded in glass vials with 100% H_3PO_4 at 70°C. Carbon and oxygen isotopic compositions were measured on a Thermo Scientific™ Delta V™ IRMS coupled to a Kiel VI carbonate preparation device at the Biogeosciences Laboratory of the Bourgogne-Franche-Comté University. All isotopic values are reported in the standard δ-notation (in permil‰) relative to V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) by assessing a $\delta^{13}C$ value of +1.95‰, and a $\delta^{18}O$ value of -2.20‰ to NBS19. External reproducibility has been checked by replicate analyses of both NBS19 and in-house laboratory standards and is better than ±0.08‰ for $\delta^{18}O$ and ±0.04‰ for $\delta^{13}C$ (1σ).

3.3. Carbon isotope composition of organic matter

The carbon isotope composition of OM ($\delta^{13}C_{org}$) was determined on carbonate-free residues from 83 samples at the Biogeosciences Laboratory. Decarbonatations were carried out by placing powdered samples in reaction tubes filled with 25 ml of 6N-HCl solution during 12 hours at room temperature. The dried residues were weighted (between 30 and 75 mg based on Rock-Eval results) and poured into tin capsules. Capsules were combusted using a Vario micro cube elemental analyser (Elementar GmbH™) at 950°C coupled to an IsoPrime stable isotope mass spectrometer (IsoPrime, Manchester, UK). The isotopic results are reported in δ-notation relative to the V-PDB and calibrated using USGS40-certified reference ($\delta^{13}C_{org}$ = -26.2‰, Elemental C_{org} = 40.82 wt%). Reproducibility (1σ) is better than ± 0.10‰ for $\delta^{13}C$, ± 0.10 wt% for C_{org} concentration, based on replicated samples.

3.4. Nitrogen isotope composition of bulk rock

Stable nitrogen isotope compositions ($\delta^{15}N$) of the carbonate-free samples were performed on the same 83 samples and run in parallel to the $\delta^{13}C_{org}$ analyses unsing the same devices. The isotope compositions are reported in δ-notation relative to AIR and calibrated using USGS40-certified reference ($\delta^{15}N$ = -4.5‰, Elemental N = 9.52 wt%). Reproducibility (1σ) is better than ± 0.30‰ for $\delta^{15}N$, ± 0.02 wt% for N concentration, based on replicated samples.

3.5. Major and trace-element concentrations

Major (Al, Fe, Mn) and trace-element (Mo, U, V, Zn) concentrations of 91 selected samples were determined respectively with an ICP-OES (Thermo Fisher iCap 6500) and an ICP-MS (7700X

Agilent) at the spectrochemical laboratory of the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of the Centre National de la Recherche Scientifique (Vandoeuvre-les-Nancy, France).

Sample preparation consists on a fusion by $LiBO_2$ followed by an acid digestion by HNO_3 (2%). Analyses of international standards and replicates samples (Carignan et al., 2001), give an accuracy and a precision better than 1% for Al, Fe, Mn; 5% for Ba and Ti; 10% for Cu, Mo, Ni, Zn and 15% for Co and U.

In order to discriminate major and trace elements from detrital origin and those representative of the marine background, concentrations have been normalized to Al (e.g. Calvert and Pedersen, 1993; Morford et al., 2001). Aluminum is considered as a robust tracer of detrital input and it is non-involved or affected by biological or diagenetic processes. Element/Al (X/Al) ratios were expressed in term of enrichment factors (EF) in this study. This representation corresponds to the ratio between the X/Al values in the sample and those in a reference, as the Upper Crust (UC) (Taylor and McLennan, 1995; McLennan, 2001), and is expressed as EF X = $(X/Al)_{sample}/(X/Al)_{UC}$. The interest of EF values is to readily quantify the enrichment (EF > 1) or depletion (EF < 1) of an element compared to a detrital value (EF = 1).

4. Results

4.1. Organic content

As expected, the evolution of the organic content along the section is in accordance with facies changes, with dark intervals corresponding to the highest TOC values. TOC measurements obtained by Rock-Eval in this study (Fig. 5.2) are similar to those performed with an elemental analyzer by Takashima et al. (2009).

Within the pre-Thomel interval, mainly dominated by limestone beds, TOC never exceeds 0.50 wt%. Organic content of the upper part of the TH1 is characterized by dm-scale fluctuations between 0.25 wt% and 2.45 wt%. Unit TH2 represents an abrupt disruption in the organic content (TOC mostly lower than 0.30 wt%). One organic-enriched very thin marl interbed (TOC = 1.50 wt%) is present just before the TH2-TH3 boundary. Within TH3, high frequency oscillations are observed between lower TOC values (0.20 < TOC < 0.75 wt%) within gray marls and higher TOC values (1.25 < TOC < 3.10 wt%) within dark shales. The TH4 unit marks the return toward low organic content (TOC < 0.35 wt%), two dark shale beds observed at 36.5 and at 39.6 m in this unit contain respectively 1.40 and 0.90 wt% TOC. Finally, two marly levels at the base and at the top of the post-Thomel dark calcareous shale bed presents TOC values of 1.30 wt% (+48.00 m) and 0.80 wt% (+49.56 m) respectively.

4.2. Stable carbon isotopes

Previously published in Takashima et al. (2009), the stable carbon isotope composition of carbonates along the Lambruisse section were reanalyzed here in order to evaluate the difference between the signals of carbonates and organic carbon and thus to obtain the evolution of the $\Delta^{13}C$ (defined as $\Delta^{13}C = \delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}$) signal.

4.2.1. Stable carbon isotopes of carbonates

The $\delta^{13}C_{carb}$ signal obtained in this work (Fig. 5.2) is in accordance with that presented in Takashima et al. (2009) (Fig. 5.2). Within the pre-Thomel interval, the $\delta^{13}C_{carb}$ is quite stable and only displays very limited fluctuations around mean 2.38 (± 0.08‰, 1σ). As a part of TH1 is not exposed, the base of the first build-up phase of the positive excursion characterizing the onset of OAE 2 cannot be described here. The $\delta^{13}C_{carb}$ curve presented in Takashima et al. (2009), highlighted a +0.7‰ shift at the exact base of the Niveau Thomel, confirming the correspondence in time between the facies change in the Vocontian Basin and the onset of OAE 2.

A major $\delta^{13}C_{carb}$ increase is recorded from the top of TH1 to the middle of TH2 (from 2.80 to 3.95‰) that represents an acceleration in the positive excursion, also recognized at Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011). The maximum value recorded within TH2 thus corresponds to the peak "A" as described by Jarvis et al. (2006) along the Eastbourne section (England). The upper half of TH2 is marked by a trench in the positive excursion with $\delta^{13}C_{carb}$ values oscillating from 3.50 to 3.65‰ prior to a second increase recorded at the TH2-TH3 boundary toward peak "B" ($\delta^{13}C_{carb}$ = 4.45‰). An interval of relatively constant and high $\delta^{13}C_{carb}$ values, named the isotopic "plateau", approximately corresponds to Unit TH3 (mean $\delta^{13}C_{carb}$ = 4.24‰). The total amplitude of the $\delta^{13}C_{carb}$ positive excursion, from pre-Thome values to the maximum values recorded in TH3, thus reach about 2‰. The highest $\delta^{13}C_{carb}$ value located at the CTB and corresponding to the peak "C" (4.50‰) marks the termination of OAE 2 as the $\delta^{13}C_{carb}$ values decrease afterward. Unit TH4 marks a return to lower $\delta^{13}C_{carb}$ values that follows the positive excursion. Two small positive peaks (~+0.4‰) can however be observed within this more stable interval of lower $\delta^{13}C_{carb}$ values, that correspond to two organic-rich interbeds. The second of those two peaks could represent the equivalent of the Holywell carbon isotope Event described in the English sections (Jarvis et al., 2006). The slight decrease in $\delta^{13}C_{carb}$ after the Niveau Thomel is interrupted at the top of the section by a small (~0.4‰) positive excursion in the vicinity of the last organic-rich interbed. By comparison with the Turonian carbon curve proposed by Jarvis et al. (2006) and because of its middle Turonian age (UC8 nannofossil zone; Burnett et al., (1988)), we suggest that this positive excursion is probably the local expression of the Round Down Event.

4.2.2. Stable carbon isotopes of organic matter

The evolution of the carbon isotope composition of OM along the Lambruisse section is similar to that of carbonates (Fig. 5.2). A better resolution allows to place more precisely the transitions between the different phases depicted in the carbon isotope chimiostratigraphic signal.

Prior to the Thomel level, the $\delta^{13}C_{org}$ signal presents oscillations between -26.8 and -25.7‰ toward to OAE 2 onset (Fig. 5.2). In the upper part of TH1, $\delta^{13}C_{org}$ shows relatively low values (-27.7‰ in minimum), similar to the lowest pre-OAE 2 ones. We may consider a possible negative shift associated to unit TH1, as it was described in the Pont d'Issole section (Jarvis et al., 2011). The TH1-TH2 limit represents the major $\delta^{13}C_{org}$ increasing phase, from -27.7‰ to a maximum of -24.3‰ at the peak "A" and correspond to the first build-up phase of OAE 2 positive excursion. The trench in the positive excursion also visible in the $\delta^{13}C_{org}$ signal between peaks "A" and "B" presents an amplitude of 1.5‰ (from -25.5‰ for the lowest TH2 value to -24.0‰ for peak "B"). During the "plateau" phase, $\delta^{13}C_{org}$ signal shows several negative and positive peaks lower than 1.1‰ in amplitude around a mean value of -24.7‰. The recovery phase after peak "C" (-24.3‰) is similar in term of amplitude (–1.7‰) than of the $\delta^{13}C_{carb}$ signal (-1.5‰) and is followed by positive + ~0.8‰ peaks within TH4. Post-Thomel interval is first characterized by a negative shift (–1.7‰) from -25.3‰ at the end of TH4 to -27.0‰ located within the dark shale interval at +48.00m, followed by a positive shift toward -25.4‰ (+50.50m), interpreted as the expression of the Round Down Event

4.2.3. Paired carbon isotopes signal ($\Delta^{13}C$)

The $\Delta^{13}C$ signal presents quite strong variability within the pre-Thomel interval between 28.0 and 29.2‰, with a mean value of 28.8 (± 0.4‰, 1σ) (Fig. 5.2). The top of TH1 is characterized by more elevated values reaching 29.5‰ and is flowed by a sharp negative shift at the base of TH2 reaching a $\Delta^{13}C$ value of 27.6‰. The entire TH2 is characterized by relative low $\Delta^{13}C$ value with a mean of 28.3 (± 0.4‰, 1σ). The upper limit of TH2 corresponds to a transition toward higher values within the entire TH3 Unit with a mean $\Delta^{13}C$ value of 29.1 (± 0.3‰, 1σ). The end of OAE 2 is marked by a negative shift toward 28.1‰ at the base of TH4, followed by a positive shift at the end of TH4 reaching 29.4‰. The post-Thomel is characterized by a peak reaching 30.0 ‰ within the dark shale bed at +48.00m.

4.3. Stable oxygen isotopes

Stable oxygen isotope composition along the Lambruisse section displays a long term phase of increasing from the base of the section toward the base of TH3 (Fig. 5.2). A first step-increase of the $\delta^{18}O$ curve before OAE 2 marks the transition from ~-4‰ to ~-3.4‰ approximately 5 m above the base of the section. Oxygen isotope composition seems to remain quite stable around this ultimate value, until the base of the Niveau Thomel. A progressive positive shift is recorded from the upper TH1 ($\delta^{18}O$

= -3.5‰) toward the base of TH3 ($\delta^{18}O$ = -2.7‰), which is the highest value of the entire section. From this maximum and within units TH3 and TH4, $\delta^{18}O$ displays a global negative trend characterized by frequent oscillations between higher and lower values. This decreasing trend culminates ~1.5 m after the Niveau Thomel termination ($\delta^{18}O$ = -4.7‰), within the lower part of the middle Turonian. Upper part of the section presents a highly fluctuating $\delta^{18}O$ signal seemingly showing a ~+1‰ increasing trend.

4.4. Nitrogen isotopes, N concentrations and C/N molar ratio

The first-order variations in $\delta^{15}N$ follow the lithological units. The Pre-Thomel unit presents variables positive $\delta^{15}N$ of 1.5 ± 0.7‰, associated with relative low N concentrations (0.09 ± 0.04 wt%) and relative low carbonate-free C/N molar ratio (9.8 ± 3.2) (Fig. 5.3).

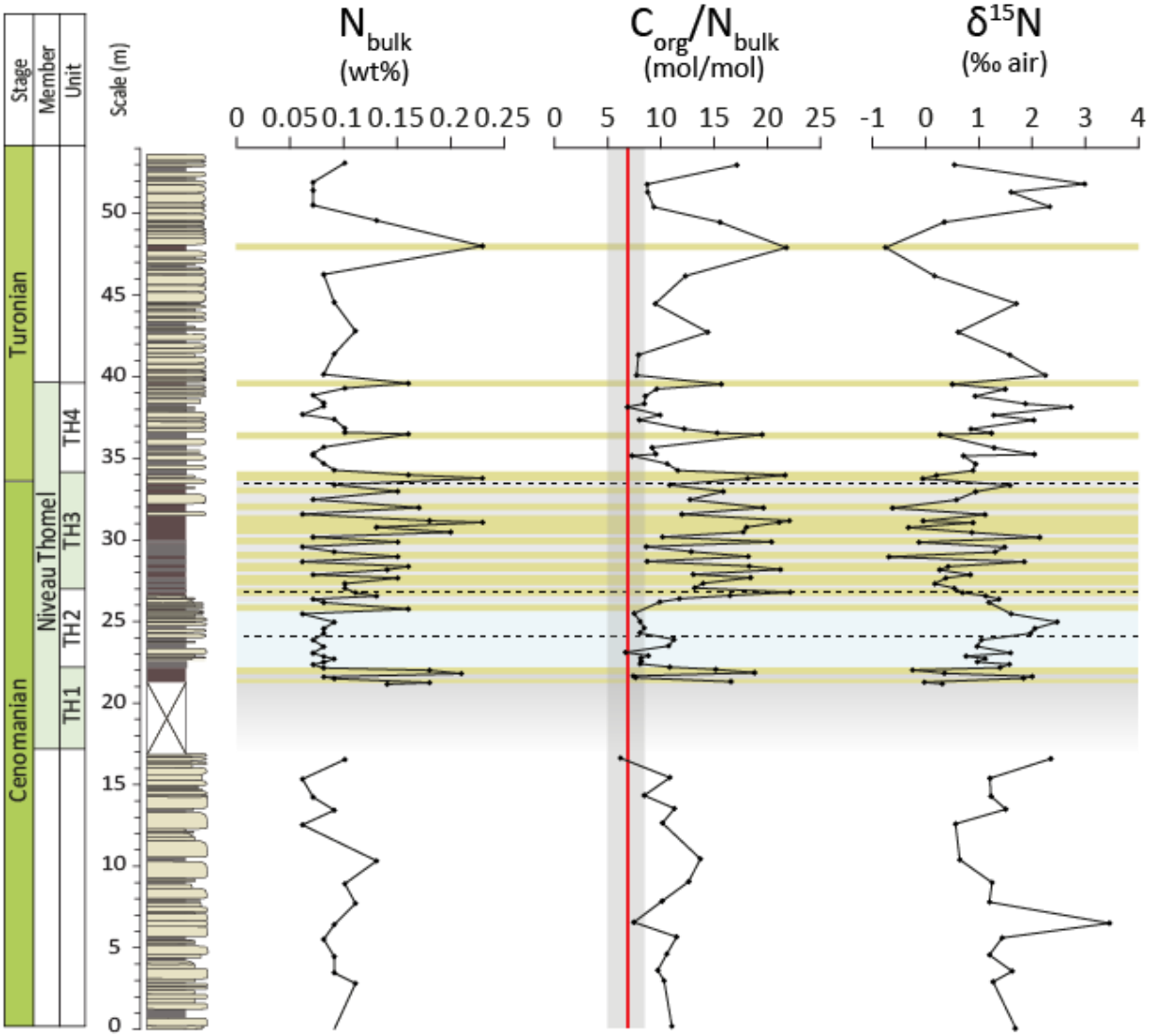


***Figure 5.**3 Evolution of the N concentration, C/N molar ratio of the carbonate-free fraction and of the nitrogen isotope composition (along the Lambruisse section. Usual C/N ratio in marine OM oscillates between 5 and 8 (Meyers et al., 1997) as represented by the gray vertical band encompassing the 6.625 Redfield ratio (vertical red line).*

In the upper part of TH1, the $\delta^{15}N$ values present large fluctuations around 0.8 ± 0.9‰, reaching negative values of minimum -0.3‰. This interval also corresponds to higher N sedimentary concentrations from 0.08 yo 0.21 wt% and higher C/N molar ratio from 7.1 to 18.6. Within TH2, $\delta^{15}N$ signal first presents a positive shift toward more positive values from TH1-TH2 transition toward the middle of the unit ($\delta^{15}N$ up to +2.5‰) and then decreased toward the top of TH2. Only one sample, located at +25.80 m, in the sole organic-rich level, shows a negative $\delta^{15}N$ value (-0.2‰). This sample also presents higher N concentrations (0.16 wt%) and C/N ratio (17.14), than the rest of the unit (N = 0.08 ± 0.02% and C/N = 8.5 ± 2.4). Like TH1, TH3 is characterized by high-frequency oscillations in the $\delta^{15}N$ signam between +2.1 and -0.7‰; in N concentrations between 0.06 and 0.23%; and in C/N ratio between 8.1 and 22.1.

Finally, TH4 interval is characterized by a return toward more positive $\delta^{15}N$ values reaching +2.7‰, low N concentrations (< 0.10 wt%) and low C/N ratios (< 10). However, each marly organic-enriched interbed of this interval are punctual periods of lower $\delta^{15}N$ disrupting the general increasing trend, and are with higher N concentrations reaching respectively 0.16 and 0.16 wt% and and respectively 19.4 and 15.4 C/N ratios. Finally, the last organic-rich bed, Turonian in age, at +48.00m (with a TOC of 1.3 wt%) presents values ($\delta^{15}N$ = -0.8‰; N = 0.23%; C/N = 21.7) as extreme as in TH1 or TH3.

4.5. Major and trace elements geochemistry

In order to evaluate the authigenic (or biogenic) nature of the major and trace elements abundances measured along the Lambruisse section, the multiple coefficient of determination (r-value) and associated probability value (p-value) for each element against Al were determined (Table 5.1). Abundances in K, Ti and Zr are strongly correlated to Al ($r > 0.98$), and are therefore exclusively supply by detrital influx. High r-values (> 0.7) for U and V reveal that most of the variations in those elements are highly influenced by detritism, with the exception of some limited values above the X/Al regression line indicating punctual authigenic enrichments. Conversely, Ba and Mo are poorly correlated with Al ($r < 0.4$) and fluctuations in the concentrations of these elements reflect predominantly authigenic variations. Intermediate r-values described for Cu, Ni, Zn and TOC ($r < 0.7$) indicates that they are both influenced by redox/productivity conditions and detrital supply. Phosphorus, which is a macronutrient for primary productivity, is not presented here because only two samples display concentrations slightly over the limit of detection, which is 0.04% for this element.

		Major elements		Trace elements							
	TOC	**K**	**Ti**	**Ba**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**U**	**V**	**Zn**	**Zr**
r-value	0.60	0.99	0.98	0.34	0.58	0.10	0.68	0.78	0.71	0.51	0.98
p-value	<0.001	<0.001	<0.001	<0.005	<0.001	<1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

Table 5.1 *Coefficient of determination (r-values) of major and traces elements with respect to Al and p-values associated.*

4.5.1. Redox-sensitive elements with minimal detrital influence

Molybdenum, vanadium and uranium are commonly interpreted as robust proxies for evaluate redox conditions (e.g. Tribovillard et al., 2006). Particularly, reduced species of those elements have the ability to form insoluble chemical precipitate in presence of sulfides, and to form complex with OM. Variations in their enrichment factors (EF) particularly follow the TOC, resulting in the distinction between the relatively enriched dark shales compared to the grey marls and carbonates intervals.

Measurable Mo concentrations ([Mo] > 0.5 ppm) are only found within upper-TH1, in TH3 and the Post-Thomel organic-rich bed (Fig. 5.4). Significant enrichments are observed in the dark shales packages of the TH3. The maximum Mo enrichment is present in the middle TH3 (EF Mo up to 8.5). Those EF Mo peaks alternate at the dm-scale with near Upper Crust values (EF ~1) or with samples showing depleted values.

Like Mo, V presents only limited and oscillating enrichments (EF V up to 4.7) within TH3 and post-Thomel organic-rich bed. However, conversely to Mo, maximum enrichment in V is displayed at the top of TH3 (4.3), right after the termination of OAE 2. Apart of those punctual enrichments, the large majority of the section shows values very close to the Upper Crust value.

Uranium presents even more limited enrichments compared to the crustal detrital background. Within TH3, EF U never exceeds 2.4 and the highest value is observed within the post-Thomel organic-rich bed (EF U = 4.0).

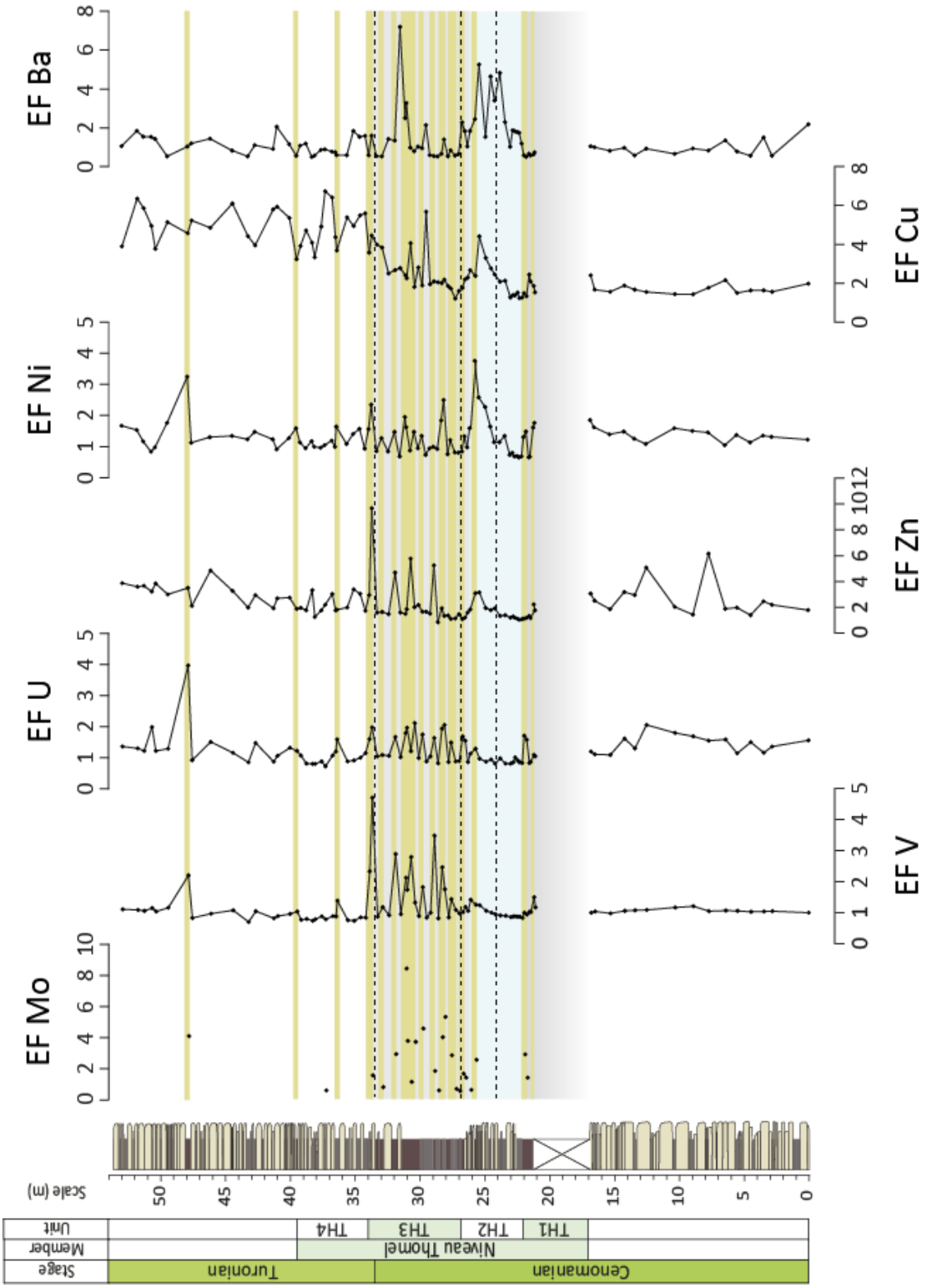


Figure 5.4 *Evolution of the enrichment factors (EF X = $(X/Al)_{sample}/(X/Al)_{Upper\ Crust}$) of the redox-sensitive trace elements (RSTE) with minimal detrital influences (Mo, V, U) and influenced by primary productivity (Zn , Ni, Cu, Ba) along the Lambruisse section*

4.5.2. Redox-sensitive elements influenced by productivity

Copper, nickel and zinc act as micronutrients (e.g. Calvert and Pedersen, 1993) and are therefore commonly used as paleoproductivity proxies (e.g. Algeo and Maynard, 2004). Enrichment in Cu, Ni and Zn in sediments indicates, first, scavenging by OM and/or by Fe-Mn-oxyhydroxides. Reductive dissolution of those oxyhydroxides and OM decay in sediments may release Cu, Ni and Zn in pore waters. Under bacterial sulfate reducing conditions (sulfidic), they could coprecipitate with sulfides (e.g. Morse and Luther, 1999). Barium could also be indicative of paleoproductivity because of its incorporation in phytoplankton. However, barite is unstable under sulfidic conditions and barite-front may be formed in case of reoxygenation (e.g. McManus et al., 1998).

Zinc enrichments are scarce all along the section. Background EF Zn values are about 2.0 from the base of the section to the top of the Niveau Thomel but tend to 4.0 at the top of the section. Within TH3, some punctual enrichments are significant (EF up to 9.7) and stratigraphically synchron with the highest EF V values. Contrary to Mo, V and U, some Zn-enriched samples are presents before the Niveau Thomel (EF up to 6.1). Another difference with Mo, V and U chemostratigraphy is the presence of a peak of EF Zn within TH2.

Nickel enrichments are low and never exceeds 2.5 in the Niveau Thomel organic-rich intervals. The highest EF Ni occurred at the top of TH2 (EF = 3.8). Like for Zn, TH2 is marked by a progressive Ni enrichment. EF Ni values after the Niveau Thomel are mostly stable around 1.5 but the organic-rich interbed at the top of the section shows a relatively higher value (EF = 3.2).

Copper is also not specifically enriched in the organic-rich intervals, unless within TH3 (EF up to 5.7). A small enrichment is again visible within TH2 (EF up to 4.4). The main feature of the EF Cu chemostratigraphy is a transition from near Upper Crust background values (EF~1.2-2.7) in an interval from the base of the section to middle of TH3, toward elevated EF Cu in TH4 and in the post-Thomel deposits($3.2 < EF\ Cu < 6.7$).

Most of the section record no or scarce Ba enrichments. However, two noticeable enrichments are observed. The first lies with TH2 (EF up to 5.3) and is synchron with enrichments in Zn, Ni and Cu. Another sharper peak occurs during TH3 (EF up to 7.2) but is not associated with enrichments in TOC, Mo, V, U, Zn, Ni or Cu.

4.6. Terrigenous inputs and chemical weathering

Titanium and Zr have been interpreted as detrital proxies (Calvert and Pedersen, 2007) as these elements are often contained in heavy minerals like rutile or zircon, respectively. Enrichments in Ti and Zr may therefore reflect 1) more energetic regime of deposition in coastal domain 2) stronger bottom currents associated with relative important clay winnowing, and 3) aeolian dust deposits (Wehausen and Brumsack, 1999).

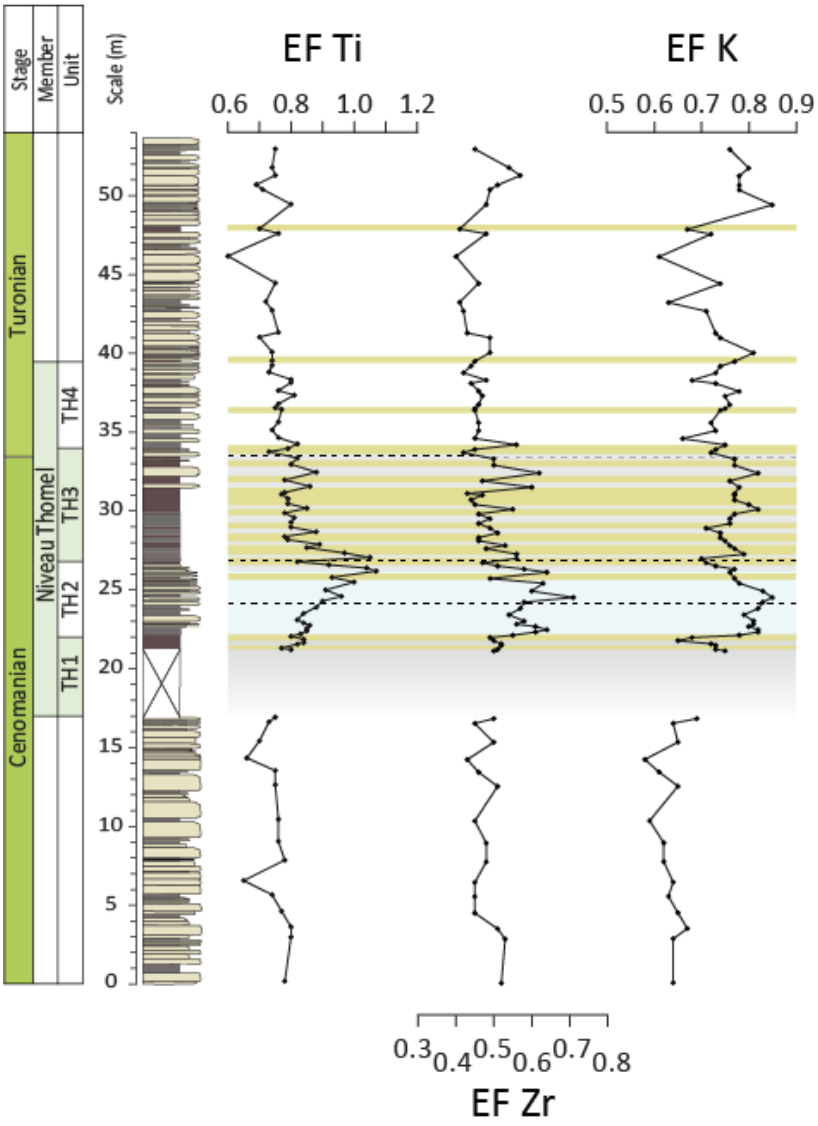


Figure 5.5 *Evolution of the enrichment factors of the detrital origin elements Ti, Zr and K along the Lambruisse section*

Compared to the Upper Crust, the Ti/Al ratio along the section is depleted (Fig. 5.5). The enrichment factor of Ti mostly lies between 0.6 and 0.9. However, unit TH2 marks a progressive and slight EF Ti increase reaching 1.07 at the TH2-TH3 boundary, followed by an abrupt decrease at the base of TH3.

Zirconium is even more depleted than Ti along the Lambruisse section. The enrichment factor of Zr is quite stable between 0.4 and 0.5, but also presents two maxima. The first EF Zr increase occurs within the TH2, with a higher peak in the middle of the unit reaching 0.71. The position of the EF Zr maximum is then stratigraphically lower than the EF Ti maximum. The second maximum within the TH3, reaching 0.62, exactly lies with the second EF Ti increase. Two others small peaks are respectively recorded within the post-OAE2 organic-rich interbeds.

Because potassium is a mobile element compared to aluminum, K/Al may be used as a proxy for chemical weathering. However, potassium variations are ambiguous because K/Al enrichment may indicate moderately strengthened chemical weathering conditions, whereas intense chemical weathering may be recorded by K/Al depletion because of K-feldspars alteration (Nesbitt et al., 1997).

Along the Lambruisse section, potassium concentrations are relatively depleted compared to the Upper Crust as EF K ranges between 0.58 and 0.85. Pre-OAE 2 is particularly depleted in K (EF K between 0.58 and 0.69). The OAE 2 interval, however, represents a phase of relative enrichment marked by several EF K peaks within TH2 (EF K = 0.85) and in the upper TH3 (EF K = 0.82), at approximately the same positions than EF Ti and EF Zr enrichments. Besides, the top Thomel and the middle-Turonian organic-rich interbeds are also marked by higher values, respectively 0.81 and 0.85.

5. Interpretations and discussion

5.1. Preservation of the organic matter

5.1.1. Characterization of the organic matter

Organic matter concentrations within Units TH1 and TH3 described as "black shale" intervals (Jarvis et al., 2011) are relatively moderate compared with OAE 2 sites from the southern margin of the Central Atlantic where the TOC reaches exceptionally high values (up to 56 wt% at DSDP site 367; Dickson et al., 2016). In the Vocontian Basin, maximal TOC values recorded at Lambruisse (up to 3.1 wt%) are similar to that at Pont d'Issole (3.5 wt%; Jarvis et al., 2011) but higher to Clot Chevalier (1.5 wt%; Gale et al., 2018). The other common characteristic of those Vocontian sites is that TOC values are highly fluctuating at the scale of the units but also within the organic-rich intervals, indicating that conditions promoting OM burial were not stable all along OAE 2 interval in the basin.

This inference is comparable with other epicontinental basins like the Briançonnais Domain (Charbonnier et al., 2018b), Lower Saxony Basin (Hetzel et al., 2011) or the Western Interior Basin (e.g. Eldrett et al., 2014) where TOC are similar (respectively up to 4.9, 2.5 and 5.6 wt%), but also with Central Atlantic or Italian sites presenting elevated carbon organic content, respectively up to 56 wt% and 26 wt% (Tsikos et al., 2004; Scopelliti et al., 2008; Hetzel et al., 2009; Dickson et al., 2016). The fluctuations of the TOC results therein on both global and local conditions (i.e. basin configuration and local primary productivity).

At Lambruisse, the origin of the OM is deducted from the comparison between HI and OI values in a modified Van Krevelen diagram (Fig. 5.6). High TOC samples (TOC > 1 wt%) within OAE 2 or in the Turonian dark shale beds present HI and OI values typical of Type II OM, indicating that organic-rich intervals are reflecting marine primary production. A trend from the Type II pole toward type III observed in Fig. 5.6 could indicate either an OM oxidation or an increased influence of a terrestrial OM. The two processes are not conflicting as the samples assigned to Type III present the lowest organic

content. Considering a background constant terrestrial organic flux, the lowest TOC would indicate a decrease of the marine productivity. Under well-oxygenated depositional conditions, the preferential degradation of the labile marine over the terrestrial OM could result in a marine OM with higher OI and lower HI, but also in an over-representation of the pristine terrestrial proportion over the TOC.

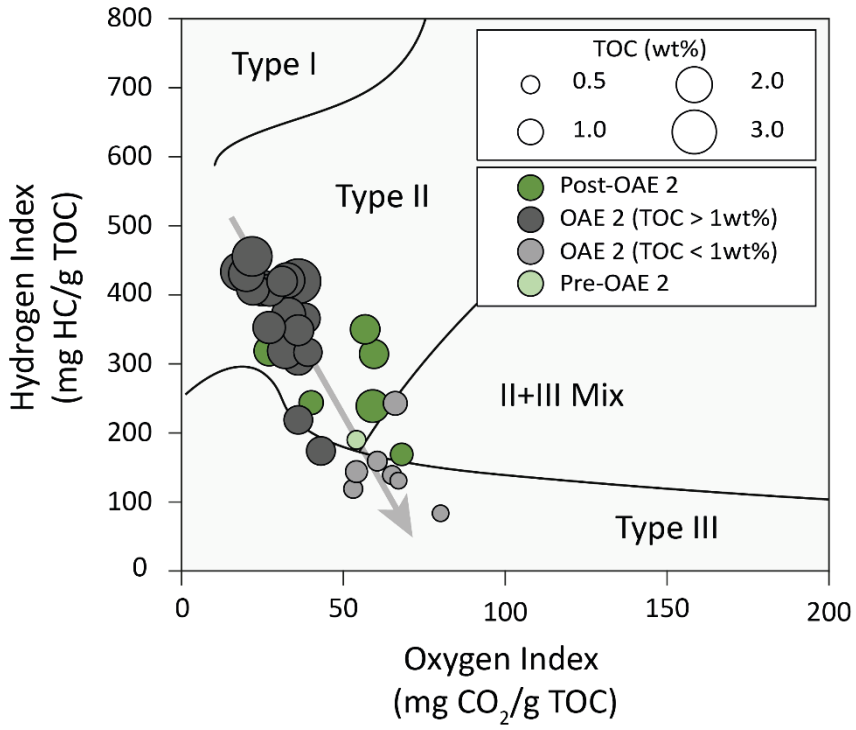


Figure 5.6 *Modified Van Krevelen diagram presenting Hydrogen Index (HI) versus Oxygen Index (OI) and the associated type of OM. Only TOC > 0.4 wt% are represented*

5.1.2. Redox conditions and basin configuration

Combining the enrichments of the suite of highly sensitive to reduced conditions (Mo, U, V) is an efficient tool for reconstructing redox conditions in the past (Algeo and Maynard, 2004; Brumsack, 2006; Riquier et al., 2006; Tribovillard et al., 2006; Westermann et al., 2014).

The presence of significant enrichment factors (EF > 3; cf. Algeo and Tribovillard, 2009) are only observed with elevated TOC (> 1 wt%) (Fig. 5.4), confirming that OM concentrations are associated with enhanced preservation conditions caused by depleted oxygen concentrations or that high flux of sedimentary OM causes oxygen depletion at Lambruisse. Besides, the maximum enrichments measured (EF Mo = 8.5; EF V = 4.7; EF U = 2.1) are only moderate too when compared with the extreme organic-rich sections from Central Atlantic or Western Tethys, where EF often exceeding 100 for Mo and 10 for V and U (e.g. Brumsack, 2006; Hetzel et al., 2009, Westermann et al., 2014).

As observed at Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018), Mo presents higher enrichment factors than V and U during OAE 2. In a typical gradual oxygen depletion, U and V, reduced under denitrifying

conditions, can be accumulated before Mo, which is enriched under sulfidic conditions (e.g. Tribovillard et al., 2006). Trace metals enrichment combined with iron mineral speciation measurement confronted to TOC at Pont d'Issole revealed that during organic enriched intervals, conditions of deposition oscillated between suboxic and anoxic conditions (Danzelle et al., 2018). Similar enrichment factors at Lambruisse, suggest that higher enrichments are related to anoxic conditions in bottom waters. Tribovillard et al. (2004a) demonstrated that the sulfurization of marine OM in sediments can preferentially fixe Mo over the time. The highest peaks of Mo observed within TH1 and TH3 along the Lambruisse section are coeval with phases of high Degree of Pyritization (Danzelle et al., 2018) and elevated S/C values in OM characterizing highly sulfurized OM (Raven et al., 2018) decribed at Pont d'Issole.

Molybdenum has not only been extensively studied for evaluating redox conditions but also for reconstructing hydrographic conditions in the past (Algeo and Tribovillard, 2009; Algeo and Rowe, 2012; Tribovillard et al., 2012; Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016, 2017) by comparing with modern oxygen depleted environments (Algeo and Lyons, 2006; Tribovillard et al., 2012). The ratio between the concentration in Mo and the TOC is dependent on the deep water aqueous concentration of Mo (Algeo and Lyons, 2006). Under restricted basin configuration, deep-water renewal is limited, leading to basin-scale aqueous Mo drawdown, while organic carbon burial is still effective. The Mo/TOC ratio is expected to decrease with stronger hydrographic restriction.

By compiling Mo concentrations values measured within the Vocontian Basin at Lambruisse (this study), Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018) and Clot Chevalier (Gale et al., 2018), the onset of a significant increase above the UC value (1.5 ppm) is observed above 1.0 wt% TOC value, revealing a threshold between oxic-dysoxic to anoxic conditions (Fig. 5.7A). Under anoxic conditions, Mo/TOC ratios present a large range of values from 0.0 to 33.4. However, the large majority (85%) of the samples associated with a deposition under anoxic conditions presents Mo/TOC values lower than 6.0. This value are typical of restricted to semi-restricted modern basins as the Black Sea or the Framvaren Fjord (Algeo and Lyons, 2006) (Fig. 5.7A).

The Mo/TOC values in the Vocontian Basin is comparable to those recorded at different locations of Central Atlantic and Western Tethys where values are constantly lower than ~15 and mostly lower than ~6, during OAE 2 (Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016). This observation would indicate that limited bottom-water renewal could have been a common feature for the development of deoxygenated conditions during OAE 2. However, several authors (Hetzel et al., 2009; Goldberg et al., 2016; Dickson et al., 2017) proposed that the Mo oceanic inventory were significantly depleted because of its massive scavenging in sediments attributed to global-scale expansion of deoxygenated conditions. Low Mo budget in the oceans during OAE 2, in comparison with present-time, would have artificially lowered the Mo/TOC ratio in sediments which would have conducted to an overestimation of the restricted nature of the basins.

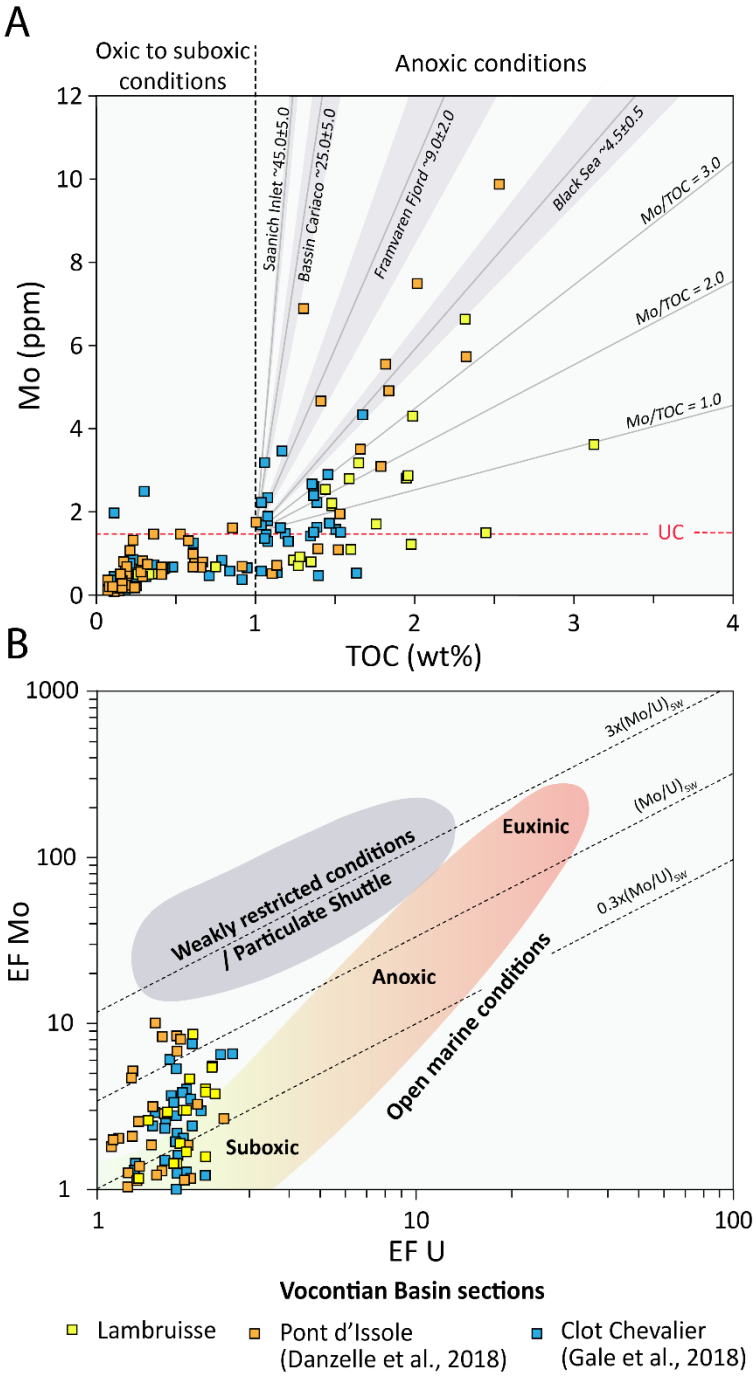


Figure 5.7 *A. Mo concentrations versus TOC of the Lambruisse, Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018) and Clot Chevalier (Gale et al., 2018) sections. Horizontal dashed line represents the concentration of Mo in the Upper Crust assumed to be indicative of a background detrital value. Vertical dashed line delimits the oxic-dysoxic and the anoxic facies on the base of first positive relation between [Mo] and TOC. Mo/TOC values from modern anoxic basins (Algeo and Lyons, 2006) are represented by greyish areas.*
B. EF Mo versus EF U of the Lambruisse, Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018) and Clot Chevalier (Gale et al., 2018) sections. Diagonal dashed lines represent the 3/1; 1/1 and 0.3/1 (Mo/U) ratios of present-day seawater. Area of yellow to red colors gradient corresponds to the evolution of EF Mo vs. EF U under oxic to euxinic conditions in modern unrestricted marine environments, based on eastern tropical Pacific locations (Tribovillard et al., 2012). Grey area corresponds to the values typical of "Particulate Shuttle" effect characteristic of weakly restricted basins (Tribovillard et al., 2012)

Because of the differential geochemical behavior of Mo and U under anoxic conditions, the covariation between their respective enrichments in sediments has been regarded as another tool for evaluate the geometry of the basin studied (Algeo and Tribovillard, 2009; Tribovillard et al., 2012). Uptake of authigenic U in sediments is effective under suboxic conditions, at the Fe(II)-Fe(III) redox boundary, while Mo accumulate in sediments only in the presence of free H_2S (sulfidic conditions). In an environment characterized by gradual oxygen depletion, U is therein enriched in sediments before Mo. As Mo accumulates readily when sulfidic conditions are encountered in the sediments then in the water column, the EF Mo vs. EF U trend from oxic toward euxinic conditions presents a concave upward shape (Fig. 5.7B). This tendency is only relevant for non-limited Mo and U contents, under open marine environments. Under restricted environments characterized by a redox stratified water column, Mn and Fe oxyhydroxides formed within the upper oxic part of the water column and unstable under sulfidic conditions are partially recycled back into the water column in their reduced soluble forms (Van Cappellen et al., 1998; Dellwig et al., 2010). This recycling affects particularly the Mo behavior because Mo, contrary to U, is scavenged by the Mn-oxyhydroxides and transported from the water column to the sediments (Algeo and Tribovillard, 2009; Dellwig et al., 2010). This latter process is called the "Particulate Shuttle" (Fig. 5.7B). In case of sulfidic conditions in sediments or within the bottom water column, the Mo transported by the Mn-oxyhydroxides is delivered in the sulfidic zone and is fixed by sulfidation. Reduced Mn can diffuse back in the oxic part of the water column and reform oxyhydroxides, repeating the process and leading to a large quantity of Mo fixed in sediments relatively to U (Crusius et al., 1996).

The large majority of the samples at Lambruisse present higher Mo than U enrichments and fall along a trend between oxic to suboxic conditions and the particulate shuttle zone (Fig. 5.7B). Particularly, the most TOC enriched samples are the more distant from the unrestricted marine trend. We may therefore speculate that the Vocontian Basin were probably at least weakly restricted and that a deep chemocline at the sediment-water interface episodically reaches the bottom waters inducing a Mn cycle within the water column as it was proposed for Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018). Those interpretations are in agreement with a recent study by Grosheny et al. (2017) proposing that the Vocontian Basin was affected by a short-live compressive tectonic pulse at the Cenomanian-Turonian boundary leading to the confinement of the basin.

5.1.3. Productivity conditions

Relationship between the enrichments in elements associated with primary productivity and OM content is somewhat erratic. First, most of the enrichments during OAE 2 are low compared to the southern Central Atlantic and Western Tethys sites (Brumsack, 2006) suggesting moderate primary productivity at the study site. During the carbon isotope plateau, only three or four near concomitant peaks of Zn and Ni (EF Zn > 4; EF Ni > 2) are observed (Fig. 5.4). These peaks, synchronous with the

highest enrichments in V and U (Fig. 5.4), would be indicative of higher organic flux associated with enhanced preservation due to the formation of sulfides (Tribovillard et al., 2006).

Conversely to Ni, Cu do not covary with the TOC while those two elements have similar behavior (Tribovillard et al., 2004b). The distinctive behavior of Cu could be attributed to its capacity to be scavenged from solution in deep water (Boyle et al., 1977). The increase trend of EF Cu during the carbon isotope plateau interval and the highest values observed after the termination of OAE 2 (Fig. 5.4) could represent a deepening of the bottom water associated with the end OAE 2 sea-level rising, rather than a long-term increase in the primary productivity.

Barium shows low enrichments (EF Ba dominantly < 3) even during organic-rich intervals (Fig. 5.4). This highly contrasts with EF Ba > 50 observed within the Bonarelli level interpreted as elevated primary productivity conditions (Turgeon and Brumsack, 2006) and confirms that the Vocontian Basin did not experience large eutrophication of the surface waters. The only one Ba peak within the carbon isotope plateau interval is encountered in a carbonated interbed overlaying the dark shale interval with the highest TOC value. Thus, this peak is likely to represent a diagenetic formation of barite ($BaSO_4$) either under the form of front or of nodules (McManus et al., 1998). This would indicate that the conditions were initially sulfidic in the sediment, unstable for barite preservation and inducing an accumulation of Ba in pore waters, and was lately reoxygenated forming large accumulation of Ba sulfate.

Conversely to the rest of OAE 2 interval, PCE marks a relative phase of enrichment in Ni, Cu, Ba and in a lower degree in Zn, culminating to the only organic-rich bed of PCE at +25.80m (TOC = 1.48 wt%), probably resulting in a short-lived increase in primary productivity. Jenkyns et al. (2017) and Sweere et al. (2018) proposed that elevated concentrations of those elements contained in sulfides and/or in organic matter were release because of the increase in their aerobic biodegradation during PCE. Moreover, the enhanced mixing of the entire water column could have allowed the recycling of those elements from bottom waters toward the surface waters, favoring the sustaining of the primary productivity through OAE 2 (Forster et al., 2007; Parente et al., 2008).

5.2. Evidences of denitrification processes and N_2 fixation

The chemostatigraphy of the nitrogen isotope signal clearly demonstrates that occurrences of negative $\delta^{15}N$ excursions are located within the organic-rich intervals, within OAE 2 (toward -0.7‰) and in the post-OAE 2 interval (toward -0.8‰) (Fig. 5.3). This relationship is represented in the $\delta^{15}N$ vs. TOC Figure 5.8A. As HI index presents a positive relationship with TOC (Fig. 5.6), given a predominantly marine-origin for the OM, the relation between $\delta^{15}N$ and HI (Fig. 5.8B) indicates that sedimentary $\delta^{15}N$ variations reflect changes in oceanic biogeochemical N cycle.

Nitrogen isotope compositions of sediments was extensively regarded as an indicator of nitrogen biogeochemistry and for reconstructing redox conditions in the past (e.g. Ader et al., 2014, 2016) and

particularly during OAE 2 (Kuypers et al., 2004a; Arnaboldi and Meyers, 2007; Ohkouchi et al., 2006; Jenkyns et al., 2007; Junium and Arthur, 2007; Blumenberg and Wiese, 2012; Higgins et al., 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015; Zhang et al., 2018). Nitrogen cycle is dominated by biological induced mechanisms depending on the oxygenation state of the water column and of the sediments. Transitions between the oxidized and reduced forms of N are associated with isotopic fractionations (e.g. Thomazo et al., 2011). Under oxygenated conditions in the water column, ammonium (NH_4^+) released by remineralized OM is oxidized to nitrite (NO_2^-) and nitrate (NO_3^-) through nitrification processes and can be assimilated by photosynthetic organisms. Bacterial use of NO_3^- for oxidizing the OM during denitrification process, particularly within OMZ, involves a large fractionation, resulting in a 15N-enriched residual reservoir of NO_3^- as observed in present-day oceans with a ~+7‰ average isotopic composition (Tesdal et al., 2013), which is coherent with the ~5% average composition of NO_3^- in the oceans (Sigman et al., 2009).

Under oxygen-depleted environments, NH_4^+ can accumulate because of its incomplete oxidation. Within redox-stratified basins a segregation between a nitrate reservoir within oxygenated part of the water column and an ammonium reservoir within anoxic part is operated. In this case, loss of nitrogen by both bacterial denitrification process, and anaerobic oxidation of ammonia (anammox process) at the chemocline caused by the formation of gaseous forms of N (N_2 and N_2O). If denitrification at the redoxcline tends to completion, the subsequent deficit of N in the photic zone promote the development of atmosphere-N_2 fixers (diazotrophs), as cyanobacteria (Sigman et al., 2005). Dominance of N fixation by diazotrophs drives $\delta^{15}N_{NO3}$- of surface waters toward 0‰ (Quan et Falkowski, 2009).

At Lambruisse, intervals marked by lower $\delta^{15}N$ values within TH1, TH3 and at the post-Thomel dark shale bed at +48.00m (Fig. 5.3) should therein represent periods of water column stratification. Frequent oscillations of the $\delta^{15}N$ values observed within TH1 and TH3 imply that this stratification were relatively unstable in the time. The relationship between $\delta^{15}N$ and TOC (Fig. 5.8A) and HI (Fig. 5.8B) indicates that marine organic matter burial in the sediments (TOC > 1.0 wt% and HI > 200 mg HC/g TOC) is dominantly controlled by its preservation under anoxic bottom waters. This relationship between N_2 fixation in surface waters and bottom waters deoxygenation is confirmed by the negative correlation between $\delta^{15}N$ and EF V (Fig. 5.8D)

Besides, $\delta^{15}N$ presents a non-ambiguous negative relationship with the C_{org}/N_{bulk} molar ratio of the carbonate-free samples (Fig. 5.8C). While the more elevated $\delta^{15}N$ values are consistent with "normal" marine OM (C/N = ~5-8; Redfield ratio = 6.625), ^{15}N depletion is associated with increased C_{org}/N_{bulk} values toward typical terrestrial OM (C/N > 25; Meyers, 1994). This dichotomy between high C_{org}/N_{bulk} values and marine OM with low $\delta^{15}N$, characterizing phases of perturbation of the nitrogen cycle, has been explained by denitrification process occurring under deoxygenated conditions and cyanobacterial nitrogen fixation in the photic zone (e.g. Junium and Arthur, 2007). Experimentations on denitrifying bacteria concluded on the preferential utilization of proteins, rich in N, as source of carbon,

leaving the OM depleted in N, resulting in the high C/N preserved ratio (van Mooy et al., 2002). On the contrary, low C_{org}/N_{bulk} could be attributed to preferential preservation of organic N as clay-adsorbed ammonium. At Lambruisse, elevated C_{org}/N_{bulk} are encountered within dark shale interval while the lowest C_{org}/N_{bulk} are observed within carbonates (Fig. 5.3). We therefore minimize the contribution of the N fraction contained in phyllosilicates of the C_{org}/N_{bulk} measured here. Thus we may consider that, at Lambruisse, the elevated C_{org}/N_{bulk}, coherent with the low $\delta^{15}N$ values, reflect a diagenetic alteration of a redfieldian organic matter pool caused by intense denifrication within the water-column.

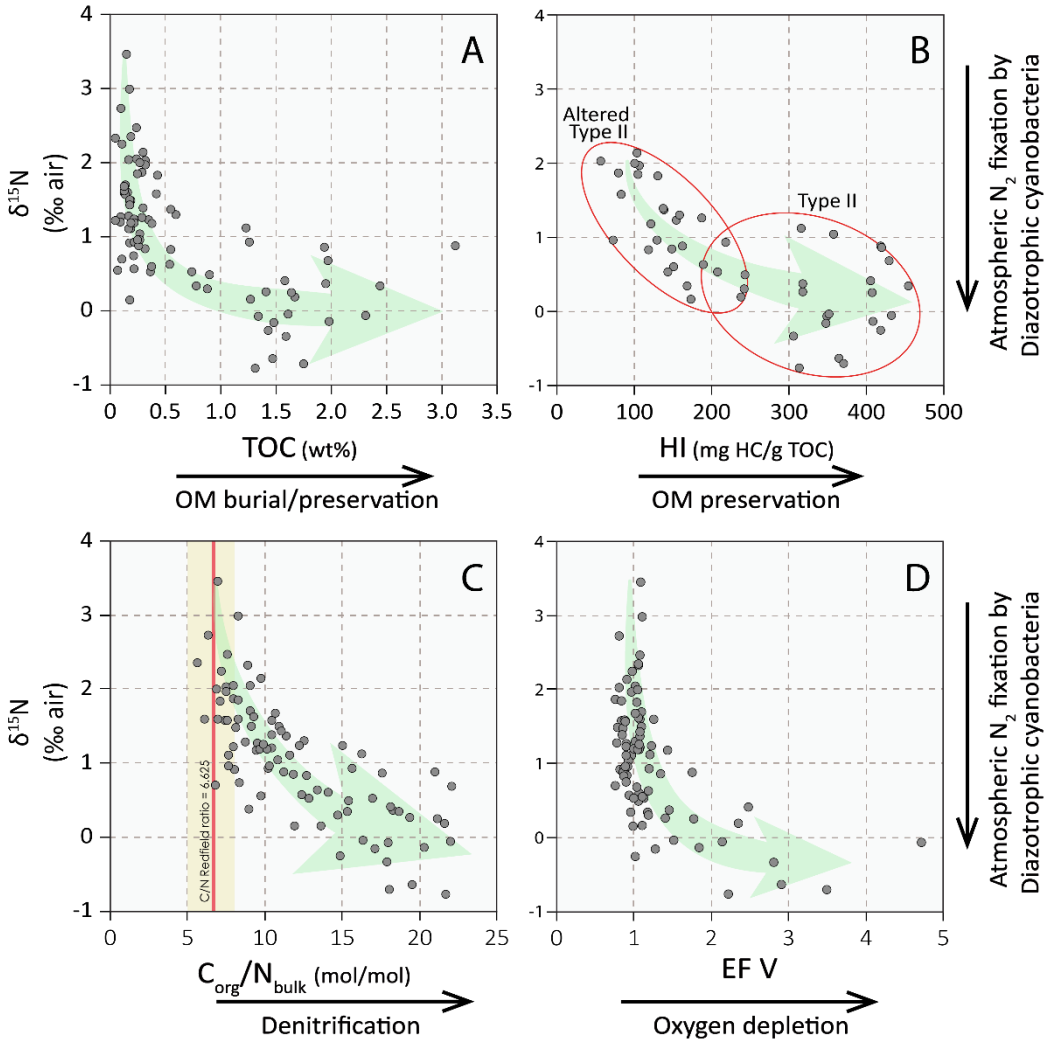


Figure 5.8 *Nitrogen isotopes compositions versus A. TOC; B. HI; C.; C/N molar ratio of the carbonate-free fraction and D. EF V. Greenish arrows represents broad inverse trends observed.*

5.3. Integration of the Vocontian Basin in the regional N cycle

During OAE 2, the development of cyanobacteria in the photic zone was evidenced on the base of the preservation of methylhopanoids in the Central Atlantic (Kuypers et al., 2004a; van Bentum et

al., 2012b) as in the Lower Saxony Basin (Blumenberg and Wiese, 2012) or in the Levant Basin (Sepúlveda et al., 2009). Thus, low $\delta^{15}N$ values associated with OAE 2 was related to increasing cyanobacterial N_2 fixation (Kuypers et al., 2004b; Ohkouchi et al., 2006; Junium and Arthur, 2007).

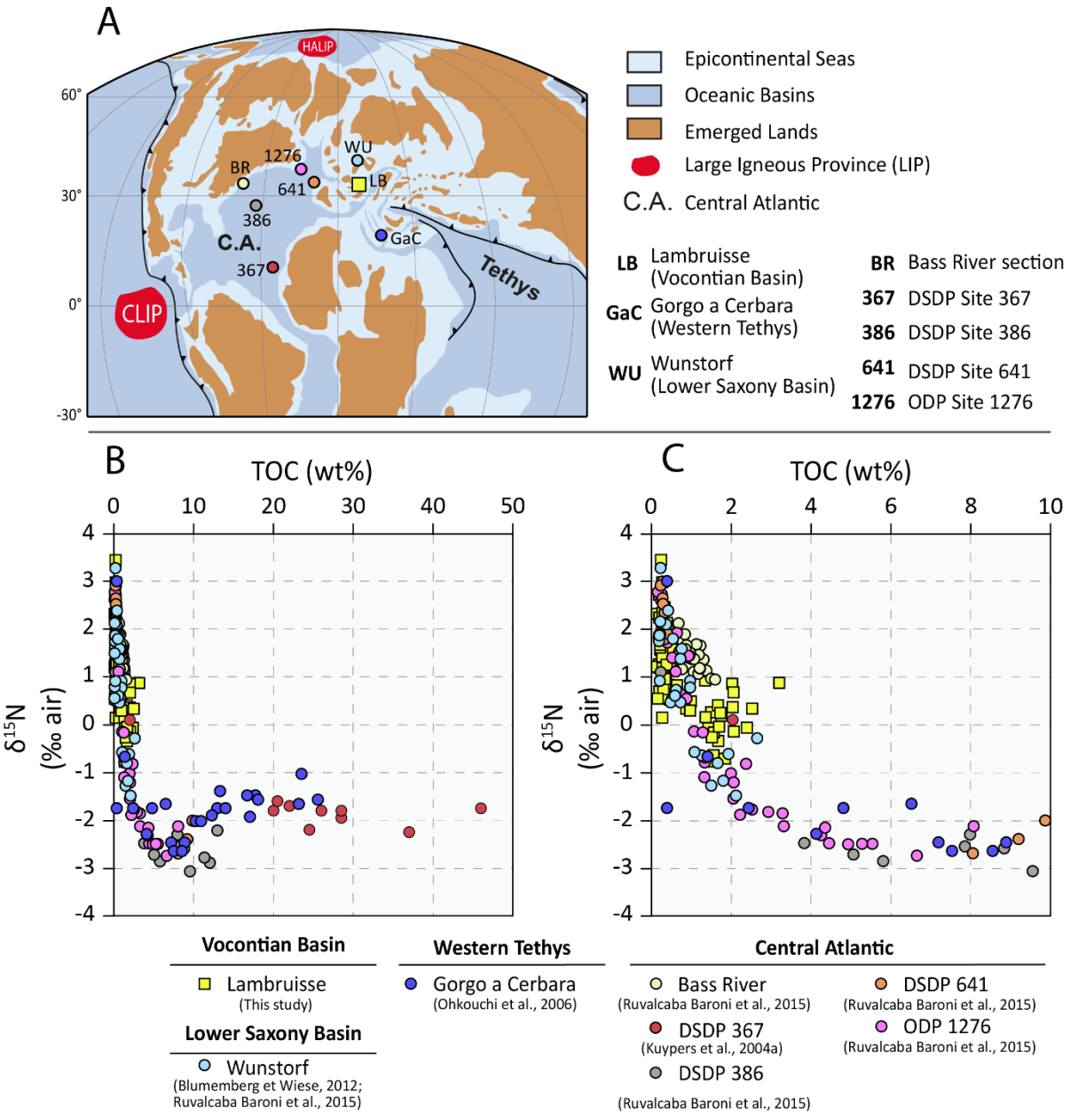


Figure 5.9 *A. Paleogeographic reconstitution at 90 Ma drawn after Blakey (2011) with the locations of the Lambruisse section in the Vocontian Basin and the sites discussed in the compilation of nitrogen isotope signals during OAE 2.*

B. Nitrogen isotope compositions versus TOC of Lambruisse and compiled OAE 2 sites from Lower Saxony Basin (Wunstorf section, Blumemberg and Wiese, 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015), Central Atlantic (DSDP Site 367, Kuypers et al., 2004a; Bass River section, DSDP Sites 386, 641, ODP Site 1276, Ruvalcaba Baroni et al., 2015) and Western Tethys (Gorgo a Cerbara section). Diagram C. is a zoom of B. with TOC restrained to 0 to 10 wt%

Similarity between the $\delta^{15}N$ vs. TOC trend in diverse OAE 2 sites and at the Lambruisse section suggests that the scenario leading to diazotrophy in the photic zone is also consistent within the Vocontian Basin (Fig. 5.9). However, this interpretation was challenged because bacterial N_2 fixation (i.e. nitrogenase) is only accompanied with a 0 to -2‰ fractionation from a slightly positive isotope composition of dissolved N_2 (Zhang et al., 2014). Measured $\delta^{15}N$ values lower than -2‰, particularly detected in the southern Central Atlantic (Kuypers et al., 2004b; Junium and Arthur, 2007; Higgins et al., 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015) has been explained by a change in the metal involved in the nitrogenase process, from a classic Mo-nitrogenase to Fe- or V-nitrogenase, causing higher fractionation (Zerkle et al., 2008; Zhang et al., 2014). Alternative biological nitrogen fixation would be related to the decrease of the global Mo concentration in seawater related to its sinking in sediments deposited in euxinic basin, as it has been proposed for OAE 2 (Goldberg et al., 2016; Dickson et al., 2017). Another explanation for extreme negative $\delta^{15}N$ values imply a biological partial assimilation of NH_4^+ by phytoplankton in a sustained upwelling of bottom waters in the photic zone, which fueled the primary productivity in N (Junium and Arthur, 2007; Higgins et al., 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015). This NH_4^+ contribution proposed for the southern Central Atlantic sites is compatible with the presence upwelling currents in this area (Trabucho Alexandre et al., 2010).

High rate of phosphorus recycling during OAE 2 (Mort et al., 2007a; Kraal et al., 2010), also suggested within the Vocontian Basin (Danzelle et al., 2018), has been interpreted as a consequence of OM decay and reductive dissolution of Fe-Mn-oxyhydroxides on which P is sorpted (e.g. Ingall and Jahnke, 1994; Van Cappellen and Ingall, 1994; Dellwig et al., 2010). A positive feedback loop between primary productivity, increasing the oxygen demand in the water column, and P release within deoxygenated conditions and diffused back in the water column. Phosphorus recycling combined with effective N loss due to intense denitrification process could have favored the N_2 fixation (Deutsch et al., 2004; Planavsky, 2014).

5.4. Paired carbon isotopes constraints on the carbon cycle

Relationship between the surficial global carbon cycle reflected in the OAE 2 sedimentary carbon isotope excursion and the long term variations of TOC recorded at the Lambruisse section reveals a synchronicity between the global and the local expression of OAE 2. Variations in $\Delta^{13}C$ result in either (1) variation in the origin of the OM having differents $\delta^{13}C$ initial compositions or (2) variations in the kinetic fractionation associated with photosynthesis by primary producers, mostly controlled by the concentration of dissolved CO_2 in the ocean (Hayes et al., 1999).

At Lambruisse, chemical characterization of the organic matter concluded to a dominance of marine-derived organic matter (Fig. 5.6). This inference is in accordance with the palynology analysis of the Pont d'Issole section (Jarvis et al., 2006) indicating low terrestrial OM input, even during organic-poor intervals. Thus the $\Delta^{13}C$ record along the Lambruisse section could be interpreted as a pCO_2 indicator. The rising phase in $\Delta^{13}C$ at the base of the Niveau Thomel, which solely is recorded at Pont

d'Issole (Jarvis et al., 2006) and which could be supposed here from the shift between lower $\Delta^{13}C$ values within the Pre-Thomel and the higher within TH1 (Fig. 5.2), is interpreted as a consequence of the onset of the CO_2 outgassing due to the emplacement of the Caribbean LIP at that time, also reflected by the drop in the Os isotope composition characterizing the hydrothermal activity of this LIP (Du Vivier et al., 2014).

The PCE interval is accompanied with low $\Delta^{13}C$ at the Lambruisse section (Fig. 5.2) as it was observed within the Vocontian Basin (Pont d'Issole, Jarvis et al., 2011; Clot Chevalier, Gale et al., 2018) like in the European Anglo-Paris and Saxony basins (Voigt et al., 2006; Jarvis et al., 2011) or in the Tarfaya basin (Moroccan Atlantic margin, Kuhnt et al., 2017). This interruption within the OAE in term of oxygenation conditions is interpreted as a consequence of a major turnover in the carbon cycling within OAE 2 and documented within many sites of the northern hemisphere (e.g. Forster et al., 2007; Jenkyns et al., 2017). This period would reflect a pCO_2 drop which could be explained by the massive organic carbon burial caused by deoxygenation and enhanced preservation in the sediments, acting as a negative retroaction process for carbon cycle (c.f. Jarvis et al., 2011).

The second rise after the PCE culminating at around the CTB (Fig. 5.2), coincident with the termination of the Os isotope excursion (Du Vivier et al., 2014), argues for a continuous CO_2 outgassing during OAE 2. The termination of OAE 2 would mark a short pCO_2 drop (Fig. 5.2) which could be interpreted as a consequence of the second phase of carbon burial mostly corresponding with the TH3 unit.

Finally the maximum $\Delta^{13}C$ values, observed during the Turonian time, culminating at the interpreted Round Down Event (Fig. 5.2) indicate a continuous rise of the pCO_2 after the termination of OAE 2, which means that pCO_2 conditions are not the sole explanation for the establishment of OAE 2.

5.5. Paleotemperatures variations inferred form the carbonate $\delta^{18}O$

Bulk carbonate $\delta^{18}O$ compositions were measured in order to evaluate sea-surface temperature in the Vocontian Basin and compare with pCO_2 variations described. Absence of correlation between $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ ($r^2 = 0.07$) along the Lambruisse section indicates that the $\delta^{18}O$ signal was not diagenetically altered and could be interpreted as a primary signal.

No clear $\delta^{18}O$ trend within pre-OAE 2 time indicates that sea-surface temperature would have been relatively stable (Fig. 5.2). A positive $\delta^{18}O$ trend within TH2 and culminating at TH2-TH3 transition, around the $\delta^{13}C$ peak "B", is interpreted as a cooling phase associated with PCE (Fig. 5.2). This observation indicates a temporal shift with boreal sections like Eastbourne (England; Paul et al., 1999), Gröbern (Germany; Voigt et al., 2006) or within the Western Interior Basin at Pueblo (Colorado; Desmares et al., 2016) where the thermal minimum inferred from $\delta^{18}O$ is rather located around peak "A" (within PCE). While being quite erratic, the long term $\delta^{18}O$ after PCE represent a general warming trend culminating at the top of the Niveau Thomel, which is stratigraphically coherent with the early

Turonian thermal maximum detected at Pont d'Issole and in Europe (Jarvis et al., 2011) as with pCO_2 rise observed here (Fig. 5.2).

The absence of large $\delta^{18}O$ positive excursion during PCE in the Vocontian Basin was interpreted as a lesser temperature sensitivity to pCO_2 variations at subtropical latitude than within the boreal basins (Jarvis et al., 2011). We also may speculate that within the semi-enclosed Vocontien Basin, presumably characterized by a water-column stratification during OAE 2, salinity could have influenced the primary $\delta^{18}O$ composition of seawater.

Besides, others indicators of sea temperature within the Vocontian Bassin confirm a cooling phase during PCE. In the slope domain of the Vocontian Basin, at the Les Lattes section, abundant boreal affinity belemnites were reported along an interval stratigraphically corresponding to PCE (Gale and Christensen, 1996). Grosheny et al. (2017) also described changes in the coiling ratio of the planktonic foraminifera *Muricohedbergella delrioensis*, indicating that the transient cooling associated with PCE is marked by the southward migration of boreal species. Moreover, sea-surface temperatures (SST) were reported by measuring TEX_{86} values along the Cassis section in the Southern Provençal Basin (Heimhofer et al., 2018), located near the Vocontian Basin (Fig. 1b). Most of the OAE2 interval are characterized by elevated SST of ~37 ± 2°C, interrupted by lower SST during PCE reaching ~27°C at the end of this cooling episode. By analyzing palynomorphs abundance along this section, Heimhofer et al. (2018) described a mixed-forest vegetation, dominated by confiners indicative of relatively humid conditions, during most of the OAE2. Conversely, PCE interval corresponds to a more open angiosperms-rich vegetation likely representing the development of a savanna-type environment associated with a drier climate.

5.6. Weathering conditions and hydrological cycle

The Lambruisse section is dominantly depleted is clastic-origin (Ti, Zr) elements, compared to the upper crust (Fig. 5.4). These observations are not surprising as the deeper part of the Vocontian Basin, where the Lambruisse section is localized, is characterized by a hemipelagic sedimentation.

The marked rise of the EF Ti and EF Zr observed at the PCE interval suggest that transient cooling is accompanied by higher bottom current energy and/or by detrital inputs. However, Ti and Zr enrichment intervals are not exactly synchron and possibly reflect distinct processes. Similar Ti enrichments during PCE were previously reported in European settings (Pearce et al., 2009; Hetzel et al., 2011) or at Bass River in a shallow environment of the North-American Atlantic margin (van Helmond et al., 2014a). Increasing sedimentary Ti/Al ratios iare often interpreted as an indicator of aeolian inputs (Yarincik et al., 2000; Bout-Roumazeilles et al., 2013; Chen et al., 2013). Zirconium is also used to track riverine and aeolian supply but as zircon is coarser than Ti oxides, Zr vs. Ti enrichments are usually used as indicative of riverine vs. aeolian supplies (Bout-Roumazeilles et al., 2013). Sequence stratigraphy on the Eastbourne section demonstrated low sea level during PCE (Pearce

et al., 2009), which would be favorable for siliciclastic input due to enhanced continental alteration. Drier conditions highlighted by the transition between a dense conifer forest vegetation on land to a savanna-type vegetation near the Vocontian Basin (Heimhofer et al., 2018) support the observed increase in aeolian inputs during PCE along the Lambruisse section. The cooling episode recognized at the North hemisphere scale would support an intense water mass reorganization because of the introducing of boreal water in southern latitudes (Zheng et al., 2013, 2016) inducing water column mixing and more intense bottom currents in the Vocontian Basin that could have transported coarse detrital particles and winnowed clay minerals deposited.

The Ti and Zr enrichments during the organic-poor PCE interval at Lambruisse (Fig. 5.5) could highlight that this period is marked by a stonger deep-water circulation possibly linked to a water-column mixing promoting bottom water ventilation and disappearance of a water-column stratification. Peaks of Ti/Al and Zr/Al. We may also propose that higher Ti and Zr concentrations are a consequence of more intense aeolian input in the basin, as PCE is characterized by drier climate (c.f. Heimhofer et al., 2018). Variations in the activity of the hydrological cycle could have influenced oxygenation conditions in the Vocontien Basin.

In modern semi-enclosed basins, as eastern Mediterranean Sea or Black Sea, variations in run-off have profound impact on bottom water oxygenation because freshwater discharges cause surface water buoyancy and density stratification. In the proximal Lower Saxony Basin, phases of increased freshwater discharges, interpreted on the base of preservation of terrestrially-derived pollens and spores and freshwater-tolerating dinocysts, are encountered in the dark shale intervals, indicating a strong relationship between deoxygenation and density stratification of the water column (van Helmond et al., 2015).

5.7. Global vs. local forcing mechanisms

In the Vocontian Basin, temporal variations in the oxygen concentration in the sediments and in the water column were affected by both global and local forcing mechanisms at different timescale resumed in a basin model (Fig. 5.10).

As proposed for multiple basins during OAE 2 and particularly for the Central Atlantic where the oxygen depletion where the more expanded (e.g. Monteiro et al., 2012), the combination of the Mo vs. TOC and EF Mo vs. EF U proxies at Lambruisse argue in favor of a semi-enclosed geometry of the Vocontian Basin. Hydrographic restriction associated are prone to develop a density stratification of the water column, ultimately leading in a reduced ventilation of the bottom waters.

The initiation of OAE 2 triggered by a pulse of volcanic activity largely proposed (e.g. Turgeon and Creaser, 2008; Du Vivier et al., 2014; Adams et al., 2010; Jenkyns et al., 2017). A negative excursion of Os isotopes triggered ~50 kyr before OAE 2 and ended at the carbon isotope peak “B” was recorded in the Pont d’Issole section and globally (Du Vivier et al., 2014). The consequent global pCO_2 increase

in characterized in the Vocontian basin by an increase in the $\Delta^{13}C$ record at the base of the Niveau Thomel (Jarvis et al., 2011) and was related to a phase of global warming (Voigt et al., 2006; Forster et al., 2007; Sinninghe Damsté et al., 2010). The excess carbon in the ocean-atmosphere system was regulated by the high rate of carbon burial under the form of OM as characterized in the TH1 unit of the Niveau Thomel, and was further consumed as a reactant in the silicate weathering reaction (Blättler et al., 2011; Pogge von Strandmann et al., 2013). This would have conducted to PCE global transient cooling, marked in Lambruisse by a drop of $\Delta^{13}C$ followed by an increase in the $\delta^{18}O$ signal. Export of OM and the consequent consumption of oxygen would have induced a gradual oxygen depletion in bottom waters, marked by the enhanced preservation of OM and by the enrichments in redox sensitive trace element (Mo, U, V, Zn). The inflow of boreal waters, associated with PCE, could have promoted the vertical mixing of the water column and an intense reoxygenation of the Vocontian Basin. Variations in the weathering conditions indicated by the Ti/Al, Zr/Al and K/Al ratios confirms that PCE is characterized by drier climate conditions, while organic-rich units were deposited under more humid conditions. Oscillations of the detrital index following the alternation between dark shales and grey marls in the organic-rich units probably reflect orbital cycles as it was proposed for the proximal Lower Saxony Basin or for the Briançonnais Domain.

Bottom water oxygenation would therein depend on the climate-induced hydrodynamic conditions in the basin and its consequences on the stability of the stratification of the water column. Enhanced weathering and run-off could have promoted nutrient input in the surface waters, but also could have create a further density stratification in the basin by bringing low-density freshwater (van Helmond et al., 2015).

Another consequence of volcanic activity is the degassing of large quantity of sulfate within the sulfate-poor Cenomanian oceans (Adams et al., 2010; Gomes et al., 2016). This would have promote higher rate of bacterial sulfate-reduction in sediments non-limited by the availability of both sulfate and organic compounds (Poulton et al., 2015). Elevated rate of pyritisation in the sediments of the Vocontian Basin would have inhibited the burial of P sorpted on Fe-oxyhydroxides, leading to significant P recycling in the water column (Danzelle et al., 2018). The resulting imbalanced N/P ratio was further strengthened by the punctual phases of enhanced rate of denitrification (high C/N), following the oscillations of the bottom waters oxygenation, and favored the development of nitrogen fixing cyanobacteria increasing the primary productivity during OAE 2.

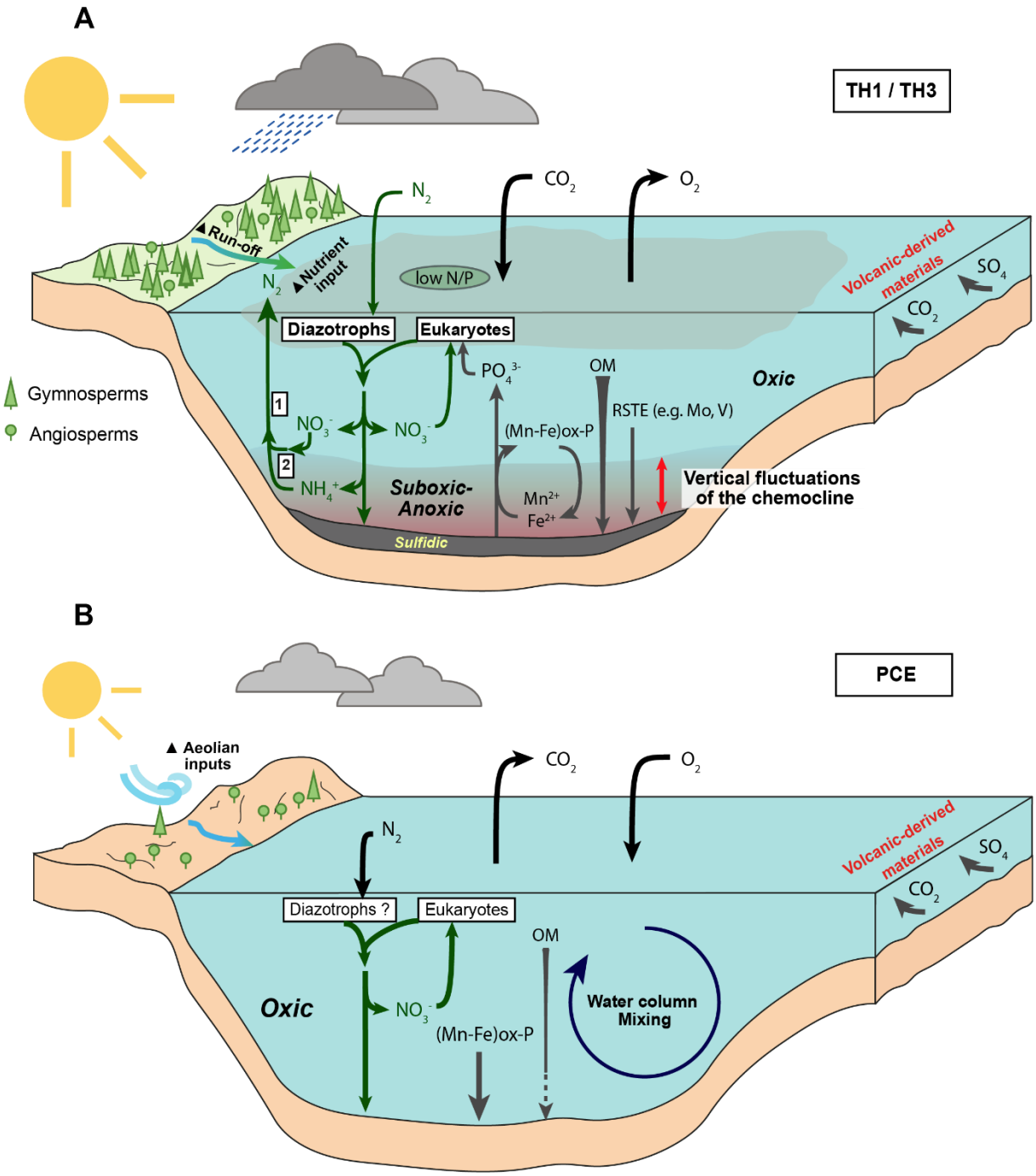


Figure 5.10 *Schematic representation of the biogeochemical cycles and hydrological conditions during the deposition of the (A) TH1 and TH3 units and (B) PCE interval within the semi-enclosed Vocontian Basin. Processes labelled as 1 and 2 represent respectively denitrification and anammox. Representation of the vegetation on land is derived from Heimhofer et al. (2018)*

6. Conclusions

Development and evolution of OAE 2 in the Vocontian Basin has revealed to result from a combination of exogenous mechanisms (volcanism, climate, tectonic) perturbing the hydrology of the Vocontian Basin and the biogeochemical cycles. Record of moderately elevated concentrations in redox-sensitive trace elements and in TOC reflects the establishment of suboxic to anoxic conditions in the bottom waters within units TH1 and TH3. A relative higher enrichment in Mo than in U is consistent with a semi-enclosed shape for the Vocontian Basin favorable for the development of a stratified water body.

Absence of elevated enrichments in elements as Ba, Ni, Cu reflects that the Vocontian Basin did not experience eutrophic conditions in surface waters, but rather episodic phases of moderately enhanced productivity associated with phases of intensified humid climate. High C/N expressing an high rate of denitrification, would have induced the development of nitrogen-fixing cyanobacteria in surface waters, as reflected in the low and episodically negative $\delta^{15}N$ compositions in the organic matter. Phases of enhanced weathering conditions on lands during elevated pCO_2, supporting P transport and possible P recycling from deoxygenated bottom waters, would have supported low N/P availability for primary productivity, further favoring atmospheric N_2 fixation. Additional cyanobacterial production and the consequent higher export of marine OM would have acted as a positive feedback loop in the bottom waters deoxygenation.

The Plenus Cold Event, representing a phase of cooler and drier climate is characterized by a long term phase of reoxygenation. A negative retroaction on pCO_2 controlled by organic carbon burial at the global scale and the associated modifications on oceanic circulation would have enhanced the mixing of the water column and the ventilation of bottom waters.

In an epicontinental basin, as the Vocontian Basin, short-term oscillations in the oxygenation as described within the TH1 and TH3 units could reflect variations in climate and hydrological conditions influenced by orbital cycles. Particularly, transient phases of less intense humidity on lands and run-off associated would have decreased the riverine P input, but also could have a perturbed a density stratification established during periods of elevated freshwater discharges.

Acknowledgments

We warmly thank Théophile Cocquerez, Olivier Mathieu, and Anne-Lise Santoni from the Université de Bourgogne-Franche-Comté for their assistance in the isotope geochemistry analyses and Florence Savignac from Sorbonne Université for Rock-Eval analyses. We also thank two Master's students Morgan Thomas and Armand Metghalchi who contributed to the acquisition of Rock-Eval data. This study was funded by the project Anox-Sea ANR-12-BS06-0011 coordinated by Emmanuelle Pucéat.

Partie C
Discussion

Ce chapitre va permettre de comparer les données acquises au sein du Bassin Vocontien, au cours de ce travail de thèse, avec les résultats obtenus pour de nombreux sites enregistrant l'OAE 2 et de confronter nos interprétations avec celles formulées dans d'autres études. Cette discussion s'articulera en trois chapitres.

Il s'agira, dans le chapitre VI, de proposer une vision globale des conditions d'oxygénation au sein des différents bassins mondiaux par l'analyse et la comparaison de données organiques, inorganiques et isotopiques issues de sites clés pour chaque bassin, ainsi que de déterminer l'évolution spatiale et temporelle des domaines appauvries en oxygène. L'étude des conditions hydrographiques des bassins par une approche géochimique confrontant les enrichissements en molybdène, en uranium et les mesures de TOC permettra de faire un lien entre l'appauvrissement en oxygène au sein de colonnes d'eau et la géométrie du bassin dans un second temps. Le but ici est d'estimer l'intensité de la ventilation de la colonne d'eau afin de distinguer la mise en place de l'anoxie par stratification ou par intensification de courants d'upwellings et expansion de la zone à minimum d'oxygène.

Dans le chapitre VII, une étude des marqueurs d'activité volcanique et hydrothermale enregistrés dans le Bassin Vocontien ainsi qu'au sein de sites distants permettra de proposer un lien entre perturbations globale des cycles biogéochimiques associés à l'OAE 2 et un ou plusieurs évènements volcaniques majeurs.

Enfin, dans le chapitre VIII, grâce aux indicateurs de conditions climatiques étudiés à l'échelle globale ainsi qu'à l'échelle du Bassin Vocontien, une relation entre température, conditions d'humidité et évolution des conditions d'oxygénation sera proposée. Celle-ci pourra également permettre de comprendre les mécanismes de mise en place de l'OAE 2 et des fluctuations spatiales et temporelles des conditions d'oxygénation à différentes échelles, régionales et globales.

Pour chacun de ces chapitres, une carte paléogéographique globale présentant l'ensemble des sites analysés, ainsi qu'un tableau compilant l'ensemble des travaux de recherche discutés seront proposés.

VI. Hétérogénéité spatiale et temporelle des conditions d'oxygénation et de productivité à travers l'OAE 2

L'analyse des conditions d'oxygénation à travers l'OAE 2 et les comparaisons entre les différents sites à travers le monde été effectuée par le prisme des mesures de concentrations en carbone organique (TOC), de concentrations et d'enrichissements en éléments traces et majeurs sensibles aux conditions d'oxygénation (RSE) ainsi que des compositions isotopiques en azote ($\delta^{15}N$) et en soufre ($\delta^{34}S$) des sédiments. L'ensemble des sites mentionnés dans cette partie est localisé sur la carte paléogéographique ci-dessous (Fig. 6.1) et, pour chaque site, des figurés colorés indiquent quels types de données ont été utilisées.

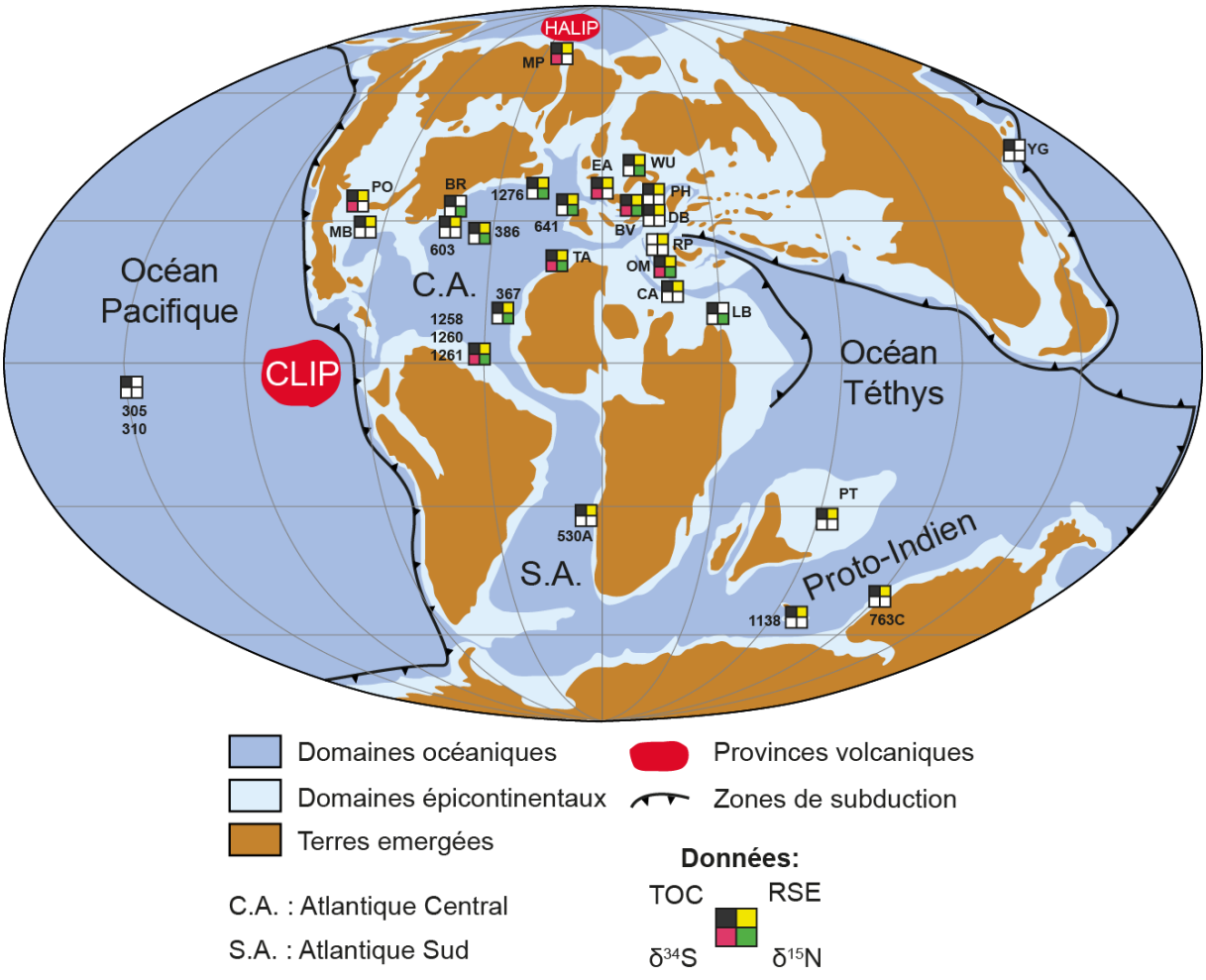


Figure 6.1 *Carte paléogéographique au Turonien (90 Ma) modifiée de Blakey (2011) et localisation des sites (coupes, forages, sites DSDP, ODP) mentionnés dans le chapitre VI. Les noms associés à chaque site correspondent à l'abréviation du nom de la coupe ou du forage à terre, le numéro à celui des sites DSDP ou ODP. Ces derniers sont explicités dans le Tableau 6.1. ci-après. Les couleurs associées à chaque site correspondent aux données de TOC (Noir), d'enrichissements en éléments traces et majeurs (Jaune), en isotopie du soufre (Rouge) et en isotopie de l'azote (Vert)*

Les sites DSDP et ODP sont indiqués par leur numéro associé. Les noms des coupes et forages continentaux sont donnés dans le tableau (Tab. 6.1) ci-dessous :

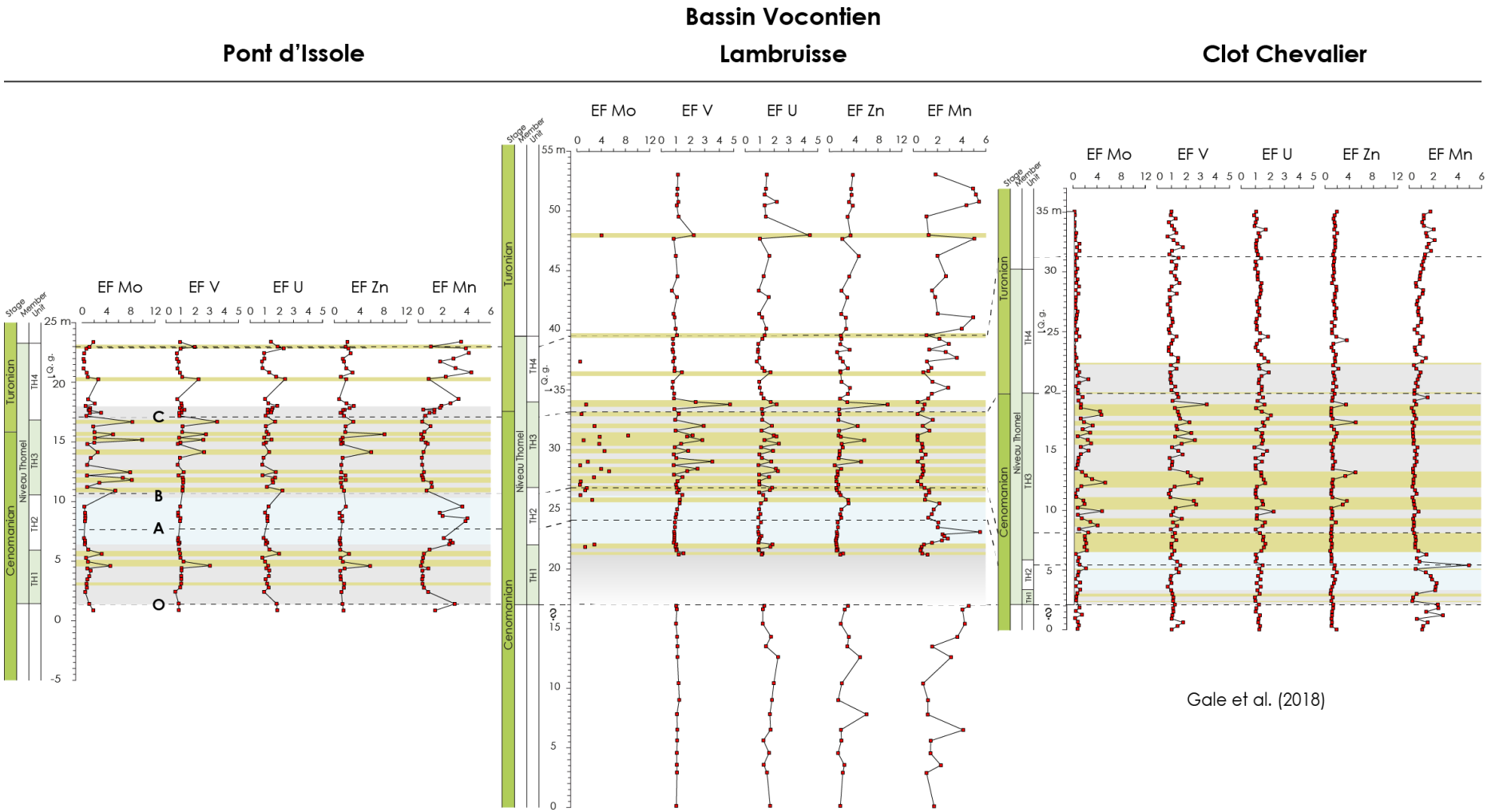
Bassins et Sites	Données				Références
Bassins européens	**TOC**	**ETM**	**$\delta^{15}N$**	**$\delta^{34}S$**	
Bassin Vocontien (**BV**: Pont d'Issole, Lambruisse, Clot Chevalier)	●	●	●	●	Grosheny et al., 2006; Takashima et al., 2009; Jarvis et al., 2011; Grosheny et al., 2017; Danzelle et al., 2018a; Danzelle et al., in prep.; Gale et al., 2018
Domaine Briançonnais (**DB**: Roter Sattel)	●	●			Charbonnier et al., 2018
Plateforme helvétique (**PH**: Chrummflueschlucht)		●			Westermann et al., 2010
Bassin de Basse-Saxe (**WU**: Wunstorf)	●	●	●		Hetzel et al., 2011; Blumenberg et Wiese, 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015
Bassin Anglo-Parisien (**EA**: Eastbourne)	●	●			Gale et al., 2000; Pierce et al., 2009; Lu et al., 2010; Owens et al., 2012; Zhou et al., 2015; Clarkson et al., 2018
Ouest-Téthys					
Bassin d'Ombrie-Marche (**OM**: Furlo, La Contessa, Gorgo a Cerbara)	●	●	●	●	Arthur et Premoli-Silva, 1982; Pancost et al., 2004; Ohkouchi et al., 2006; Scopelliti et al., 2006; Turgeon et Brumsack, 2006; Mort et al., 2007; Scopelliti et al., 2008; Owens et al., 2013; Westermann et al., 2014; Owens et al., 2017
Appenins (**RP**: Raia del Pedale)		●			Zhou et al., 2015
Sicile (**Ca:** Calabianca)	●	●			Scopelliti et al., 2006
Bassin du Levant (**LB**: Ghawr Al Mazar)	●		●		Sepúlveda et al., 2009
Atlantique Central					
Tarfaya (**TA**)	●	●	●	●	Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Kolonic et al., 2002; Tsikos et al., 2004; Kolonic et al., 2005; Mort et al., 2008; Poulton et al., 2015; Goldberg et al., 2016
Demerara Rise (Sites ODP **1258**, **1260**, **1261**)	●	●	●	●	Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2002; Forster et al., 2007; Junium et Arthur, 2007; Hetzel et al., 2009; Meyers et al., 2009; Holmden et al., 2016; Scaife et al., 2017
Cape Verde (Sites DSDP **367**, **368**)	●	●	●		Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2002, 2004a; Owens et al., 2012; van Helmond et al., 2014a; Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016
Bass River (**BR**)			●		van Helmond et al., 2014b; Ruvalcaba Baroni et al., 2015
Bassin de Terre-Neuve (Site ODP **1276**)	●	●	●		Sinninghe Damsté et Köster, 1998; van Bentum et al., 2012; van Helmond et al., 2014a; Westermann et al., 2014; Ruvalcaba Baroni et al., 2015
Marge de la Galice (Site DSDP **641**)	●	●	●		Sinninghe Damsté et Köster, 1998b; Pancost et al., 2004b; van Helmond et al., 2014a; Ruvalcaba Baroni et al., 2015
Cap Hatteras (Site DSDP **603**)	●	●			Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2004; Pancost et al., 2004; Kraal et al., 2010; Owens et al., 2012; van Bentum et al., 2012
Bermuda Rise (Site DSDP **386**)	●	●	●		van Helmond et al., 2014a; Ruvalcaba Baroni et al., 2015
Atlantique Sud					
Marge de l'Angola (Site DSDP **530A**)	●	●			Forster et al., 2008
Amérique du Nord					
Western Interior (**PO**: Forage de Portland)	●	●		●	Adams et al., 2010; Eldrett et al., 2017, 2014; Holmden et al., 2016
Bassin de Maverick (**MB**: Forages de Well X et de Iona)	●	●			Eldrett et al., 2017, 2014; Scaife et al., 2017
Arctique					
May Point (**MP**)	●	●		●	Lenniger et al., 2014
Proto-Indien					
Plateau du Tibet (**PT**: section de Gongzha)	●	●	●		Bomou et al., 2013; Zhang et al., 2018
Plateau des Kerguelen (Site ODP **1138**)	●	●			Dickson et al., 2017
Plateau d'Exmouth (Site DSDP **763**)	●	●			Thurow et al., 1992
Marge Pacifique					
Marge du Japon (**YB**: Yezo Group)	●				Hasegawa, 1997

Tableau 6.1. *Tableau compilant l'ensemble des sites localisés sur la Figure 6.1. et les références utilisées pour chaque site dans le chapitre VI.*

1. Apport de l'utilisation du TOC et des éléments traces et majeurs

1.1. Détermination des conditions d'oxygénation dans le Bassin Vocontien

Au sein du Bassin Vocontien, des mesures de concentrations en éléments traces sensibles aux conditions redox ont été effectuées le long des coupes de Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018), de Lambruisse (ce travail) et de Clot Chevalier (Gale et al., 2018). Les enrichissements en Mo, V, U, Zn et Mn reportés par rapport aux valeurs de la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1985, McLennan, 2001) mettent en lumière des variations de conditions d'oxygénation. Les variations basses fréquences des enrichissements en Mn montre une bimodalité entre des valeurs d'EF majoritairement inférieures à 1.0 au sein des Unités TH1 et TH3 ainsi qu'au niveau des horizons fins de marnes sombres du Post-OAE 2 et des valeurs d'EF supérieures à 1.0 au sein du Pré-OAE 2, de l'Unité TH2 et du Post-OAE 2 (Fig. 6.2). Ces variations correspondent à une cyclicité entre des conditions oxiques permettant la formation et le dépôt d'oxydes et d'hydroxides de Mn (Mn(III) et Mn(IV)) insoluble ainsi que l'incorporation de Mn en faible concentration dans le réseau cristallin des carbonates de calcium, et des conditions appauvries en oxygène (i.e. suboxiques) sous lesquelles le Mn est réduit en Mn(II) et se trouvant sous forme de cations solubles Mn^{2+} et $MnCl^{+}$ (Calvert et Pedersen, 1993). Ainsi, dans le Bassin Vocontien, il apparait que les unités marneuses représentent des intervalles de temps où les conditions suboxiques se sont mises en place. Par ailleurs, l'Unité TH2 dépourvue de matière organique préservée représente bien un intervalle de réoxygénation de la colonne d'eau marqué par une réoxydation du Mn réduit. De même, la réoxygénation post-OAE 2 est également bien caractérisée par des valeurs d'enrichissements en Mn plus élevées. Les retours ponctuels à des teneurs en Mn appauvries confirment que les niveaux de marnes sombres au sein de l'Unité TH4 et au-delà dans le Turonien moyen (coupe de Lambruisse) représentent bien des phases de désoxygénation. La comparaison des valeurs d'EF du Mn avec celles du TOC pour les trois coupes de Pont d'Issole, Lambruisse et Clot Chevalier indique une relation inverse entre ces deux paramètres. Des valeurs stabilisées d'EF Mn < 1.0 sont présents au-delà d'une valeur de TOC seuil d'environ 0.3 wt% (Fig. 6.3). Ainsi, nous propoons que ce seuil représenterait la transition entre des conditions oxiques-dysoxiques (pO_2 > 0.2 ml O_2 1^{-1} H_2O) et des conditions suboxiques (0 < pO_2 < 0.2 ml O_2 1^{-1} H_2O) pour le Bassin Vocontien.



Gale et al. (2018)

Figure 6.2 *Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions redox (EF X = $(X/Al)_{échantillon}$ /$(X/Al)_{croûte\ continentale\ supérieure}$) au sein des coupes du Bassin Vocontien (Pont d'Issole; Danzelle et al., 2018, Lambruisse : cette étude; Clot Chevalier; Gale et al., 2018). Les valeurs des concentrations au sein de la croûte continentale supérieure sont issues de Taylor et McLennan (1985) et McLennan (2001). L'intervalle grisé correspond à l'OAE 2 et l'intervalle bleuté correspond au PCE. Les bandes jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt%*

Par ailleurs, les enrichissements en éléments traces particulièrement sensibles à l'absence d'O_2 (Mo, V, U, Zn) et/ou ayant des affinités avec les sulfures (Mo, V, Zn) ne sont que ponctuels dans le Bassin Vocontien (Fig. 6.2) et correspondent globalement aux niveaux dans lesquels le TOC est supérieur à 1.0 wt% (Fig. 6.3). Nous considérons que cette valeur de 1.0 wt% de TOC peut représenter la transition entre des conditions suboxiques ($0 < pO_2 < 0.2$ ml O_2 1^{-1} H_2O) et des conditions anoxique ($pO_2 = 0.0$ ml O_2 1^{-1} H_2O) pour le Bassin Vocontien.

De plus, les valeurs d'EF de Mo, V et Zn les plus importantes sont observées au sein de l'unité TH3 (Fig. 6.2) où les valeurs de TOC sont également les plus importantes. Pour ces trois éléments, les enrichissements maxima atteignent 10.0 pour le Mo (à Pont d'Issole), 4.7 pour le V et 9.7 pour le Zn (à Lambruisse). L'U, quant à lui, ne présente que des enrichissements faibles au cours de l'OAE 2 (2.4 au maximum à Lambruisse), les enrichissements les plus importants étant observés dans les niveaux marneux Post-OAE 2 pour les coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse.

Au sein des unités TH1 et TH3, les enrichissements en Mo et Zn bien que notables restent cependant modestes. Ces éléments ne présentent que ponctuellement des valeurs EF supérieures à 3. Ceci semble indiquer que l'extension des conditions anoxiques sulfidiques était principalement limitée aux eaux de porosité, voire à la base de la colonne d'eau. En revanche, les plus fortes valeurs d'enrichissements en Mo et Zn (EF > 5) bien que ponctuelles, pourraient indiquer une extension des conditions sulfidiques au sein de la colonne d'eau ayant permis le piégeage d'une quantité significative de Mo et de Zn lors de la précipitation de sulfures. L'absence d'enrichissements en ces éléments traces dans les niveaux caractérisés par des TOC compris entre 0.3 et 1.0 wt% indique une concentration d'O_2 suffisamment faible pour induire une déstabilisation des oxydes de Mn ($pO_2 < 0.2$ ml.1^{-1} H_2O) au niveau de l'interface colonne d'eau-sédiments, mais pas assez faible pour provoquer un enrichissement authigène significatif du Mo, du Zn, du V et de l'U.

Ainsi, les variations de concentrations en éléments traces sensibles aux conditions d'oxygénation révèlent des migrations à haute fréquence de l'interface délimitant les zones marquées par la présence d'O_2 et celles marquées par la présence d'H_2S. Ces oscillations suivent celles décrites par les valeurs de TOC dans les coupes du Bassin Vocontien, confirmant ainsi une relation forte entre quantité de matière organique dans les sédiments et conditions d'oxygénation.

Les enrichissements plus importants en Mo, V et Zn enregistrés à Lambruisse et Pont d'Issole, comparés à ceux obtenus à Clot Chevalier par Gale et al. (2018) sont en accord avec les valeurs également plus importantes de TOC. Cette différence peut s'expliquer par la localisation paléogéographique des coupes : Lambruisse et Pont d'Issole sont situées au cœur du domaine profond

du Bassin Vocontien, tandis que Clot Chevalier est plus proche de la marge Sud du bassin à la transition entre le domaine profond et la pente (Crumière et al., 1990; Gale et al., 2018). Par ailleurs, l'absence de matière organique préservée dans les sédiments des coupes situées en domaine de pente ou au niveau du plateau sous-marin à l'Est de la faille de Rouaine (Grosheny et al., 2017), confirme que la désoxygénation a été restreinte aux domaines les plus profonds du bassin.

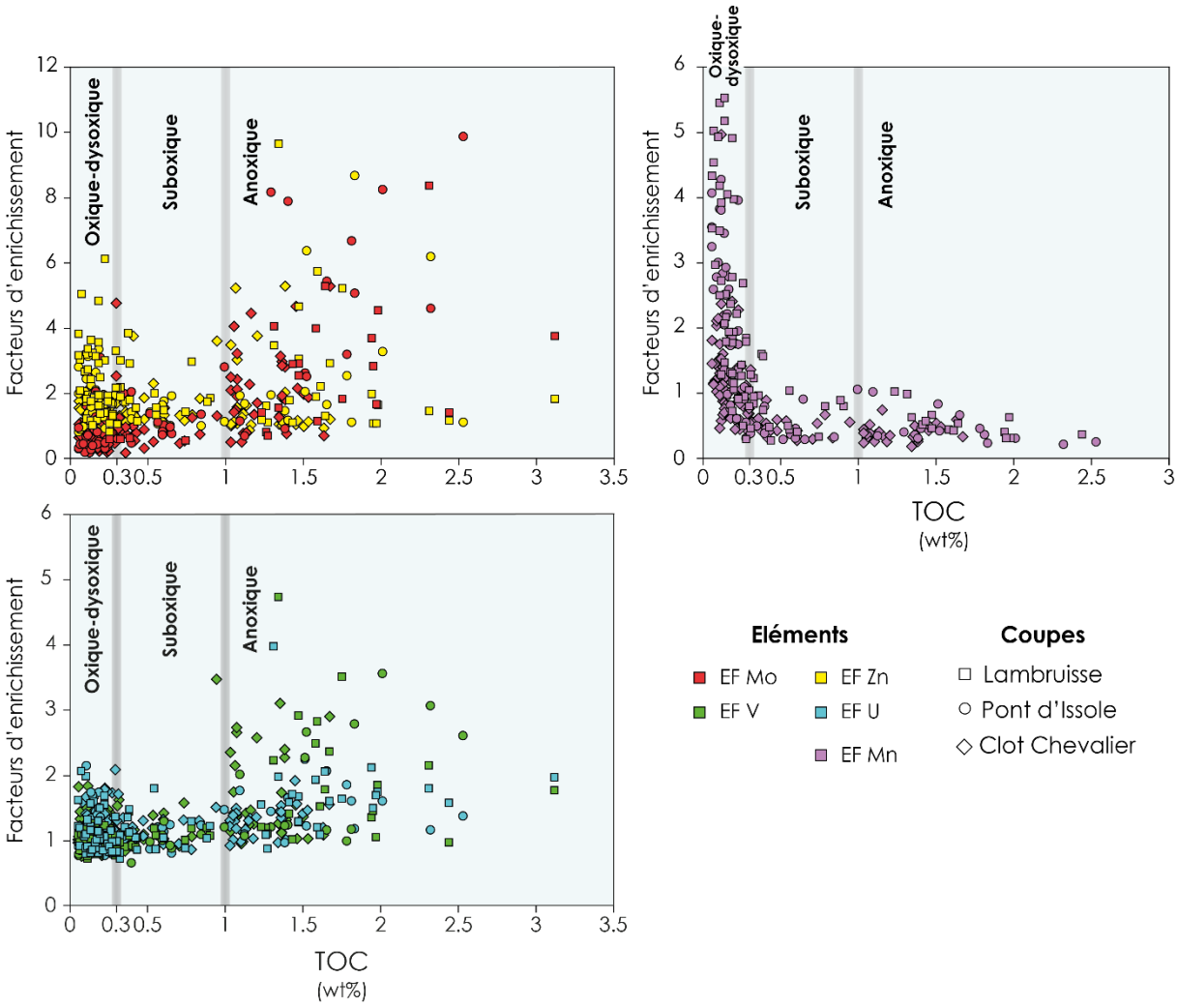


Figure 6.3 *Diagramme des valeurs de facteurs d'enrichissement en Mn (haut) et en Mo, V, U, Zn (bas) fonction des valeurs de TOC. Les seuils délimitant les environnements de dépôt oxiques-dysoxiques, suboxiques et anoxiques correspondent respectivement (1) au seuil de dissolution par réduction du Mn et (2) au seuil d'enrichissement des éléments ayant une affinité avec les sulfures (Mo, V, Zn)*

La différence entre les enrichissements plus importants en Mo (EF <10) qu'en U (EF< 2.5) dans le Bassin Vocontien soutient l'importance du cycle d'oxydation-réduction du Mn. En effet, dans les bassins anoxiques modernes caractérisés par des conditions océanographiques semi- restreintes, des apports plus conséquents en Mo qu'en U dans les sédiments résultent d'un effet de « navette particulaire » via la formation d'oxyhydroxides de Mn sur lesquels le Mo est adsorbé puis dissout par réduction lors de la mise en place de conditions appauvries en O_2 (Algeo et Tribovillard, 2009; Tribovillard et al., 2012) (Ce point sera davantage développé dans le paragraphe 2. de ce chapitre). Ainsi, le modèle le plus probable pour expliquer une désoxygénation plus intense dans les domaines les plus profonds du Bassin Vocontien est le développement vertical d'une zone appauvrie en O_2 dont l'expansion oscille entre les sédiments, la base de la colonne d'eau et ponctuellement jusqu'à la partie inférieure de la colonne d'eau dans un bassin semi-restreint.

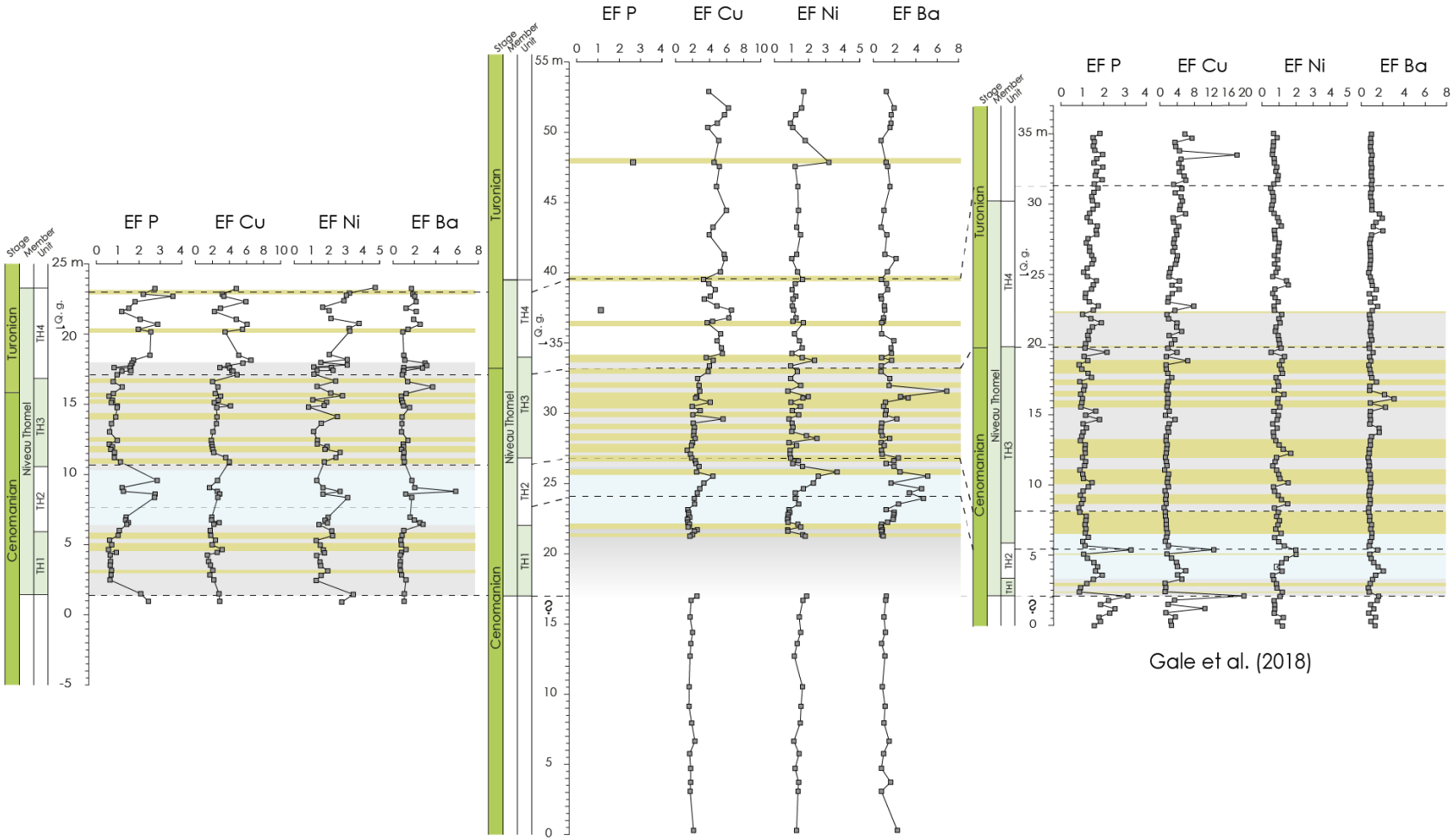
1.2. Détermination des conditions de productivité primaire dans le Bassin Vocontien via l'analyse des éléments traces et majeurs

Les conditions de productivité primaire peuvent être approchées en analysant les enrichissements en éléments jouant le rôle de nutriment (P), de micro-nutriments (Ni, Cu) ou s'adsorbant dans la phytomasse via des processus métaboliques (Ba) (e.g. Tribovillard et al., 2006). Au sein du Bassin Vocontien, ces éléments ne montrent pas d'enrichissement notable. En effet, les valeurs d'enrichissements (EF ~1) correspondent majoritairement au bruit de fond détritique, associé à la croûte continentale supérieure (Fig. 6.4). Par ailleurs, les variations observées sont inversement corrélées aux conditions d'oxygénation : les Unités TH1 et TH3 correspondent aux valeurs d'EF les plus faibles alors que le PCE et l'intervalle Post-OAE 2 représentent des phases d'enrichissement.

Malgré l'absence de valeurs d'enrichissement en P le long de la coupe de Lambruisse, due à des concentrations sous la limite de détection (<0.04%), aucune augmentation des concentrations en P n'est observée dans le Bassin Vocontien, contrairement à ce qui est observé dans de nombreux bassins à travers le monde : à Eastbourne (bassin anglo-parisien; Mort et al., 2007a), Pueblo (Western Interior; Mort et al., 2007a), au sein des bassins ouest-téthysiens (Mort et al., 2007a,b), de l'Atlantique Central (Kraal et al, 2010) ou à Gongzha (plateforme du Tibet; Bomou et al., 2013) et qui témoignerait d'une augmentation synchrone et globale de la production primaire. En revanche, la diminution de l'EF P à l'initiation de l'OAE 2, observée à Pont d'Issole et Clot Chevalier, peut s'expliquer par un recyclage du P à la limite sédiments-colonne d'eau suivant le cycle redox du Mn. En effet, le P et le Mn montrent des variations très similaires (Fig. 6.4) reflétant l'adsorption du P sur les oxyhydroxides de Mn et le recyclage de ces deux éléments vers la colonne d'eau. Ce processus de recyclage est interprété comme un processus nécessaire au maintien de la productivité primaire du fait de la disponibilité continue en P pour celle-ci (Mort et al., 2007a, 2008; Kraal et al., 2010; Ruvalcaba Baroni et al., 2014).

Bassin Vocontien

Pont d'Issole | Lambruisse | Clot Chevalier



Gale et al. (2018)

Figure 6.4 *Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions de productivité (P, Cu, Ni, Ba) au sein des coupes du Bassin Vocontien (Pont d'Issole et Lambruisse, cette étude; Clot Chevalier, Gale et al., 2018). Les valeurs des concentrations au sein de la croûte continentale supérieure sont issues de Taylor et McLennan (1985) et McLennan et al., (2001). Les barres horizontales jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt%. L'intervalle grisé correspond à l'OAE 2 et l'intervalle bleuté correspond au PCE. Les bandes jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt%*

Les très faibles enrichissements en Ba, Ni et Cu au sein des intervalles enrichis en matière organique (Fig. 6.4) ne sont pas en faveur de la mise en place de conditions eutrophiques dans la zone photique du Bassin Vocontien. Par ailleurs, des enrichissements plus forts en ces éléments sont observés pendant des intervalles pendant lesquels les conditions d'oxygénation ont été interprétées comme oxiques, et notamment pendant le PCE (Fig. 6.4). Des enrichissements en Cr ou Cu également observés pendant le PCE à Eastbourne (Pearce et al., 2009) ou dans le Western Interior (Snow et al., 2005) soutiennent l'idée d'une augmentation de la concentration en ces éléments dans les océans pendant cette période. Celle-ci pourrait résulter de la réoxydation de la matière organique et des sulfures au sein desquels ces éléments se sont incorporés pendant l'intervalle d'appauvrissement en oxygène des océans au début de l'OAE 2 (e.g. Jenkyns et al., 2017). Par ailleurs, il a été proposé que la stratification des colonnes d'eau ait induit un piégeage de ces éléments dans les eaux profondes et que la réoxygénation de celles-ci au cours du PCE ait permis leur transport vers les eaux de surface (Pearce et al., 2009). Les enrichissements plus forts en Ni (EF > 3) et Cu au cours du PCE dans le Bassin Vocontien peut ainsi résulter d'une réoxygénation intermittente de la colonne d'eau et l'export de ces éléments vers les sédiments en association avec la matière organique (Ni et Cu) et à leur adsorption sur des oxyhydroxides de Fe et de Mn (Cu).

Enfin, les enrichissements en Ba (EF > 3) observés pendant le PCE et à la fin du TH3 (Fig. 6.4) peuvent s'expliquer par la formation de barite correspondant à la réoxygénation des sédiments, alors que l'absence d'enrichissement en Ba dans les intervalles les plus appauvries en oxygène pourrait en partie résulter de la dissolution de la barite en présence de conditions sulfato-réductrices (e.g. McManus et al., 1998).

Du fait de l'absence de phases de forts enrichissements en éléments indicateurs de productivité au sein des coupes du Bassin Vocontien, il est donc difficile d'expliquer l'établissement de conditions appauvries en oxygène uniquement via une augmentation forte de la productivité primaire. En revanche, le recyclage du P a pu permettre l'accumulation de cet élément dans la colonne d'eau et ainsi soutenir la productivité primaire et favoriser l'expansion ponctuelle des conditions appauvries en oxygène.

1.3. Comparaison avec les bassins proximaux

1.3.1. Domaine Briançonnais

Le Domaine Briançonnais (Suisse), situé à proximité du Bassin Vocontien, correspond à un segment de la marge nord-ouest de l'Océan Ligure. Sa configuration géométrique est également proche de celle du Bassin Vocontien puisqu'il s'agit d'un bassin tectoniquement structuré avec une partie en dépression (Sub-Briançonnais) séparée de l'Océan Téthys par le haut-fond pélagique du Briançonnais.

L'analyse des concentrations en éléments traces le long de la coupe de Roter Sattel (Charbonnier et al., 2018a), et en particulier des éléments sensibles aux conditions d'oxygénation (Mo, V, U, Zn, Mn) indique des enrichissements en Mo (jusqu'à 30.8), en V (jusqu'à 8.0), en U (jusqu'à 10.1 mais quasi-exclusivement inférieurs à 4.0) et en Zn (jusqu'à 18.3) et des appauvrissements en Mn plus importants (inférieurs à 0.3) qu'au niveau des coupes du Bassin Vocontien (Fig. 6.5). Associées à des valeurs de TOC, également plus élevées (jusque 4.9 wt%) dans l'intervalle de l'OAE 2. Les d'enrichissements en Mo, V, U, Zn indiquent des conditions anoxiques davantage développer au sein de la colonne d'eau dans le Domaine Briançonnais. Tout comme dans le Bassin Vocontien, le Mo et le Zn sont les éléments présentant les plus fortes valeurs d'enrichissement tandis que celles pour l'U restent relativement modestes confirmant le caractère semi-restreint du Domaine Briançonnais

Par ailleurs, l'évolution des facteurs d'enrichissement en Mo, V, U, Zn et des valeurs de TOC à travers l'OAE 2 indiquent une réoxygénation modérée pendant le PCE. Celle-ci est marquée par des enrichissements en Mo, V et Zn, des valeurs de TOC plus faibles qu'au niveau des intervalles équivalents des Unités TH1 et TH3 du Niveau Thomel (Fig. 6.5). En revanche, contrairement aux coupes du Bassin Voncontien, l'intervalle du PCE à Roter Sattel présente des pics de TOC (jusqu'à 4.5 wt%) et des enrichissements ponctuels en Mo, V et Zn. De même, malgré une légère augmentation des enrichissements en Mn (de ~0.1 en moyenne à 0.3 pendant le PCE), ceux-ci restent très faibles. Ainsi, contrairement au Bassin Vocontien le PCE dans le domaine Briançonnais ne marque pas une réoxygénation complète de la colonne d'eau et des sédiments mais correspondrait plutôt à une transition depuis des conditions anoxiques à euxiniques vers des conditions suboxiques et ponctuellement anoxiques.

Tout comme dans le Bassin Vocontien, les unités stratigraphiques équivalentes aux unités TH1 et TH3 à Roter Sattel, présentent des fluctuations importantes des valeurs de TOC et d'enrichissements en éléments traces. De même, celles-ci suivent les variations lithologiques entre des niveaux de marnes sombres laminées et des marnes grises. Ces variations lithologiques le long de la coupe de Roter Sattel ont été interprétés comme l'expression de cycles orbitaux influençant la productivité primaire et ainsi l'export de matière organique (Charbonnier et al., 2018b).

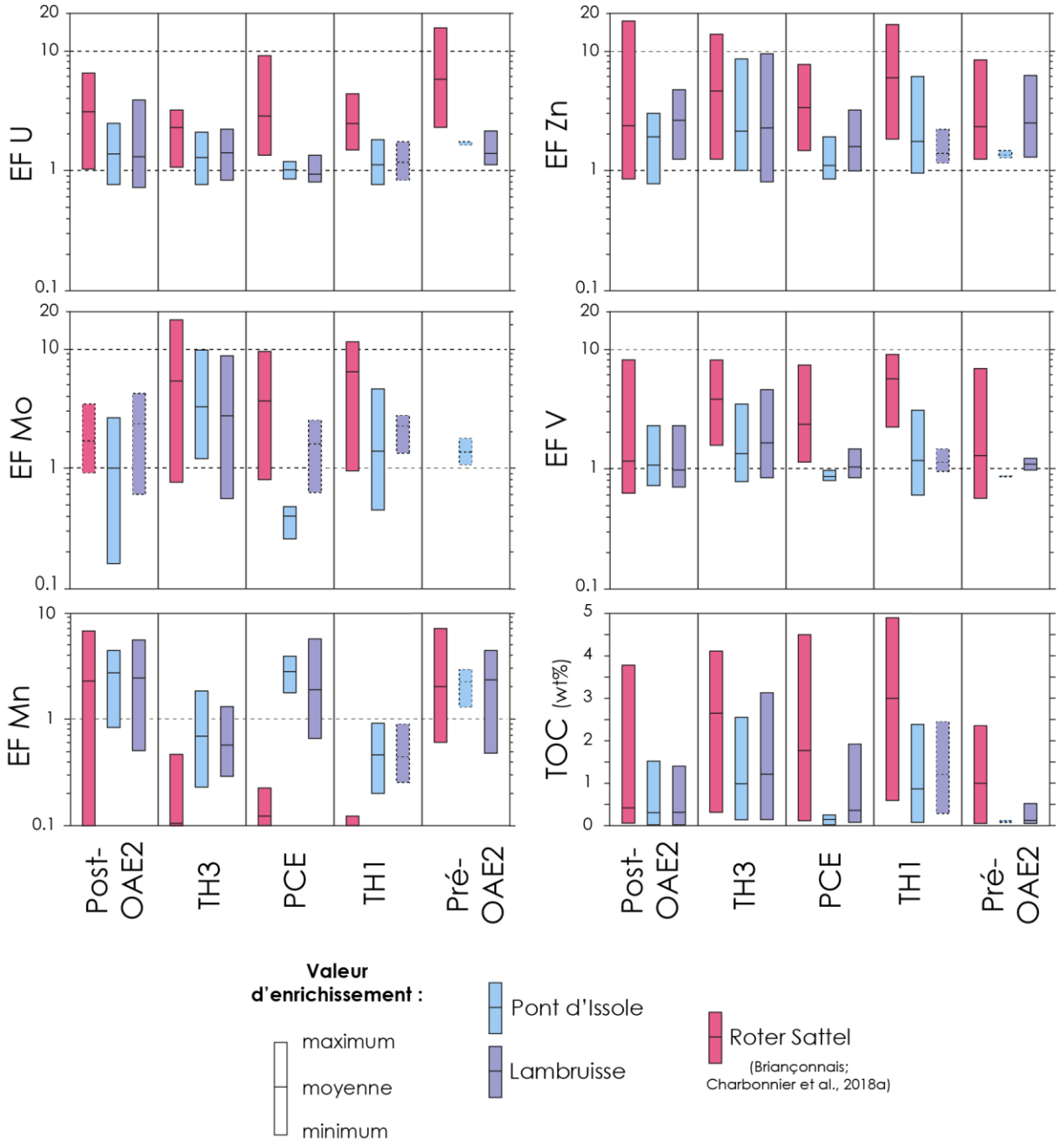


Figure 6.5 *Evolution du TOC et des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions d'oxygénation à travers les unités stratigraphiques (Pré-OAE 2, TH1, Plenus Cold Event (PCE), TH3, Post-OAE 2) décrites pour les coupes du Bassin Vocontien et ses équivalents le long de la coupe de Roter Sattel (Domaine Briançonnais; Charbonnier et al., 2018a). Les barres verticales en pointillées correspondent aux intervalles comprenant entre 2 et 5 valeurs et sont considérées comme peu représentatives.*

Les indicateurs de productivité (P, Ni, Cu) dans le Domaine Briançonnais présentent, comme dans le Bassin Vocontien, des valeurs d'enrichissements relativement modestes (Fig. 6.6) comparées à celles enregistrées dans l'Atlantique Central ou dans l'Ouest-Téthys. Les facteurs d'enrichisssements (EFs) ne présentent que ponctuellement des valeurs supérieures à 5. En revanche, contrairement à Pont d'Issole, l'initiation de l'OAE 2 à Roter Sattel est caractérisée par une augmentation des EF en P au sein

de l'équivalent du TH1, alors que le Mn ne présente aucune trace d'enrichissement (Fig. 6.6). De même le pic important en P à la fin du PCE (EF ~28) n'est pas corrélé avec une augmentation de l'EF en Mn. Ce pic d'enrichissement en P au sein de cet intervalle semble indiquer une forte augmentation ponctuelle de la productivité primaire. Les faibles enrichissements en Ni et Cu non corrélés avec les intervalles d'enrichissement en TOC dans l'ensemble de l'OAE 2 excluent cependant un contrôle unique de la production primaire dans la mise en place de conditions anoxiques dans le Domaine Briançonnais.

Une plus forte productivité primaire dans le Domaine Briançonnais que dans le Bassin Vocontien pourrait expliquer une plus forte désoxygénation de la colonne d'eau ainsi qu'un export de matière organique plus important vers les sédiments. En revanche, dans ces deux bassins intracontinentaux tectoniquement structurés, le développement de conditions appauvries en oxygène ne semble pas résulter uniquement d'une augmentation de la productivité primaire comme dans le cas de zones d'upwellings. Le ralentissement du renouvellement des eaux profondes indiqué par un cycle redox du Mn stable soutenu par des périodes d'augmentation de la productivité primaire semble être le modèle commun d'établissement et de maintien de l'appauvrissement en oxygène au sein du Bassin Vocontien et du Domaine Briançonnais.

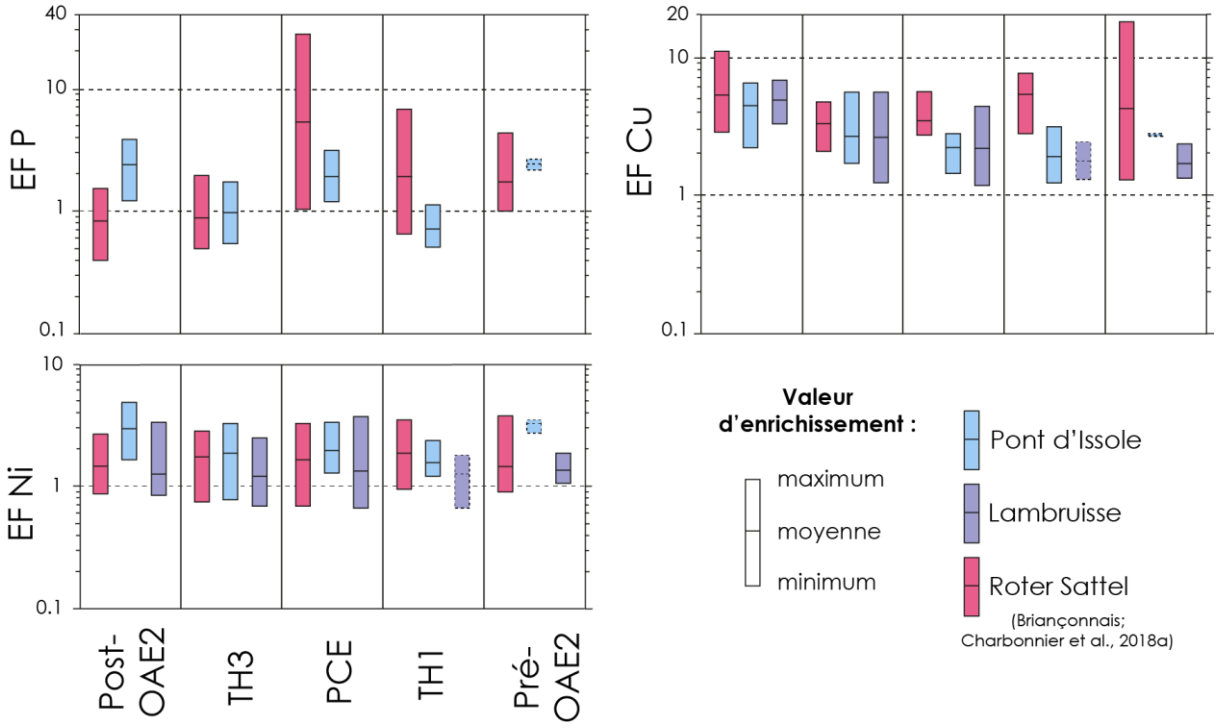


Figure 6.6 *Evolution du TOC et des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles à la productivité à travers les unités stratigraphiques (Pré-OAE 2, TH1, Plenus Cold Event (PCE), TH3, Post-OAE 2) décrites pour les coupes du Bassin Vocontien et ses équivalents le long de la coupe de Roter Sattel (Domaine Briançonnais; Charbonnier et al., 2018a)*

1.3.2. Domaines de plateformes continentales

En Europe, plusieurs coupes de domaines de plateforme continentale (Eastbourne, Bassin Anglo-Parisien; South Ferriby, Nord-Est de l'Angleterre; Raia del Pedale, Sud des Apennins; Chrummflueschlucht, Plateforme helvétique) enregistrent l'OAE 2 mais ont un contenu organique très faible (TOC < 1.0 wt %) ou absents. De même, leur contenu en Al très faible (< 1%) ne permet pas de représenter des facteurs d'enrichissement à comparer avec ceux mesurés dans le Bassin Vocontien. À Eastbourne, les concentrations en Mo (< 1 ppm) (Owens et al., 2012) et V (< 5 ppm) sont extrêmement faibles indiquant des conditions oxygénées. Des rapports I/Ca, Ce/Ca (Lu et al., 2010; Zhou et al., 2015), U/Ca (Clarkson et al., 2018), mesurés le long de cette coupe d'Eastbourne indiquent des variations faibles de conditions d'oxygénation représentées par deux phases distinctes de dysoxie interrompues par une réoxygénation lors du PCE (Jenkyns et al., 2017).

Au niveau de la coupe de Raia del Pedale, la présence de fins niveaux de marnes sombres intercalés au sein d'une succession de bancs calcaires riches en foraminifères benthiques et en rudistes indique un environnement de dépôt majoritairement bien oxygéné, ponctuellement perturbé par le développement de conditions appauvries en oxygène (Parente et al., 2008). Par ailleurs, des mesures de rapports I/Ca le long de cette coupe indiquent des valeurs constamment faibles (< 1 µmol/mol) (Zhou et al., 2015) signifiant que les eaux de porosité furent appauvries en oxygène pendant l'ensemble de l'évènement.

Au niveau de la plateforme helvétique, les concentrations en V et U sont également très faibles (respectivement < 6 et < 1 ppm), et les valeurs plus forts en Mo (jusqu'à 6 ppm) ont été interprétés comme correspondant à des apports détritiques plus importants (Westermann et al., 2010).

Ainsi, l'ensemble des domaines de plateforme en Europe semble être caractérisé par des conditions majoritairement oxiques. L'enregistrement de périodes de désoxygénation indique alors l'expansion ponctuelle de zones à minimum d'oxygène jusqu'au sein des domaines de plateformes.

1.3.3. Domaine océanique Ouest-Téthysien

Les coupes italiennes de La Contessa, Furlo et Botaccione du Bassin d'Ombrie-Marche (Italie Centrale) (Scopelliti et al., 2006; Turgeon et Brumsack, 2006; Westermann et al., 2014) et celle de Calabianca dans le Nord-Ouest de la Sicile (Scopelliti et al., 2006) exposent le Niveau Bonarelli. Situées en domaines de pente et de bassin océanique profond au-dessus de la CCD (entre -1500 et -2500 m de profondeur; Arthur et Premoli Silva, 1982), ces coupes de l'Ouest-Téthys sont caractérisées par des TOC atteignant 26 wt% (Scopelliti et al., 2008). Par ailleurs, contrairement aux coupes plus proximales, les coupes italiennes présentent des intervalles pré-OAE2 d'enrichissement en matière organiques sous formes de fins niveaux de black-shales contenant jusqu'à 10 wt% de carbone organique (Turgeon et Brumsack, 2006). Au sein du Niveau Bonarelli, les valeurs de TOC présentent également des fortes variations plus ou moins marquées selon les coupes mais décrivant deux phases de forts enrichissements

(TOC > 10 wt%) entrecoupées par un intervalle plus pauvre en matière organique (TOC jusqu'à 0.3 wt% au minimum; Jenkyns et al., 2007; Westermann et al., 2014). Bien que cet intervalle ne soit pas décrit, dans la littérature, comme l'enregistrement du PCE, sa position stratigraphique basée sur l'enregistrement du $\delta^{13}C$ (Tsikos et al., 2004; Westermann et al., 2014) pourrait correspondre à celle du PCE. L'enregistrement des enrichissements en Mo, V, U, Zn et Mn le long des coupes de La Contessa et de Furlo (Westermann et al., 2014) et de Calabianca (Scopelliti et al., 2006) indiquent des valeurs largement supérieures à celles mesurées au niveau des coupes du Bassin Vocontien et du Domaine Briançonnais. Les valeurs maxima des EF à La Contessa/Furlo (Westermann et al., 2014) et Calabianca (Scopelliti et al., 2008), atteignent respectivement 143 et 293 pour le Mo, 51 et 44 pour le V, 29 et 61 pour l'U (Fig. 6.7), 175 et 115 pour le Zn (Fig. 6.9). Ces valeurs d'enrichissement très élevées indiquent ainsi une extension verticale de conditions anoxiques-euxiniques au sein de la colonne d'eau suffisamment large pour piéger une quantité importante de ces éléments depuis le réservoir de l'eau de mer vers les sédiments sous formes de sulfures et au sein de la matière organique.

Alors que les valeurs d'EF pour le Mn sont toujours inférieures à 0.3 dans les coupes d'Ombrie-Marche indiquant des conditions au minimum suboxiques, celles enregistrées en Sicile présentent des oscillations entre 0.2 et 3.0 et laissent penser que les conditions au sein du Bassin Sicilien ont fortement évoluées entre des conditions oxiques et des conditions fortement appauvries en oxygène, probablement anoxiques-euxiniques. En effet, les très forts enrichissements en Mo conjugués avec des forts enrichissements en U au sein du Niveau Bonarelli de l'ensemble des coupes italiennes semblent indiquer des conditions hydrographiques ouvertes (Ce point sera davantage développé dans le paragraphe 2. de ce chapitre) dans cette région de la Téthys, au sein de laquelle la zone à minimum d'oxygène se serait développée dans une grande partie de la colonne d'eau. Une diminution des EF pendant l'intervalle synchrone du PCE jusqu'à des valeurs plus modestes, indiquerait une réduction de la zone à minimum d'oxygène.

Contrairement au Niveau Thomel, le Niveau Bonarelli représente un intervalle de forts EF en P (jusqu'à ~14), Cu (jusqu'à ~70) et Ni (jusqu'à ~33) (Scopelliti et al., 2006; Turgeon et Brumsack, 2006; Westermann et al., 2014) (Fig. 6.9). L'augmentation rapide du taux d'accumulation du P par rapport à celui du TOC observé à Furlo (Mort et al., 2007b) indique, par modélisation, une augmentation de la productivité trois fois supérieure pendant l'OAE 2 dans le bassin d'Ombrie-Marche. Ainsi, il est possible d'envisager qu'au sein de ces environnements océaniques plus ouverts des périodes d'upwellings intenses aient permis une eutrophisation des eaux de surface, favorisant l'expansion de la zone à minimum d'oxygène. La présence de composés organiques (maléimides) dérivés de bactéries sulfureuses retrouvés le long de la coupe de Gubbio (Pancost et al., 2004) indique, par ailleurs, l'apparition de conditions euxiniques ponctuelles à la base de la zone photique.

1.4. Comparaison avec l'ensemble des bassins mondiaux

1.4.1. Atlantique Central

L'Atlantique Central est le bassin océanique où l'on trouve les valeurs les plus élevées en TOC et où les enrichissements en métaux traces peuvent être localement extrêmement forts (Fig. 6.7). Il représente donc le puits de carbone le plus important de l'OAE 2. Cette caractéristique peut, en partie, s'expliquer par sa configuration géométrique au Cénomanien-Turonien. En effet, à cette période, l'Atlantique Central en formation est un bassin océanique faiblement connecté aux autres domaines océaniques (Téthys, Atlantique Sud) (cf. Trabucho Alexandre et al, 2010). Par ailleurs, l'Atlantique Nord n'étant pas formé, l'Atlantique Central n'est pas alimenté par des eaux profondes venues des pôles. Les seules connexions entre les domaines polaires et l'Atlantique Central sont donc les bassins peu profonds d'Europe et d'Amérique du Nord. Celui-ci n'étant ainsi pas alimenté par des apports d'eaux profondes froides et plus oxygénées venues du pôle Nord, le faible renouvellement des eaux combiné au fait que la grande majorité du bassin se trouvant à des latitudes sub-tropicales ont permis de progressivement désoxygéner la colonne d'eau (e.g. Monteiro et al., 2012).

Par ailleurs, la marge Sud de l'Atlantique Central est caractérisée par la présence de niveaux de black shales avant l'initiation de l'excursion positive du $\delta^{13}C$ (Schlanger et al., 1987; Kuypers et al., 2002). Ainsi, à Demerara Rise, les valeurs de TOC (jusqu'à ~28 wt % au niveau du site 1258; Hetzel et al., 2009) et des très forts enrichissements en métaux traces sensibles aux conditions sulfidiques (e.g. EF Mo jusqu'à ~2000; Hetzel et al., 2009) indiquent la présence de conditions anoxiques à euxiniques à des paléoprofondeurs intermédiaires (entre -1500 et -2000 m de profondeur, dans cette partie de l'océan. De même, le site DSDP 367 dans le bassin du Cap-Vert, enregistrant des dépôts à des paléoprofondeurs plus importantes (~-3700 m) présente des valeurs de TOC jusqu'à ~15 wt% (Herbin et al., 1986) d'enrichissement en Mo jusqu'à ~260 (Westermann et al., 2014) indiquant également des conditions anoxiques à euxiniques au sein des environnements profonds de cette partie du bassin. La présence ponctuelle d'isoréniératane (composé organique produit par des bactéries sulfureuses dans la zone photique) à Demerara Rise (sites DSDP 144 et ODP 1260), dans le bassin du Cap Vert (site 367) et à Tarfaya (Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2002; Kolonic et al., 2005; van Bentum et al., 2009) indiquent que la zone photique fut également ponctuellement euxinique avant l'initiation de l'OAE 2. La base de l'OAE 2 est marquée par le renforcement des conditions anoxiques à euxiniques dans la partie sud de l'Atlantique Central caractérisé par l'augmentation des valeurs de TOC, atteignant respectivement 31 et 56 wt% à Demerara Rise et au large du Cap-Vert (Fig. 6.7). Ces valeurs de TOC sont également accompagnées d'une augmentation des valeurs d'enrichissements en éléments traces sensibles aux conditions d'oxygénation et peuvent atteindre des valeurs exceptionnellement élevées, jusqu'à 3050 en Mo au niveau du site 367 (Fig. 6.7).

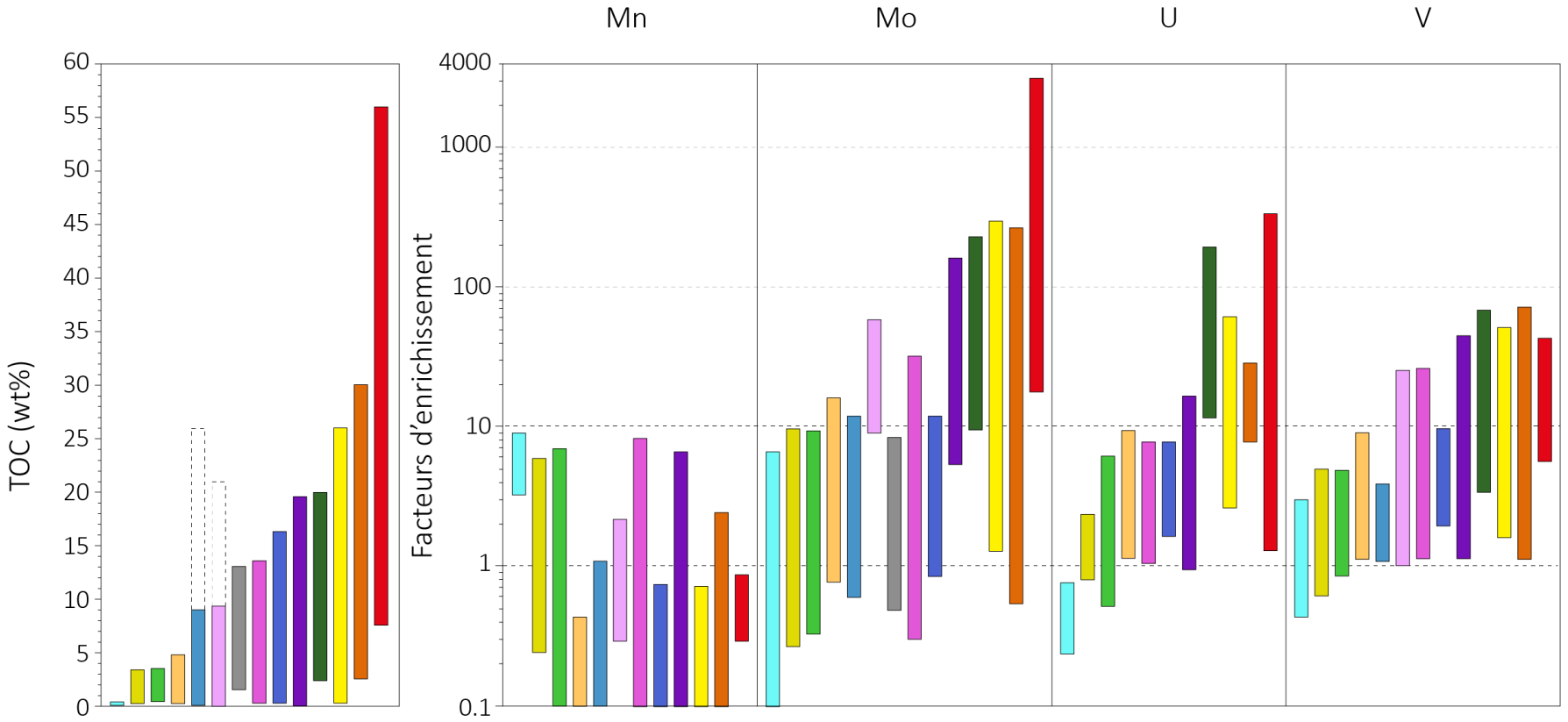
Par ailleurs, l'initiation de l'OAE 2 est caractérisé par la mise en place de conditions pauvres en oxygène dans la partie Nord de l'Atlantique Central (Bassin de Terre-Neuve; Marge Galicienne; Bassin

d'Hatteras) (Sinninghe Damsté et Köster, 1998). Ceci implique une expansion vers le Nord des conditions appauvries en d'oxygène depuis la zone de basses latitudes de l'Atlantique Central. Les valeurs de TOC (jusqu'à 13 wt%) ainsi que les facteurs d'enrichissement mesurés au niveau du Bassin de Terre Neuve (Site ODP 1276) étant d'un ordre de grandeur inférieur à ceux des sites du Sud (Fig. 6.7), la partie Nord de l'Atlantique Central semble avoir enregistré une désoxygénation moins intense que dans la partie Sud. Cette déduction est appuyer par le fait que les taux de sédimentation et, par extension, les taux d'accumulation de carbone organique sont plus faible au niveau des sites de la partie nord que dans la partie sud de l'Atlantique Central (Kuypers et al., 2004a) L'analyse des composés organiques indique majoritairement une anoxie dans la partie inférieure de la colonne d'eau et un développement très ponctuel de l'euxinie dans la zone photique dans la Bassin de Terre-Neuve (van Bentum et al., 2012b). Au sein des sites dans la partie sud de l'Atlantique Central, la présence continue d'isorénieratane pendant l'OAE 2 (Sinninghe Damsté et Köster, 1998; Kuypers et al., 2002; Kolonic et al., 2005) combiné aux fortes valeurs de TOC et aux fortes concentrations en éléments traces reflètent une euxinie de la zone photique « permanente » dans cette région. Cette région est également marquée par des enrichissements en éléments majeurs et traces partiellement influencés par les conditions de productivité primaire (Zn, Cu, Ni, P) les plus forts enregistrés au cours de l'OAE 2, dépassant généralement 10 (Fig. 6.9). Ceci contraste avec les enrichissements enregistrés dans les sites du Nord (sites 603 et 1276) où ces derniers sont majoritairement compris entre 1 et 20.

Par ailleurs, il est important de noter qu'une diminution des enrichissements en éléments traces à l'initiation de l'OAE 2 est observé au niveau des sites de Demerara Rise (Hetzel et al., 2009). Cette observation contradictoire avec une intensification de l'anoxie met ainsi en évidence que l'enfouissement massif de métaux traces dans cette région a induit un fort appauvrissement du leur concentrations dans l'eau de mer régionalement (Hetzel et al., 2009; Dickson et al., 2016; Goldberg et al., 2016) ayant pu avoir un impact sur leur réservoir global comme pour le Mo (Dickson et al., 2017).

1.4.2. Atlantique Sud : Bassin de l'Angola

Contrairement à l'Atlantique Central, peu de données concernant la limite Cénomanien-Turonien existent en Atlantique Sud. Seul le site DSDP 530A, situé dans le bassin de l'Angola, enregistre l'OAE 2 dans l'Atlantique Sud (Forster et al., 2008). La mise en place de conditions appauvries en oxygène à l'initiation de l'OAE 2 correspond à une augmentation synchrone du TOC (jusqu'à 20 wt%) et à des enrichissements en Mo, U, V et Zn atteignant respectivement 270, 17, 46 et 213 d'un ordre équivalent aux sites du Sud de l'Atlantique Central (Fig. 6.7 et Fig. 6.9). La présence d'isorenieratane dans l'enregistrement sédimentaire indique également des conditions euxiniques au sein de la zone photique (Forster et al., 2008). Une partie de l'Atlantique Sud présenterait ainsi des conditions similaires à celles décrite dans l'Atlantique Central et dans l'Ouest-Téthys.



Bassins européens

- **Bassin Vocontien** (Pont d'Issole, Lambruisse, Clot Chevalier) (Danzelle et al., 2018; Danzelle et al., in prep., Gale et al., 2018)
- **Domaine Briançonnais** (Roter Sattel) (Charbonnier et al., 2018)
- **Ouest-Téthys** (Furlo, La Contessa, Bottaccione, Calabianca) (Scopelliti et al., 2006; Turgeon et Brumsack, 2006; Westemann et al., 2014)

Proto-Indien

- **Plateau du Tibet** (Gongzha) (Bomou et al., 2012)
- **Plateau d'Exmouth** (Site DSDP 763C) (Thurow et al., 1992)
- **Plateau des Kerguelen** (Site ODP 1138) (Dickson et al., 2017)

Atlantique Central

- **Bassin de Terre-Neuve** (Site ODP 1276) (Westermann et al., 2014)
- **Cap Hatteras** (Site DSDP 603) (Kuypers et al., 2004; van Helmond et al., 2014)
- **Tarfaya** (forage S57) (Poulton et al., 2015; Goldberg et al., 2016)
- **Demerara rise** (Site ODP 1258-1260-1261) (Brumsack et al., 2006; Hetzel et al., 2009; Eldrett et al., 2017)
- **Cap Vert** (Site DSDP 367) (Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016)

Atlantique Sud

- **Bassin de l'Angola** (Site DSPP 530A) (Forster et al., 2008)

Amérique du Nord

- **Bassin de Maverick** (Iona-1, Well X) (Eldrett et al., 2017)

Arctique

- **Ile d'Axel Heiberg** (May Point) (Lenniger et al., 2014)

Figure 6.7 *Comparaison des valeurs de TOC et des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions redox du Bassin Vocontien avec une compilation d'enregistrements de l'OAE 2 à l'échelle des bassins mondiaux. La valeur la plus élevée de TOC pour les sites 763C et 603 sont représentées en pointillés car les concentrations en éléments majeurs et traces n'ont pas été analysées pour l'échantillon concerné*

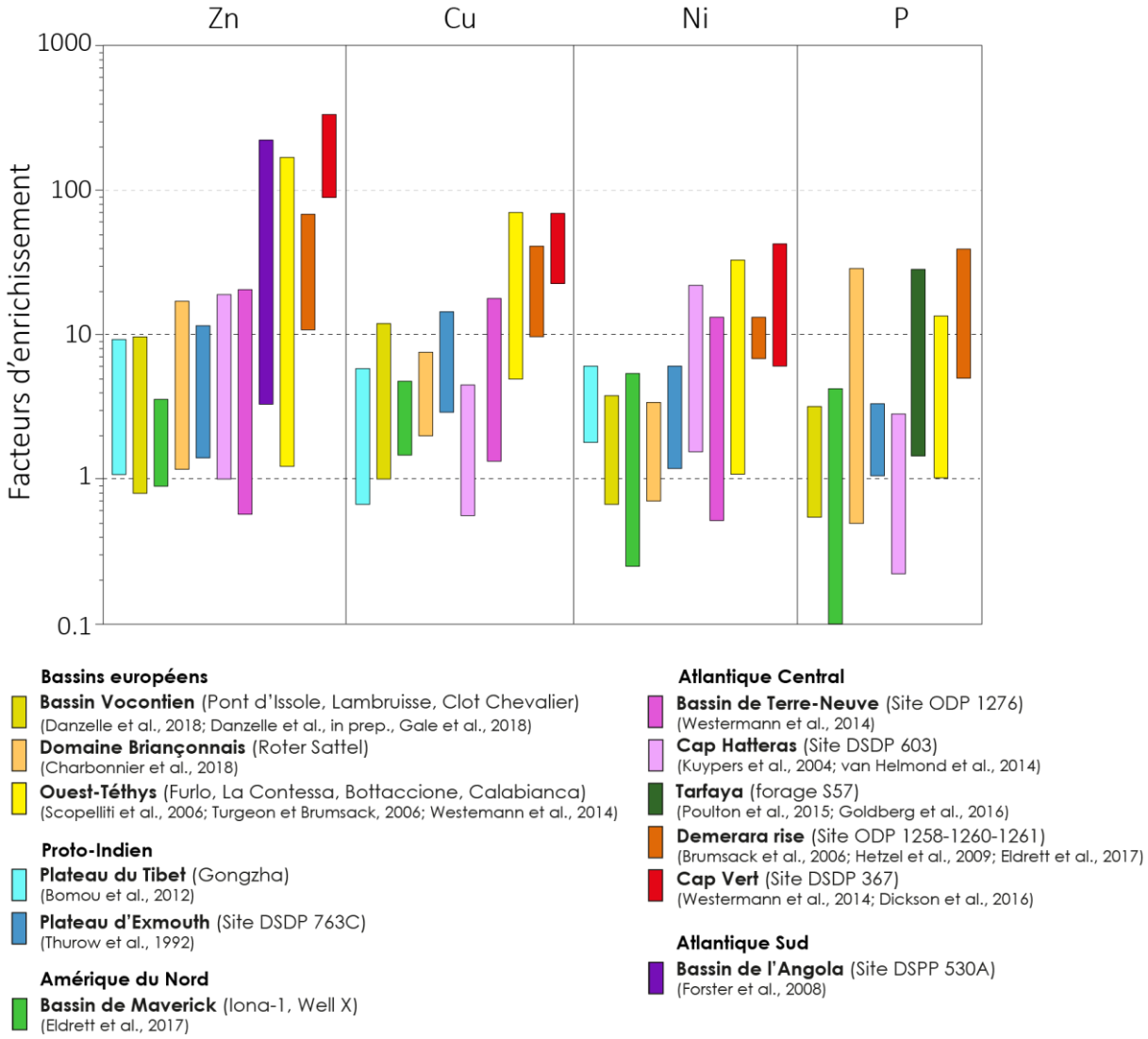


Figure 6.8 *Comparaison des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions de productivité du Bassin Vocontien avec une compilation d'enregistrements de l'OAE 2 à l'échelle des bassins mondiaux*

1.4.3. Proto-Indien : Plateau des Kerguelen, Plateau d'Exmouth

Les sites situés dans le Proto-Océan Indien au niveau du Plateau des Kerguelen (Site ODP 1138) et du Plateau d'Exmouth (Marge NW Australie; Site DSDP 763C) tous les deux situés à des paléo-profondeurs estimées à environ 1000 m (Thurow et al., 1992; Dickson et al., 2017) sont marqués par des valeurs de TOC (respectivement jusqu'à 16 et 26 wt%) (Fig. 6.7) équivalentes à celles enregistrées à Tarfaya ou dans l'Ouest-Téthys. En revanche, les enrichissements en métaux traces y sont moins forts, particulièrement en Mo, dont les valeurs sont davantage similaires à celles mesurées dans le Bassin Vocontien ou dans le Domaine Briançonnais (Fig. 6.7). Par ailleurs, contrairement à l'Ouest-Téthys et

à l'Atlantique Central et Sud, les sites situées dans domaines les plus profond du Proto-Océan Indien (paléoprofondeurs > 3000 m; Sites DSDP 765 et 766) sont dépourvus de contenu organique et d'enrichissements en éléments traces (Thurow et al., 1992). Ainsi, la zone à minimum d'oxygène dans cet océan semble être étendue à une zone intermédiaire de la colonne d'eau. Les plus faibles enrichissements en Mo enregistrés indiquent également que les conditions de circulation océanique étaient probablement plus ouvertes qu'en Atlantique Central. Cette observation implique que l'expansion des conditions appauvries en oxygène n'est pas limitée aux bassins restreints ou semi-restreins et que le modèle de mise en place de celles-ci n'implique pas uniquement une stratification de la colonne d'eau. Par ailleurs, les enregistrements de l'OAE 2 le long de la marge australienne présentent de fortes concentrations en radiolaires, eux-mêmes fortement diversifiés. On peut supposer ainsi que le développement de la zone à minimum d'oxygène le long de la marge australienne résulte alors uniquement d'une augmentation régionale de la productivité primaire. Les enrichissements en éléments traces indicateurs de productivité sont cependant relativement modestes en comparaison de ceux mesurés en Atlantique Central (Fig. 6.8). La marge nord-ouest australienne étant caractérisée par une productivité primaire faible au cours du Crétacé (Thurow et al., 1992), l'OAE 2 semble davantage marquer une intensification de la zone à minimum d'oxygène sans eutrophisation de la zone photique.

1.4.4. Amérique du Nord

Les valeurs de TOC et d'enrichissements en métaux traces mesurés le long des forages de Iona-1 et de Well X (Eldrett et al., 2014, 2017) situés dans le sous-bassin de Maverick au Sud du bassin du Western Interior sont les plus proches de celles mesurées dans le Bassin Vocontien (Fig. 6.7 et Fig. 6.9). Bien que caractérisé par des paléoprofondeurs plus faibles (~50-200 m), le Bassin de Maverick est également un bassin intracontinental semi-restreint. Il est situé à une paléolatitude d'environ 30°N, ce qui en fait un bon équivalent au Bassin Vocontien. En revanche, contrairement au Bassin Vocontien et à l'ensemble des bassins enregistrant l'OAE 2, le Bassin de Maverick et le Western Interior enregistrent une diminution simultanée des valeurs de TOC et en métaux traces à l'initiation de l'OAE 2, indiquant une réoxygénation régionale de la colonne d'eau (Eldrett et al., 2017). Celle-ci a été interprétée comme une modification de la source des masses d'eau associée à la transgression du Cénomanien supérieur (Dickson et al., 2017; Lowery et al., 2018). Le bassin semi-restreint de Maverick principalement alimenté par les eaux chaudes et anoxiques venues de l'Atlantique Central, était un bassin stratifié fortement appauvri en oxygène avant l'OAE 2. Une phase de transgression à la fin du Cénomanien aurait permis de connecter les masses d'eaux boréales froides et oxygénées avec celles venues de l'Atlantique Central, créant un mélange de la colonne d'eau et l'arrêt temporaire de la stratification des eaux de ce bassin (Lowery et al., 2018).

1.4.5. Pacifique

Les données provenant du Pacifique sont très parcellaires et sont issues en particulier de deux forages DSDP 305 et 310 situés respectivement au niveau des monts sous-marins de Hess et Shatsky (Hess et Shatsky Rises) à des paléoprofondeurs intermédiaires. L'intervalle de l'OAE 2, bien que mal recouvert par les forages, est caractérisé par la présence de black shales dont les valeurs en TOC atteignent 9.3 wt% (Schlanger et Jenkyns, 1976; Schlanger et al., 1987). L'absence de données à différentes paléoprofondeurs ne permet cependant pas de contraindre l'expansion d'une zone appauvrie en oxygène. Il est peu probable qu'une stratification de la colonne d'eau à l'échelle du Pacifique se soit mise en place, en particulier du fait de sa connexion avec les domaines polaires où des eaux intermédiaires et profondes ont pu se former (Donnadieu et al., 2016).

En domaine littoral de la marge ouest-Pacifique, le site de Yezo Group au Japon présente des valeurs de TOC inférieurs à 1 wt% dominé par du matériel organique d'origine continentale, des sédiments bioturbés et riches en foraminifères benthiques (Takashima et al. 2011), révélant ainsi un dépôt sous des conditions relativement bien oxygénées.

1.5. Conclusions

A l'échelle globale, l'évaluation des conditions d'oxygénation, par la combinaison de mesures de concentrations des principaux éléments traces sensibles au redox avec celles en carbone organique a notamment permis de mettre en avant de fortes hétérogénéités spatiales. La majorité des environnements, évalués comme anoxiques à euxiniques sont situés dans des environnements océaniques profonds. En particulier, l'Atlantique Central est le bassin océanique où la désoxygénation s'est étendue à l'ensemble du bassin mais aussi probablement sur l'ensemble de la colonne d'eau (i.e. jusqu'à la zone photique). Par ailleurs, contrairement à l'ensemble des bassins mondiaux, l'Atlantique Central et en particulier la zone la plus méridionale a enregistré une désoxygénation avant l'initiation globale de l'OAE 2. La géométrie confinée de l'Atlantique Central, non connecté avec les zones polaires de formation d'eaux froides et oxygénées, explique le faible renouvellement des eaux dans cette région. L'expansion des conditions anoxiques à l'ensemble du bassin pourrait indiquer une combinaison entre un faible renouvellement des eaux et des conditions de productivité plus fortes. L'apparition de conditions anoxiques dans l'Océan Proto-Indien dans des environnements de marge à profondeurs intermédiaires et l'absence de telles conditions en domaine profond indiquent des conditions semblables aux zones d'upwelling actuelles (e.g. Demaison et Moore, 1979). Ainsi, une augmentation de la productivité primaire à l'initiation de l'OAE 2, également marquée par une augmentation forte des concentrations en radiolaires dans les sédiments, semble être le vecteur principal de la mise en place de conditions anoxiques le long des marges australiennes et du Plateau des Kerguelen. Par ailleurs, les larges gammes de valeurs de TOC et d'enrichissements en métaux traces indiquant des fortes oscillations

des conditions d'oxygénation ont majoritairement été interprétés comme l'expression de fluctuations dans l'intensité de la productivité primaire associée à des variations d'apports de nutriments (Kuypers et al., 2004b; Forster et al., 2008; Dickson et al., 2016).

Dans le Bassin Vocontien, les enrichissements relativement modestes par rapports à ceux mesurés dans les bassins océaniques de l'Atlantique Central, Sud ou de l'Ouest-Téthys indiquent que l'expansion verticale d'une zone appauvrie en oxygène, limitée aux domaines les plus profonds, où la présence de dépôts laminés enrichis en matière organique et l'absence d'activité benthique est observée. L'absence d'enrichissement en Ba, Ni, Cu et les valeurs modestes de TOC ne semblent pas être en accord avec un modèle de forte productivité. En revanche, la présence d'une grande proportion de radiolaires semble indiquer une augmentation de la productivité dans la zone photique. Le recyclage du P à travers la colonne d'eau, mis en évidence par une covariation positive entre les enrichissements en P et le Mn aurait permis de soutenir la productivité et de permettre l'expansion de la désoxygénation au sein de la colonne d'eau. Le Domaine Briançonnais, dont les caractéristiques (taille et géométrie du bassin, position) sont similaires à celles du Bassin Vocontien, quant à lui présente des enrichissements importants en P et Cu, notamment au sein de l'équivalent de l'Unité TH1 (Charbonnier et al., 2018a). Ce pic de P, également observé au sein des coupes de l'Ouest-Téthys (Mort et al., 2007b), est interprété comme la conséquence d'une forte augmentation de la productivité primaire à l'origine de l'OAE 2. Ainsi, les conditions de désoxygénation plus sévères au sein du Domaine Briançonnais que dans le Bassin Vocontien semblent résulter d'une différence dans le taux de productivité primaire dans la zone photique.

Les régions ne présentant pas ou peu d'enrichissements en TOC et métaux traces, restant ainsi oxiques voire dysoxiques représentent principalement des environnements peu profonds tels qu'au niveau des plateformes européennes (Plateforme anglo-parisienne (Gale et al., 2000), Plateforme helvétique (Westermann et al., 2010)), de celle du Nord de l'Inde (Bomou et al, 2013), ou au niveau des marge ouest (marge du Japon (Takashima et al., 2011), marge de la Nouvelle-Zélande (Hasegawa et al., 2013)) et est-Pacifique (plateforme ouest du Mexique (Elrick et al., 2009)), confirmant ainsi que seuls les environnements confinés ou propices à la formation d'upwellings ont enregistrés une forte désoxygénation pendant l'OAE 2.

2. Impact de la désoxygénation sur les cycles biogéochimiques du fer et du soufre

2.1. Spéciation du Fer au niveau de la coupe de Pont d'Issole

Associés aux analyses des teneurs en carbone organique et en éléments traces sensibles aux conditions redox, les analyses de spéciation du fer et des compositions isotopiques du soufre contenu dans les sédiments permettent de préciser l'évolution des eaux de porosité et de la colonne d'eau au cours de l'OAE 2 et l'expansion des conditions sulfidiques.

Les mesures acquises le long de la coupe de Pont d'Issole indiquent une augmentation sans équivoque de la quantité de pyrite dans les sédiments au sein du Niveau Thomel au niveau des deux Unités TH1 et TH3 où des conditions suboxiques à anoxiques ont été mises en évidence par les enrichissements en éléments traces (Fig. 6.9). Ainsi, le rapport entre la quantité de Fe sous forme de sulfures (Fe_{pyr}) et la somme des fractions hautement réactives du Fe ($Fe_{HR} = Fe_{pyr} + Fe_{ox} + Fe_{carb} + Fe_{mag}$), équivalent de la mesure du Degré de Pyritisation ($DOP = Fe_{pyr} / (Fe_{HR +} Fe_{PRS})$; la quantité de Fe_{PRS} ne représentant qu'au maximum 5% du Fe total) permet de distinguer des environnements anoxiques et euxiniques où la pyritisation du Fe réactif est supérieure à 0.45 et 0.8 respectivement (e.g. Raiswell et al., 1988; Poulton et Canfield, 2011). Les Unités TH1 et TH3 représentent ainsi des intervalles majoritairement anoxiques et exceptionnellement euxiniques au sommet de TH3 alors que les intervalles Pré- et Post-OAE2, ainsi que le Plenus Cold Event représentent des périodes où l'O_2 libre diffusait dans les eaux de porosité (Fig. 6.9).

Au niveau de la coupe de Pont d'Issole, la relation entre le rapport Fe_{pyr}/Fe_{HR} et le TOC décrit une augmentation rapide de la pyritisation du Fe réactif jusqu'au seuil de TOC = 0.3 wt% (Fig. 6.10A), que nous avons interprété comme la transition entre des conditions oxiques et suboxiques sur la base de l'appauvrissement en Mn dans les sédiments. Les enrichissements en éléments traces sensibles à la présence de H_2S (Mo, V, Zn) n'apparaissant qu'à un seuil de TOC d'environ 1.0 wt%, il est probable que les conditions sulfidiques furent restreintes aux sédiments, atteignant que ponctuellement la base de la colonne d'eau. Les valeurs de Fe_{pyr}/Fe_{HR} au-dessus du seuil de TOC = 0.3 wt% (Fig. 6.10A) sont majoritairement stables et comprises entre 0.4 et 0.6, signifiant que la formation de pyrite fut limitée soit par la disponibilité en Fe soit par l'activité de la sulfato-réduction. Les deux points présentant des valeurs faibles en Fe_{pyr}/Fe_{HR} et fortes en TOC (> 1 wt%) pendant l'OAE 2 (Fig. 6.10A) correspondent à deux niveaux riches en TOC situés de part et d'autre du PCE, l'un au sommet de TH1 et l'autre à la base de TH3. Ceci, indique que la réoxygénation a affecté plus rapidement la formation de pyrite que l'enfouissement de matière organique et, de même, que le retour à des conditions appauvries en oxygène a d'abord permis l'enfouissement de matière organique avant la formation de pyrite.

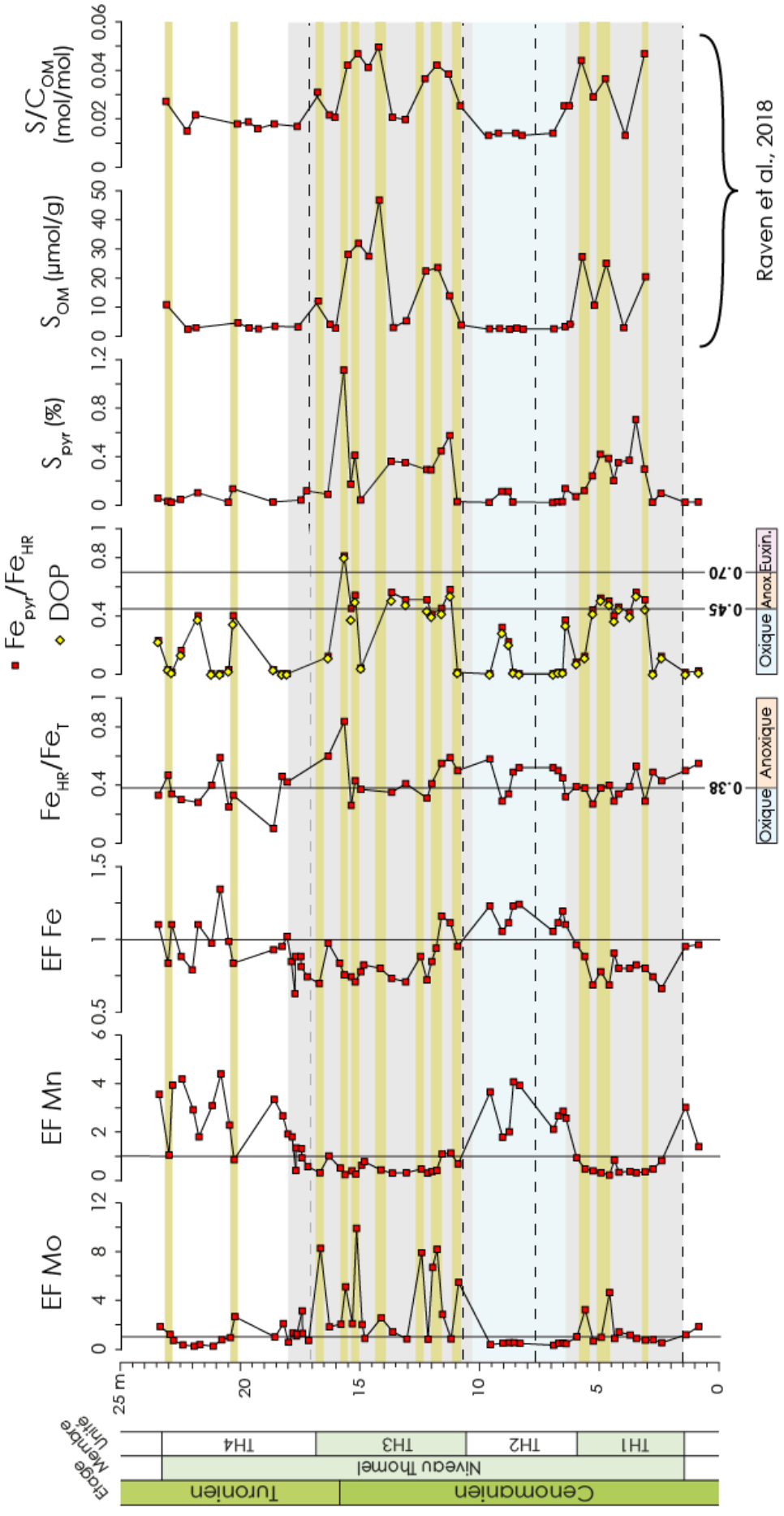

Etage
Membre
Unité
Cenomanien
Turonien
Niveau Thomel
TH1
TH2
TH3
TH4
25 m
20
15
10
5
0
EF Mo
EF Mn
EF Fe
Fe_HR/Fe_T
Fe_pyr/Fe_HR
DOP
S_pyr (%)
S_OM (µmol/g)
S/C_OM (mol/mol)
0.38
0.45
0.70
Oxique
Anoxique
Oxique
Anox.
Euxin.
Raven et al., 2018

Figure 6.9 *Comparaison des données de spéciation du fer (Fe_{HR}/Fe_T, Fe_{pyr}/Fe_{HR}, Degré de pyritisation (DOP), S_{pyr}(%)) avec les données de spéciation du soufre (S_{OM}(µmol/g), S/C(mol/mol); Raven et al., (2018)) avec les facteurs d'enrichissement en Mo, Mn, Fe pour la coupe de Pont d'Issole. Les valeurs seuils délimitant les conditions oxiques et anoxiques (ferrugineuses) Fe_{HR}/Fe_T = 0.38 et DOP = 0.45 sont respectivement issue de Raiswell et Canfield, (1998) et Raiswell et al., (1988). La distinction entre les conditions anoxiques et euxiniques au seuil Fe_{pyr}/Fe_{HR} = 0.7 est issue de Poulton et Canfield (2011). L'intervalle grisé correspond à l'OAE 2 et l'intervalle bleuté correspond au PCE. Les bandes jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt%.*

L'augmentation rapide du rapport Fe_{pyr}/Fe_{HR} dans l'intervalle de valeur de TOC entre 0 et 0.3 wt% s'accompagne seulement d'une augmentation de la concentration en S issus de la fraction pyriteuse (S_{py}) entre 0 et 0.15 wt% (Fig. 6.10C). En revanche, cette augmentation du rapport Fe_{pyr}/Fe_{HR} ne s'accompagne pas d'une augmentation du rapport entre la quantité de Fe hautement-réactif et le Fe total (Fe_{HR}/Fe_T), alors que celui-ci est également indicateur de conditions anoxiques si celui-ci est supérieur 0.38 (Raiswell et al., 1988; Poulton et Raiswell, 2002; Poulton et Canfield, 2011) (Fig. 6.10B).

Ainsi, au niveau du seuil de Fe_{pyr}/Fe_{HR} de 0.45, délimitant les conditions oxiques et anoxiques, les valeurs de Fe_{HR}/Fe_T sont majoritairement inférieures à 0.38, reflétant des conditions oxiques (Fig. 6.9). Les valeurs de Fe_{pyr}/Fe_{HR} supérieurs à 0.45 sont exclusivement observées au sein des Unités TH1 et TH3. Or, ces unités sont également marquées par une augmentation de la concentration en Fe_{HR} et en Fe_T (Fig. 6.11). L'augmentation plus rapide du Fe_T que du Fe_{HR} correspond à une augmentation de la fraction non-réactive du Fe (Fe_U), et ainsi des apports de Fe d'origine détritique dans les domaines profonds du Bassin Vocontien. Celle-ci est également marquée par la transition entre une sédimentation carbonatée vers une sédimentation plus silicoclastique. Des mesures de rapports Fe_{HR}/Fe_T issus de particules fluviatiles mesurées à l'échelle globale et moyennées, indiquent une valeur de 0.43 ± 0.03 (Poulton et Raiswell, 2002). Ainsi, ces faibles valeurs ne semblent pas uniquement refléter une augmentation de la quantité de Fe_T dans les sédiments due à une augmentation des apports détritiques, mais aussi une diminution relative de la quantité de Fe_{HR}. Des valeurs faibles de Fe_{HR}/Fe_T sont particulièrement associées à des conditions suboxiques du fait de la réduction des oxyhydroxides de fer par respiration microbienne et de l'absence de formation significative de sulfures. De même, la formation, même mineur de H_2S et sa diffusion dans les eaux de porosité sous ces conditions favorise la dissolution réductive des oxyhydroxides de fer. Par ailleurs, à Pont d'Issole, le développement de conditions suboxiques est également associé à la diminution du taux de carbonates dans les sédiments, marquant des phases de fortes diminutions de la fraction de Fe_{carb} (Fig. 6.11).

La présence de valeurs de Fe_{HR}/Fe_T typiques de conditions oxiques au sein des Unités TH1 et TH3, marquées par des valeurs de Fe_{pyr}/Fe_{HR} relativement élevées, marque la combinaison du développement de conditions suboxiques affectant, par diagenèse, une remobilisation des phases non sulfidiques du Fe (Fe_{ox}, Fe_{carb}) et de l'augmentation de l'apport de Fe non-réactif par augmentation du flux silicoclastique au sein du Bassin Vocontien. L'augmentation modeste de la fraction de pyrites (Fe_{py} < 0.2 wt%) marque alors un développement de conditions sulfidiques limité aux eaux de porosité et n'atteignant pas la limite sédiments – colonne d'eau.

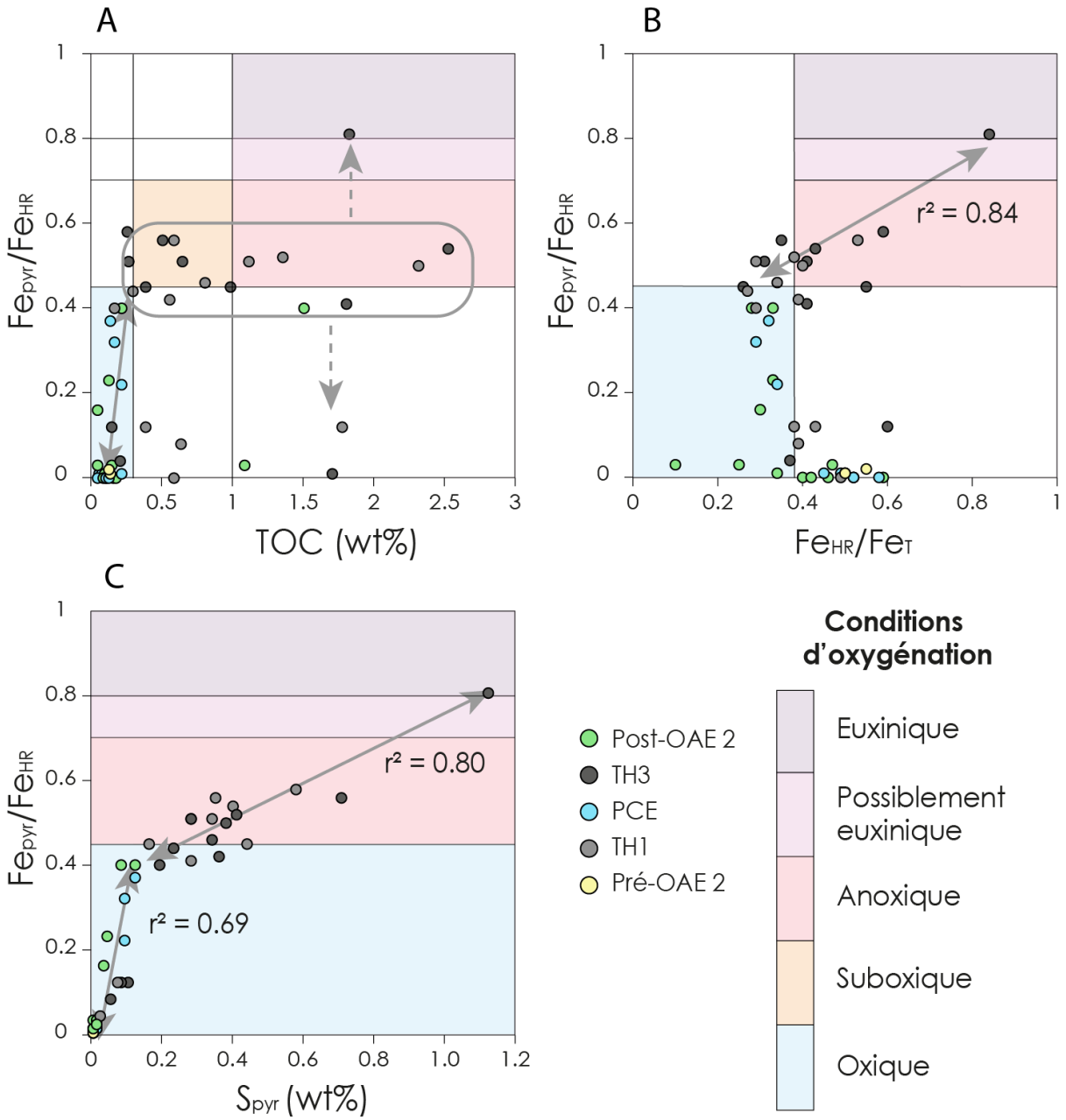


Figure 6.10 *Diagramme (A) Fe_{pyr}/Fe_{HR} vs. TOC. Les zones colorées correspondent aux régimes d'oxygénation déterminés par comparaison des enrichissements en éléments traces avec le TOC et selon les seuils de Fe_{pyr}/Fe_{HR} d'après Raiswell et Canfield, (1998) (bleu : oxique; orange : suboxique; rouge : anoxique; gris : euxinique). Les zones non colorées correspondent aux zones où les régimes d'oxygénation déterminés sont incompatibles entre eux. La double flèche au sein de l'intervalle $Fe_{pyr}/Fe_{HR} < 0.45$ correspond à la sulfurisation rapide décrite dans le texte. (B) Fe_{pyr}/Fe_{HR} vs. Fe_{HR}/Fe_T. La double flèche caractérisant les valeurs de $Fe_{pyr}/Fe_{HR} > 0.45$ indique la tendance positive entre les deux rapports dans cet intervalle associée à la formation plus importante de pyrite. (C) Fe_{pyr}/Fe_{HR} vs. S_{pyr} (wt%)*

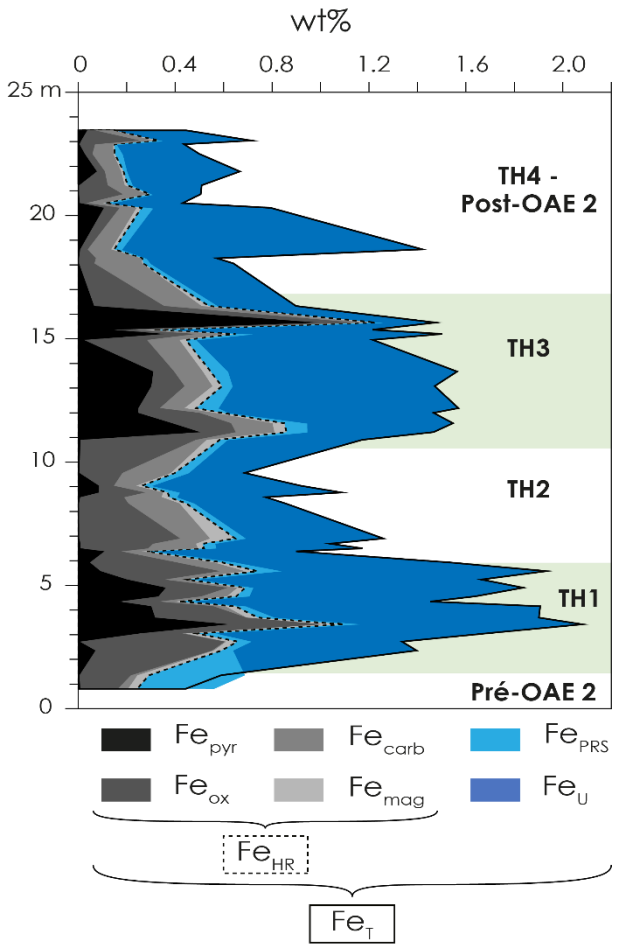


Figure 6.11 *Evolution de la concentration de Fe totale (Fe_T) et de l'ensemble des phases non-réactives (Fe_U), peu réactives (Fe_{PRS}) et hautement réactives ($Fe_{HR} = Fe_{pyr} + Fe_{ox} + Fe_{carb} + Fe_{mag}$) qui la constitue*

La relation positive entre le rapport Fe_{pyr}/Fe_{HR} et Fe_{HR}/Fe_T au-dessus du seuil oxique-anoxique $Fe_{pyr}/Fe_{HR} = 0.45$ ($r^2 = 0.84$; Fig. 6.10B), correspondant également à une accélération de la proportion de soufre sous forme de pyrite suivant également une relation linéaire positive ($r^2 = 0.80$; Fig. 6.10C). Cette covariation entre les Fe_{pyr}/Fe_{HR} , Fe_{HR}/Fe_T et S_{py} indique ainsi que pour le seuil $Fe_{pyr}/Fe_{HR} = 0.45$ marque la transition vers des conditions où la formation de pyrite devient le processus dominant dans le cycle redox du Fe. Cette transition correspond ainsi au passage entre des conditions suboxiques et anoxiques marquant la présence de H_2S à la limite colonne d'eau-sédiments favorisant la formation de pyrite via l'utilisation du Fe(II) de l'eau de mer. Les faibles rapports Fe/Al (sous le seuil d'enrichissement par rapport à la croûte continentale supérieure), au sein des unités TH1 et TH3 (Fig. 6.9), indiquent cependant que ces conditions sulfidiques ne se sont pas fortement développées dans la colonne d'eau (conditions euxiniques) (Lyons et Severmann, 2006; Lyons et al., 2009).

Des données de spéciation du S acquises récemment le long de la coupe de Pont d'Issole (Raven et al., 2018) ont, par ailleurs, montré une forte augmentation de la quantité de soufre organique (S_{OM}) et du rapport molaire S/C de la matière organique notamment au sein des niveaux présentant des valeurs de TOC supérieurs à 1 wt% (Fig. 6.9). Cette observation indique ainsi que la matière organique

préservée est partiellement sulfurisée (vulcanisée). La vulcanisation de la matière organique est un processus permettant de limiter davantage sa dégradation et ainsi de favoriser sa préservation et son accumulation (Kohnen et al., 1990).

La diminution des rapports Fe_{HR}/Fe_T et Fe/Al décrivant un déficit en Fe réactif dans les sédiments, implique que celui-ci constitue le facteur limitant de la formation de pyrite dans les sédiments du Bassin Vocontien. Les ions sulfures, formés par sulfato-réduction microbienne via une reminéralisation de la matière organique, et non monopolisé par le Fe(II) dans la formation de pyrite, ont pu s'accumuler dans les eaux de porosité des sédiments et ainsi permettre la vulcanisation de la matière organique à Pont d'Issole. La bonne corrélation stratigraphique entre les intervalles de vulcanisation de la matière organique et ceux d'enrichissements en Mo laisse penser que le piégeage du Mo dans les sédiments a été accéléré via ce processus comme proposé par Tribovillard et al. (2004) pour les formations de la Kimmeridge Clay.

La vulcanisation de la matière organique a, par ailleurs, précédemment été mise en évidence pendant l'OAE 2 à Demerara Rise (Hetzel et al., 2009) et Tarfaya (Kolonic et al., 2002). Ces deux régions de l'Atlantique Central sont, contrairement au Bassin Vocontien, caractérisées par des conditions majoritairement euxiniques (Hetzel et al., 2009; Poulton et al., 2015). L'augmentation massive de l'enfouissement de Fe sous forme de pyrite dans l'ensemble de l'Atlantique Central (Hetzel et al., 2009; Owens et al., 2012; Westermann et al., 2014) et de l'Ouest-Téthys (Westermann et al., 2014; Owens et al., 2012, 2017) due à l'expansion des conditions sulfidiques aurait ainsi rapidement limité la quantité de Fe réactif disponible. Cette limitation couplée à la disponibilité continue en matière organique aurait ainsi favorisé la vulcanisation de cette dernière.

Les modestes valeurs de TOC dans le Bassin Vocontien et l'absence d'évidence de conditions euxiniques généralisée dans la colonne d'eau : Fe_{pyr}/Fe_{HR} essentiellement inférieurs à 0.7, enrichissements en Mo modestes (inférieurs à 10), valeurs de Fe/Al inférieurs au rapport Fe/Al de la croûte continentale supérieure, laissent cependant penser que le processus de vulcanisation au sein des sédiment, dû à une production excessive de H_2S par rapport à la quantité de fer réactif disponible, ait pu jouer un rôle dans la préservation de la matière organique au cours de l'OAE 2, même au sein d'environnements associés à un export limité de matière organique. Ainsi, ce modèle n'implique pas une très forte augmentation de la productivité primaire, mais plutôt une meilleure préservation dans le Bassin Vocontien, même si celle-ci a toutefois été suffisante pour alimenter le processus de sulfato-réduction.

2.2. Relation entre conditions d'oxygénation et cycle biogéochimique du soufre

L'analyse du $\delta^{34}S$ de la fraction liée à la pyrite le long de la coupe de Pont d'Issole a, par ailleurs, révélé une large excursion négative initiée au début de l'OAE 2. Celle-ci atteint des valeurs extrêmement négative (jusqu'à ~-40 ‰) et reste relativement stables pendant un intervalle recouvrant la plupart de l'OAE 2 (Fig. 6.12). Une seconde excursion négative de même amplitude est enregistrée au niveau des

derniers niveaux marneux du Niveau Thomel, dans l'Unité TH4. L'initiation de la première excursion coïncide avec l'enrichissement en pyrite dans les sédiments (Fig. 6.12). De même, la fin de cette excursion correspond aux derniers niveaux présentant des concentrations significatives en pyrite (S_{py} > 0.2 wt%) (Fig. 6.9). Les organismes sulfato-réducteurs incorporant préférentiellement l'isotope léger ^{32}S, l'augmentation du taux d'enfouissement de pyrite laisserait le réservoir de sulfate dissous de l'eau de mer enrichi en ^{34}S et provoquerait ainsi un alourdissement progressif de la signature isotopique en S des pyrite, dans un système à l'état stationnaire (e.g. Fike et al., 2015). Les compositions isotopiques continuellement appauvries en ^{34}S pendant l'excursion isotopique du carbone révèlent une disponibilité continue de sulfate dissous pour alimenter le processus de sulfato-réduction. Ce type de système est dit « ouvert » et contraste avec un système « clos » où la diffusion du sulfate dissous à travers les sédiments est limitée. Ceci a pour conséquence de limiter le fractionnement isotopique associé à la sulfato-réduction microbienne et d'enrichir rapidement la composition isotopique du sulfate résiduel des eaux de porosité, et par extension de la pyrite elle-même (Jorgensen, 1979).

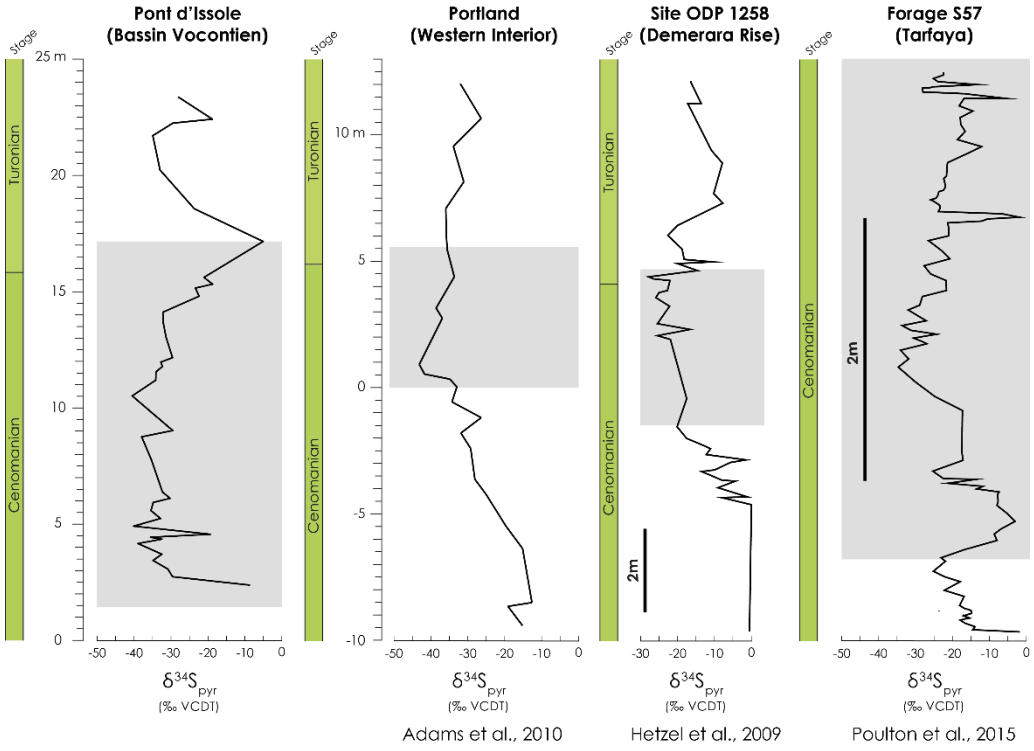


Figure 6.12 *Comparaison des signaux de $\delta^{34}S_{pyr}$ à travers l'OAE 2 (la bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2) à Pont d'Issole, le long du forage de Portland (Western Interior; Adams et al., 2010), du site ODP 1258 (Demerara Rise; Hetzel et al., 2009) et du forage S57 (Tarfaya; Poulton et al., 2015)*

Ainsi, la chute des valeurs de $\delta^{34}S_{pyr}$ à Pont d'Issole semble correspondre à la transition entre un système isotopique « clos » vers un système « ouvert ». Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de cette transition. En particulier, il a été mis en avant que le type de sédiments déposés ainsi que le taux de sédimentation pouvaient jouer un rôle dans la diffusion du sulfate marin en profondeur. En particulier,

une sédimentation ralentie et/ou plus grossière peut entrainer une augmentation de la connectivité des eaux de porosité et ainsi permettre la diffusion du sulfate dissous (Gautier, 1986; Gomes et Hurtgen, 2013; Pasquier et al., 2017). De même, une augmentation du taux de bioturbation dans les sédiments a également été interprétée comme pouvant améliorer le taux de diffusion du sulfate en profondeur (Aller et al., 2010; Thomazo et al., 2018). A Pont d'Issole, l'intervalle associé à l'excursion négative du $\delta^{34}S_{pyr}$ correspond à une forte diminution du taux de bioturbation, ainsi qu'à une sédimentation majoritairement marneuse fine et laminée, il semble ainsi que le changement de sédimentation ne soit pas la cause d'une transition vers un système plus « ouvert ». Ainsi, une variation de connexion de la zone à sulfato-réduction avec le réservoir de sulfate marin semble davantage correspondre à une migration verticale de la zone à sulfato-réduction dans les sédiments (Lyons, 1997). Les faibles valeurs de $\delta^{34}S_{pyr}$ reflètent ainsi une position de la zone à sulfato-réduction proche de la limite colonne d'eau-sédiments. L'augmentation de l'export de matière organique a ainsi permis une augmentation de l'activité des microbes sulfato-réducteurs, reflétée par une augmentation de la formation de pyrite (Fig. 6.9). Le même mécanisme d' « ouverture » du système est également proposé pour expliquer les variations de la composition isotopique du soufre organique abiogénique (Raven et al., 2018). Le processus de vulcanisation de la matière organique synchrone avec l'observation d'une excursion négative du $\delta^{34}S_{org}$ révèle également l'expansion des conditions sulfato-réductrices pendant l'OAE 2 dans les sédiments du Bassin Vocontien. La réoxygénation des sédiments, associée au PCE, est reflétée dans le signal de $\delta^{34}S_{org}$ par un retour vers des compositions plus enrichies en ^{34}S, signant un approfondissement de la zone à sulfato-réduction pendant cet intervalle (Raven et al., 2018).

Une forte diminution des valeurs de $\delta^{34}S_{pyr}$ a également été observée au sein de nombreux enregistrements de l'OAE 2, notamment dans le Western Interior (Portland; Adams et al., 2010), à Demerara Rise (Site ODP 1258; Hetzel et al., 2009) et Tarfaya (Forage S57; Poulton et al., 2015) (Fig. 6.12). Ces sites sont caractérisés par des environnements de dépôt tous différents, ce qui suggère que le taux de sédimentation et le type de sédiments déposés n'est pas le facteur responsable de ce signal commun. L'ensemble des sites enregistrent des valeurs de $\delta^{34}S_{pyr}$ minima au sein de l'OAE 2, en association avec des conditions appauvries en oxygène, suivi par un retour à des valeurs pré-OAE 2 à la fin de l'évènement (Fig. 6.12). La concentration en sulfate dans l'eau de mer au Crétacé étant deux fois plus faibles (~9-10 $mmol.l^{-1}$ H_2O; Lowenstein et al., 2003) qu'à l'actuel, l'enregistrement d'une perturbation du cycle du soufre à l'échelle de plusieurs bassins distants nécessite une augmentation sensible de celle-ci à l'échelle globale. En particulier, Adams et al. (2010) proposent que cette augmentation soit la conséquence d'un apport massif de soufre d'origine volcanique, associé à la formation d'une province volcanique sous-marine. Ce point sera ultérieurement développé dans le chapitre VIII.

3. Impact de la désoxygénation sur les cycles biogéochimiques du phosphore et de l'azote

3.1. Relation entre conditions d'oxygénation et cycle du phosphore

À travers l'enregistrement de l'OAE 2 dans le Bassin Vocontien, des alternances entre des périodes de désoxygénation et de réoxygénation ont été mis en évidence à deux échelles, celle des unités stratigraphiques et celle décrite par les variations de TOC et d'enrichissements en éléments traces au sien des Unités TH1 et TH3. A l'échelle des unités stratigraphiques du Niveau Thomel, ces alternances à haute fréquence des conditions d'oxygénation sont décrites par l'évolution des enrichissements en Mn et en Fe. L'appauvrissement en ces deux éléments au sein des Unités TH1 et TH3 révèle, en particulier, la dissolution réductive de leurs phases d'oxyhydroxides et leur remobilisation au sein de la colonne d'eau sous leur forme ionique. L'importance du cycle redox du Fe au sein du Bassin Vocontien, mise en avant par les mesures de spéciation de Fe, a précédemment permis de mieux définir l'expansion des conditions sulfidiques au sein des sédiments voire de la colonne d'eau. Par ailleurs, ces oxyhydroxides de Fe et de Mn ont la particularité de pouvoir adsorber sur leur surface des éléments tels que le Mo. Cette propriété s'est révélée très importante dans le transfert de Mo de la colonne d'eau vers les sédiments au sein d'environnements appauvris en oxygène, à travers ce qui est appelé la « navette particulaire » (Algeo et Tribovillard, 2009; Tribovillard et al., 2012). Le rôle de ce mécanisme dans l'enfouissement de Mo pendant l'OAE 2 dans le Bassin Vocontien et dans d'autres sites sera développé dans la partie 2. de cette discussion. De même, les oxyhydroxides de Mn et de Fe peuvent également adsorber le phosphate de l'eau de mer ou de coprécipiter. A Pont d'Issole, les variations similaires entre les enrichissements en P et en Mn (r^2 =0.85) ainsi qu'entre ceux en P et en Fe (r^2 = 0.60) ont permis de proposer un recyclage du P suivant les cycles redox du Mn et du Fe au cours de l'OAE 2 dans le Bassin Vocontien (Danzelle et al., 2018). En effet, les rapports P/Al sont très proches du ratio caractéristique de la croûte continentale supérieure au sein des Unités TH1 et TH3, soit simultanément avec les intervalles appauvris en Mn et Fe (Fig. 6.13A).

Par ailleurs, une relation inverse entre l'appauvrissement en P dans les sédiments et la concentration en S issue de la fraction pyrite est observée pour la coupe de Pont d'Issole (Fig. 6.13B). La production de sulfures dans les eaux de porosité des sédiments du Bassin Vocontien a ainsi permis de remobiliser le P des sédiments vers la colonne d'eau via la réduction des oxyhydroxides de Mn puis de Fe. De plus, le processus de sulfato-réduction a également pu permettre de remobiliser le P fixé dans la matière organique au cours de la reminéralisation de celle-ci (Van Cappellen et Ingall, 1994).

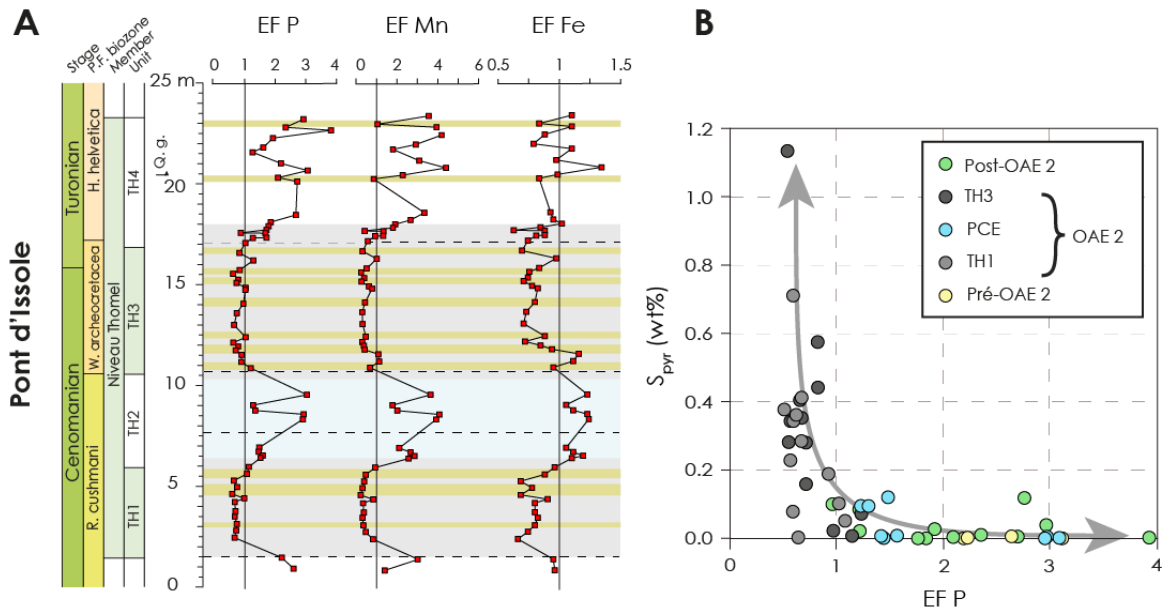


Figure 6.13 *A. Comparaison de l'évolution des enrichissements en P, Mn et Fe le long de la coupe de Pont d'Issole. B. Diagramme entre les valeurs d'enrichissement en P et la concentration massique en S de la pyrite*

Le recyclage du P a, ainsi, été quantifié en mesurant le rapport molaire entre la concentration en carbone organique (exprimée par les valeurs de TOC) et la concentration en P total. À Pont d'Issole, la concentration en P total est minimale au sein des Unités TH1 et TH3 riches en matière organique.

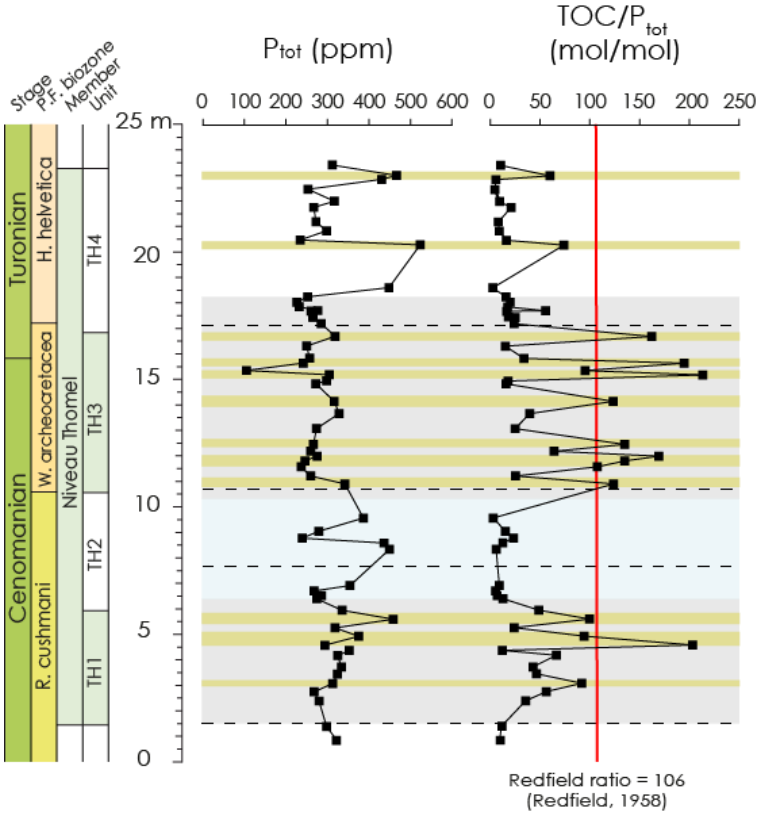


Figure 6.14 *Evolution du la concentration en P total (P_{tot}) et du rapport TOC/P_{tot} à travers l'OAE 2 le long de la coupe de Pont d'Issole. La droite verticale rouge correspond au Redfield ratio (C/P = 106)*

Le rapport molaire TOC/P oscille ainsi en suivant les variations de TOC. Celui-ci dépasse occasionnellement le rapport C/P du Redfield ratio (C/P = 106) mesuré dans le phytoplancton (Redfield, 1958), au sein des niveaux présentant des valeurs de TOC > 1 wt% (Fig. 6.14). Des valeurs supérieures au Redfield ratio au sein des niveaux caractérisés comme anoxiques indiquent que l'enfouissement du P était principalement contrôlé par l'oxygénation et qu'une part significative du P a été remobilisée vers la colonne d'eau.

Le recyclage du P, quantifié à travers cette mesure du rapport TOC/P et la diminution des concentrations en P total pendant l'OAE 2, a été mis en lumière au sein de nombreux bassins dans le monde comme le Domaine Briançonnais (Charbonnier et al., 2018a), l'Ouest-Téthys, le Western Interior (Mort et al., 2007a), et l'ensemble des sites de l'Atlantique Central et Sud (Mort et al., 2008; Kraal et al., 2010; Poulton et al., 2015). Les valeurs extrêmes mesurées dans l'Atlantique Central associées au développement de conditions anoxiques-euxiniques (Kraal et al., 2010; van Helmond et al., 2014a) (Fig. 6.15) reflètent un recyclage massif de P à l'échelle du bassin. Dans un contexte de productivité primaire limitée par la disponibilité en P (Tyrrell, 1999), son recyclage à l'échelle des bassins mondiaux fonctionne ainsi comme une boucle de rétroaction positive entre la désoxygénation des eaux de fond et la productivité primaire en surface.

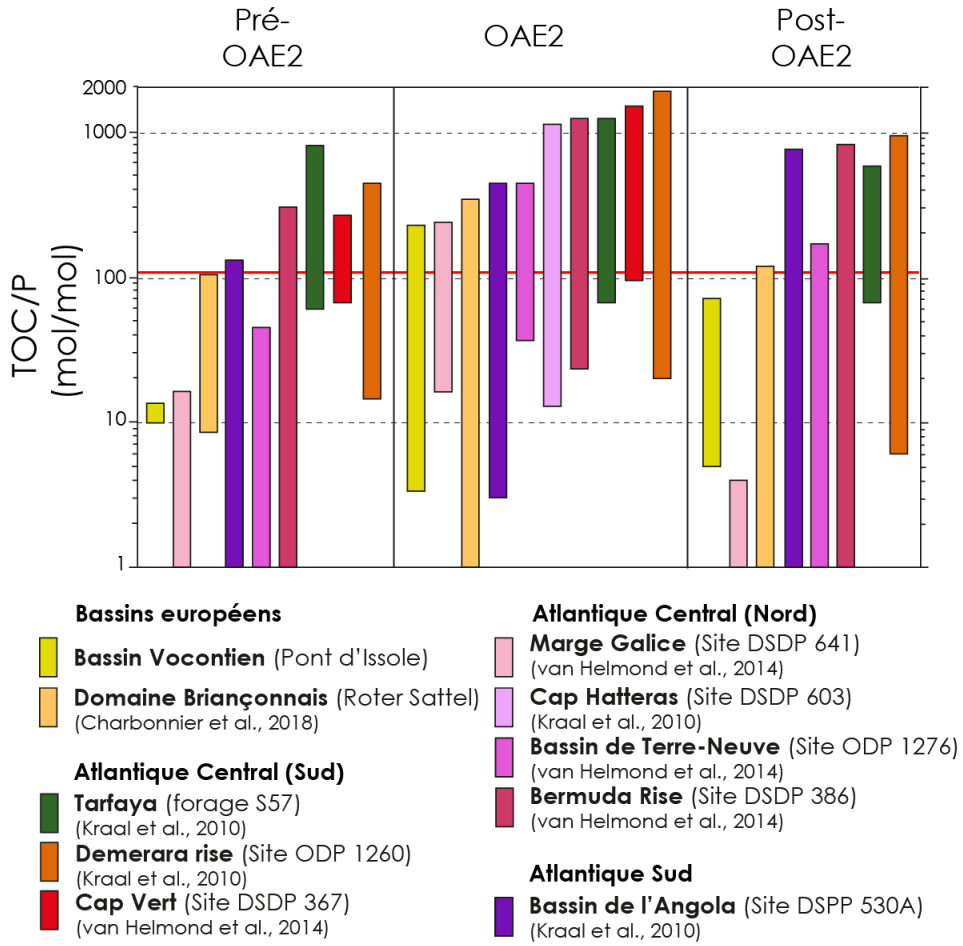


Figure 6.15 *Synthèse des rapports molaires TOC/P à travers l'OAE 2. La droite horizontale rouge correspond au Redfield ratio (C/P = 106)*

3.2. Relation entre conditions d'oxygénation et cycle de l'azote

Dans ce contexte de forte disponibilité en P associé à des conditions appauvries en oxygène, l'azote représente un des nutriments limitant pour la productivité primaire en assumant que la disponibilité en fer fut suffisamment importante au cours de l'OAE 2, notamment du fait des forts apports hydrothermaux (Owens et al., 2012). Le cycle de l'azote est, par ailleurs, également affecté par les conditions d'oxygénation du fait, notamment, de l'utilisation des nitrates (NO_3^-) comme accepteurs d'électron pour la respiration de la matière organique (i.e. dénitrification) dans des conditions suboxiques.

À Lambruisse, les rapports molaires C/N présentent des fluctuations fortement corrélées avec la quantité de carbone organique préservé (Fig. 6.16). Pour chaque intervalle présentant des valeurs de TOC > 1 wt%, présentant des valeurs d'HI typiques d'une matière organique marine, des pics de C/N (mol/mol) atteignant jusqu'à ~22 sont observés (Fig. 6.16). Ces valeurs sont largement supérieures aux valeurs « normales » du phytoplancton (5-8 (Meyers, 1997), Redfield ratio C/N = 6.625). Ces valeurs et résultent d'une dégradation préférentielle de composés organiques labiles, riches en N, particulièrement les acides aminées. Sous des conditions suboxiques, les bactéries dénitrificatrices utilisent préférentiellement les composés protéinés comme source de carbone (Van Mooy et al., 2002). Les processus de dénitrification et d'anammox (oxydation anaérobie de l'ammonium formé par reminéralisation de la matière organique) entraine ainsi une perte de la quantité de N due à la formation de N_2 et N_2O gazeux libérés dans l'atmosphère (cf. Junium and Arthur, 2007).

Par ailleurs, les phases d'augmentations synchrones du TOC et du rapport C/N sont associées à des diminutions du $\delta^{15}N$, dont les valeurs sont ponctuellement négatives (Fig. 6.16). Une diminution du $\delta^{15}N$ de la matière organique peut être attribuée à une augmentation de l'importance de la fixation du N_2 atmosphérique par des cyanobactéries diazotrophes dans la zone photique (e.g. Rau et al., 1987; Kuypers et al., 2004b) dans le cycle de l'azote. Le processus de fixation du N_2 atmosphérique exigeant une grande quantité d'énergie du fait de la triple liaison de la molécule de N_2, la disponibilité en N sous forme fixée (biodisponible) NO_3^{2-} doit nécessairement être extrêmement faible pour devenir un processus prépondérant du cycle biologique de l'azote (Tyrrell, 1999; Deutsch et al., 2007).

L'intensification de la fixation de N_2 atmosphérique dans les eaux de surface du Bassin Vocontien suggère ainsi une perte d'azote importante au sein de la colonne d'eau (Haug et al., 1998), résultant d'une stratification de la colonne d'eau (c.f. Ader et al., 2016). Ce déficit en nitrate dans la zone photique semble alors être le résultat de conditions de dénitrificatrice dans la colonne d'eau, comme suggéré par les valeurs de C/N élevées. Par ailleurs, le développement de conditions diazotrophiques est particulièrement important quand la disponibilité en P n'est pas limitée, soit quand le rapport N/P dans la zone photique est largement inférieur au rapport 16/1 du Redfield ratio (Karl et al., 2002). Dans le Bassin Vocontien, la remobilisation du P a notamment pu permettre de déséquilibrer davantage le rapport N/P, si l'on considère que cet élément a pu remonter jusque dans la zone photique. La

combinaison de l'enregistrement de faibles valeurs de $\delta^{15}N$ avec l'augmentation de la concentration en matière organique préservée pendant l'OAE 2 a également été observé au sein du bassin de Basse-Saxe (section de Wunstorf, Blumenberg et Wiese, 2012), au sein de l'Atlantique Central (Site DSDP 367, Kuypers et al., 2004b; Sites ODP 1260 et 1261, Junium et Arthur, 2007; Site ODP 1258, Meyers et al., 2009b, Higgins et al., 2012; Sites ODP 1276, DSDP 386, DSDP 64, Ruvalcaba Baroni et al., 2015; Bass River, Ruvalcaba Baroni et al., 2015) (Fig. 6.17) ainsi que dans l'Ouest-Téthys (Gorgo a Cerbara, Ohkouchi et al., 2006) ou au niveau des plateformes du Levant (Sepúlveda et al., 2009) et du Nord de l'Inde (Zhang et al., 2018). Le $\delta^{15}N$ suit ainsi une relation inverse avec l'augmentation du TOC (Fig. 6.17). En particulier, les données issues de l'Atlantique Central associé à des fortes valeurs de TOC présentent des valeurs de $\delta^{15}N$ atteignant des valeurs très négatives, jusqu'à -3‰. Cette valeur représente un seuil minimal également pour les sites présentant des niveaux très riches en matière organique (Gorgo a Cerbara, Site DSDP 367) (Fig. 6.17).

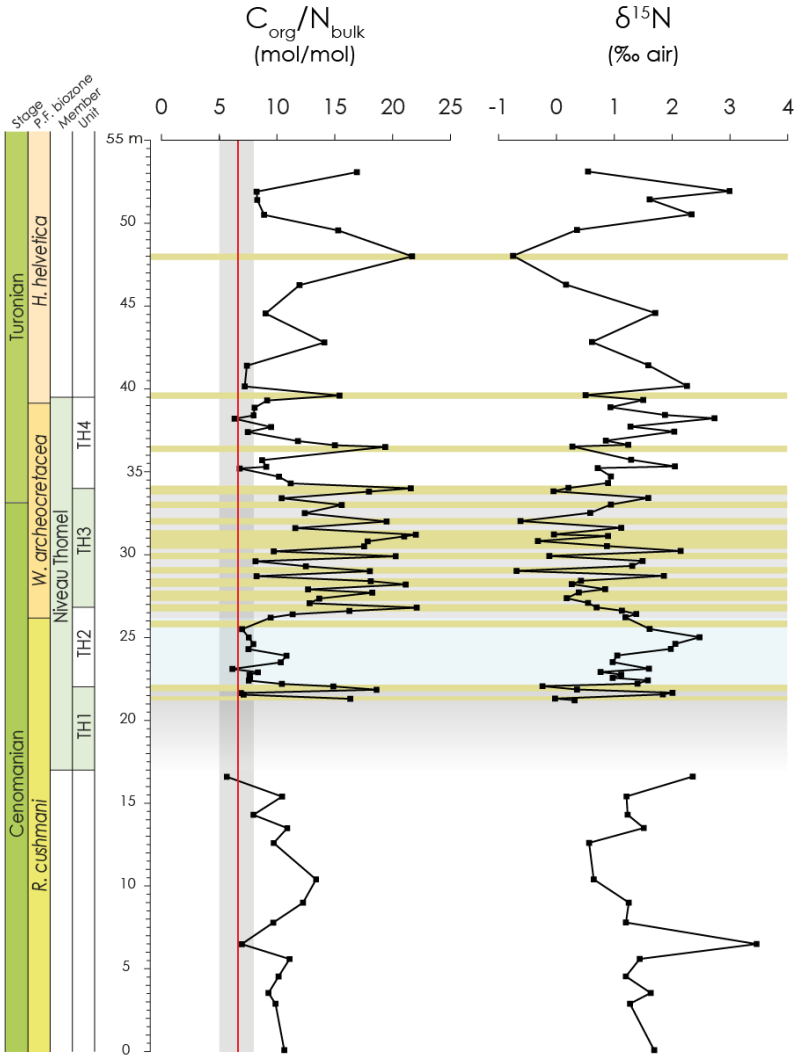


Figure 6.16 *Comparaison des rapports molaires C/N de la matière organique à Lambruisse avec le signal de $\delta^{15}N$ de la fraction décarbonatée. La bande verticale grisée correspond aux valeurs de C/N (5-8; Meyers, 1994) classiquement mesurées dans le phytoplancton, encadrant la valeur du Redfield ratio (106/16 = 6.625), représentée par la droite verticale rouge*

Le développement de cyanobactéries dans la zone photique a, par ailleurs, été mis en évidence sur la base de la préservation de biomarqueurs spécifiques (en particulier de methylhopanoïdes) dans l'Atlantique Central (Kuypers et al., 2004a), à Wunstorf (Blumenberg et Wiese, 2012) ou au niveau de la plateforme du Levant (Sepúlveda et al., 2009). Ainsi, l'ensemble des bassins semblent montrer un modèle commun de dénitrification suivi d'un développement cyanobactérien faisant diminuer la composition isotopique en N de la matière organique. Cependant, la fixation de N_2 atmosphérique est associée à un fractionnement isotopique de -2‰ au maximum (Minagawa et Wada, 1986; Karl et al., 2002), alors que le shift isotopique observé pendant l'OAE 2 atteint parfois ~5‰ (Fig. 6.17).

Les valeurs inférieures à -2‰ détectées dans l'Atlantique Central (Kuypers et al., 2004b; Junium et Arthur, 2007; Higgins et al., 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015) et dans l'Ouest-Téthys (Ohkouchi et al., 2006), ont été expliquées par une fixation de l'azote catalysé par une métallo-enzyme (la nitrogénase) dans lequel le Mo est remplacé par du Fe ou du V, induisant un fractionnement isotopique plus important (Zerkle et al., 2008; Zhang et al., 2014). Cette fixation alternative de l'azote a, en particulier, été proposée car le réservoir global de Mo dans l'eau de mer fut largement réduit du fait de son enfouissement sous des conditions euxiniques (Goldberg et al., 2016; Dickson et al., 2017). Par ailleurs, le NH_4^+ produit et accumulé sans être nitrifié a pu servir de source d'azote pour le développement phytoplanctonique dans le cas d'un bassin ou l'anoxie s'est développée sur la totalité de la colonne d'eau ou s'il présente des mouvements ascendants d'eaux profondes anoxiques. La mesure des compositions isotopiques en N de chloropigments à Demerara Rise (Higgins et al., 2012) ont conclu que l'azote d'origine cyanobactérienne ne représentait qu'une proportion relative (maximum ~60%) de la fraction totale de N exportée. Ainsi, la diazotrophie seule ne peut y expliquer les valeurs négatives de $\delta^{15}N$ et l'assimilation partielle de NH_4^+ par les organismes eucaryotes semble évidente. Cette interprétation confirme qu'au niveau de la marge sud de l'Atlantique Central les conditions furent suffisamment appauvries en oxygène pour que la forme dominante de N fixé sur ensemble de la colonne soit le NH_4^+. Par ailleurs, il est également possible que des courants d'upwellings (cf. Trabucho Alexandre et al., 2010) aient permis une remontée locale de NH_4^+.

Les valeurs de $\delta^{15}N$ relativement modérées dans le Bassin Vocontien semblent davantage être le résultat d'un fractionnement isotopique lié au développement de cyanobactéries diazotrophes puisque d'après les analyses en éléments traces et en spéciation minérale du Fe, il est peu probable que l'ensemble de la colonne d'eau ait été appauvrie en oxygène.

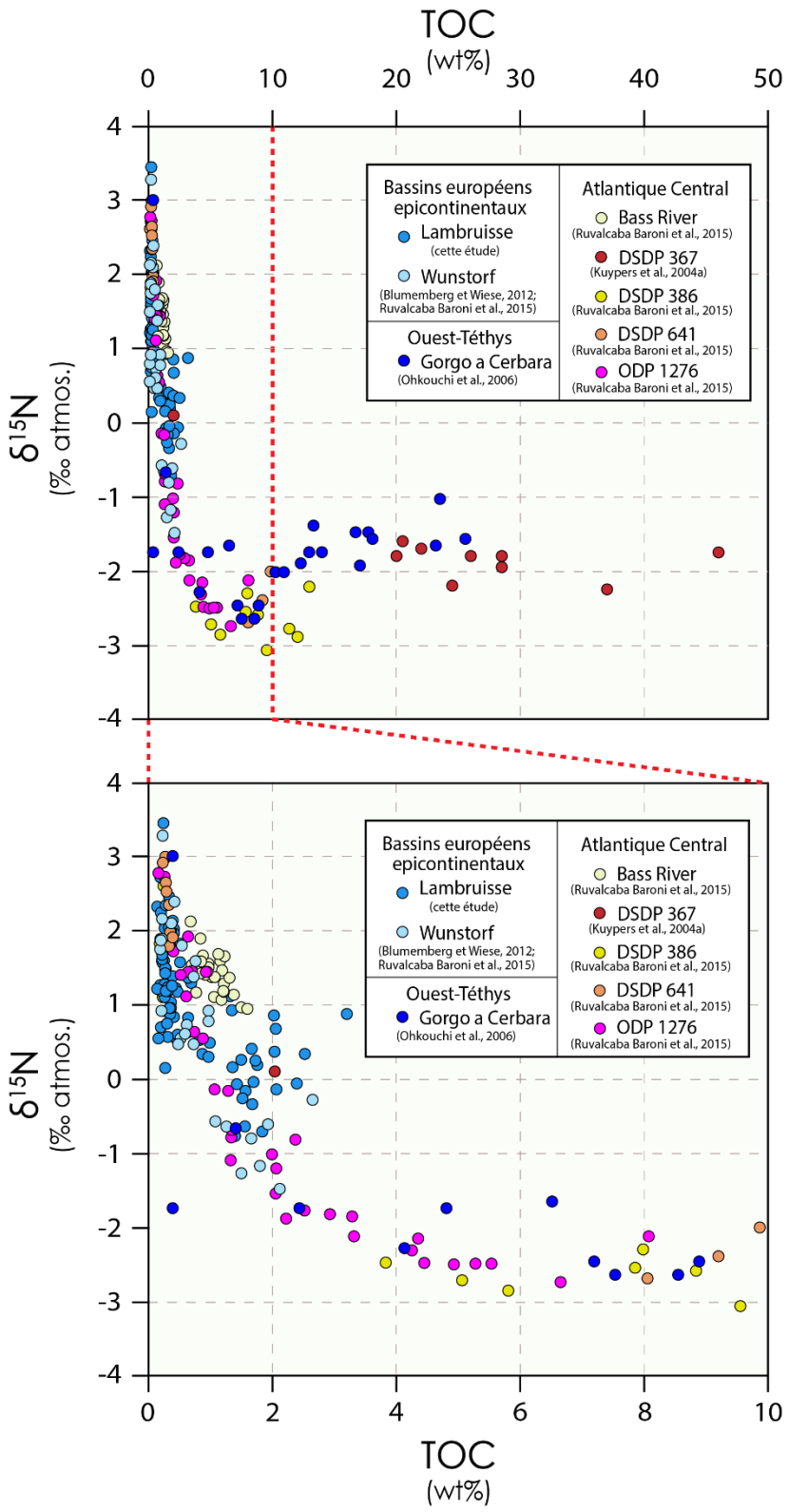


Figure 6.17 *Compilation des valeurs de* $\delta^{15}N$ *confrontées au TOC dans le Bassin Vocontien (Lambruisse), le Bassin de Basse-Saxe (Wunstorf, Blumenberg et Wiese, 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015), au sein de l'Atlantique Central (Bass River, Sites DSDP 386 et 641, Site ODP 1276, Ruvalcaba Baroni et al., 2015 et Site DSDP 367, Kuypers et al., 2004b) et de l'Ouest-Téthys (Gorgo a Cerbara, Ohkouchi et al., 2006)*

4. Conclusions

L'analyse des enrichissements en métaux traces et en matière organique, couplée aux mesures de spéciation du Fe et à l'analyse des compositions isotopiques du S indiquent une alternance entre des conditions suboxiques et des conditions anoxiques à euxiniques restreintes aux eaux de fond du Bassin Vocontien au cours de l'OAE 2.

Le développement de conditions appauvries en oxygène à travers l'OAE 2 semble suivre une dynamique depuis les environnements profonds du Sud de l'Atlantique Central où des conditions anoxiques à euxiniques régnaient avant même l'initiation de l'OAE 2 (Fig. 6.18 et Fig. 6.19). L'OAE 2 marque ainsi l'expansion des conditions anoxiques dans l'ensemble de l'Atlantique Central, ainsi que le développement de celles-ci dans les domaines profonds des bassins ouest-téthysiens et dans l'Atlantique Sud (Fig. 6.18). Ces trois bassins situés à des latitudes relativement faibles sont caractérisés par des fortes conditions de productivité primaire associées à des courants d'upwelling, agissant comme un support supplémentaire à la désoxygénation. De plus, l'Atlantique Central et l'Ouest-Téthys sont des bassins océaniques tectoniquement confinés favorisant la faible ventilation des domaines profonds. Les océans tectoniquement ouverts (Proto-Indien, Pacifique) sont, quant à eux, davantage marqués par des intensifications régionales d'une zone à minimum d'oxygène à des profondeurs intermédiaires.

Au sein de bassins épicontinentaux (Bassin Vocontien, Domaine Briançonnais, Bassin de Basse-Saxe, Bassin du Levant, bassins nord-américains), le développement des conditions appauvries en oxygène n'est pas corrélé avec des conditions très fortes de productivité primaire et semble majoritairement la conséquence d'une stratification de la colonne d'eau de ces bassins semi-confinés.

La remobilisation réductive des oxyhydroxides de Fe et de Mn, via le développement de conditions sulfidiques, semble être le cycle redox dominant dans le Bassin Vocontien ayant entrainé le recyclage du P vers la colonne d'eau. Ce recyclage massif observé pendant l'OAE 2 résulte ainsi du développement global de conditions sulfidiques restreintes aux sédiments ou s'étendant au sein de la colonne d'eau. Ce processus induisant une boucle de rétroaction positive entre développement de conditions anoxiques et productivité primaire constitue alors un modèle auto-suffisant capable de générer une désoxygénation étendue spatialement et temporellement pendant l'OAE 2.

Le recyclage du P sous ces conditions anoxiques est combiné à des processus de dénitrification de la matière organique (dénitrification *s.s.* et anammox) à travers la chemocline. Le déficit en azote biodisponible pour la productivité primaire dans la zone photique couplé à une disponibilité accrue en P (rapports N/P faibles) serait responsable d'un développement de cyanobactéries diazotrophes, dont la signature isotopique ($\delta^{15}N$ proches de 0‰, voire négatives) est enregistrée au sein de la matière organique préservée dans les sédiments du Bassin Vocontien ainsi qu'au sein de nombreux bassins appauvris en oxygène de l'OAE 2. Des valeurs très faibles de $\delta^{15}N$ mesurées en Atlantique Central ainsi que l'Ouest-Téthys pourraient soit refléter des conditions anoxiques dans l'ensemble de la colonne d'eau et une assimilation de NH_4^+ par la biomasse, soit un processus de nitrogénase alternative n'utilisant plus

de Mo, ce qui aurait pu être rendu possible par une chute de la quantité de Mo dans ces bassins due à son enfouissement massif en conditions euxiniques.

Les hétérogénéités spatiales de l'amplitude de la désoxygénation semblent principalement résulter des caractéristiques intrinsèques aux bassins, et en particulier à sa géométrie. Ainsi, la suite de la discussion autour des enregistrements globaux de l'OAE 2 met la lumière sur les indices de configuration des bassins et de circulation océanique au sein de ces derniers, puis sur la relation entre variabilité spatiale et temporelle de la désoxygénation avec les conditions climatiques.

Nous confronterons les indices de volcanisme observés mondialement afin de proposer une source volcanique potentielle et nous établirons les conséquences d'un évènement volcanique sur les cycles géochimiques perturbés pendant l'OAE 2.

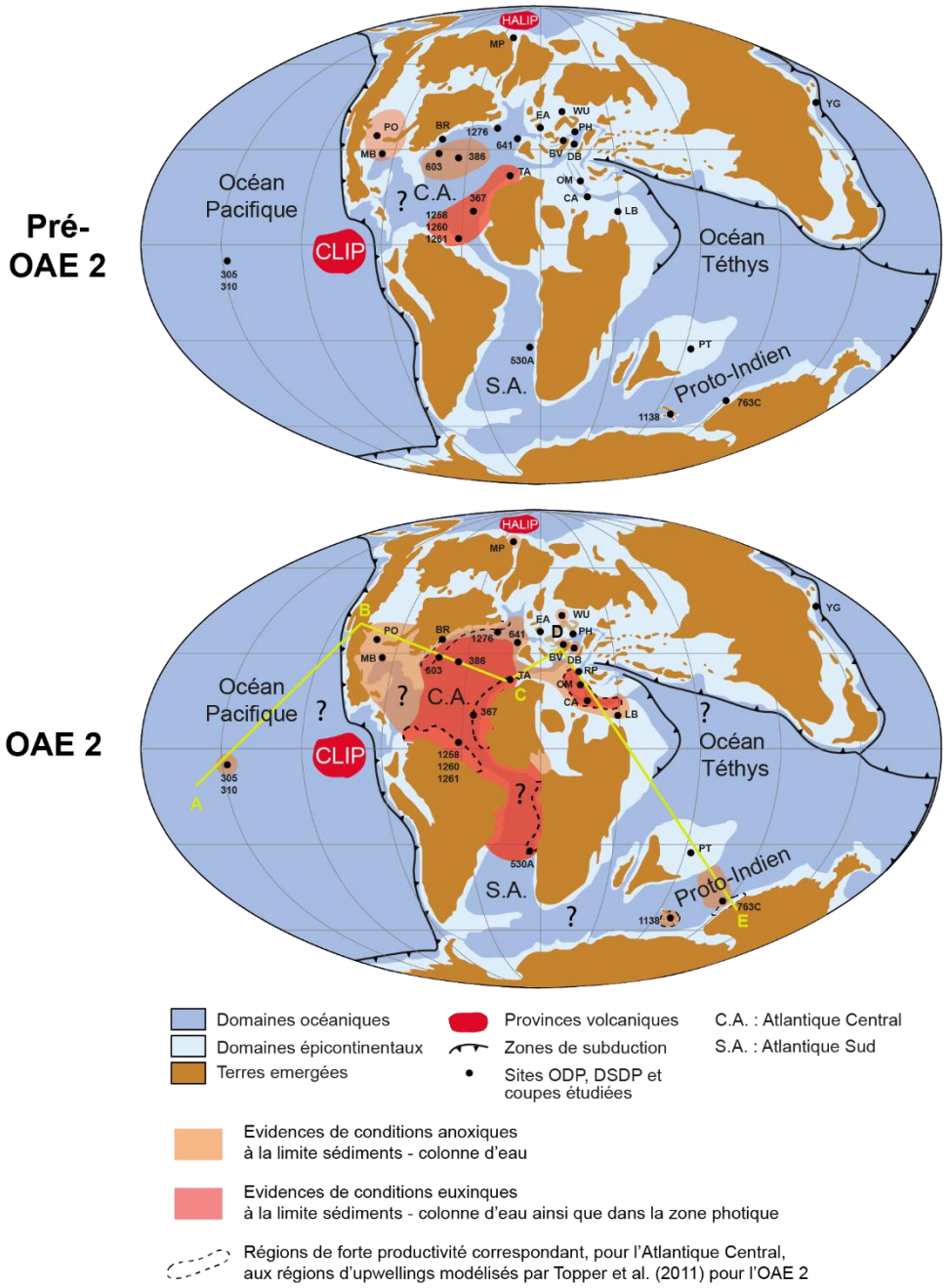


Figure 6.18 *Représentation en carte de l'évolution globale des conditions d'oxygénation à travers l'OAE 2*

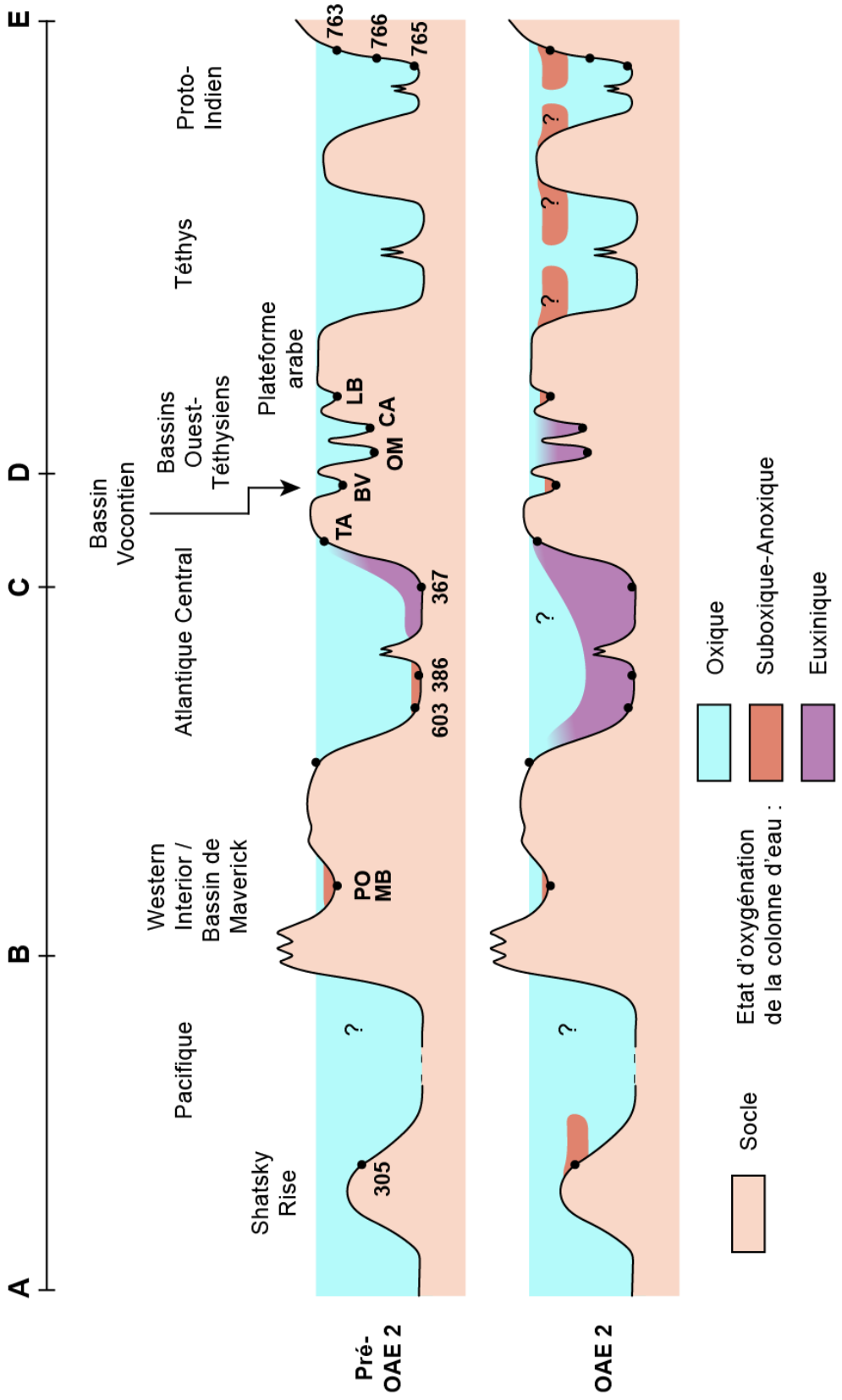


Figure 6.19 *Représentation en coupe de l'évolution globale des conditions d'oxygénation à travers l'OAE 2. Le trait de coupe est représenté en jaune sur la Fig. 6.18.*

5. Evaluation des conditions océanographiques des différents bassins par l'approche des enrichissements en molybdène et en uranium et du TOC

5.1. Relation entre cycles redox du Mo et du U et conditions océanographiques

Le molybdène et l'uranium sont deux éléments majeurs dans l'évaluation des conditions d'oxygénation au cours des temps géologiques (e.g. Lyons et al., 2014). Comme d'autres métaux traces (principalement V, Zn, Ni, Cu, Co, Cd, Pb), ces deux éléments dont les changements de phases correspondent à des seuils de quantité d'O_2 libre dans le milieu (et de quantité d'H_2S), présentent une solubilité décroissante sous conditions réductrices. Leur utilisation privilégiée en tant que traceurs robustes de conditions redox résulte du fait de leurs caractéristiques comportementales très proches. En effet, contrairement aux autres métaux qui présentent des comportements complexes, associés aux variations de productivité primaire, d'apports terrigènes ou d'origine hydrothermale, le Mo et l'U sont quasi exclusivement dépendants des conditions redox.

De plus, leur temps de résidence sont suffisamment longs (~730 ka pour le molybdène et ~400 ka pour l'uranium (Morford et Emerson, 1999)) pour être uniformément concentrés dans les océans mondiaux. Bien que la croûte continentale supérieure soit relativement pauvre en Mo et U (respectivement 1.5 et 2.8 ppm (McLennan, 2001)) et que l'apport dans les océans soit principalement d'origine fluviatile, le comportement conservatif de ces éléments dans des conditions oxiques induit une concentration relativement élevée dans les océans actuels ([Mo]~105 nmol $kg^{-1;}$ [U]~14 $nmol.kg^{-1}$ (Nameroff et al., 2002)). Seul le Mo est impliqué dans des processus biotiques du fait de sa participation dans la fixation enzymatique de l'azote par les organismes diazotrophes (Minagawa et Wada, 1986) mais comme l'U, sa concentration au sein des organismes planctoniques est faible. Un enrichissement en Mo ou en U dans les sédiments traduit ainsi un piégeage uniquement d'origine authigène.

Il existe toutefois des légères différences dans leur sensibilité aux conditions d'oxygénation ainsi que dans la modalité de leur incorporation dans les sédiments (Algeo et Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006; Algeo et Tribovillard, 2009).

La principale différence entre ces deux éléments résulte dans l'apparition des premiers enrichissements, dans un contexte d'évolution vers des conditions plus réductrices. Dans le cas de l'U, les premiers enrichissements interviennent à la transition délimitant les conditions de stabilité du Fe(II) et du Fe(III) (Morford et Emerson, 1999; Morford et al., 2009). Celui-ci passe alors de sa forme oxydée U(VI) soluble à sa forme réduite U(IV) insoluble par l'intermédiaire de microbes, et intervient uniquement dans les sédiments et non pas dans la colonne d'eau (McManus et al., 2006). Un environnement suboxique-anoxique marqué par une chemocline se situant au niveau de l'interface colonne d'eau-sédiments représente ainsi un environnement susceptible de favoriser le piégeage de l'U (Fig. 6.20A).

Le molybdène, lui, n'est enrichi qu'en présence de H_2S, c'est-à-dire sous des conditions sulfato-réductrices (Calvert et Pedersen, 1993; Helz et al., 1996). Si la concentration en H_2S est faible, l'interaction avec le Mo présent peut entrainer la formation de thiomolybdate ($MoO_xS_4^{2-}$, x = 0 à 3) piégé dans des particules de matière organiques sulfurisées (Tribovillard et al., 2004a) ou dans des sulfures de fer (Helz et al., 1996; Erickson et Helz, 2000). En cas de fortes concentrations en H_2S, l'absorption du Mo peut se faire en l'absence de Fe dans le milieu, sous forme de sulfure métallique (MoS_4^{2-}) (Zheng et al., 2000). Le processus de réduction de l'U n'étant pas directement couplé avec la quantité de H_2S dans le milieu, le Mo présente des enrichissements dans les sédiments plus importants que l'U en conditions sulfidiques (Fig. 6.20A).

Par ailleurs, le Mo est efficacement adsorbé sur les particules d'oxyhydroxides de Fe et de Mn (principalement de Mn) (Adelson et al., 2001). Ainsi, le Mo est fortement associé aux cycles redox du Mn et du Fe (Crusius et al., 1996; Algeo et Tribovillard, 2009). Les particules d'oxyhydroxides se forment en conditions oxiques et, par sédimentation, entrainent le transport du Mo à travers la colonne d'eau jusqu'à la surface des sédiments dans ce qui est appelé la « navette particulaire » (ou « particulate shuttle ») (Algeo et Tribovillard, 2009). Ces particules étant instables dans des conditions réductrices, la libération du Mo peut entrainer soit sa diffusion dans la colonne d'eau, soit son piégeage dans les sédiments via les processus décrits précédemment (Morford et Emerson, 1999; Morford et al., 2009). Ce processus pouvant se répéter du fait du recyclage de Mn et du Fe permet le transfert important de Mo de la colonne d'eau vers les sédiments (Fig. 6.20B). Ainsi, la navette particulaire est efficace si les conditions appauvries en oxygène atteignent la limite colonne d'eau-sédiments ou se développent verticalement dans la colonne d'eau. De même des migrations verticales de la chemocline entre la colonne d'eau et les sédiments entrainent, lors des périodes oxiques, le piégeage important de Mo sous forme d'oxyhydroxides, libéré par réduction des oxyhydroxides de Mn, puis piégé en association avec la formation de sulfures lors des phases de remontée de la chemocline. La répétition de ce processus dans des bassins semi-restreints comme le Bassin de Cariaco (Algeo et Lyons, 2006) fonctionne comme une « pompe à Mo » et résulte en l'enrichissement en Mo supérieur à celui en U dans les sédiments (Fig. 6.20B).

En revanche, une colonne d'eau présentant une chemocline élevée ainsi qu'une stratification stable dans le temps, caractéristiques de bassins fortement confinés comme la Mer Noire, favorise la diffusion du Mo au sein même de la colonne d'eau et n'active pas l'effet de navette particulaire (Fig. 6.20B). Ces bassins dont la zone anoxique est fortement développée dans la colonne d'eau sont susceptibles d'être affectés par un changement de la chimie de leurs eaux du fait du déséquilibre entre le flux de métaux piégés dans les sédiments et celui des apports extérieurs (effet réservoir de bassin). En particulier, au sein de la Mer Noire les quantités de Mo et d'U sous la chemocline dans la colonne d'eau ne représentent respectivement que 3% et 70 % de celles attendues pour une colonne d'eau non-stratifiée (Algeo et Maynard, 2008). La différence entre les proportions de Mo et d'U résiduelles, dues au piégeage plus efficace du Mo que de l'U en conditions sulfidiques, entraine un enrichissement continu

de l'U sans (ou presque) enrichissements en Mo (Fig. 6.20C). Il en résulte un rapport Mo/U dans les sédiments qui devient inférieur au rapport de concentrations moyen global de l'eau de mer (Fig. 6.20C).

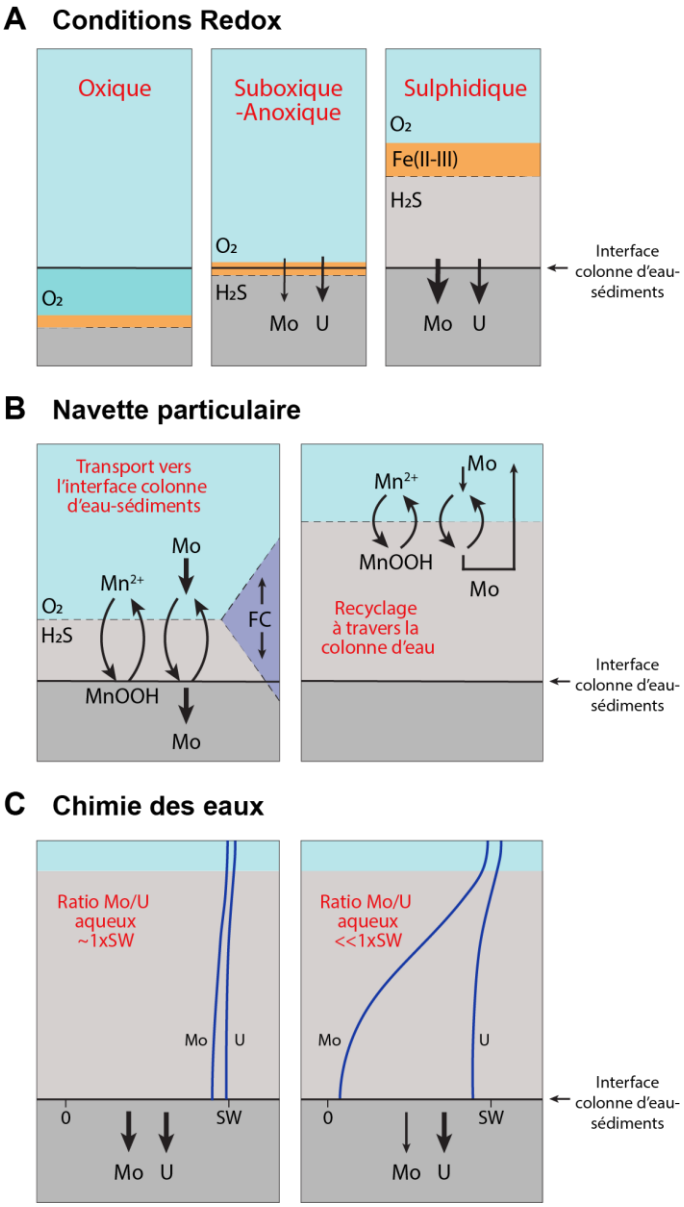


Figure 6.20 *Représentations schématiques des modalités d'enrichissements en Mo et U dans les sédiments (modifié d'après Algeo et Tribovillard (2009)). (A) Variations des conditions redox selon les régimes oxique, suboxique-anoxique et sulfidique. La zone orangée correspond à la zone de réduction des nitrates, du Mn(IV) et du Fe(II). La zone grisée correspond à la zone de réduction des sulfates. (B) Cycle redox du Mn et du Mo associé dans le processus de « navette particulaire ». Le panneau de gauche représente le cas d'un bassin dont la stratification fluctue dans le temps (FC = Fluctuations de la chemocline) permettant le transport du Mo à l'interface colonne d'eau-sédiments et son piégeage dans les sédiments. Le panneau de droite représente le cas d'une chemocline haute dans la colonne d'eau entrainant le recyclage du Mo au sein de celle-ci. (C) Modification de la chimie des eaux par effet réservoir de bassin. Dans le cas d'un bassin confiné (e.g. Mer Noire, Framvaren Fjord), les eaux profondes se retrouvent appauvries en Mo ayant pour conséquence une décroissance du ratio Mo/U. L'axe horizontal décrit la proportion de Mo et de U par rapport à la concentration moyenne globale dans l'eau de mer (SW = Sea Water).*

En se basant sur les différences de comportements du Mo et de l'U décrits précédemment et sur les évolutions différentiels des rapports EF Mo vs. EF U au sein des bassins anoxiques modernes (Fig. 6.21A), un diagramme décrivant l'évolution des enrichissements de ces 2 éléments en fonction de l'évolution du milieu à été proposé par Algeo et Tribovillard (2009) (Fig. 6.21B).

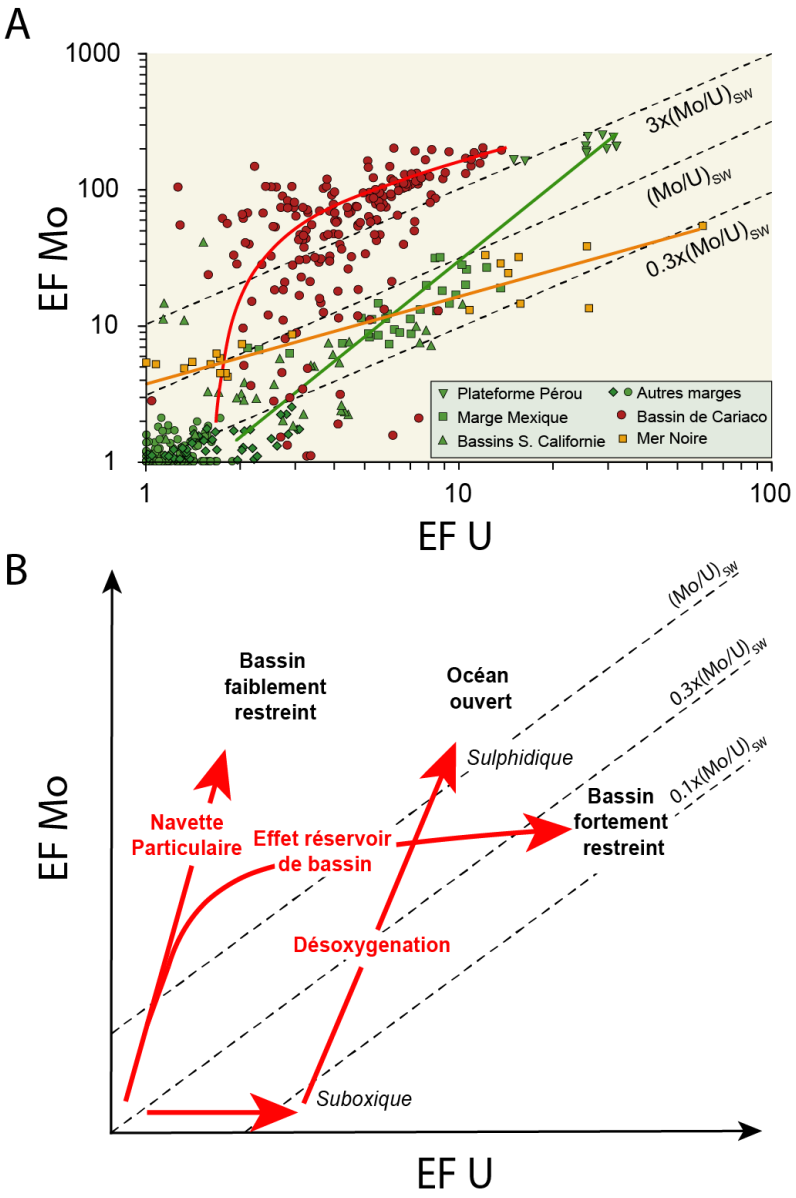


Figure 6.21 *A. Compilations de données provenant de bassins modernes associés à des conditions de désoxygénation (modifié d'après Algeo et Tribovillard, 2009). Les données en vert (Plateforme péruvienne, Bassins du Sud de la Californie, Marge Pacifique du Mexique) représentent des environnements marins ouverts associés à des phénomènes d'upwelling. Les données en rouge correspondent au bassin semi-restreint de Cariaco, celles en orange au bassin fortement restreint de la Mer Noire.*
B. Représentation graphique des enrichissements (EF = Facteur d'Enrichissement) en Mo et U en fonction des mécanismes de contrôle décrits précédemment (Modifié d'Algeo et Tribovillard, 2009). Les lignes en pointillés représentent les rapports molaires Mo/U de l'eau de mer ainsi que les fractions à 0.3 et 0.1 de ce rapport.

5.2. Relation entre cycles redox du Mo, TOC et conditions océanographiques

Une autre approche pour estimer le degré de confinement d'un bassin a été développée par Algeo et Lyons, (2006) en confrontant les concentrations en Mo dans les sédiments de bassins anoxiques avec la concentration en carbone organique total (TOC). En effet, en conditions anoxiques, la relation entre la concentration en Mo et le TOC est généralement linéaire car la matière organique est le puits principal de Mo (Erickson et Helz, 2000; Tribovillard et al., 2004a). Ainsi, les moyennes des rapports Mo/TOC décrivant les pentes de covariation entre la concentration de Mo dans les sédiments et les valeurs de TOC dans les bassins anoxiques modernes, sont directement dépendantes de la quantité de Mo disponible dans les eaux profondes. Les exemples de quatre bassins modernes caractérisés par des géométries (profondeur, volume, rapport hauteur d'eau maximale-épaisseur de la lame d'eau au niveau de la connexion avec un autre bassin) ainsi que des caractéristiques de stratification différentes décrivent des degrés de confinement (bassin ouvert : marge namibienne; bassin restreints dans l'ordre du moins au plus restreint : Saanich Inlet, bassin de Cariaco, Framvaren Fjord, Mer Noire), positivement reliés à l'âge de leurs eaux profondes (cf. Algeo et Lyons, 2006) (Fig. 6.22A et B).

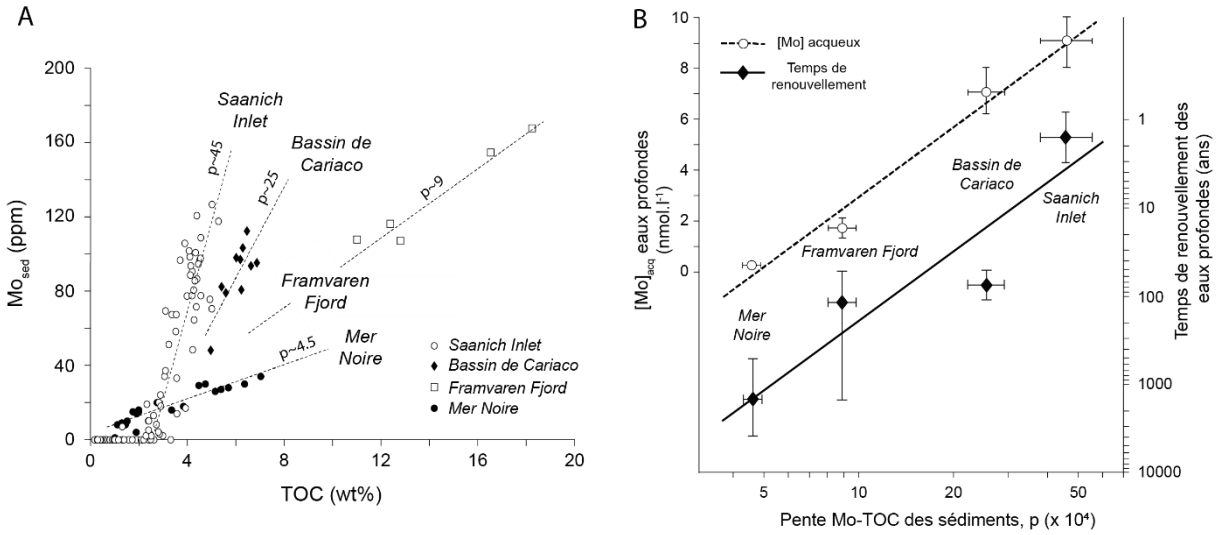


Figure 6.22 *A. Concentration en Mo dans les sédiments confrontées aux valeurs de TOC (wt%) au sein des bassins anoxiques modernes, plus ou moins confinés (modifié d'Algeo et Lyons, 2006). Les droites de régression linéaires (droites en pointillés) correspondent aux pentes moyennes des jeux de données (p (x10^{-4})).*
B. Correspondance entre le temps de renouvellement des eaux profondes la concentration en Mo des eaux profondes, et le rapport Mo/TOC des sédiments des bassins modernes anoxiques (modifié d'Algeo et Lyons, 2006). Les droites de corrélation $[Mo]_{aq}$ et Mo/TOC et temps de renouvellement des eaux et Mo/TOC présentent respectivement des coefficients de détermination $r^2 = 0.96$, $p(\alpha) \sim 0.01$ et $r^2 = 0.90$, $p(\alpha) \sim 0.01$.

Appliqué à des environnements passés, l'analyse conjointe de l'évolution des facteurs d'enrichissement en Mo et en U (EF U vs EF Mo) de celle des concentrations en Mo et des valeurs de TOC (Mo vs TOC) a servi dans la reconstitution de conditions d'oxygénation ainsi que des conditions hydrographiques de bassins, notamment au cours de l'OAE 2 (Tribovillard et al., 2012; Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016; Goldberg et al., 2016; Dickson et al., 2017; Eldrett et al., 2017).

À partir des données d'enrichissement en Mo, en U et de TOC existantes dans la littérature, provenant de plusieurs bassins de différentes natures (domaines océaniques profonds, marges, bassins intracratoniques), et de celles acquises dans le Bassin Vocontien au cours de ce travail de thèse, une évolution temporelle et spatiale des conditions hydrographiques est proposée.

5.3. Applications aux bassins océaniques mondiaux à travers l'OAE 2

5.3.1. Bassin Vocontien

Les valeurs d'enrichissements conjoints en Mo et en U mesurés le long des coupes du Bassin Vocontien (Lambruisse et Pont d'Issole, ce travail; Clot Chevalier, Gale et al., 2018) présentent un alignement depuis le domaine des conditions oxiques vers la zone à « navette particulaire » (Fig. 6.23). Les enrichissements en Mo plus importants qu'en U, se caractérisent par une valeur du rapport EF Mo/EF U dans l'archive sédimentaire trois fois supérieure à celle de l'eau de mer actuelle. Cette valeur similaire à celle mesurée dans les archives sédimentaires du Bassin de Cariaco, signifierait que le Bassin Vocontien a été marqué par la mise en place d'une stratification en fond de bassin et que le cycle du Mn et du Fe auraient régulé l'apport du Mo dans les sédiments du domaine profond du Bassin Vocontien.

La mise en place d'une stratification au sein de la colonne d'eau n'est probablement que ponctuelle et correspond au développement vertical des conditions sulfidiques atteignant la limite colonne d'eau-sédiments, voire les eaux profondes pour les valeurs de [Mo] les plus élevées. Les enrichissements plus élevés en Mo qu'en U n'indiquent pas que la colonne d'eau fut appauvrie en Mo relativement à l'U, comme dans le cas d'un effet réservoir du bassin, et suggèrent donc que le degré de restriction était probablement modéré. L'analyse comparée des concentrations en Mo et des valeurs de TOC pour les coupes de Lambruisse, de Pont d'Issole et de Clot Chevalier révèle une covariation positive pour des sédiments présentant des valeurs de TOC > 1.0 wt% (Fig. 6.24). Cette valeur a été interprétée comme le seuil d'apparition de conditions anoxiques susceptibles d'enfouir le Mo de manière significative dans les sédiments pour le Bassin Vocontien.

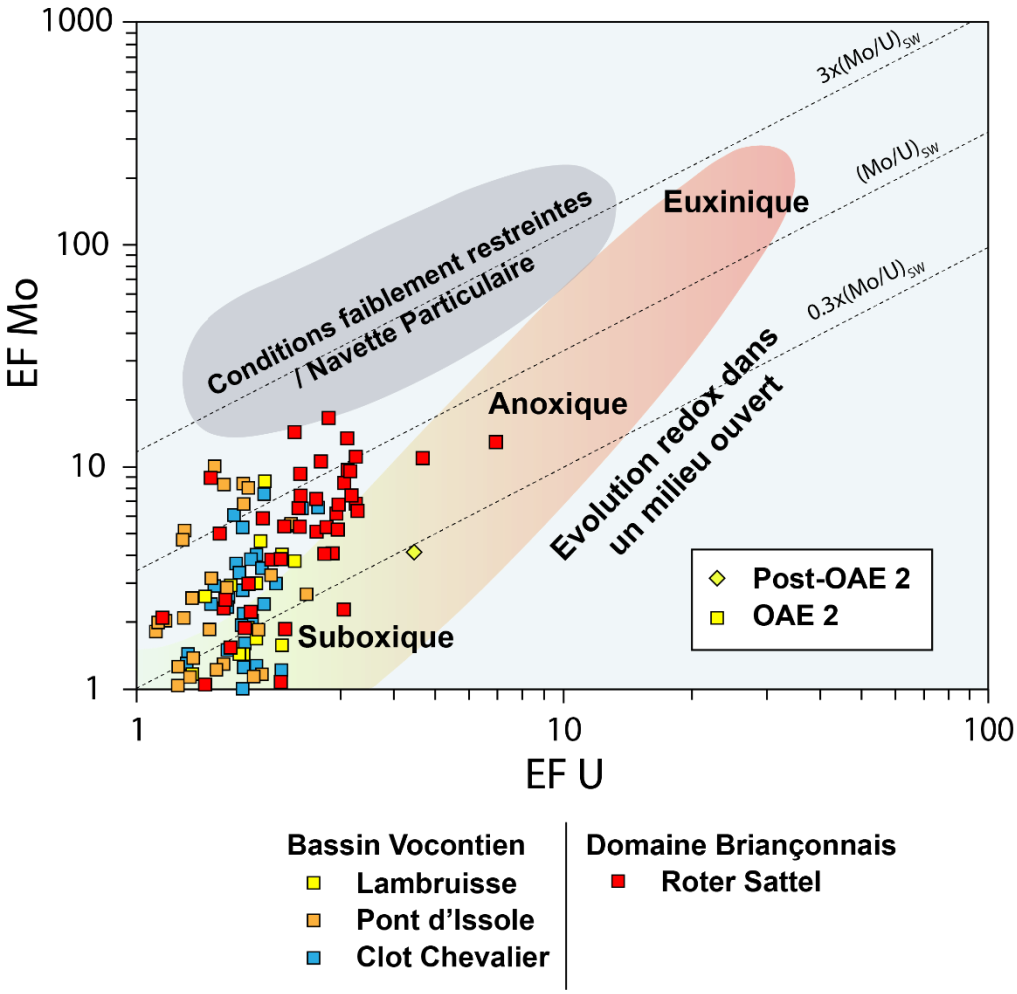


Figure 6.23 *Représentation des données EF Mo vs. EF U, normalisés à la croûte continentale supérieure, des coupes du Bassin Vocontien (Lambruisse, Pont d'Issole (ce travail) et de Clot Chevalier (Gale et al., 2018)) et du Domaine Briançonnais (Roter Sattel (Charbonnier et al., 2018)). La zone grisée correspond à la zone décrite par le processus de « Navette particulaire » selon les données du Bassin de Cariaco (Algeo et Tribovillard, 2009). La langue en dégradé de jaune à rouge correspond aux enrichissements associés aux environnements marins ouverts modernes appauvris en oxygène. Modifié d'Algeo et Tribovillard, (2009).*

Les rapports Mo/TOC des sédiments de Lambruisse et Pont d'Issole sont majoritairement compris entre 0.5 et 9.0 (Fig. 6.24) (5.1 en moyenne). Ces valeurs sont proches de celles mesurées dans les sédiments du Framvaren Fjord (Mo/TOC ~9.0) et de la Mer Noire (~4.5) indiquant des conditions hydrologiques restreintes dans le Bassin Vocontien. Ainsi, la concentration en Mo aqueux des eaux profondes serait inférieure à 2.5 nmol.l^{-1} et majoritairement proche de 0, exprimant un temps de renouvellement des eaux supérieur à 250 ans (~1000 ans en moyenne) (cf. Fig. 6.22B).

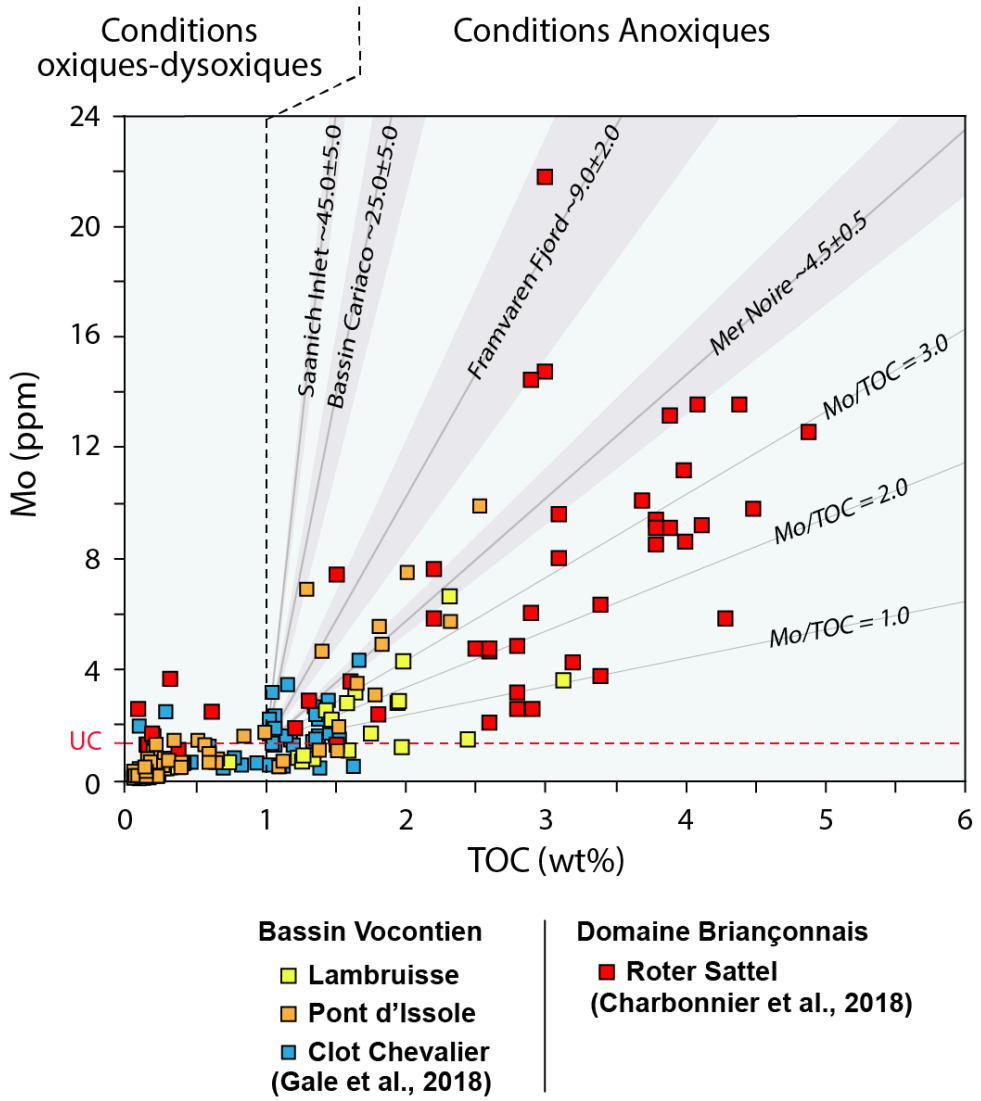


Figure 6.24 *Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées dans le Bassin Vocontien (Lambruisse, Pont d'Issole (ce travail) et Clot Chevalier (Gale et al., 2018)) et dans le Domaine Briançonnais (Roter Sattel (Charbonnier et al., 2018)). La droite verticale pointillée correspond au seuil de valeur de TOC (1.0 wt%) délimitant des concentrations en Mo faibles associées à un flux détritique (Croûte continentale supérieure; Mo = 1.5 ppm; droite horizontale rouge) et des enrichissements significatifs interprétés comme authigènes. Les valeurs de Mo/TOC des bassins anoxiques modernes sont représentées pas les droites grisées sur lesquelles les pentes p (x10^4) sont indiquées.*

La mise en regard des données d'enrichissements en Mo et en U avec celles de Mo/TOC indique, qu'au cours de l'OAE 2, le Bassin Vocontien a été partiellement restreint, limitant le renouvellement des eaux profondes. Cette restriction hydrographique a ainsi pu permettre l'accentuation du gradient vertical de densité et la mise en place d'une stratification de la colonne d'eau, limitant l'apport d'oxygène depuis la surface. En revanche, les concentrations modérées en Mo présents dans les sédiments laissent suggérer que la présence de H_2S dans les premiers centimètres des sédiments, voire au sein de la colonne d'eau, n'était pas permanente et que celle-ci ne s'est pas développée suffisamment dans la colonne d'eau pour piéger des quantités importantes de Mo aqueux.

5.3.2. Domaine Briançonnais

À Roter Sattel, dans le Domaine Briançonnais, les valeurs d'enrichissements en Mo et U suivent une tendance similaire à celle décrite précédemment pour les sites du Bassin Vocontien et tendent également vers la zone à « navette particulaire » (Fig. 6.23). Tout comme pour le Bassin Vocontien, les valeurs d'enrichissement en Mo et U sont très fluctuantes, indiquant ainsi des migrations verticales de la chemocline dans la colonne d'eau. Les valeurs maximales de ces enrichissements à la fois en Mo et en U sont cependant supérieures à celles obtenus à Pont d'Issole et Lambruisse puisque celles-ci atteignent respectivement 17 et 9 (la majorité des valeurs d'enrichissement en U sont inférieures à 4). Le Bassin Vocontien et le Domaine Briançonnais étant des bassins de dimensions équivalentes, il semble que la position de la chemocline dans le Domaine Briançonnais ait été relativement plus haute que pour le Bassin Vocontien pour permettre le piégeage d'un plus grand réservoir de Mo.

Par ailleurs, bien que les valeurs de concentration en Mo et de carbone organique le long de la coupe de Roter Sattel soient majoritairement plus élevées ([Mo] jusqu'à 22 ppm, TOC jusqu'à 5 wt%) qu'au sein du Bassin Vocontien, les gammes de valeurs de Mo/TOC sont similaires dans ces deux bassins et sont représentatifs de milieux peu ouverts comme le Framvaren Fjord ou la Mer Noire (Fig. 6.24). Ainsi, il semble que la configuration de ces deux bassins, proches spatialement, aient été semblables au cours de l'OAE 2. Tous deux auraient alors été ainsi caractérisés par des conditions océanographiques semi-restreintes, ayant permis le développement local de conditions appauvries en oxygène dans les domaines les plus profonds.

5.3.3. Bassins ouest-téthysiens

À Furlo et à La Contessa (Westermann et al., 2014) ainsi qu'à l'Oued Bahloul (Tunisie, Caron et al., 1999) les enrichissements les plus importants sont observés pendant l'intervalle de l'OAE 2 (Fig. 6.25). Ceux-ci atteignent respectivement 142 et 27 pour le Mo et l'U et représentent des conditions anoxiques à euxiniques. Contrairement au Bassin Vocontien et au Domaine Briançonnais, l'ensemble des enrichissements en Mo et U au sein des domaines profonds (Furlo et La Contessa) et de plateforme (Oued Bahloul) de l'Ouest-Téthys représente une évolution des conditions redox typique d'un milieu relativement ouvert, comme le sont les marges péruviennes ou mexicaines actuelles (cf. Fig. 6.21A). Une partie des valeurs mesurées à Furlo et La Contessa tend cependant vers la zone à « navette particulaire », indiquant une stratification la colonne d'eau en domaine profond de manière intermittente. Les très faibles valeurs de Mo/TOC, inférieures à celles de la Mer Noire (Fig. 6.26), au sein de ces coupes semblent cependant indiquer des conditions océanographiques fortement restreintes. L'Ouest-Téthys, contrairement à la Mer Noire, présente des ouvertures évidentes sur les bassins connexes (Atlantique Central, Téthys Central) (Philip et al., 1993), ce qui rend peu probable un contrôle océanographique local sur le renouvellement du Mo dissous dans la colonne d'eau et ainsi sur la disponibilité du Mo dans ce bassin. Il semble alors fortement probable que le développement global de

conditions anoxiques-euxiniques ait induit une diminution des concentrations en Mo dans les océans. Il semble ainsi ici que le rapport Mo/TOC ne décrit pas la géométrie du bassin.

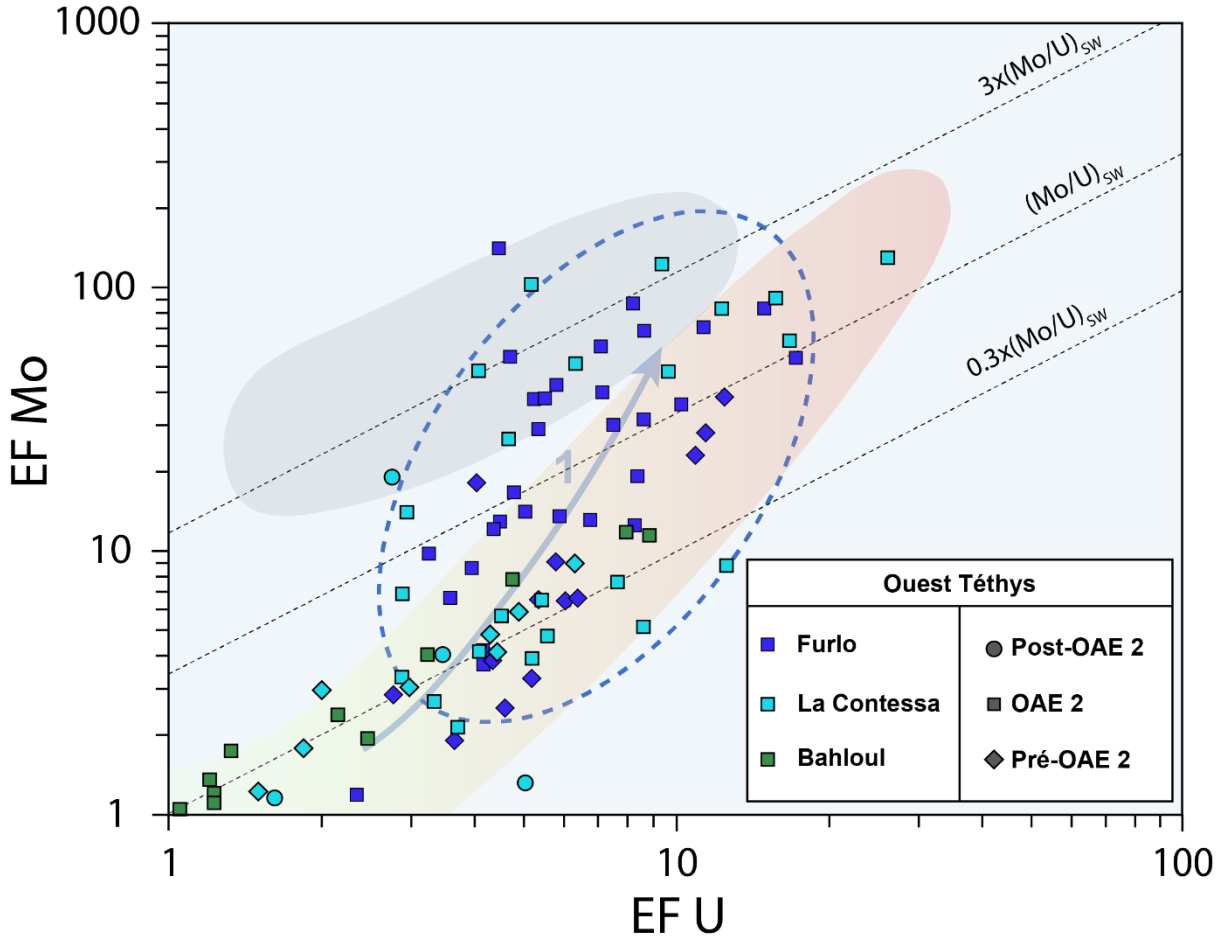


Figure 6.25 *Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U des bassins océaniques italiens de l'Ouest Téthys (Bassin d'Ombrie-Marche ; Westermann et al., 2014). La zone pointillée englobe le nuage de points relatif aux données de l'intervalle OAE 2. La flèche « 1 » représente la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation de l'OAE 2. La zone grisée correspond à la zone décrite par le processus de « Navette particulaire » et la langue en dégradé de jaune à rouge correspond aux enrichissements associés aux environnements marins ouverts appauvris en oxygène. Modifié d'Algeo et Tribovillard, (2009).*

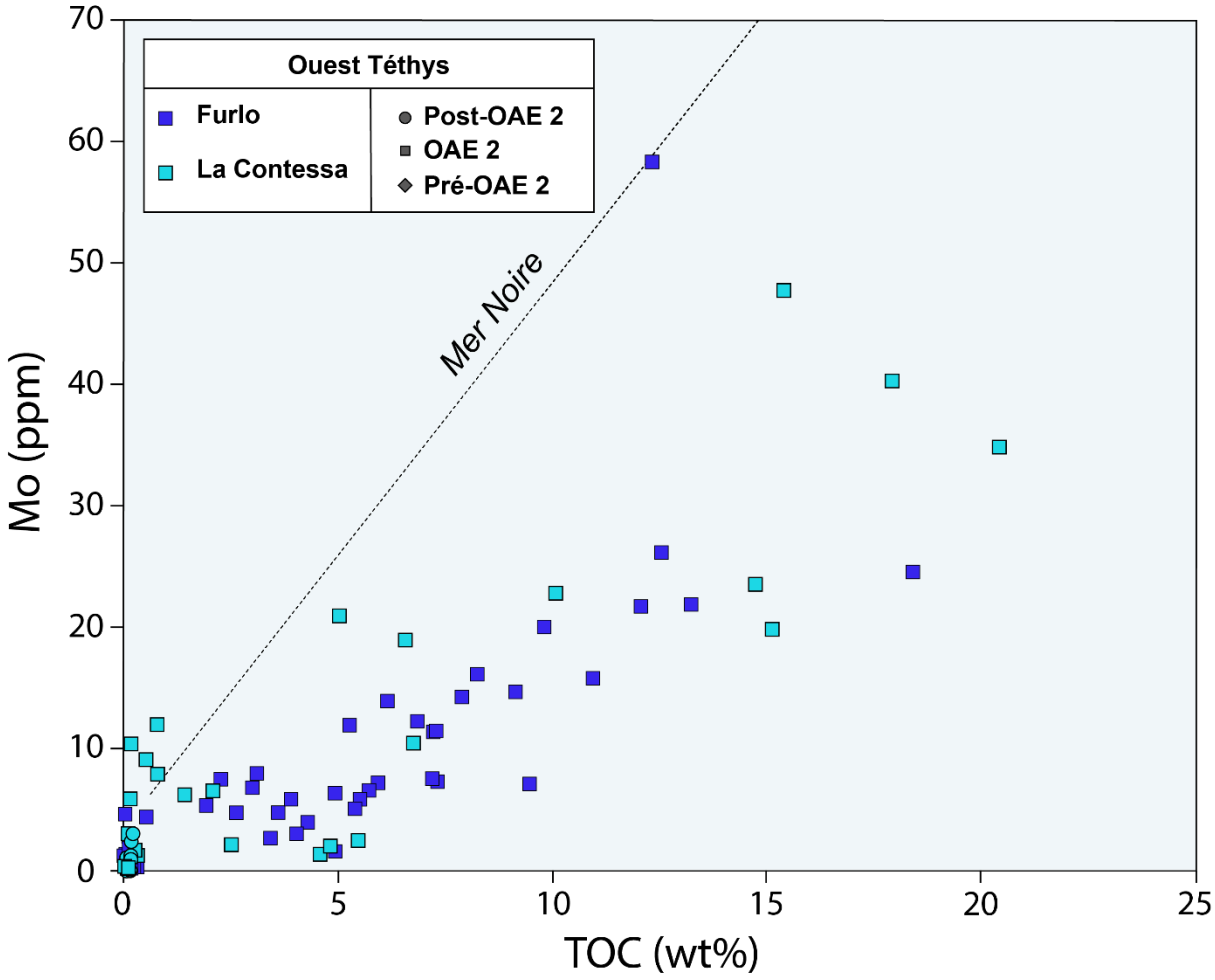


Figure 6.26 *Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au sein des bassins océaniques italiens de l'Ouest Téthys (Westermann et al., 2014).*

5.3.4. Atlantique Central

En Atlantique Central, les covariations des enrichissements en Mo et en U indiquent des hétérogénéités spatiales des conditions redox ainsi que dans la dynamique d'évolution de celles-ci. Les deux bassins situés au sud de l'Atlantique Central (Demerara Rise : Site IODP 1260; Bassin du Cap Vert : Site DSDP 367) sont les sites présentant les plus forts enrichissements conjugués en Mo et en U, confirmant le développement de conditions fortement désoxygénées et l'expansion de zone(s) riches en sulfures dissous à l'échelle de la colonne d'eau dans cette région tropicale de l'Océan (Fig. 6.27).

À Demerara Rise (site 1260), le développement des conditions euxiniques précède l'initiation de l'OAE 2 comme le révèle les enrichissements extrêmement élevés en Mo (jusqu'à ~870) et en U (jusqu'à ~340) dans l'intervalle pré-OAE 2 (Fig. 6.27). L'évolution stratigraphique des valeurs d'enrichissement indique une diminution du piégeage de Mo et d'U à l'initiation de l'OAE 2 (flèche 1 orange). Les valeurs relatives à l'intervalle OAE 2 et post-OAE 2 restent cependant relativement élevées et toujours caractéristiques de conditions euxiniques. Un alignement de l'ensemble des données du site

1260 est observé autour d'une valeur constante de Mo/U trois fois supérieure à celle de l'eau de mer actuelle. Celle-ci indiquerait un piégeage du Mo plus rapide que celui de l'U dans les sédiments reflétant l'adsorption du Mo sur des oxyhydroxides de Mn et Fe et désorption au niveau de la chemocline. La présence continue de conditions sulfidique dans la colonne d'eau pourrait également favoriser un piégeage plus complet du Mo que de l'U.

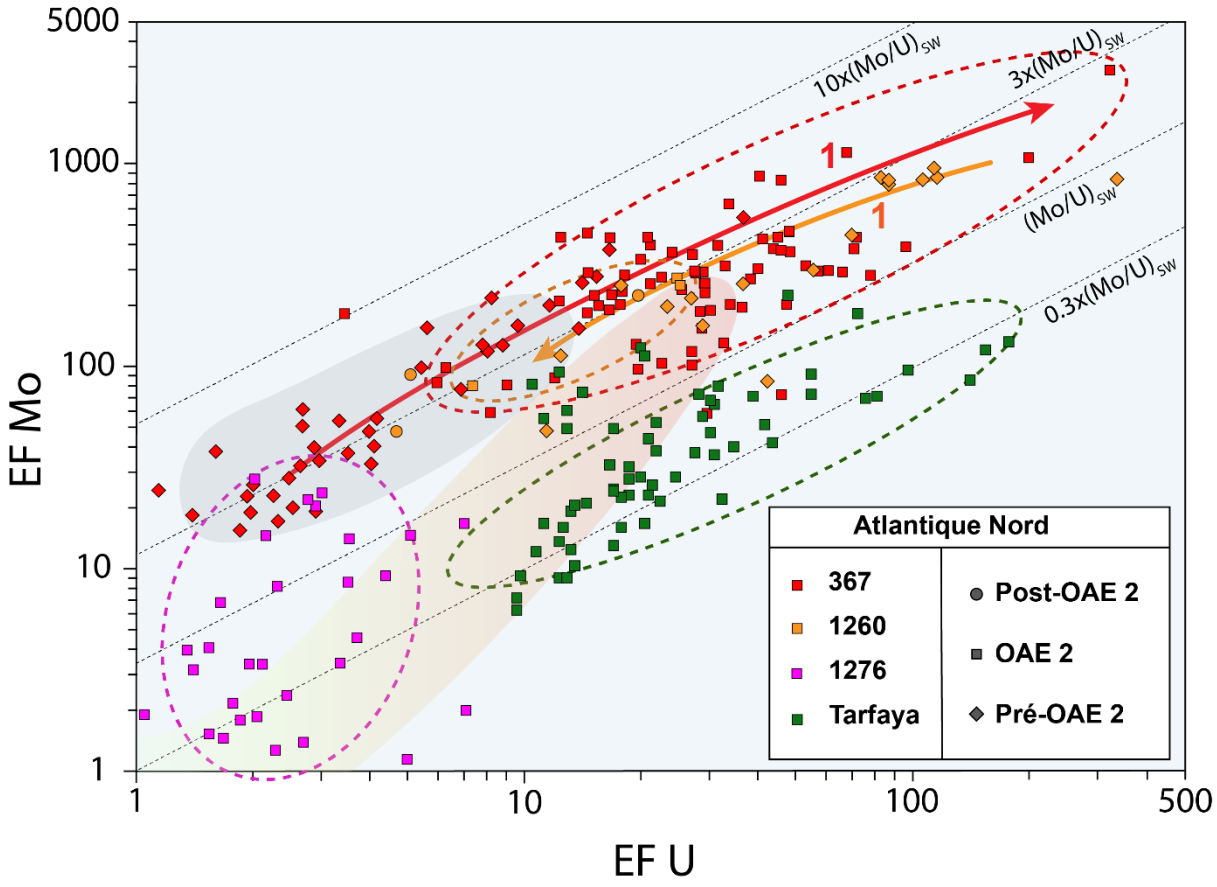


Figure 6.27 *Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U dans l'Atlantique Central. Les données en mauve sont issues du site IODP 1276 (Bassin de Terre-Neuve; Westermann et al., 2014). Celles en jaunes correspondent aux sites IODP 1260 (Demerara Rise; Eldrett et al., 2017). Les données en rouges sont issues du site DSDP 367 (Bassin du Cap Vert; Dickson et al., 2016). Enfin, les données en vert sont issues du forage S57 du Bassin de Tarfaya* (Goldberg et al., 2016)*. Les zones pointillées colorées englobent les nuages de points relatifs aux données de l'intervalle OAE 2 au niveau de chaque site. Les flèches colorées « 1 » représentent la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation de l'OAE 2.*

La diminution de l'enfouissement de Mo et d'U pendant l'OAE 2 à Demerara Rise, synchrone avec l'augmentation du TOC (Hetzel et al., 2009; Eldrett et al., 2017), reflétant une nette diminution du rapport Mo/TOC (Fig. 6.28), semble davantage être la conséquence d'un appauvrissement de la quantité de métaux traces sensibles aux conditions redox que d'une migration vers le bas de la chemocline.

La disposition des valeurs d'enrichissements en Mo et en U, issues du Bassin du Cap Vert (site 367) (Fig. 6.27) signe également la présence de conditions euxiniques et peut également caractériser un piégeage supplémentaire de Mo par « navette particulaire ». Cependant, contrairement à Demerara Rise, l'initiation de l'OAE 2 est marquée par une dynamique de nette augmentation des valeurs de facteurs d'enrichissement en Mo et en U atteignant respectivement les valeurs exceptionnellement de ~3050 et ~322 (Fig. 6.27, flèche « 1 » rouge), mais aussi d'une chute des valeurs de Mo/TOC majoritairement sous la valeur typique de la Mer Noire (Fig. 6.28).

Situés à des paléoprofondeurs différentes (respectivement ~2000 m et ~3700 m), les sites 1260 et 367 enregistrent une évolution spatiale et temporelle du cycle du Mo au sein de l'Atlantique Central qui soutiendrait un développement intense de la zone anoxique le long de la marge sud de l'Atlantique Central. Celui-ci a, d'évidence, précédé le développement de l'anoxie dans le reste de l'Atlantique Central et aurais permis un piégeage de Mo et d'U suffisamment pour appauvrir l'ensemble du bassin en ces éléments pendant l'OAE 2 (Hetzel et al., 2009; Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016; Goldberg et al., 2016; Ostrander et al., 2017).

A Tarfaya, situé sur la plateforme de la marge marocaine de l'Atlantique Central, les valeurs d'enrichissements (Fig. 6.27) indiquent des conditions anoxiques à euxiniques reflétant des conditions hydrographiques moins restreintes que celles du sud de l'océan (Goldberg et al., 2016). Des enrichissements relativement plus importants en U à Tarfaya qu'au niveau de Demerara Rise et du site 367 peuvent s'expliquer par une alternance entre des conditions sulfidiques et anoxiques ferrugineuses (Poulton et al., 2015), favorables à l'enfouissement d'U dans les sédiments, combinée à un piégeage massif du Mo dans les domaines profonds de l'Atlantique Central.

Le site 1276, situé dans le Bassin de Terre-Neuve, est le site qui présente les enrichissements en Mo et en U les plus faibles de l'Atlantique Central au cours de l'OAE 2. Ces derniers indiquent, de manière similaire au Bassin Vocontien, des fluctuations des conditions d'oxygénation entre des environnements de dépôt oxiques sans enrichissements, et des environnements anoxiques marqués par des valeurs de Mo/U jusqu'à à trois fois celle de l'eau de mer actuelle (Westermann et al., 2014) (Fig. 6.27). Ainsi, le processus de navette particulaire semble être le processus actif dans cette partie du Nord de l'Atlantique Central et suppose également un relativement faible renouvellement des eaux profondes.

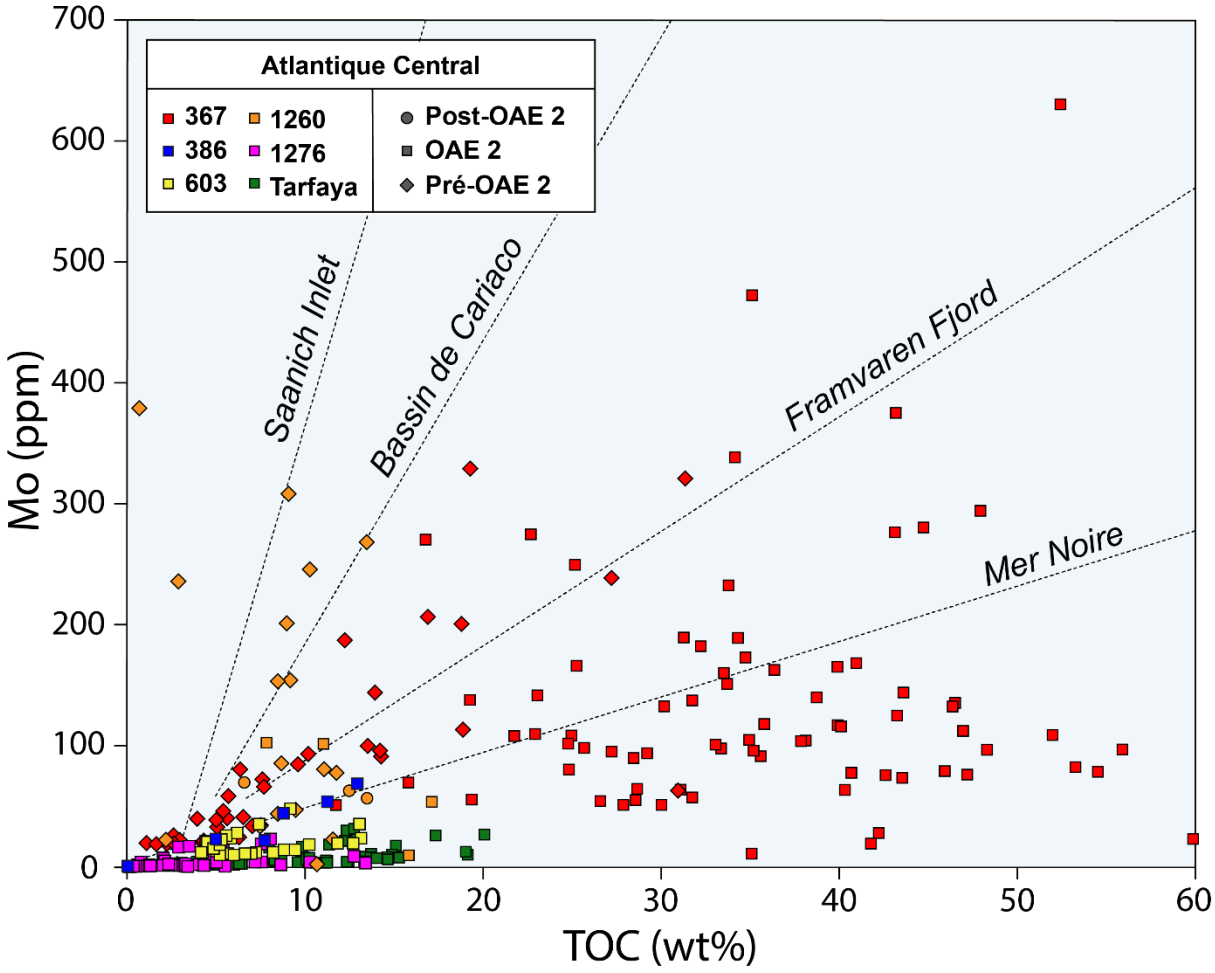


Figure. 6.28 *Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au niveau des sites de l'Atlantique Nord (site 367, Dickson et al., 2016; sites 386 et 603, van Helmond et al., 2014a; site 1260, Eldrett et al., 2017; site 1276, Westermann et al., 2014; Tarfaya, Goldberg et al., 2016).*

Le site 1276 ainsi que la coupe de Tarfaya bien que ne montrant pas d'évidence de restriction hydrographique extrême, présentent des valeurs de Mo/TOC largement inférieurs à celles caractérisant les dépôts euxiniques de la Mer Noire (Fig. 6.28). Des données issues des sites DSDP 386 et 603, respectivement situés au niveau du Bassin des Bermudes et au large du Cap Hatteras (côte est américaine), et dont les paléoprofondeurs estimées sont comprises entre 3500 et 4000 m, présentent également des valeurs de Mo/TOC inférieures à celles de la Mer Noire (< 4.5). Cette observation confirme l'hypothèse d'un appauvrissement massif en Mo à l'échelle de l'Atlantique Central.

5.3.5. Bassins nord-américains

De manière similaire aux sites de Demerara Rise, les coupes des bassins nord-américains (Bassin de Maverick, au niveau de la marge du golfe du Texas, et le bras de mer du Western Interior) présentent des enrichissements en Mo et U plus élevés au Cénomanien moyen et à la base du Cénomanien supérieur qu'au cours de l'OAE 2 (Fig. 6.29, flèche « 1 ») (Eldrett et al., 2017).

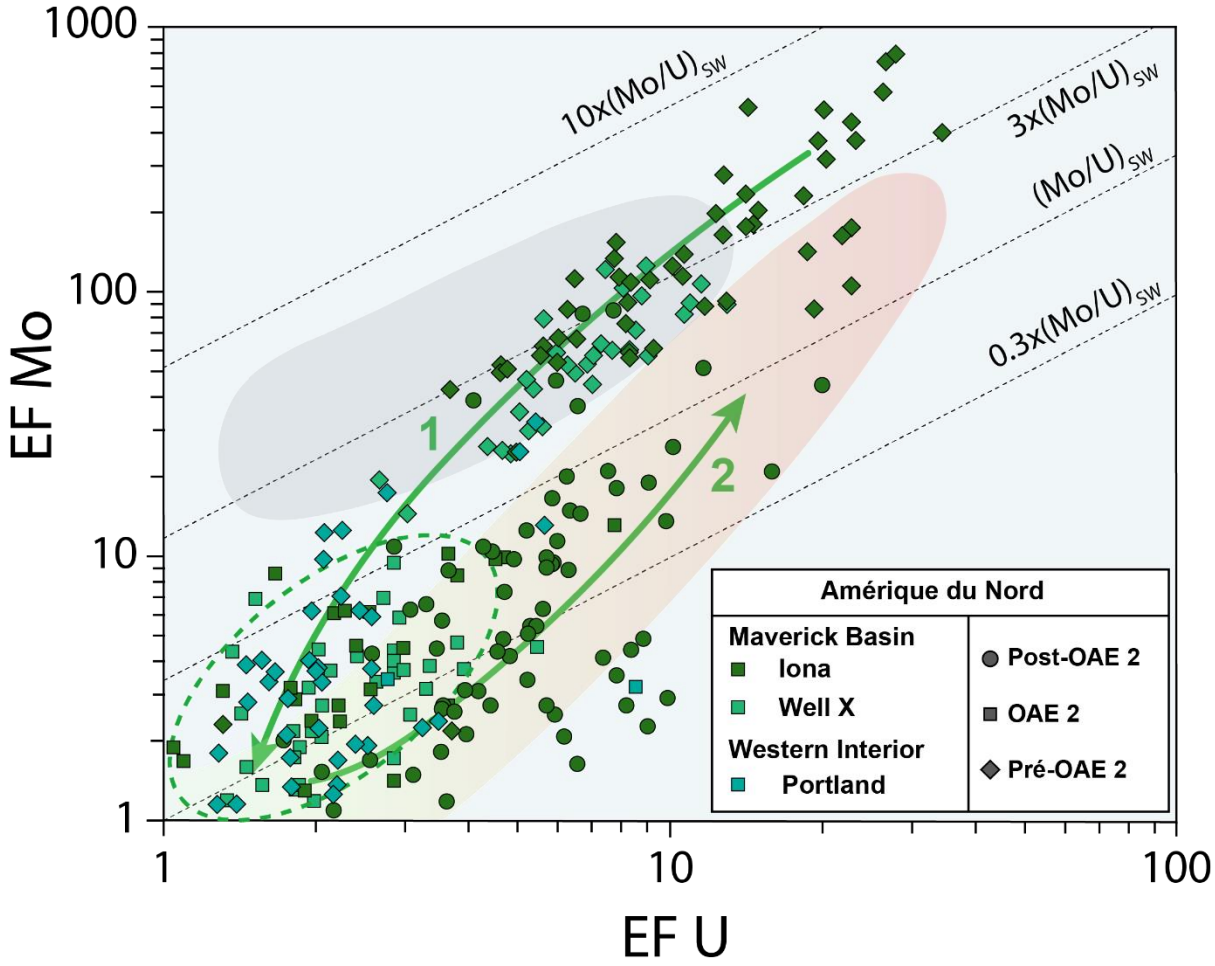


Figure 6.29 *Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U des bassins intracratoniques d'Amérique du Nord (Bassin de Maverick : Compilation des forages de Iona et de Well X; mer du Western Interior : forage de Portland; Eldrett et al., 2017). Les zones pointillées colorées englobent les nuages de points relatifs aux données de l'intervalle OAE 2 au niveau de chaque basin (vert : Bassin de Maverick; bleu : Western Interior). Les flèches colorées « 1 » et « 2 » représentent respectivement la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation et à la terminaison de l'OAE 2.*

Les concentrations en Mo et les valeurs de TOC chutent à l'initiation de l'OAE 2 (Fig. 6.30) et les valeurs n'excèdent pas respectivement 10 ppm et 6 wt% au cours de cet évènement. Le synchronisme des appauvrissements dans les bassins de l'Amérique du Nord et de Demerara Rise relativement proches semble refléter une diminution forte des réservoirs en métaux traces dans cette région. Une autre

hypothèse est avancée par Eldrett et al. (2017) et implique une « déstratification » de la colonne d'eau et ainsi une colonne d'eau réoxygénée par incursion d'eaux d'origine boréale depuis le Nord du continent nord-américain (Lowery et al., 2018). Cette hypothèse est appuyée par l'apparition de dinokystes d'affinité boréale dans ces bassins pendant l'intervalle OAE 2 (Eldrett et al., 2014). Des conditions hydrographiques plus ouvertes à partir de l'OAE 2 et au Turonien est bien marquée par des valeurs de Mo/U plus faibles pour des conditions anoxiques (Fig. 6.29, flèche « 2 »).

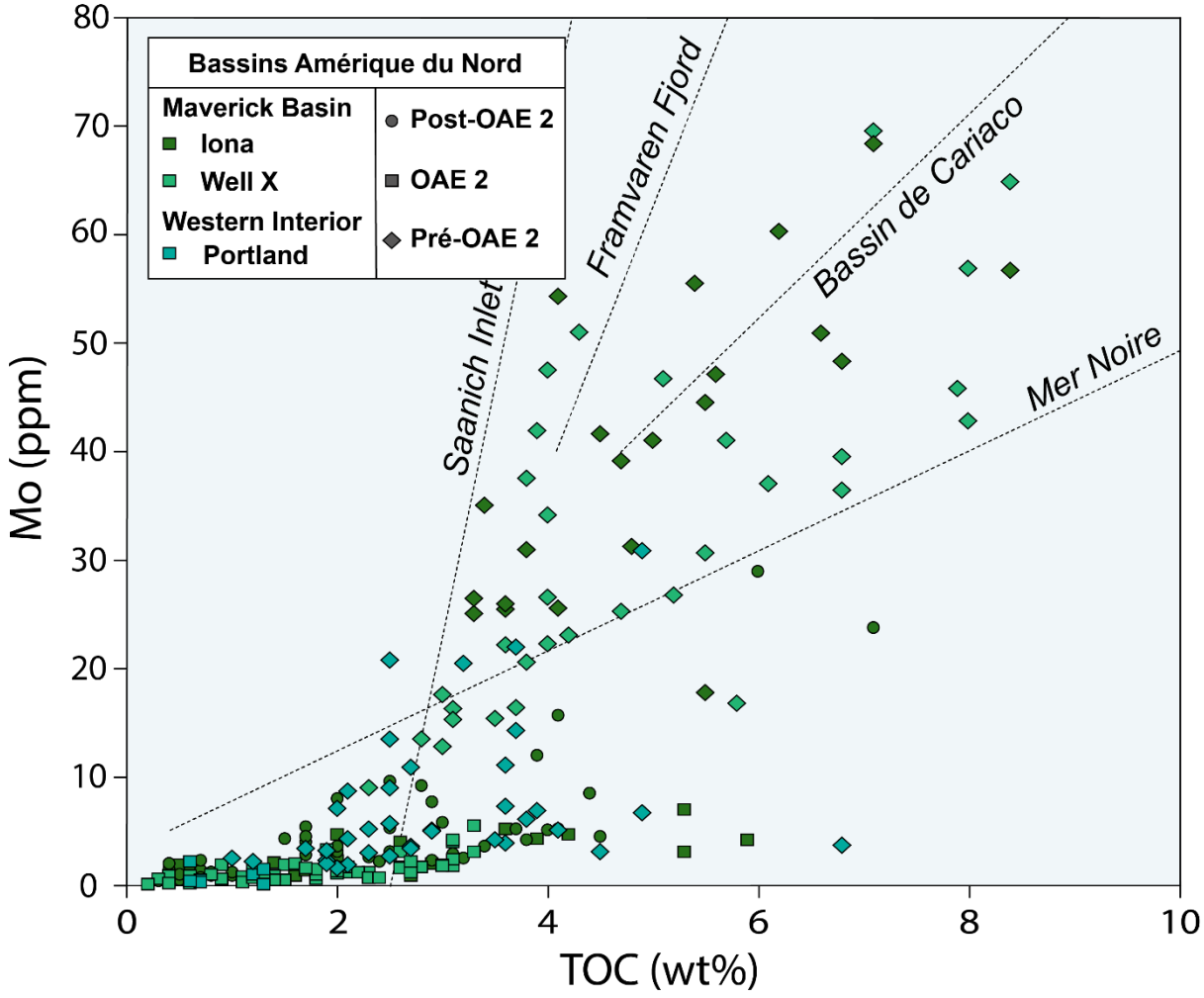


Figure 6.30 *Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au sein des sites des bassins intracratoniques de l'Amérique du Nord (Bassin de Maverick et Western Interior; Eldrett et al., 2017).*

5.3.6. Proto-Indien et Atlantique Sud

Malgré un nombre limité de sites enregistrant l'OAE 2 dans les océans de l'hémisphère Sud pendant l'OAE 2, les sites 530 et 1138 donnent une image des conditions océanographiques locales au sein des océans Atlantique Sud et Proto-Indien, respectivement.

Les valeurs d'enrichissements issues du site 530 (Forster et al., 2008) correspondent aux valeurs caractéristiques du processus de navette particulaire (Fig. 6.31). Situé au Nord de la Ride de Walvis, le Bassin de l'Angola est tectoniquement séparé de la partie Sud de l'Atlantique Sud. De même, un étroit passage limite les échanges entre l'Atlantique Central et l'Atlantique Sud (Robinson et al., 2010; Trabucho Alexandre et al., 2010), permettant l'établissement de conditions hydrographiques semi-restreintes.

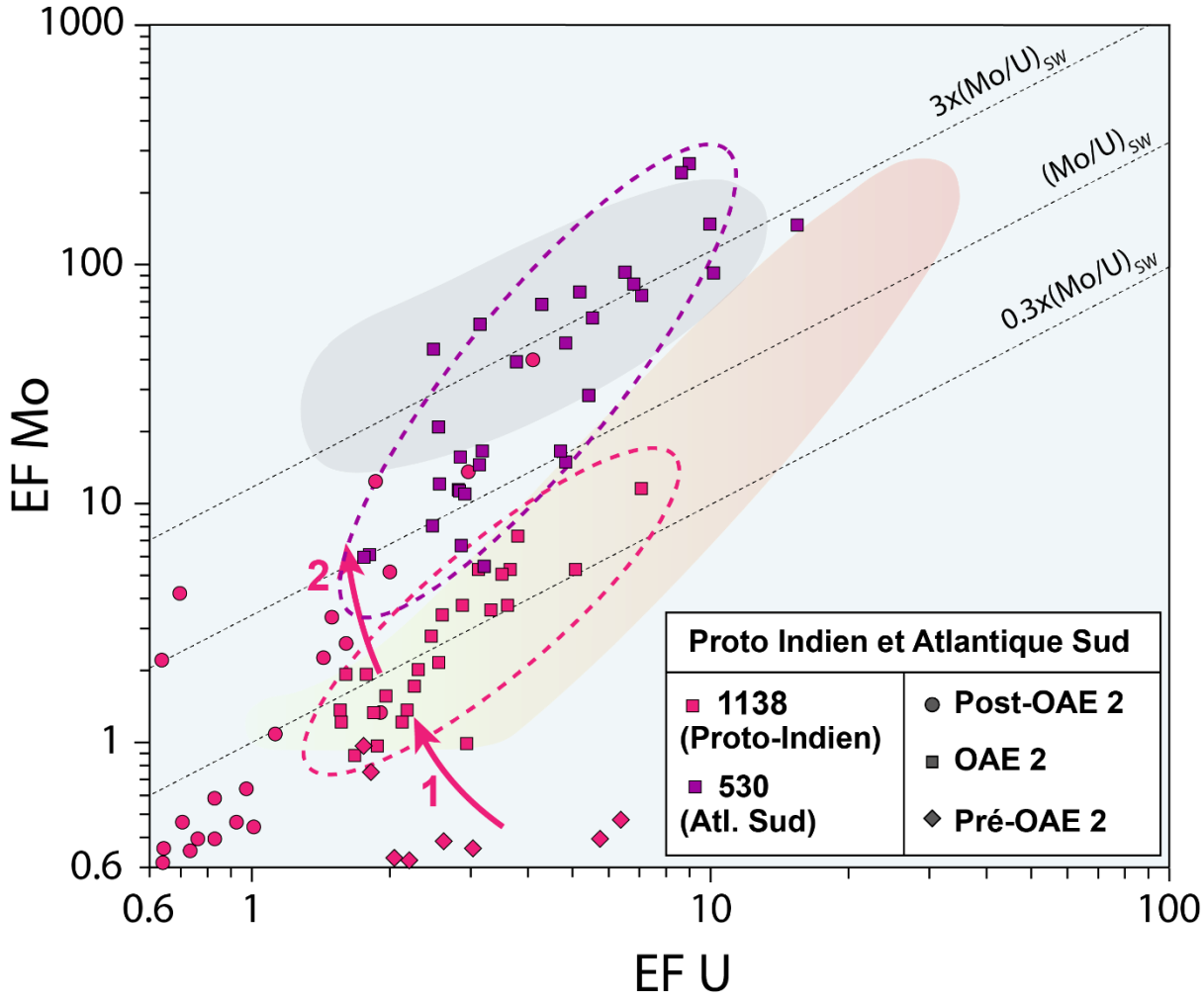


Figure 6.31 *Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U dans les océans Proto-Indien (Site 1138, Plateau des Kerguelen; Dickson et al., 2017) et Atlantique Sud (Site 530, Bassin de l'Angola; Forster et al., 2008). Les zones pointillées rouges et violettes englobent, respectivement, les nuages de points relatifs aux données de l'intervalle OAE 2 du site 1138 et 530. Les flèches rouges « 1 » et « 2 » représentent respectivement la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation et à la terminaison de l'OAE 2 au niveau du site 1138.*

Les données issues du site 1138, sur le Plateau des Kerguelen, indiquent un développement de conditions désoxygénées en domaine plus ouvert (Fig. 6.31). Des enrichissements en U plus importants qu'en Mo, associés à la présence de glauconie révèlent des conditions pré-OAE 2 suboxiques de manière prolongée. L'enrichissement en Mo pendant l'OAE 2 (flèche 1), correspond à une intensification des conditions réductrices atteignant des conditions anoxiques non-sulfidiques.

Au niveau du site 1138, les valeurs de Mo/TOC sont extrêmement faibles (Fig. 6.32), contredisant ainsi la nature ouverte de l'Océan Proto-Indien révélée par la covariation des enrichissements en Mo et U. Comme dans l'ensemble des bassins étudiés, les faibles valeurs de Mo/TOC semblent ici être dépendantes du réservoir de Mo disponible. L'Océan Proto-Indien, bien que très éloigné des zones de forte extension de conditions euxiniques (sud de l'Atlantique Nord principalement), aurait été appauvri en Mo antérieurement à l'initiation de l'OAE 2. Cette large diminution de la concentration de Mo aurait alors été enregistrée à l'échelle de l'océan global.

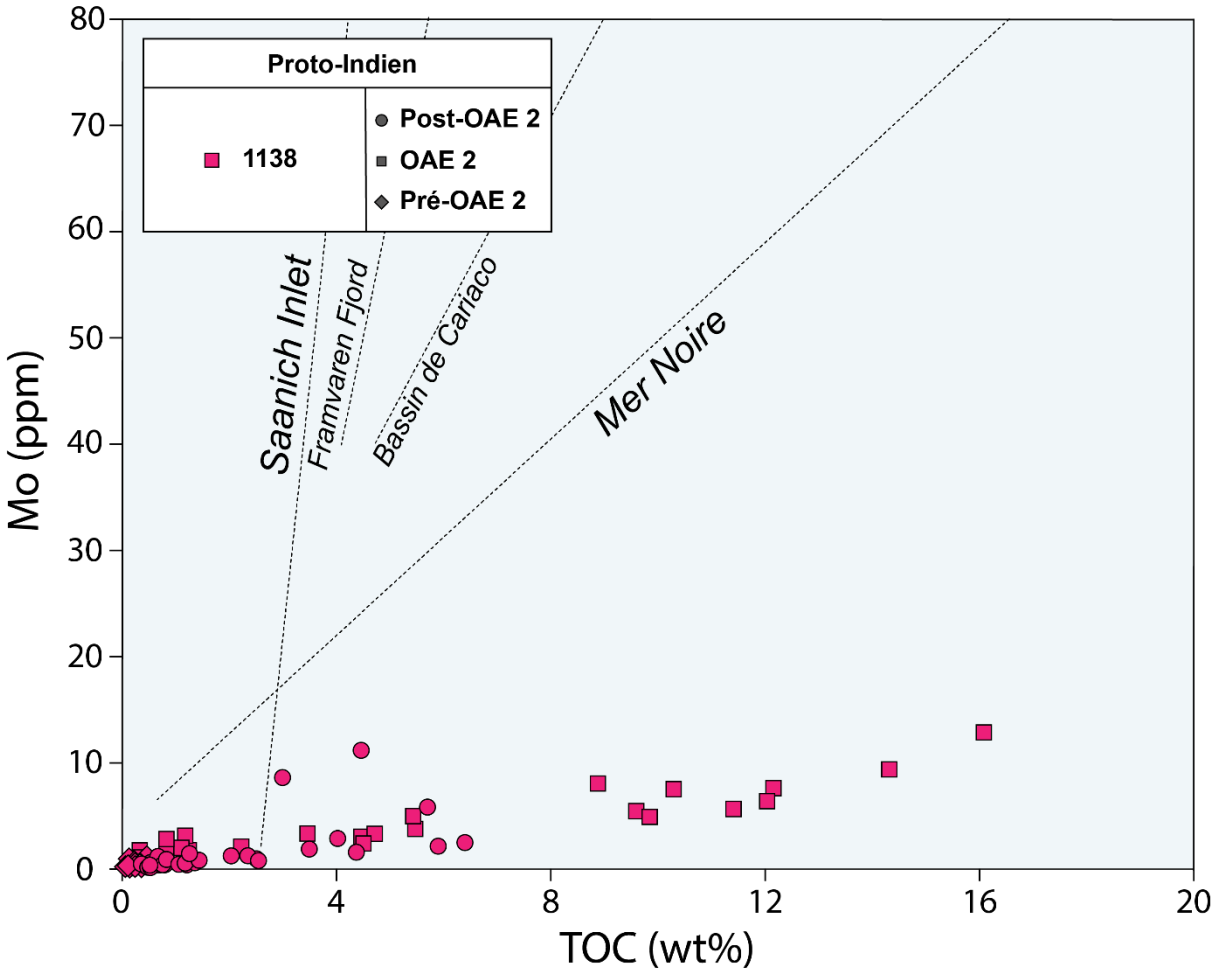


Figure 6.32 *Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au niveau du site 1138 (Plateau des Kerguelen)*

5.4. Dynamique spatiale et temporelle de l'OAE 2, comparaison avec les données de circulation océanique

Les données d'enrichissement en Mo et en U issus des coupes du Bassin Vocontien suggèrent un modèle de mise en place de conditions suboxiques-anoxiques à l'initiation de l'OAE 2 suivant un faible renouvellement des eaux profondes et une stratification de fond de bassin, permettant le recyclage actif du Mn au niveau du front redox. La présence de sédiments riches en matière organique uniquement dans les domaines les plus profonds du bassin et les reconstitutions de structuration du bassin indiquant un confinement tectonique de ce bassin au passage Cénomanien-Turonien (Grosheny et al., 2017) sont des indices supplémentaires qui laissent supposer un développement de conditions désoxygénées favorisées par une faible ventilation des eaux profondes.

Ce modèle de développement de conditions appauvries en oxygène sous des conditions océanographiques restreintes semble être aussi valable à l'échelle de l'Atlantique Central, où les rapports Mo/U sont trois à dix fois supérieurs à ceux mesurés dans l'eau de mer d'environnements ouverts modernes, notamment dans la partie la plus méridionale (Demerara Rise, Bassin du Cap Vert).

Ces valeurs sont caractéristiques d'un environnement où l'accumulation de Mo résulte d'un développement vertical des conditions sulfidiques dans la colonne d'eau, appuyé par un apport supplémentaire de Mo par activation du processus de « navette particulaire ». Cela implique qu'une frange de la colonne d'eau fut suffisamment oxygénée pour supporter la formation d'oxyhydroxides de Mn et de Fe. Bien que ne présentant pas d'enrichissements forts, excluant la présence de conditions sulfidiques permanentes dans la colonne d'eau, le domaine profond de la partie la plus septentrionale du bassin (Bassin de Terre-Neuve) semble être caractérisée par une ventilation limitée.

La diminution des enrichissements observée dans les bassins d'Amérique du Nord est une caractéristique également observée à Demerara Rise. La proximité régionale de ces deux bassins pourrait soutenir l'hypothèse d'un appauvrissement conséquent en métaux traces au sein de ceux-ci, comme suggéré par Hetzel et al. (2009). En s'appuyant sur des données d'assemblages palynologiques, Eldrett et al. (2017) proposent que ces plus faibles enrichissements enregistrent plutôt une réoxygénation de ces bassins provoquée par une inversion locale de la circulation des eaux de surfaces. Ainsi, l'initiation de l'OAE 2 correspondrait à la transition depuis des apports dominés par les eaux de surfaces venues du Golfe du Mexique vers des apports dominées par des eaux boréales mieux oxygénées, entrainant la réoxygénation de la colonne d'eau.

Enfin, les Bassins ouest-téthysiens, le Plateau des Kerguelen ainsi que le Bassin de Tarfaya seraient eux caractérisés par des conditions océanographiques moins restreintes et un meilleur renouvellement des réservoirs de Mo. Ceci montre que même si le développement des conditions anoxiques particulièrement étendues dans l'Océan Atlantique Nord fut favorisé par les faibles connexions avec les autres bassins océaniques, limitant la ventilation des masses d'eau profondes, le

facteur dominant l'expansion global des conditions appauvries en oxygène semble être la disponibilité en nutriments (e.g. Monteiro et al., 2012).

Par ailleurs, des travaux de modélisations de la circulation océanique intégrant les facteurs paléogéographiques et paléoclimatiques (Trabucho Alexandre et al., 2010; Topper et al., 2011; Monteiro et al., 2012) ainsi que les données de composition isotopique en Nd des masses d'eaux (Donnadieu et al., 2016) indiquent la présence d'une circulation océanique active à la période cénomano-turonienne. Ainsi, les domaines océaniques téthysien et proto-indien représentent des zones présentant des courants latéraux et verticaux importants sur l'ensemble de la colonne d'eau (Donnadieu et al., 2016). Par ailleurs, ces modélisations proposent toutes la présence d'un grand courant de surface provenant de l'Océan Téthys suivant les vents dominants est-ouest de la zone tropicale de l'hémisphère Nord, parcourant la marge sud de l'Atlantique Central et profitant du sillon du Panama pour atteindre l'Océan Pacifique (Fig. 6.33).

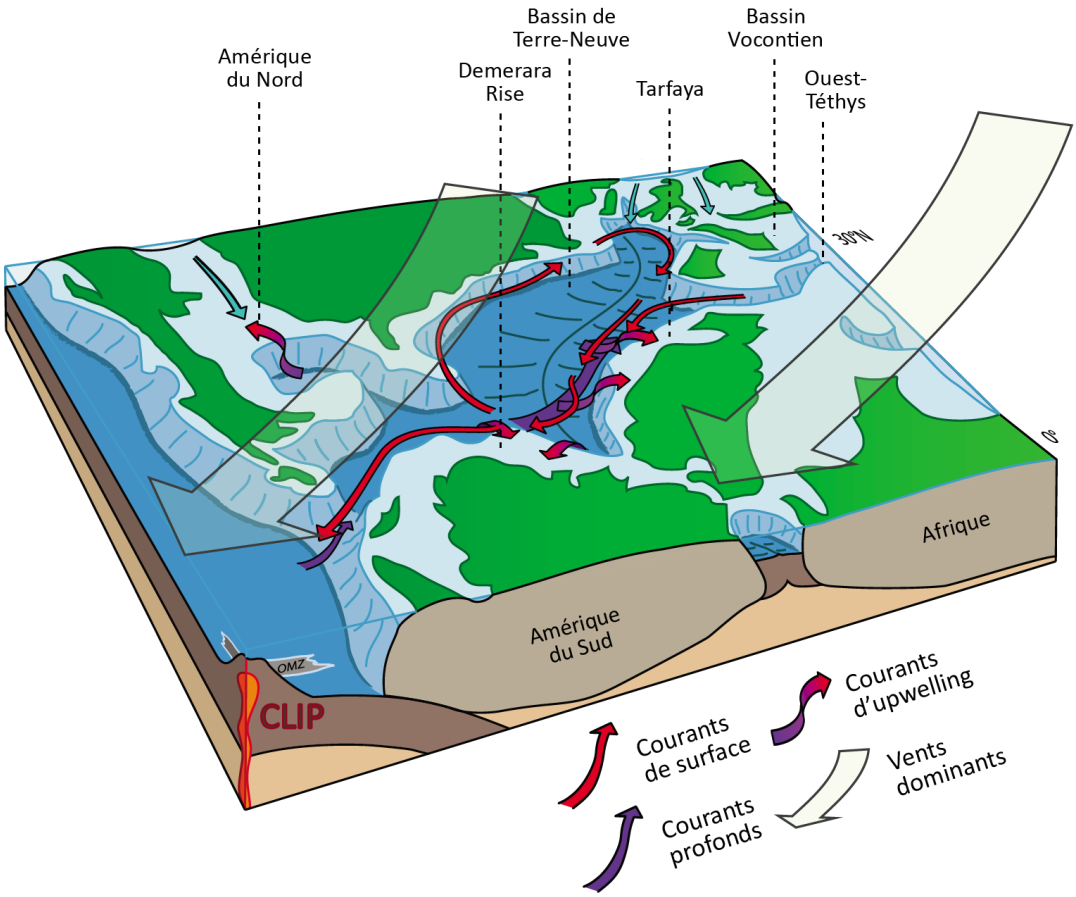


Figure 6.33 *Représentation graphiques des processus océanographiques affectant l'Océan Atlantique Central à la limite Cénomanien-Turonien modifiée d'après Trabucho Alexandre et al. (2010). Les flèches rouges et les flèches violettes représentent respectivement les courants de surface et les courants profonds. Les grandes flèches jaunes correspondent aux trajectoires des vents dominants dans la zone tropicale de l'hémisphère Nord.*

Une circulation estuarienne au niveau de ce sillon séparant l'Atlantique Nord du Pacifique entraine l'apport d'eaux profondes du Pacifique vers l'Atlantique Nord (Trabucho Alexandre et al., 2010; Topper et al., 2011; Donnadieu et al., 2016) et la formation de courant d'upwelling le long de la marge Atlantique de l'Amérique du Sud et de l'Afrique de l'Ouest, fonctionnant comme un piège à nutriments venus du Pacifique (Trabucho Alexandre et al., 2010; Topper et al., 2011; Ruvalcaba Baroni et al., 2014). La remontée d'eaux profondes anoxiques riches en nutriments aurait permis le développement de conditions anoxiques plus étendues verticalement le long de la marge sud que de la marge nord de l'Atlantique (Ruvalcaba Baroni et al., 2014, 2015). Ceci expliquerait la différence entre les bassins de Demerara Rise et du Cap Vert situé à des profondeurs intermédiaires à fortes (respectivement ~2000 et ~3700 m) et caractérisés par des enrichissements typiques de bassin stratifié, tandis que le Bassin de Tarfaya, peu profond, représente davantage un environnement anoxique de marge ouverte.

5.5. Limitations dans l'utilisation du Mo/TOC comme indicateur de conditions océanographiques

Les rapports Mo/TOC associés à l'OAE 2 sur l'ensemble des sites présentent tous des valeurs faibles, caractéristiques de bassins anoxiques modernes au moins partiellement confinés, voire extrêmement faibles, largement inférieures aux valeurs les plus faibles mesurées dans les sédiments de la Mer Noire. Ainsi, le Bassin Vocontien présenterait des conditions hydrographiques au moins plus restreintes que celles du Framvaren Fjord et donc un temps de renouvellement des eaux profondes supérieur à 300 ans. Les valeurs des sites de Demerara Rise, du Cap Vert et de l'Atlantique Sud sont assez variables, mais sont toujours plus faibles que celle du Bassin de Cariaco et atteignent des valeurs typiques de la Mer Noire, voire inférieures. Enfin, l'ensemble des autres sites présente des valeurs de Mo/TOC extrêmement faibles, largement inférieurs à celles de la Mer Noire. Cette caractéristique contredit ainsi le caractère ouvert de bassins notamment des bassins téthysiens et du plateau des Kerguelen. Réconcilier ces données contradictoires à l'échelle globale, requière obligatoirement des concentrations en Mo largement inférieures à celles présentes dans les océans actuels.

Une forte diminution de la disponibilité en Mo dissous est en accord avec la chute des concentrations de Mo parallèle à l'expansion des conditions sulfidiques à Demerara Rise indiquant un appauvrissement quasi-total à l'échelle du bassin en partie avant l'OAE 2 (Hetzel et al., 2009). L'hétérogénéité des compositions isotopiques en Mo au sein même des sites de l'Atlantique Central (site 1276; Westermann et al., 2014, site 367; Westermann et al., 2014; Dickson et al., 2016, Tarfaya; Goldberg et al., 2016), de l'Ouest-Téthys (La Contessa, Furlo; Westermann et al., 2014) et du Proto-Indien (site 1138; Dickson et al., 2017) traduit également une distribution en Mo dans les bassins, elle-même hétérogène, conséquence d'un réservoir global en Mo plus faible. Par calcul de bilan de masse à

partir des données isotopiques, Dickson et al. (2016) proposent une augmentation de 60 à 125% du flux de Mo depuis le réservoir océanique vers les sédiments par rapport au flux actuel, correspondant à une expansion des conditions sulfidiques correspondant à seulement ~10% des fonds marins mondiaux (Archer et Vance, 2008).

Ainsi, l'analyse des rapports de Mo/TOC à l'échelle de l'ensemble des bassins anoxiques au cours de l'OAE 2 nous a permis de confirmer la diminution effective des concentrations en éléments traces, notamment en Mo. Nous suggérons ainsi que cet outil soit être prudemment employé pour approcher de manière quantitative les conditions océanographiques au cours d'évènements de développement global de conditions appauvries en oxygène.

VII. Influence des conditions climatiques sur les conditions d'oxygénation

La carte ci-dessous (Fig. 7.1) et le tableau associé (Tab. 7.1) résument la position des sites, le type de données et les références utilisés dans ce chapitre VII de discussion.

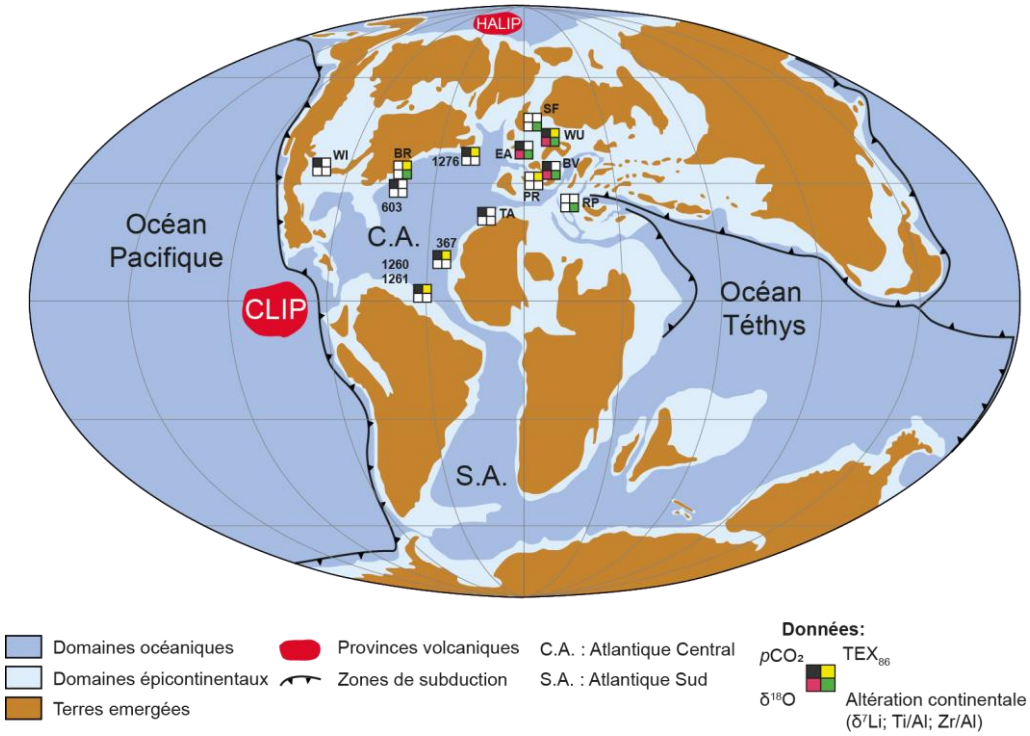


Figure 7.1 *Carte paléogéographique au Turonien (90 Ma) modifiée de Blakey (2011) et localisation des sites (coupes, forages, sites DSDP, ODP) mentionnés dans le chapitre VII. Les noms associés à chaque site correspondent à l'abréviation du nom de la coupe ou du forage à terre, le numéro à celui des sites DSDP ou ODP. Ces derniers sont explicités dans le Tableau 6.1. ci-après. Les couleurs associées à chaque site correspondent aux données ayant permis d'évaluer l'évolution de la pCO_2 (Noir), les températures de l'eau de mer : TEX_{86} (Jaune) et $\delta^{18}O$ (Rouge) et des conditions d'altération continentale : $\delta^{7}Li$ ou Ti/Al et Zr/Al (Vert).*

Bassins et Sites		Données				Références
Bassins européens		**indicateurs pCO_2**	**$\delta^{18}O$**	**TEX_{86}**	**Altération continentale**	
Bassin Vocontien (**BV**)	Pont d'Issole	•	•			Jarvis et al., 2011; Danzelle et al., in prep
	Lambruisse	•	•		•	Takashima et al., 2009; Danzelle et al., in prep
	Clot Chevalier	•	•			Gale et al., 2018
Bassin Sud-Provençal (**PR**)	Cassis			•		Heimhofer et al., 2018
Bassin de Basse-Saxe (**WU**)	Wunstorf	•	•	•	•	Voigt et al., 2004; Voigt et al., 2006; van Helmond et al., 2015
Bassin Anglo-Parisien (**EA**)	Eastbourne	•	•		•	Jarvis et al., 2011; Pogge van Strandmann et al., 2013
Mer du Nord (**SF**)	South Ferriby				•	Pogge van Strandmann et al., 2013
Ouest-Téthys						
Appenins (**RP**)	Raia del Pedale		•		•	Pogge van Strandmann et al., 2013
Atlantique Central						
Tarfaya (**TA**)		•	•			van Bentum et al., 2012
Demerara Rise (Sites ODP **1258,1260**)		•		•		Forster et al., 2007; Sinninghe Damsté et al., 2010; van Bentum et al., 2012
Cap Vert (Site DSDP **367**)		•		•		Forster et al., 2007; Sinninghe Damsté et al., 2010; van Bentum et al., 2012
Bass River (**BR**)				•	•	van Helmond et al., 2014b
Bassin de Terre-Neuve (Site ODP **1276**)		•		•		Sinninghe Damsté et al., 2010
Cap Hatteras (Site DSDP **603**)		•				van Bentum et al., 2012
Amérique du Nord						
Western Interior (**PO**: Forage de Portland)		•				Barclay et al., 2010

Tableau 7.1. *Tableau compilant l'ensemble des sites localisés sur la Figure 7.1. et les références utilisées pour chaque site dans Le chapitre VII.*

1. Evolution des températures et de la pCO_2 au cours de l'OAE 2

Au Phanérozoïque, la concordance temporelle entre l'apparition d'évènements de désoxygénation régionaux ou globaux et les périodes de « Greenhouse » indique que des conditions climatiques favorables sont des préconditions nécessaires à leurs développements. Les températures de surfaces exceptionnellement élevées, supérieures à 30°C aux latitudes intertropicales, entre la Cénomanien supérieur et le Turonien moyen, correspondant à l'optimum climatique du Crétacé (e.g. Clarke et Jenkyns, 1999; Pucéat et al., 2003; Hay et Floegel, 2012; O'Brien et al., 2017), auraient notamment permis la mise en place de l'OAE 2 en réduisant la solubilité de l'oxygène dans les océans. Par ailleurs, le Crétacé est caractérisé par la mise en place de plusieurs provinces volcaniques (Jones et Jenkyns, 2001) et à une production de croûte océanique élevée (e.g. Larson, 1991). Cette activité volcanique intense et la libération massive de CO_2 seraient la cause de valeurs de pCO_2 qui auraient atteint entre 500 à 3300 ppmv à l'initiation de l'OAE 2 selon les reconstructions (Bice et al., 2006; Barclay et al., 2010; Sinninghe Damsté et al., 2010; Hay, 2011). En particulier, l'initiation de l'OAE 2 est associé à un pulse d'activité hydrothermale d'une grande province volcanique sous-marine, qui se situerait soit au niveau des Caraïbes (e.g. Du Vivier et al., 2014), soit au niveau du Haut-Arctique (e.g. Zheng et al., 2013).

Au sein du Bassin Vocontien, les variations de pCO_2 ont été approchées en calculant les valeurs de $\Delta^{13}C$, qui correspond à la différence entre les signaux de $\delta^{13}C_{carb}$ et $\delta^{13}C_{org}$ ($\Delta^{13}C = \delta^{13}C_{carb} - \delta^{13}C_{org}$). Cette mesure correspond au fractionnement isotopique associé à la fixation du carbone (sous forme de CO_2 aqueux) par la phytomasse (Freeman et Hayes, 1992). Ainsi, des valeurs plus importantes en $\Delta^{13}C$ correspondent à une concentration plus importante en CO_2. Cette interprétation doit, cependant, n'être proposée que si les carbonates et la matière organique sont synthétisés à partir d'un même réservoir du carbone. Dans le Bassin Vocontien, la série étant hémipélagique, on peut supposer que les carbonates ont précipité à partir du DIC de l'eau de mer. D'autre part, l'origine de la matière organique semble être majoritairement d'origine marine comme l'atteste les travaux palynologiques le long de la coupe de Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011), les analyses de $\delta^{13}C$ sur les différents composés organiques le long de la coupe de Clot Chevalier (Gale et al., 2018) ainsi que les rapports IH-IO, indiquant une matière organique de Type II le long des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse (ce travail). Ainsi, le réservoir de DIC marin a également servi à la photo-autotrophie des organismes phytoplanctoniques et cyanobactériens à l'origine de la matière organique contenue dans les sédiments et, par conséquent, le $\Delta^{13}C$ peut alors être utilisé comme indicateur de pCO_2.

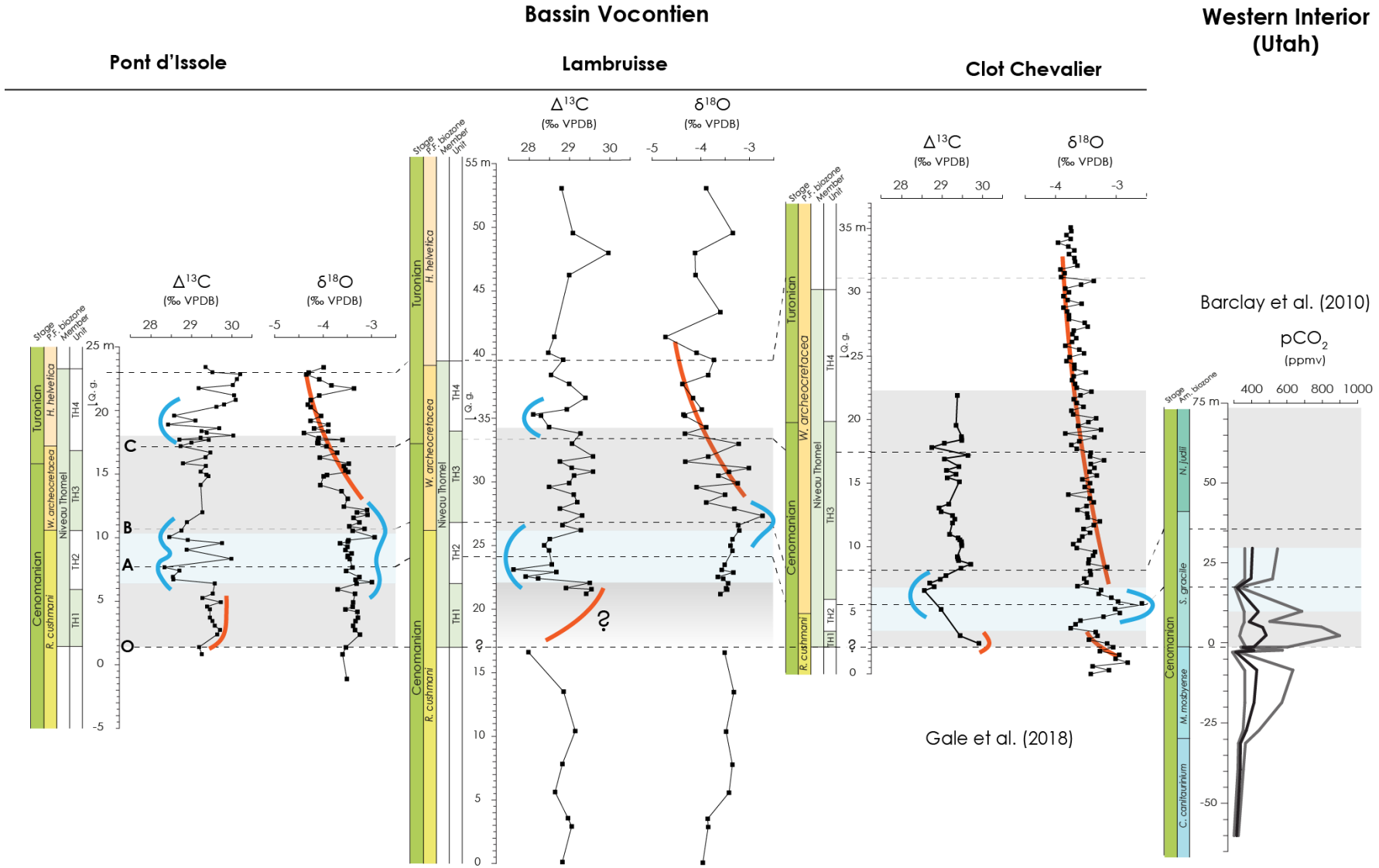

Bassin Vocontien
Pont d'Issole
Lambruisse
Clot Chevalier
Western Interior (Utah)
Δ13C (‰ VPDB)
δ18O (‰ VPDB)
Stage
P.F. biozone
Member
Unit
Turonian
Cenomanian
H. helvetica
W. archeocretacea
R. cushmani
Niveau Thomel
TH1
TH2
TH3
TH4
Q. g.
A
B
C
O
Barclay et al. (2010)
pCO2
(ppmv)
Am. biozone
N. judii
S. gracile
M. mosbyense
C. canitaunium
Gale et al. (2018)

Figure 7.2 *Comparaison de l'évolution du $\Delta^{13}C$ et du $\delta^{18}O$ mesurés au sein du Bassin Vocontien, le long des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse avec celles mesurées le long de la coupe de Clot Chevalier (Gale et al., 2018) et les variations de pCO_2 déduites de données compilées d'index stomataux de morceaux de feuilles d'Hypodaphnis zenkeri prélevées le long de coupes du Western Interior (Barclay et al., 2010). Les courbes grises indiquent les valeurs minimales et maximales de l'intervalle de confiance à 95% autour des valeurs mesurées (courbe noire). La bande bleue représente l'intervalle du Plenus Cold Event au sein duquel les valeurs de pCO_2 semblent être minimales.*

L'augmentation du $\Delta^{13}C$ et donc de la pCO_2 observée à l'initiation de l'OAE 2 à Pont d'Issole, correspond stratigraphiquement à l'augmentation majeure de la pCO_2 interprétée sur la base d'indices stomataux de fragments de feuilles retrouvés le long de sections du Western Interior (Barclay et al., 2010) (Fig. 7.2). Cette augmentation de l'ordre de 60 à 300 ppmv (Barclay et al., 2010) est précédée d'une première augmentation quelques mètres avant le début de l'OAE 2 (Fig. 7.2), difficile à corréler avec les mesures de $\Delta^{13}C$ dans le Bassin Vocontien. L'augmentation de la *p*CO2 en deux temps avant l'OAE 2, puis à son initiation, pourrait correspondre aux deux évènements hydrothermaux majeurs I et II mis en évidence par les mesures de rapports $^{187}Os/^{188}Os$ (Turgeon et Creaser, 2008; Du Vivier et al., 2014; Du Vivier et al., 2015) (voir chapitre VIII de la discussion) et pourrait ainsi représenter l'émission d'origine volcanique de CO_2 dans les océans et l'atmosphère.

La majorité de l'Unité TH1 dans le Bassin Vocontien ainsi que la base de la zone à *Sciponoceras gracile* dans le Western Interior correspond à un intervalle de valeurs maximales de pCO_2. Dans le Bassin Vocontien, cet intervalle correspond au premier niveau présentant des enrichissements en matière organique. Le puits de carbone, associé à l'enfouissement prolongé de matière organique dans les sédiments, observé à l'échelle globale, pourrait avoir été suffisamment important pour infléchir l'évolution de la pCO_2 et revenir à des valeurs pré-OAE. Les valeurs minimales de pCO_2 correspondent à l'épisode de refroidissement du PCE (Fig. 7.2; bande bleue) mis en évidence à l'échelle des bassins européens et de l'Atlantique Central (Forster et al., 2007; Sinninghe Damsté et al., 2010; Jarvis et al., 2011; van Bentum et al., 2012a; van Helmond et al., 2015). Alors que l'enfouissement de matière organique est ralenti pendant cette période (Jarvis et al., 2011), un apport de CO_2 d'origine volcanique continu jusqu'à la fin du PCE (e.g. Adams et al., 2010; Du Vivier et al., 2014) aurait permis d'augmenter de nouveau la pCO_2 à la fin du PCE, expliquant les valeurs de $\Delta^{13}C$ plus élevées jusqu'à la fin de l'OAE 2.

L'évolution du signal de $\delta^{18}O$ montre une certaine hétérogénéité entre les coupes du Bassin Vocontien. En particulier, le signal mesuré à Clot Chevalier confirme l'évolution climatique suggérée par l'évolution du $\Delta^{13}C$ avec une excursion positive du $\delta^{18}O$ bien marquée au sein du PCE au sein d'une évolution long terme décrivant une hausse des températures jusqu'au Turonien. Cette évolution est particulièrement similaire à cette observée à Eastbourne (Paul et al., 1999) ou à Gröbern (Bassin de Saxe; Voigt et al., 2006) confirmant le caractère régional des variations de températures de l'eau de mer.

En revanche, l'excursion positive du $\delta^{18}O$ pendant le PCE à Pont d'Issole et Lambruisse est moins nette et des valeurs maxima sont observées le long de ces deux coupes peu après la fin du PCE. Cette différence met en lumière la difficulté à utiliser le $\delta^{18}O$ comme indicateur de paléotempératures à cette échelle temporelle, mais également les possibles variations locales de température et de salinité liées à des masses d'eaux stratifiées et à une réorganisation des masses d'eau pendant le PCE due à l'apport d'eaux boréales (Friedrich et al., 2012).

Un refroidissement pendant le PCE est, par ailleurs, mis en évidence à différentes paléolatitudes par la mesure de TEX_{86} informant des températures de surface (Fig. 7.3). De récentes analyses sur une coupe du Bassin Sud-Provençal, très proche du Bassin Vocontien, ont révélé une baisse des températures de surface pouvant atteindre ponctuellement jusqu'à 10°C à la fin du PCE (Heimhofer et al., 2018). Cette observation contraste légèrement avec une diminution d'environ 5°C observée à la fois à des paléolatitudes similaires à celles du Bassin Sud-Provençal, au sein du Bassin de Terre Neuve (30°N; Sinninghe Damsté et al., 2010), ainsi qu'à de plus hautes latitudes, comme à Wunstorf (40°N; van Helmond et al., 2015) et à des latitudes équatoriales, comme à Demerara Rise ou au large du Cap Vert (5 à 10 °N; Forster et al., 2007).

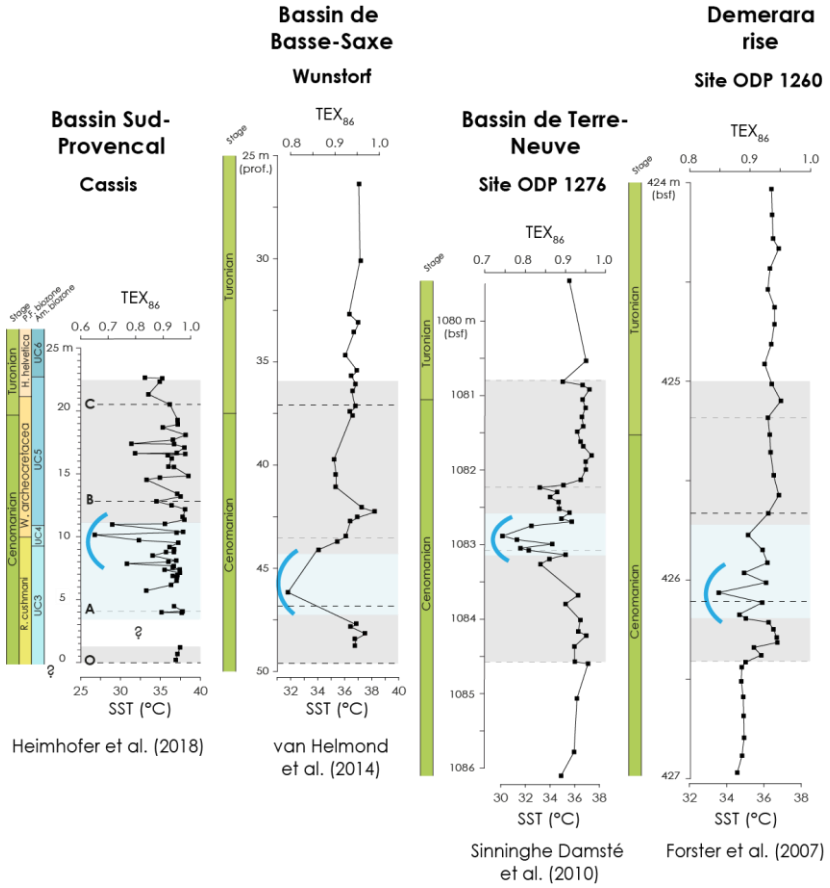


Figure 7.3 *Comparaison de l'évolution du TEX_{86} à travers l'OAE 2 dans le Bassin Sud-Provençal* (Heimhofer et al., 2018), *le Bassin de Basse-Saxe* (van Helmond et al., 2015), *le Bassin de Terre-Neuve* (Sinninghe Damsté et al., 2010) *et à Demerara Rise* (Forster et al., 2007). *Le refroidissement associé au PCE est marqué par shift négatif des valeurs de TEX_{86} souligné par la courbe bleue.*

Les températures exceptionnellement élevées pendant l'OAE 2, associées à des fortes pCO_2 sont considérées comme la cause d'une accélération du cycle hydrologique (e.g. van Helmond et al., 2014b) ayant permis d'augmenter l'apport de nutriments des continents vers les océans ainsi que d'intensifier les phénomènes d'upwellings au niveau des zones côtières ayant permis le développement de conditions appauvries en oxygène (e.g. Trabucho Alexandre et al., 2010).

Une augmentation de l'altération continentale pendant l'OAE 2 a particulièrement été mise en évidence par des accidents négatifs des compositions isotopiques en Li observés au sein de coupes anglaises (Eastbourne et South Ferriby) et italienne (Raia del Pedale) (Pogge von Strandmann et al., 2013) concordant avec les intervalles de pCO_2 plus élevées (Jenkyns et al., 2017). L'augmentation de l'altération des roches silicatées a, par ailleurs, pour conséquence de stocker le CO_2 atmosphérique, induisant ainsi une rétroaction négative. Ce processus combiné au stockage de CO_2, sous forme de carbone organique dans les sédiments, sous des conditions appauvries en oxygène a pu permettre le retour à des conditions de pCO_2 à l'équilibre et *in fine* à une réoxygénation de la colonne d'eau, au PCE ainsi qu'à la fin de l'OAE 2.

L'observation la plus directe d'un refroidissement lors du PCE est l'apparition d'un assemblage de macrofaunes caractéristiques d'environnements boréaux au sein de sites plus méridionaux comme à Eastbourne, au niveau de la plateforme du Russie Centrale (Jefferies, 1963) et même dans le Bassin Vocontien (Coupe de Les Lattes; Gale et Christensen, 1996). De même, une migration vers le Sud d'espèces de dinoflagellés, présentes sous des hautes latitudes (> 50°) avant l'OAE 2, a largement été reportée au niveau des sites européens et nord-américains au cours du PCE (voir la compilation de van Helmond et al. (2016)). Cette migration reflète ainsi un mouvement vers le Sud de masses d'eaux boréales associées à une chute des températures et de la pCO_2 observée globalement. Celle-ci aurait alors augmenté le gradient latitudinal de température et la formation d'eaux froides aux pôles (Sinninghe Damsté et al., 2010). Par ailleurs, dans une étude récente des coupes de Pueblo, Hot Springs et Las Animas situées dans le Western Interior, Desmares et al., (2016) ont proposé un refroidissement dans cette mer épicontinentale initié avant le début de l'OAE 2 et se terminant à la fin de l'intervalle du PCE. Cette interprétation est basée sur le sens d'enroulement de l'espèce de foraminifère planctonique *Muricohedbergella delrioensis* marqué par une augmentation de la proportion relative de la forme senestre aux dépens de la forme dextre. Cette observation semble en accord avec la mise en évidence d'une « déstratification » de la colonne d'eau dès l'initiation de l'OAE 2 dans ce bassin ainsi que du Bassin de Maverick, comme interprété ici par la comparaison des enrichissements différentiels du Mo et de l'U (cf. flèche 1 de la Fig. 6.29). Celle-ci serait ainsi liée à un possible arrivée d'eaux polaires dans ce corridor américain nord-sud se mélangeant avec les eaux venues de l'Atlantique Central comme proposée par Lowery et al., (2018) sur la base de mesures de diversité et d'abondance d'espèces de foraminifères benthiques.

Ailleurs, la réorganisation de la circulation océanique induite par le refroidissement du PCE a été proposée sur la base d'une chute de l'εNd observée à Eastbourne au début de cet intervalle. Cette

réorganisation serait marqué par le passage d'une colonne d'eau influencée par des apports d'eaux atlantiques/téthysiennes vers une colonne d'eau dominée par des apports d'eaux boréales, ayant une signature isotopique en Nd plus négative (Zheng et al., 2013). Par ailleurs, ce refroidissement s'accompagnerait, sur les continents, d'une transition vers des conditions plus sèches se traduisant notamment par une modification du type de végétation, depuis une végétation diverse dominée par les conifères vers une végétation typique de savane, riche en angiospermes, comme observé au niveau du Bassin Sud-Provençal (Heimhofer et al., 2018). Des conditions plus arides, associées à des apport éoliens plus importants, ont également été proposées pour expliquer le pic d'enrichissement en Ti observé à Wunstorf (Hetzel et al., 2011) et à Bass River (van Helmond et al., 2014b), au cours du PCE, également observé à Lambruisse (Fig. 7.4). De même, à Lambruisse le PCE est marqué par un pic d'enrichissement en Zr (Fig. 7.4). Ces éléments (Ti et Zr) étant présents au sein de minéraux lourds (Calvert et Pedersen, 2007), une augmentation de leur concentration dans l'enregistrement sédimentaire est attribuée soit à une plus grande proximité de la source détritique, soit à une intensification des courants de fond associée à un vannage de l'Al ou à des apports éoliens importants (Wehausen et Brumsack, 1999). Enfin, l'intervalle du PCE correspond également à une phase d'augmentation des concentrations en K (Fig. 7.4) semblant indiquer une diminution de l'altération chimique des continents et une meilleure préservation des feldspaths potassiques (cf., Calvert et Pedersen, 2007).

La réoxygénation globale des océans, mis en évidence principalement par une chute des concentrations en matière organique dans les enregistrements sédimentaires de l'ensemble des océans et à toutes latitudes résulterait d'une diminution des apports de nutriments issus de l'altération continentale et d'une réorganisation de la circulation océanique. En particulier, dans le Bassin Vocontien l'apport d'eaux boréales aurait permis de réoxygéner entièrement la colonne d'eau ainsi que l'interface sédiments – colonne d'eau, comme suggéré par le retour de traces de bioturbations, de foraminifères benthiques (Grosheny et al., 2006; Takashima et al., 2009) et un enrichissement en Mn (Danzelle et al., 2018) au sein de l'unité TH2 du Niveau Thomel.

Le retour à des conditions appauvries en oxygène après le PCE pourrait résulter d'un retour à des niveaux de pCO_2 excédentaires (Fig. 7.2) dus à l'émission toujours active de CO_2 d'origine volcanique alors que l'utilisation de carbone par altération de roches silicatées et par stockage sous forme de carbone organique dans les sédiments a largement diminué au cours du PCE. De plus, la réoxygénation des sédiments et la réoxydation de la matière organique et des sulfures enfouis a également pu favoriser la remobilisation d'éléments nutritifs. De même, le mélange des masses d'eau créant des courants convectifs a pu permettre de transporter ces nutriments, en particulier le P, piégés au sein des eaux profondes anoxiques, vers la zone photique. Cette libération de nutriments et de métaux réduits pourrait avoir causé le retour d'un cycle de rétroaction positive entre productivité primaire et désoxygénation dans un contexte climatique favorable.

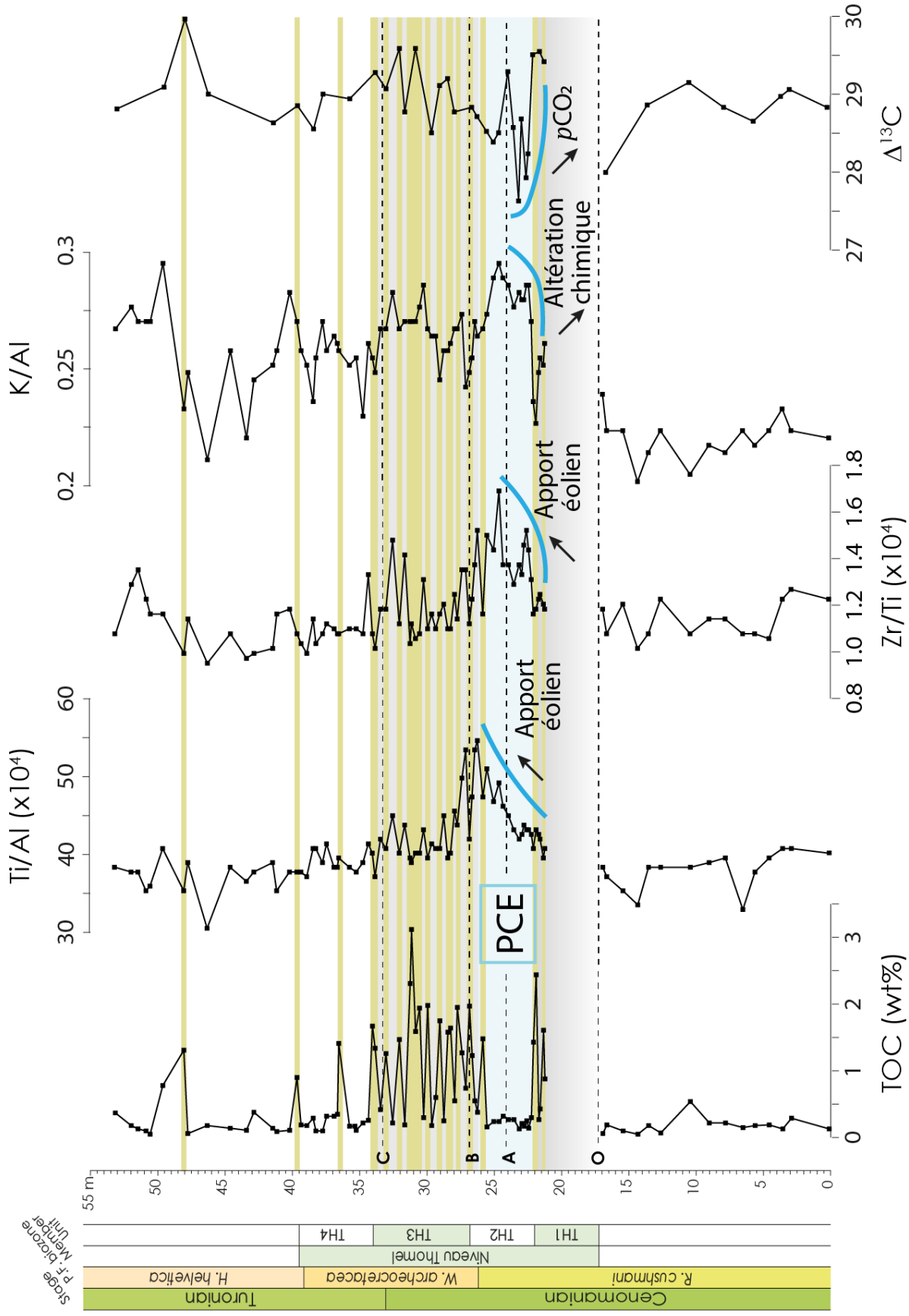


Figure 7.4 *Comparaison du TOC, des enrichissements des éléments indicateurs des conditions d'altération (Ti/Al, Zr/Al et K/Al) et du $\Delta^{13}C$, indicateur de la pCO_2*

2. Relation entre altération continentale et désoxygénation pendant l'OAE 2

Des analyses cyclostratigraphiques effectuées sur les coupes du bassin d'Ombrie-Marche à l'échelle du Cénomanien (Mitchell et al., 2008) ont montré que les évènements de perturbations du cycle du carbone à l'échelle régionale ou globale (OAE 1d, ~99 Ma; Mid-Cenomanian Event, ~96.5 Ma; OAE 2, ~94 Ma) étaient tous situés à des nœuds (minimum d'amplitude) dans les cycles d'excentricité et d'obliquité. Cette correspondance, arrivant tous les 2.45 Myr, prédit une période de faibles variations d'insolation, réduisant la saisonnalité et le gradient latitudinal de température et entrainant une circulation océanique plus faible conditionnant ainsi l'apparition de conditions appauvries en oxygène au sein d'environnements profonds.

À l'échelle de l'OAE 2, de nombreuses études ont été menées afin d'établir le lien entre les variations de conditions d'oxygénation avec les oscillations des paramètres orbitaux (Kuhnt et al., 2004; Kuypers et al., 2004a; Kolonic et al., 2005; Voigt et al., 2008; Meyers et al., 2012b; Ma et al., 2014; Eldrett et al., 2015; Batenburg et al., 2016; Li et al., 2017; Charbonnier et al., 2018b). Des calibrations temporelles, nécessaires à la reconnaissance des cycles orbitaux, ont été proposée par Meyers et al. (2012a, 2012b) et Ma et al. (2014) sur la base de datations U-Pb et Ar-Ar sur des niveaux de bentonites le long des forages de Portland et d'Angus, situés dans le bassin du Western Interior. En utilisant la définition chimiostratigraphique de l'OAE 2 de Kuypers et al. (2002), correspondant à l'intervalle entre le début de l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ et la fin du plateau de valeurs maximales, la durée totale de l'OAE 2 est estimée entre 559 et 675 kyr pour le forage de Portland (Meyers et al., 2012a; Ma et al., 2014) et entre 516 et 613 kyr pour le forage d'Angus (Ma et al., 2014). La reconnaissance d'environ 6 cycles pendant cet intervalle le long de ces forages correspondrait à l'expression de cycle de petite-excentricité, dont la durée moyenne est d'environ 100 kyr. De même, des travaux de cyclostratigraphie effectués dans le Bassin de Maverick (Eldrett et al., 2015), dans Domaine Briançonnais (Charbonnier et al., 2018) ou au niveau de la marge du Nord de l'Inde (Li et al., 2017) ont également mis en évidence l'expression d'environ 6 cycles au sein de cet intervalle.

Ces cycles de petite excentricité sont cependant de relativement faibles amplitudes, contrairement aux cycles d'obliquité (~39.5 kyr) qui présenterait, quant à eux, une augmentation d'amplitude à l'initiation de l'OAE 2 (Kuhnt et al., 2017; Charbonnier et al., 2018b). Habituellement associée à la mise en place d'une calotte polaire (Shackleton et al., 1999), l'intensification des cycles d'obliquité caractérisant l'OAE 2 a été interprétée par le biais d'autres mécanismes, du fait d'absence de glaciation pendant cette période (e.g. Huber et al., 2002; Bice et al., 2003; O'Brien et al., 2017).

Ainsi, Meyers et al. (2012a) ont proposé que l'épisode d'élévation globale du niveau marin au observé au cours du Cénomanien et culminant au Turonien inférieur (Haq et al., 1987) a entrainé un ennoiement des plateformes continentales de haute-latitude modifiant ainsi la circulation océanique, au moins à l'échelle de l'Atlantique Central et du Western Interior, en permettant la formation de masses

d'eaux intermédiaires et profondes de haute-latitude. L'intensification des cycles d'obliquité serait ainsi la conséquence d'une influence plus importante du système climatique de haute-latitude dans la circulation océanique au sein de l'Atlantique Central. Par ailleurs, l'augmentation de la pCO_2, par émissions volcaniques, a pu modifier la saisonnalité en prolongeant les saisons chaudes et humides induisant ainsi une intensification du cycle hydrologique et de l'altération continentale (Charbonnier et al., 2018b).

Dans le Bassin Vocontien, aucune étude cyclostratigraphique n'a pour le moment été publiée et le pas d'échantillonnage de ce travail n'est pas assez fin et régulier pour proposer un contrôle d'origine orbital sur les enregistrements géochimiques. Toutefois, il peut être intéressant d'évaluer la possibilité d'un lien entre les variations plus hautes fréquences des conditions d'oxygénation décrites par les oscillations des valeurs de TOC et d'enrichissements en éléments traces dans le Bassin Vocontien.

En effet, la mesure des concentrations en éléments majeurs et traces et en TOC le long de la coupe de Lambruisse a permis de reconnaitre des oscillations à l'échelle des couplets marnes sombres – marnes grises, notamment au sein de l'Unité TH3. À Lambruisse, les variations des enrichissements en Ti et Zr semblent également suivre ces oscillations pouvant marquer des alternances entre des périodes d'apports détritiques plus et moins importants (Fig. 7.5). En effet, au sein des intervalles enrichis en matière organique, chaque niveau de marnes sombre correspond à un minimum d'enrichissement en Ti et Zr. Ainsi, les niveaux de marnes sombres se sont probablement déposés pendant des périodes de plus haut niveau marin et/ou sous des conditions climatiques plus humides, diminuant les apports éoliens. Une augmentation de l'altération continentale associée à des conditions climatiques plus humides pourrait avoir permis d'apporter des nutriments en plus grande quantité dans les eaux de surface et ainsi de d'augmentation la production primaire et l'export de matière organique.

Des variations cycliques de l'intensité de l'altération continentale et du run-off associé suivant un cycle de précession ont, par ailleurs, été interprétés au sein du Bassin de Basse-Saxe ainsi qu'à Bass River par l'observation de pics du rapport des palynomorphes terrestres vs. marins synchrones de pics d'augmentation de la productivité primaire (van Helmond et al., 2014b; van Helmond et al., 2015). À Lambruisse, les phases d'intensification des conditions d'altération décrites par des minima d'enrichissement en Ti et Zr semblent concordantes avec des phases d'augmentation des enrichissements en V (Fig. 7.5).

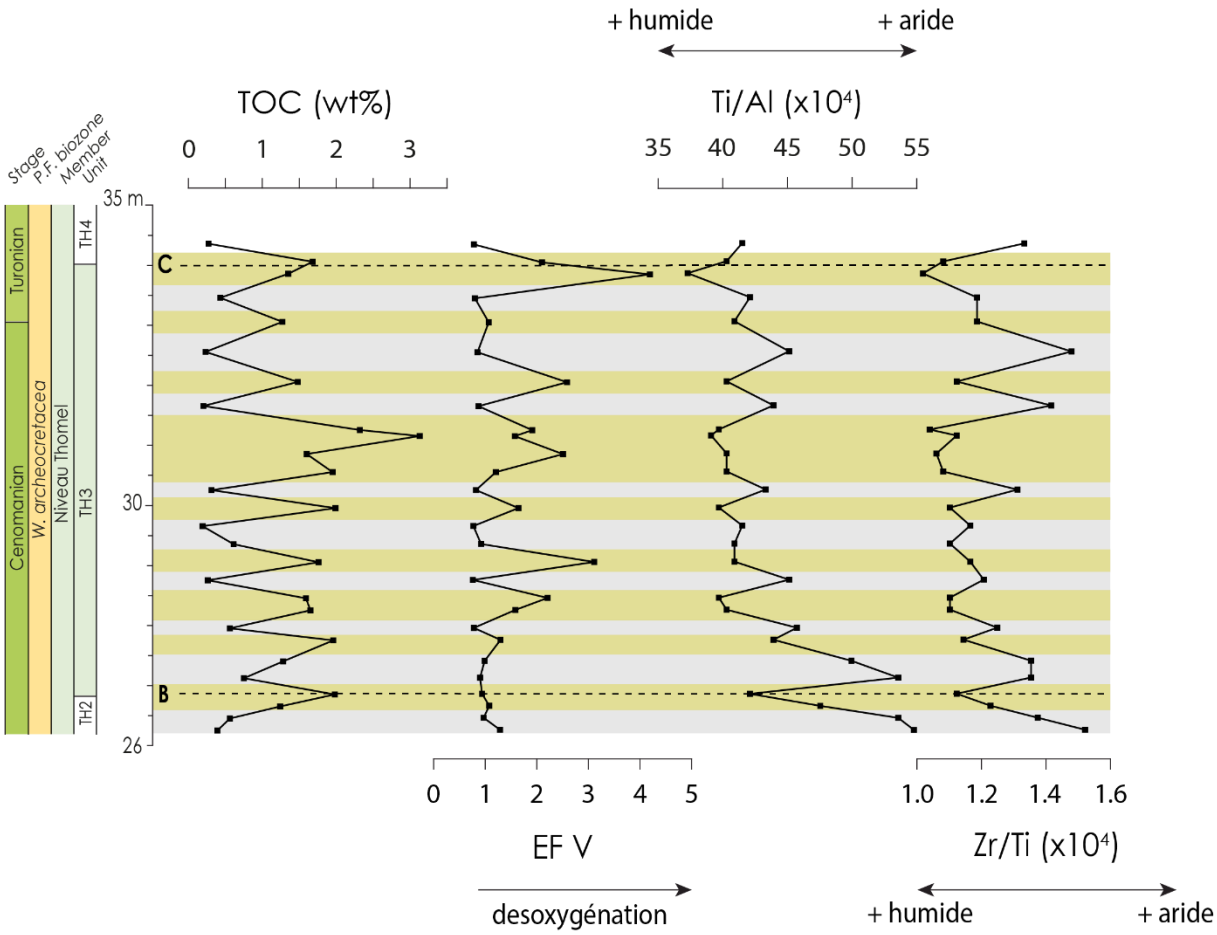


Figure 7.5 *Comparaison de l'évolution du TOC, des enrichissements des éléments indicateurs des conditions d'altération (Ti et Zr) et des conditions d'oxygénation (EF V) au sein de l'unité TH3 de la coupe de Lambruisse*

Ainsi, des conditions appauvries en oxygène dans le Bassin Vocontien semblent s'être particulièrement développées pendant des phases plus humides. Une productivité primaire soutenue par une augmentation des apports de nutriments aurait ainsi pu appauvrir les eaux profondes en oxygène, par export de matière organique. De plus, un apport d'eau douce par run-off, en particulier dans des bassins semi-restreints, est susceptible d'entrainer une stratification induite par une différence de densité entre des eaux de surfaces et les eaux profondes, permettant un développement et l'intensification de l'appauvrissement en oxygène. Ce modèle de désoxygénation est ainsi semblable à celui conduisant au dépôt de niveaux de sapropels plio-quaternaires dans le bassin est-méditerranéen lors des périodes de minima des cycles de précession entrainant une décharge fluviatile du Nil plus importante (e.g. Meyers, 2006). Il est cependant difficile de savoir si, au sein du Bassin Vocontien, la circulation est estuarienne comme au sein de la Mer Noire, où les apports d'eau douce d'origine fluviatile sont importants et induisent une stratification de la colonne d'eau suffisamment intense pour développer des conditions euxiniques, ou si l'évaporation forte des eaux est compensée par un renouvellement par des apports extérieurs d'eaux moins salées (eaux de l'Atlantique Central ? de l'Ouest-Téthys ?) dans le cas d'une circulation anti-estuarienne comme en Méditerranée actuelle.

VIII. Influence du volcanisme sur les conditions d'oxygénation

La carte ci-dessous (Fig. 8.1) et le tableau associé (Tab. 8.1) résument la position des sites, le type de données et les références utilisés dans cee chapitre VIII de discussion.

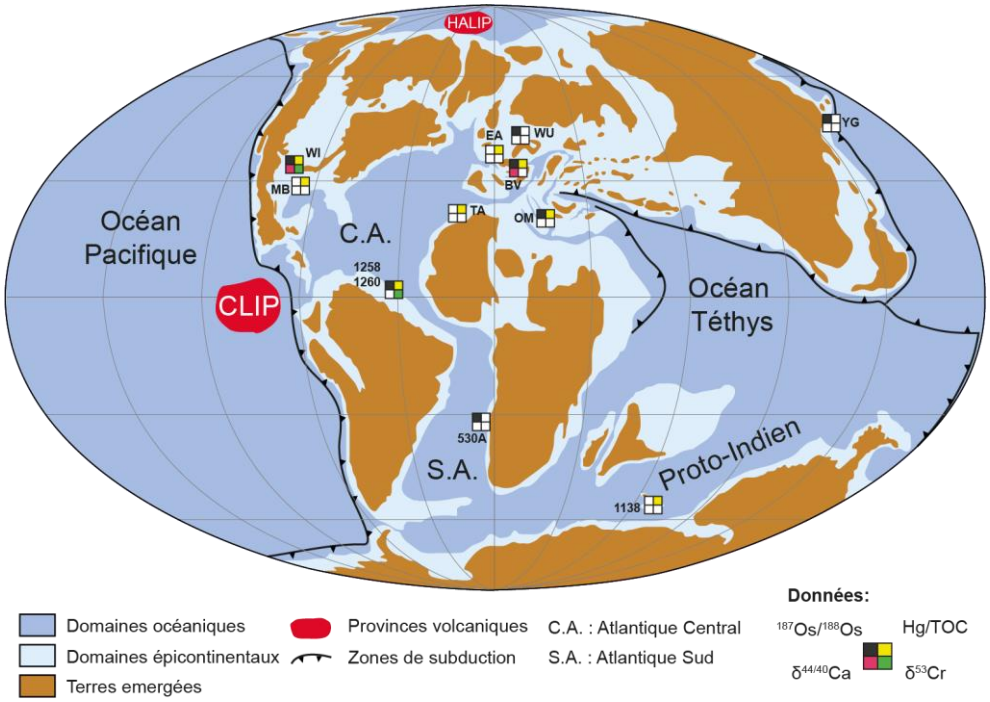


Figure 8.1 *Carte paléogéographique au Turonien (90 Ma) modifiée de Blakey (2011) et localisation des sites (coupes, forages, sites DSDP, ODP) mentionnés dans la partie 4. de la Discussion. Les noms associés à chaque site correspondent à l'abréviation du nom de la coupe ou du forage à terre, le numéro à celui des sites DSDP ou ODP. Ces derniers sont explicités dans le Tableau 6.1. ci-après. Les couleurs associées à chaque site correspondent aux rapports $^{187}Os/^{188}Os$ (Noir), Hg/TOC (Jaune), $\delta^{44/40}Ca$ (Rouge) et aux enrichissements en Cr ou mesures de $\delta^{53}Cr$ (Vert).*

Bassins et Sites		**Données**				**Références**
Bassins européens		$^{187}Os/^{188}Os$	Hg/TOC	$\delta^{44/40}Ca$	$\delta^{53}Cr$	
Bassin Vocontien (**BV**)	Pont d'Issole	•	•	•		Du Vivier et al., 2014; Du Vivier et al., 2015b; Percival et al., 2018
	Clot Chevalier		•			Percival et al., 2018
Bassin de Basse-Saxe (**WU**)	Wunstorf	•				Du Vivier et al., 2014
Bassin Anglo-Parisien (**EA**)	Eastbourne		•			Percival et al., 2018
Ouest-Téthys						
Bassin d'Ombrie-Marche (**OM**)	Furlo	•	•			Turgeon et Creaser, 2008; Percival et al., 2018
Atlantique Central						
Tarfaya (**TA**)			•			Percival et al., 2018
Demerara Rise (Sites ODP **1258**, **1260**)		•	•		•	Turgeon et Creaser, 2008; Wang et al., 2016; Percival et al., 2018
Atlantique Sud						
Marge de l'Angola (Site DSDP **530A**)		•				Du Vivier et al., 2014
Amérique du Nord						
Western Interior (**PO**: Forage de Portland)		•	•	•	•	Du Vivier et al., 2014; Holmden et al., 2016; Percival et al., 2018
Bassin de Maverick (**MB**: Forages de Innes-1 et de Iona)			•			Scaife et al., 2017
Proto-Indien						
Plateau des Kerguelen (Site ODP **1138**)			•			Percival et al., 2018
Pacifique						
Marge du Japon (**YB**: Yezo Group)		•				Du Vivier et al., 2015a

Tableau 8.1. *Tableau compilant l'ensemble des sites localisés sur la Figure 8.1. et les références utilisées pour chaque site dans le chapitre VIII.*

1. Évidences d'un évènement d'origine volcanique

La correspondance temporelle entre la formation de grandes provinces volcaniques et l'apparition d'évènements anoxiques au Crétacé (Jones et Jenkyns, 2001) a incité de nombreux chercheurs (e.g. Jones et Jenkyns, 2001; Leckie et al., 2002; Keller, 2008; Jenkyns, 2010) à proposer une relation de cause à effet, basée notamment sur la perturbation de cycles biogéochimiques.

L'initiation de l'OAE 2 a été attribué à l'activité des provinces volcaniques des Caraïbes (CLIP; Orth et al., 1993; Sinton et Duncan, 1997; Jones et Jenkyns, 2001; Du Vivier et al., 2014) et/ou du Haut-Arctique (HALIP; Zheng et al., 2013; Eldrett et al., 2014). Des travaux de datation sur ces deux provinces ont respectivement permis de donner des âges compris entre 100 et 90 Ma pour le CLIP (Buchs et al., 2018) avec un pulse d'activité entre 95 et 92 Ma (Snow et al., 2005) et compris entre 130 et 80 Ma pour le volcanisme du Haut-Arctique (Tegner et al., 2011) avec une transition entre une phase de volcanisme tholéitique vers une phase alcaline correspondant au début d'un cycle volcanique vers 94 Ma (Kingsbury et al., 2017)

L'évidence la plus directe d'un évènement volcanique à l'initiation de l'OAE 2 est l'enregistrement à l'échelle globale d'une excursion négative des isotopes de l'Os ($^{187}Os/^{188}Os$) débutant environ 30 kyr avant le début de l'OAE 2 et se terminant ~240 kyr après le début de celui-ci (Turgeon et Creaser, 2008; Du Vivier et al., 2014, 2015) (Fig. 8.2). Cette excursion majeure marquée par des valeurs typiques du manteau ($^{187}Os/^{188}Os = 0.13$; Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 2000) a été enregistrée dans le Bassin Vocontien, au niveau de la coupe de Pont d'Issole, ainsi que dans de nombreux autres bassins comme dans le Western Interior (USA), au sein du bassin d'Ombrie-Marche (Italie), du bassin de Basse-Saxe (Allemagne), au niveau de la marge Pacifique du Japon et dans l'Océan Atlantique Central et Sud (Du Vivier et al., 2014; Du Vivier et al., 2015). Cette excursion résulterait d'une injection massive d'Os d'origine hydrothermale dans les océans représentant une augmentation de la concentration d'Os global atteignant 30 à 50 fois la concentration pré-OAE (Turgeon et Creaser, 2008). Une première excursion de plus faible amplitude a également été enregistrée au niveau de plusieurs sites (marge Pacifique du Japon, Western Interior) et pourrait correspondre à l'enregistrement d'un premier pulse d'activité hydrothermale de plus faible intensité, ~250 à 350 kyr avant l'OAE 2 (Du Vivier et al., 2014, 2015).

L'enregistrement de perturbations d'autres traceurs isotopiques radiogéniques tels que l'εNd (MacLeod et al., 2008; Martin et al., 2012; Zheng et al., 2013, 2016) ou le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Jones et Jenkyns, 2001; Blättler et al., 2011) soutiennent également l'hypothèse d'une intense activité hydrothermale associée à l'OAE 2. En particulier, à Demerara Rise, le signal isotopique en Nd présente une excursion positive (MacLeod et al., 2008; Martin et al., 2012) temporellement concordante avec l'excursion négative des isotopes de l'Os (Turgeon et Creaser, 2008). Celle-ci a cependant également

été interprétée comme la conséquence d'une perturbation de la circulation océanique et d'un changement d'origine des masses d'eaux dans la partie Sud de l'Atlantique Central (Martin et al., 2012)

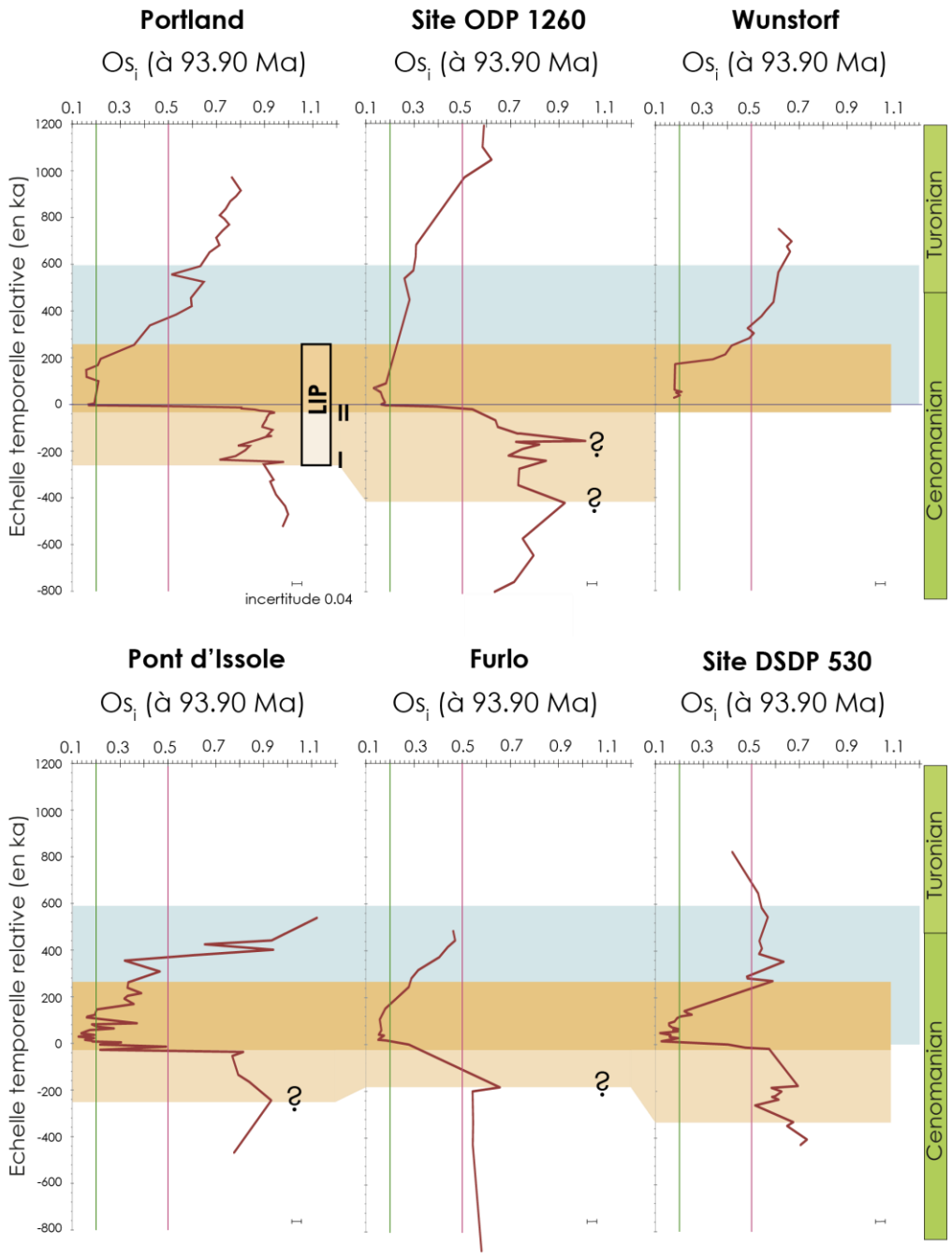


Figure 8.2 *Evolution du rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial calculé à 93.90 Ma à travers l'OAE 2 au niveau de Demerara Rise (site ODP 1260), de l'Atlantique Sud (site DSDP 530), du bassin du Western Interior (forage de Portland#1), du Bassin d'Ombrie-marche (Furlo), du Bassin Vocontien (Pont d'Issole) et du Lower Saxony Basin (Wunstorf) (Modifié de Du Vivier et al., 2014). Les âges sur l'échelle verticale sont des âges relatifs par rapport à l'initiation de l'OAE 2. La durée de l'évènement (600 kyr) est basée sur les travaux de chronostratigraphie sur la coupe de Portland (Sageman et al., 2006; Meyers et al., 2012a; Ma et al., 2014), représentée par la bande grisée. La bande orangée foncée correspond à l'excursion négative majeure initiée au niveau du pulse « II ». La bande orangée claire correspond à l'intervalle suivant le pulse « I » particulièrement observé à Portland et au niveau du site DSDP 530. La position hypothétique du pulse « I » est représentée par les points d'interrogation.*

Des travaux récents de mesures de concentrations relatives en Hg rapportés au TOC (Scaife et al., 2017), ont mis en évidence des concentrations particulièrement élevées à l'initiation de l'OAE 2 comme observées à Demerara Rise (site 1258) (Fig. 8.23). Des concentrations anormalement élevées en Hg, suggèrent un apport d'origine volcanique juste avant l'initiation de l'OAE 2. Tout comme pour l'enregistrement de l'excursion négative de l'Os, le retour à des valeurs des rapports Hg/TOC plus faibles dans les enregistrements sédimentaires intervient au niveau du pic « B » de l'excursion positive du $\delta^{13}C$. La concordance temporelle entre ces deux enregistrements géochimiques interprétés comme l'expression d'une activité hydrothermale forte suggère qu'ils résultent d'un même évènement. Des concentrations plus élevées en Hg sur le même intervalle de temps a également été mise en évidence au sein du Bassin de Maverick (forage de Iona) dans le Texas (Scaife et al., 2017), suggérant une extension au moins régionale de l'augmentation en Hg de l'eau de mer. Un enrichissement a, par ailleurs, été mis en évidence de début de l'OAE 2 au niveau du site ODP 1138 (Plateau des Kerguelen) (Percival et al., 2018), même si la détermination précise de l'initiation de cet enrichissement est impossible à cause d'une érosion à la base de l'OAE 2. En revanche l'absence d'enrichissements en Hg au sein d'autres coupes (Pont d'Issole, Eastbourne, Furlo, Tarfaya; Percival et al., 2018) indique une dispersion faible du Hg à travers le monde résultant d'une émission uniquement sous-marine et non subaérienne. Cette dispersion hétérogène du Hg par rapport celle de l'Os pourrait être le résultat d'un temps de résidence plus long pour l'Os (10-50 kyr; Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 2000) que pour le Hg (<1 kyr; Gill et Fitzgerald, 1988). Ainsi, la présence d'enrichissements en Hg pourrait révéler soit la proximité avec la source volcanique soit une connexion avec le flux de Hg selon le déplacement des masses d'eaux océaniques. La province volcanique des Caraïbes est la source privilégiée pour expliquer les enrichissements en Hg à Demerara Rise et dans le Bassin de Maverick. Il est cependant difficile d'expliquer ceux déterminés le long du site ODP 1138 et seules des considérations de circulation océanique, un dégazage partiellement subaérien ou l'activité synchrone de la province volcanique de Madagascar relativement proche mais datée entre 90 et 86 Ma (Courtillot et Renne, 2003) semblent envisageables.

D'autres travaux récents d'analyse des isotopes du Cr ($\delta^{53}Cr$) effectués le long du forage de Portland (Western Interior; Holmden et al., 2016) indiquent une excursion négative bien marquée pendant l'OAE 2 atteignant des valeurs typiques de basalte. Cette excursion synchrone d'un pic de concentration en Cr authigène dans les sédiments est interprétée comme reflétant un apport massif de Cr(III) d'origine hydrothermale comptant pour 90% de la concentration en Cr mesurée dans les sédiments (Holmden et al., 2016).

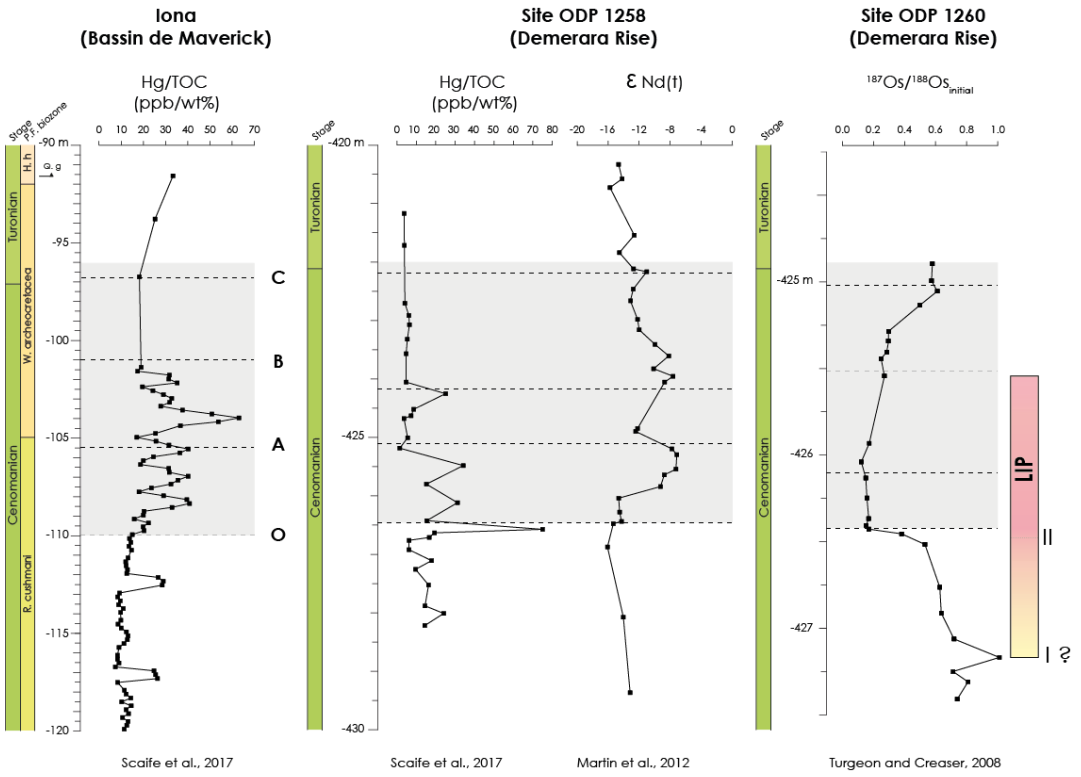


Figure 8.3 *Comparaison des teneurs en Hg reportées au TOC pour le forage d'Iona (Bassin de Maverick) et le site 1138 (Demerara Rise; Scaife et al., 2017) avec les compositions isotopiques en Nd (εNd) (Martin et al., 2012) et le rapport isotopique $^{187}Os/^{188}Os$ (Turgeon et Creaser, 2008) pour le site 1260 (Demerara Rise).*

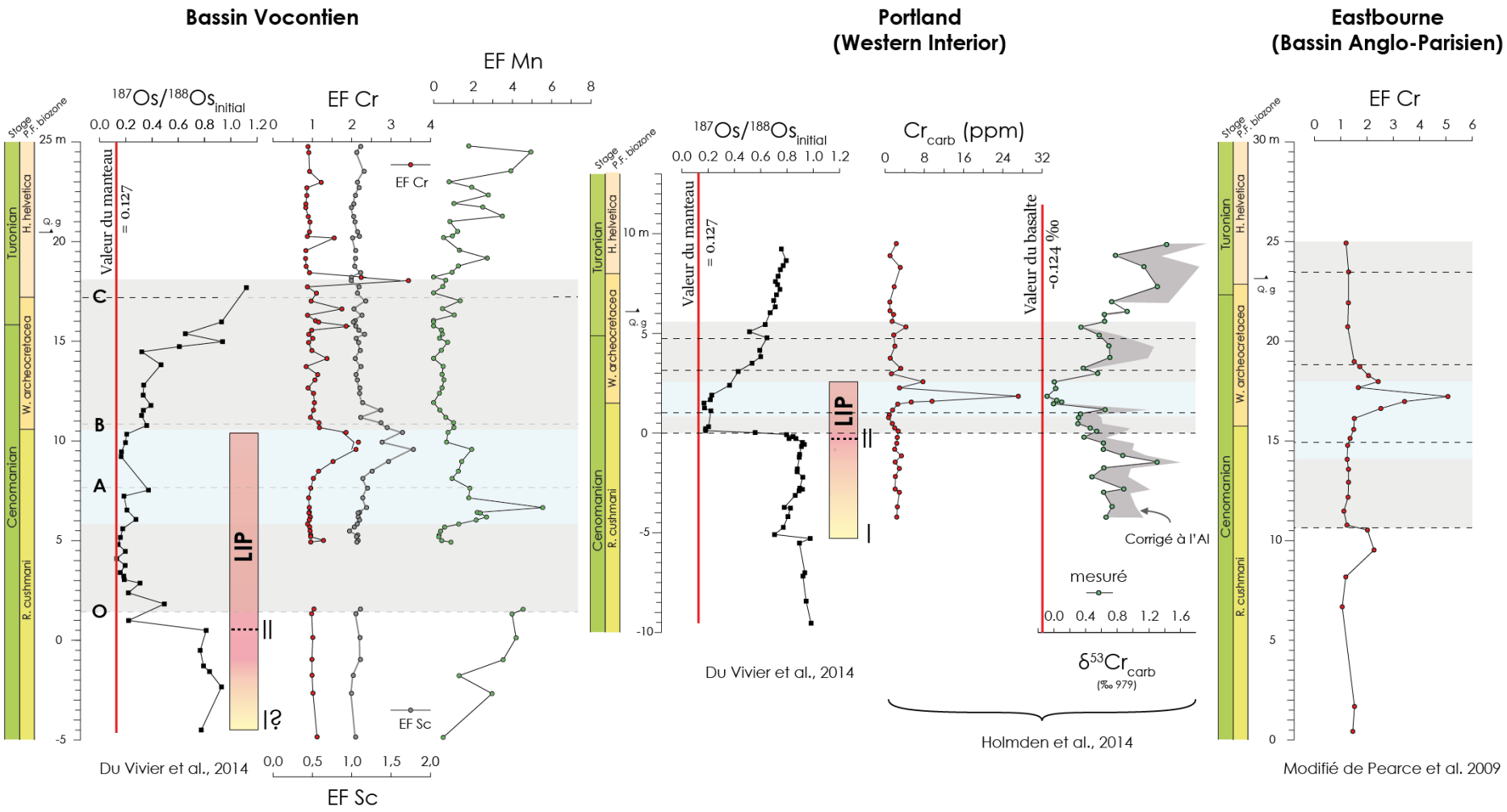
Par ailleurs, des concentrations anormalement élevées en éléments traces (Cr, Ir, Sc) interprétées comme enregistrant une activité hydrothermale ont été observées à l'échelle globale au sein de l'OAE 2 (Orth et al., 1993; Snow et al., 2005; Pearce et al., 2009; Eldrett et al., 2014; Holmden et al., 2016). Des enrichissements synchrones en Cr et en Sc ont été enregistrés le long de la coupe de Lambruisse, particulièrement entre les pics isotopiques A et B (Fig. 8.4). Ces derniers sont stratigraphiquement corrélés avec les enrichissements en Cr des coupes d'Eastbourne (Bassin Anglo-Parisien; Pearce et al., 2009) ainsi qu'avec l'excursion des isotopes du Cr et les enrichissements en Cr de la coupe de Portland (Western Interior; Holmden et al., 2016) (Fig. 8.4).

Le décalage temporel entre ces enrichissements en métaux traces et le début de l'excursion isotopique en Os, observé sur ces trois coupes, a été interprétés comme l'enregistrement de deux épisodes volcaniques distincts (VP1 et VP2; Zheng et al., 2013). Du fait de la position stratigraphique de ces enrichissements situés entre les pics « A » et « B » de l'excursion positive du $\delta^{13}C$ et plus particulièrement au sein du PCE, comme observé le long de la coupe d'Eastbourne (Pearce et al., 2009), au sein des bassins nord-américains (Western Interior et Bassin de Maverick; Eldrett et al., 2014) ainsi que dans le Bassin Vocontien (Fig. 8.4), il a été proposé que l'arrivée d'eaux boréales au cours du PCE aurait permis le transport de ces éléments traces métalliques d'origine hydrothermale. Ainsi, Zheng et al. (2013, 2016) et Eldrett et al. (2014, 2017) proposent que la source de ces apports soit elle-même boréale et impliquerait une activité de la province volcanique du Haut-Arctique à l'origine de l'OAE 2.

Cette interprétation est cependant controversée (voir Jenkyns et al., 2017) puisqu'aucun enrichissement spécifique en ces éléments traces métalliques n'est observée à l'initiation de l'excursion négative des isotopes de l'Os (Fig. 8.4). L'apparition et la disparition simultanées de cette excursion implique des conditions de paléocirculation suffisamment actives (cf. Trabucho Alexandre et al., 2010) pour expliquer des compositions isotopiques homogènes dans l'ensemble des bassins mondiaux (Du Vivier et al., 2014, 2015). Or, les temps de résidence de l'Os (10-50 kyr) et du Cr (9-40 kyr; Reinhard et al., 2013) étant similaires, il est difficile sur la seule base de conditions océanographiques d'expliquer le décalage temporel, d'environ 120-150 kyr, déterminé sur la base des contraintes chronostratigraphiques à Portland (Sageman et al., 2006), des enrichissements en Cr et de l'excursion négative du $\delta^{53}Cr$ avec l'excursion négative du $^{187}Os/^{188}Os$.

L'explication la plus satisfaisante viendrait du fait que le chrome libéré par hydrothermalisme sous forme réduite Cr(III) ait été oxydé en Cr(VI) permettant sa diffusion dans les océans du fait d'une plus grande solubilité du Cr(VI) par rapport au Cr(III) (Cranston et Murray, 1978). En particulier, l'action des oxydes de manganèse sur le Cr(III) permet son oxydation en Cr(VI) (Eary et Rai, 1987). Dans le Bassin Vocontien, l'enrichissement en Cr suit la réoxygénation du PCE marqué par l'enrichissement en Mn (Fig. 8.4). Le retour à des conditions plus réductrices à la fin de cet évènement aurait permis la libération de Cr réduit insoluble et ainsi le dépôt de Cr. Une autre possibilité avancée par Jenkyns et al. (2017) est que la réoxygénation associée au PCE aurait favorisé l'oxydation de la matière organique et des sulfures et ainsi la remobilisation suivi du dépôt des métaux piégés.

Figure 8.4 (page suivante) *Comparaisons multiple entre (1) les enrichissements en Cr mesurés à Lambruisse, Eastbourne* (Pearce et al., 2009) *(calculés sous forme de facteur d'enrichissement par rapport à la croûte continentale supérieure) et à Portland* (Holmden et al., 2016) *(concentrations en Cr uniquement mesurée au sein de la fraction carbonatée) avec (2) le signal isotopique du $\delta^{53}Cr$ à Portland* (Holmden et al., 2016), *(3) les enrichissements en Sc et Mn à Lambruisse et (4) la durée d'activité de la province volcanique déterminée par l'excursion négative du rapport $^{187}Os/^{188}Os$ à Pont d'Issole et Portland* (Du Vivier et al., 2014). *L'intervalle de l'OAE 2 est indiqué par la zone grisée, le PCE par la zone bleutée. La corrélation chimiostratigraphique entre les coupes a été permise par la reconnaissance des pics de $\delta^{13}C$ « A », « B », « C » et de l'initiation « O » de l'excursion positive.*


Bassin Vocontien
Portland
(Western Interior)
Eastbourne
(Bassin Anglo-Parisien)
Stage
P.F. biozone
Turonian
H. helvetica
W. archeocretacea
Cenomanian
R. cushmani
Q. g
$^{187}Os/^{188}Os_{initial}$
Valeur du manteau
= 0.127
EF Mn
EF Cr
EF Sc
C
B
A
O
LIP
I?
I
II
Du Vivier et al., 2014
Cr_{carb} (ppm)
Valeur du basalte
-0.124 ‰
Corrigé à l'Al
mesuré
$\delta^{53}Cr_{carb}$
(‰ 979)
Holmden et al., 2014
Modifié de Pearce et al. 2009

2. Conséquences d'un évènement volcanique sur les cycles biogéochimiques du carbone et du soufre

2.1. Perturbations du cycle biogéochimique du carbone

Une des conséquences d'une activité volcanique accrue est la libération dans les océans et dans l'atmosphère de composés gazeux et, en particulier, de CO_2 mais aussi de SO_2. Ainsi, la période du Crétacé, associée à une la mise en place de plusieurs provinces volcaniques (Jones et Jenkyns, 2001) et à une production de croûte océanique élevée (e.g. Larson, 1991), est caractérisée par des pCO_2 culminant à l'initiation de l'OAE 2, dont les valeurs oscillent entre 500 à 3300 ppmv selon les reconstructions (Bice et al., 2006; Barclay et al., 2010; Sinninghe Damsté et al., 2010; Hay, 2011). Cette augmentation de la pCO_2 a également été enregistrée dans le Bassin Vocontien sur la base de mesures du $\Delta^{13}C$ (Jarvis et al., 2011; Gale et al., 2018; Danzelle et al., in prep.; voir Fig. 7.2).

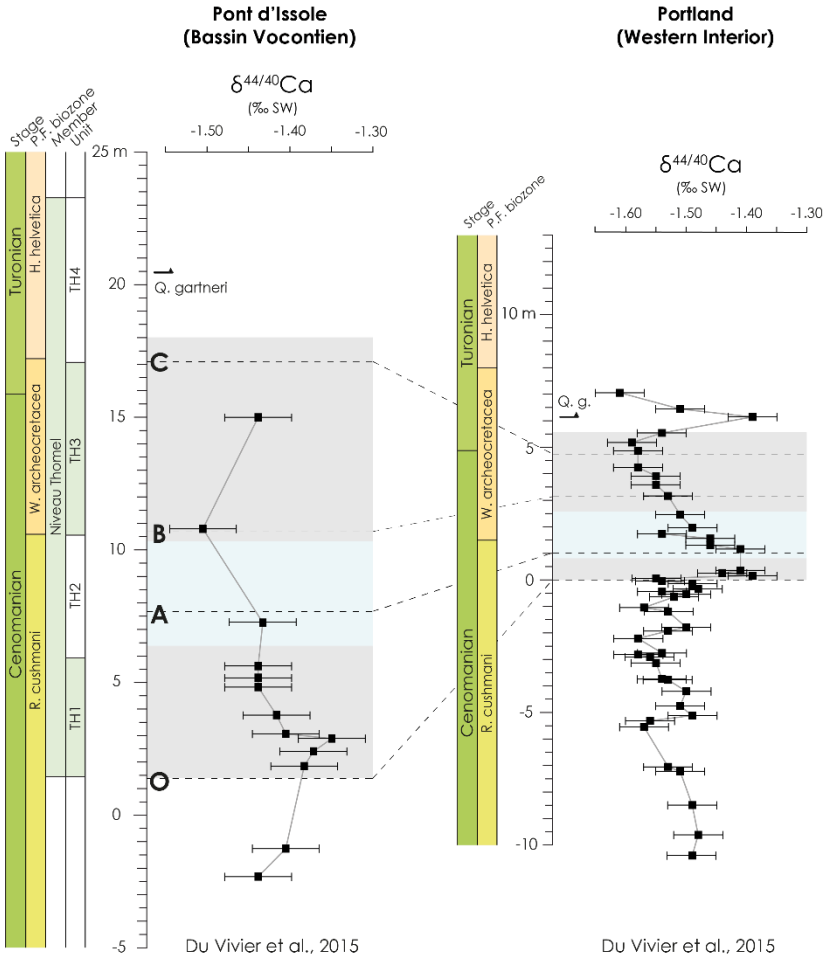


Figure 8.5 *Variations des compositions isotopiques en Ca ($\delta^{44/40}Ca$) des coupes de Pont d'Issole et de Portland (Western Interior) (Du Vivier et al., 2015). Les barres d'erreur associées à chaque valeur mesurée sont de 0.04‰ (2σ)*

Des analyses des isotopes du calcium le long des coupes de Pont d'Issole et de Portland (Du Vivier et al., 2015) ont, par ailleurs, montré que l'initiation de l'OAE 2 était associée à une excursion positive du $\delta^{44/40}Ca$ (Fig. 8.5). Des travaux de modélisation ont montré que l'évolution des compositions isotopiques observées ne pouvait résulter que d'une diminution du facteur de fractionnement associée à la formation de carbonates (Du Vivier et al., 2015). Celle-ci correspond à une diminution de l'état de saturation de l'eau de mer et du taux de précipitation de carbonates ainsi qu'à une augmentation du rapport Ca/CO_3. Ainsi, Du Vivier et al. (2015) ont proposé que l'émission de CO_2 ait consommé le CO_3^{2-} de l'eau de mer et aurait conduit à une acidification temporaire des océans. L'évolution du signal de $\delta^{44/40}Ca$ vers les valeurs maximales au début de l'OAE 2 étant synchrone avec l'excursion positive du $\Delta^{13}C$ des coupes du Bassin Vocontien, l'apport de CO_2 d'origine volcanique comme l'élément déclencheur de la perturbation du cycle du carbone à l'origine de l'OAE 2 semble être l'hypothèse la plus probable.

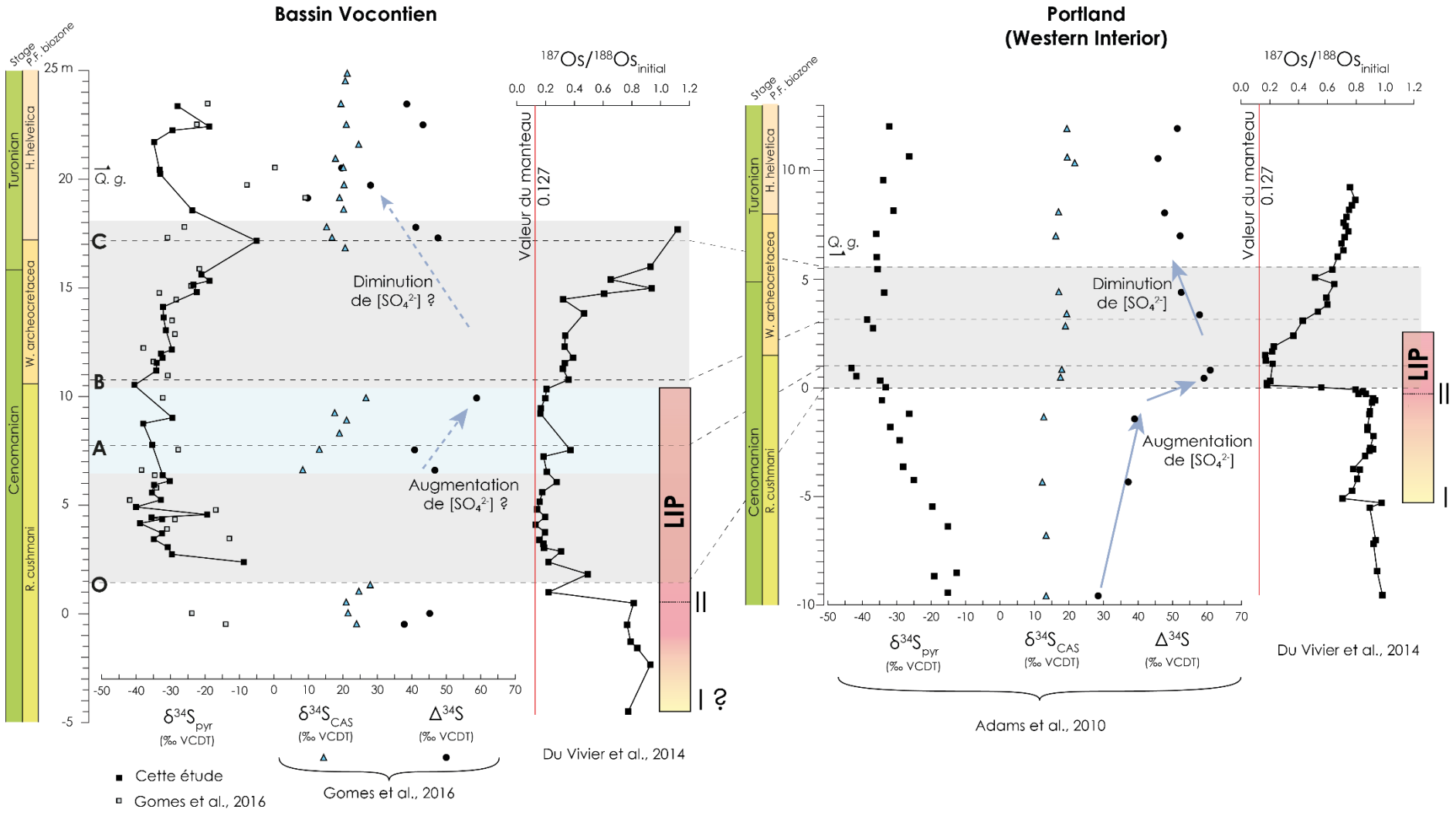
2.2. Perturbations du cycle biogéochimique du soufre

Une perturbation du cycle du soufre associée à l'épisode de volcanisme, a, par ailleurs, été mise en évidence au cours de l'OAE 2. Celle-ci a été proposée sur la base d'analyses des isotopes du soufre issues à la fois des fractions sulfidiques et carbonatées des sédiments (Adams et al., 2010; Poulton et al., 2015). Comme présentée précédemment (paragraphe 2.2. du chapitre VI), l'OAE 2 est caractérisé par une excursion négative du $\delta^{34}S_{pyr}$, interprétée comme (1) le résultat d'une augmentation de la quantité de matière organique disponible pour alimenter le processus de sulfato-réduction bactérienne, ainsi que (2) d'un couplage plus important des réservoirs de sulfates de l'eau de mer avec les sulfures contenus dans l'eau de porosité et/ou dans la colonne d'eau (Adams et al., 2010; Gomes et al., 2016; Danzelle et al., 2018). La concordance temporelle entre l'excursion négative du $\delta^{34}S_{pyr}$ avec celle du rapport $^{187}Os/^{188}Os$ (Fig. 8.6) soutiendrait l'hypothèse d'une augmentation de la quantité de sulfates issus de l'oxydation de composés soufrés d'origine volcanique dans les océans. Cette concordance est également observée le long de la coupe de Portland (Adams et al., 2010) (Fig. 8.6). Au niveau de cette coupe, les compositions en $\delta^{34}S_{pyr}$ antérieurs à l'OAE 2 indiquent une première inflexion du signal de $\delta^{34}S_{pyr}$ vers des valeurs négatives semblant être concordante avec le premier pulse d'activité volcanique « I », enregistré environ 350 kyr avant l'OAE 2 (Du Vivier et al., 2014) (Fig. 8.6). Cette diminution du $\delta^{34}S_{pyr}$ antérieure à l'OAE 2, suggère la formation et l'enfouissement de sulfures à l'échelle du bassin, et correspond également à la mise en place des conditions appauvries en oxygène dans le Western Interior à la base du Cénomanien supérieur (Eldrett et al., 2017). La seconde diminution à la base de l'OAE 2 observée à la fois dans le Western Interior (Adams et al., 2010), dans le Bassin Vocontien (Gomes et al., 2016; Danzelle et al., 2018) ainsi que dans l'Océan Ouest-Téthys (Gomes et al., 2016) suit temporellement le second pulse volcanique « II », et indique donc une perturbation globale du cycle du soufre.

Les analyses couplées des compositions isotopiques du soufre contenues dans les carbonates ($\delta^{34}S_{CAS}$; CAS = Carbonate-Associated Sulfate) ont également été réalisées le long des coupes de Pont d'Issole (Gomes et al., 2016) et de Portland (Adams et al., 2010) (Fig. 8.6). La composition isotopique des carbonates représentant celle des sulfates de l'eau de mer, celle-ci est dépendante des flux d'entrée (apports fluviatiles, volcanisme, oxydation des sulfures principalement) et de sortie (formation de sulfures). L'enfouissement massif de pyrite appauvries en ^{34}S pendant l'OAE 2 (Ohkouchi et al., 1999; Hetzel et al., 2009; Poulton et al., 2015; Owens et al., 2013, 2017; Danzelle et al., 2018) a permis d'enrichir le réservoir résiduel de l'eau de mer en ^{34}S. Ainsi, une excursion positive d'environ 6‰ du $\delta^{34}S_{CAS}$ est enregistrée le long de la coupe de Portland à l'initiation de l'OAE 2 (Adams et al., 2010) (Fig. 8.6).

À Pont d'Issole, les données $\delta^{34}S_{CAS}$ ne recouvrent que les intervalles riches en carbonates (pré-OAE, TH2, Post-OAE) ne permettant pas de suivre de manière continue l'évolution des compositions isotopiques des CAS à limite Cénomanien-Turonien (Gomes et al., 2016). Il semble néanmoins que les compositions isotopiques des sulfures et des carbonates ne soient pas couplées. En particulier, ce découplage est bien visible pendant le PCE (Fig. 8.6) et suggère une augmentation du facteur de fractionnement associé à la formation de pyrite à partir du réservoir de sulfates. L'augmentation du facteur de fractionnement mis davantage en évidence dans le Western Interior correspond à l'augmentation du $\Delta^{34}S$ (= $\delta^{34}S_{CAS}$ - $\delta^{34}S_{pyr}$) d'abord progressive environ 500 kyr avant l'OAE 2, puis brutale à l'initiation de l'OAE 2. Celui-ci est majoritairement contrôlé par la disponibilité en sulfates (Algeo et al., 2015) puisque si celle-ci doit être suffisamment importante pour pouvoir permettre aux organismes sulfato-réducteurs de préférentiellement incorporer du ^{32}S expliquant les très faibles valeurs de $\delta^{34}S_{pyr}$ observées à l'échelle globale. De nombreuses études ont montré, par modélisation du cycle du soufre, que les concentrations en sulfate dans l'eau de mer étaient comprises entre 2 et 14 mM (Lowenstein et al., 2003; Adams et al., 2010; Owens et al., 2013; Poulton et al., 2015; Gomes et al., 2016), c'est-à-dire très faibles par rapport aux concentrations actuelles (29 mM; Wortmann et Paytan, 2012). Ainsi, pour supporter une augmentation globale de l'enfouissement de pyrite, Adams et al. (2010) proposent qu'un apport massif de soufre d'origine volcanique fût à l'origine d'une forte augmentation de la concentration en sulfate.

Figure 8.6 (page suivante) *Comparaison de l'évolution des compositions isotopiques du S mesurées sur pyrite ($\delta^{34}S_{pyr}$) et sur CAS ainsi que du $\Delta^{34}S$ le long des coupes de Pont d'Issole et de Portland avec les rapports isotopiques $^{187}Os/^{188}Os$. Les barres verticales associées correspondent aux intervalles de temps d'activité hydrothermale correspondant aux phases de formations « 1 » et « 2 » d'une grande province volcanique (LIP) interprétées d'après les excursions négatives des isotopes de l'Os (Du Vivier et al., 2014)*


Bassin Vocontien
Portland
(Western Interior)
Stage
P.F. biozone
Turonian
H. helvetica
W. archeocretacea
Cenomanian
R. cushmani
25 m
20
15
10
5
0
-5
10 m
Q. g.
C
B
A
O
Diminution
de [SO4 2-] ?
Augmentation
de [SO4 2-] ?
Diminution
de [SO4 2-]
Augmentation
de [SO4 2-]
187Os/188Os initial
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2
Valeur du manteau
0.127
LIP
II
I
I ?
δ34Spyr
(‰ VCDT)
δ34SCAS
(‰ VCDT)
Δ34S
(‰ VCDT)
-50 -40 -30 -20 -10 0 10 20 30 40 50 60 70
Cette étude
Gomes et al., 2016
Gomes et al., 2016
Du Vivier et al., 2014
Adams et al., 2010
Du Vivier et al., 2014

3. Conclusions

L'augmentation synchrone des concentrations en CO_2 dans l'océan et l'atmosphère a permis d'alimenter la productivité primaire notamment via l'altération plus importante en domaines continentaux, qui a pu favoriser l'apport de nutriments dans les zones photique des océans. L'export plus important de matière organique plus important ainsi qu'une disponibilité en sulfates également plus importante, dans un contexte d'océans globalement riches en Fe, ont vraisemblablement permis d'alimenter le processus de sulfato-réduction à l'échelle globale. Le développement de conditions sulfidiques dans les sédiments ou plus haut dans la colonne d'eau dans les bassins favorables à l'appauvrissement en oxygène (bassins restreints, eaux de fonds peu ventilées) aurait été le point de départ d'un mécanisme de rétroaction positive impliquant le recyclage de nutriment (N et P).

Par ailleurs, un volcanisme sous-marin émettant de grandes quantités de métaux biolimitants (principalement Fe, Cu, V) a également permis de soutenir la productivité primaire comme proposé par de nombreux auteurs (Sinton et Duncan, 1997; Kerr, 1998; Leckie et al., 2002; Erba, 2004; Snow et al., 2005). L'émission de métaux (principalement Fe, Mn) et de soufre réduits et leur oxydation dans la colonne d'eau fut probablement aussi un mécanisme majeur de consommation de l'oxygène libre des océans (e.g. Sinton et Duncan, 1997).

L'existence d'un évènement volcanique majeur précédent l'OAE 2, et d'un pulse d'activité associé à son initiation, constituent sans aucun doute l'évènement déclencheur de l'OAE 2.

Conclusions générales

L'étude géochimique multi-proxies, menée au cours de ce travail de thèse, sur les coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse a permis de reconstituer une évolution des conditions paléo-environnementale et plus particulièrement l'évolution des conditions d'oxygénation du Bassin Vocontien au cours de l'OAE 2 et de relier cette évolutions avec celle des grands cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote, du soufre, de fer et du phosphore.

Les analyses du contenu organique, des concentrations des éléments majeurs et traces sensibles aux conditions redox, de la spéciation du fer, de l'isotopie de l'azote et du soufre mettent en évidence la présence de conditions appauvries en oxygène dans les domaines profonds du Bassin Vocontien. Par ailleurs, la reconstitution de l'évolution dans le temps de ces conditions révèle leur instabilité sur l'intervalle de l'OAE 2.

L'enregistrement de l'OAE 2 dans le Bassin Vocontien est ainsi marqué par des conditions appauvries en oxygène au sein de deux intervalles correspondant aux unités lithologiques TH1 et TH3, tandis que l'unité TH2 correspond à un intervalle de réoxygénation complète de la colonne d'eau et des sédiments. Enfin, l'unité TH4 marque la terminaison de l'OAE 2 et le retour progressif à des conditions normalement oxygénées. La réoxygénation du bassin au sein même de l'OAE 2 correspond temporellement au Plenus Cold Event, également enregistré dans la majorité des sites de l'hémisphère nord. Par ailleurs, même au sein des unités TH1 et TH3 des oscillations haute fréquence des conditions d'oxygénation ont été mises en évidence, indiquant une instabilité des conditions environnementales au cours de ces deux intervalles.

Par une analyse comparée des teneurs en TOC et des concentrations en éléments majeurs et traces, il a été possible de déterminer précisément les conditions d'oxygénations au cours de l'OAE 2 pour ce bassin et de les caractériser par des valeurs seuils en TOC. Les conditions oxiques sont ainsi caractérisées par de faibles concentrations de carbone organique dans les sédiments (inférieures à 0.3 wt %). Au-delà de ce seuil, les conditions ont été interprétées comme étant suboxiques et sont marquées par (1) la réduction des nitrates caractérisée, à Lambruisse, par une dénitrification et une ammonification de la matière organique et (2) la réduction des oxyhydroxides de Mn puis de de Fe marqués par un appauvrissement en ces deux éléments dans les sédiments. Enfin, les conditions anoxiques sont mis en évidence par des valeurs de TOC généralement supérieurs à 1.0 wt%, concomitantes avec un enrichissement en éléments traces sensibles à la présence de H_2S (Mo, V, Zn) et une intensification de la quantité de pyrites formées.

Compte tenu de la géométrie du Bassin Vocontien, contrôlée tectoniquement par des failles bordières actives, de la présence de marnes sombres uniquement dans les domaines profonds et de la mise en évidence de valeurs d'enrichissement en Mo et en U caractéristiques d'un faible renouvellement des eaux profondes, nous proposons que l'établissement de conditions appauvries en oxygène dans ce

bassin résulte principalement d'une stratification de la colonne d'eau. Ce modèle implique une augmentation de la préservation de la matière organique plutôt qu'une très forte augmentation de la productivité primaire en surface, il est ainsi cohérent d'observer des enrichissements relativement modestes en éléments associés à celle-ci (P, Ba, Cu, Ni). Par ailleurs, dans le cas d'une stratification, les oxyhydroxides de Mn et de Fe réduits au niveau de la chemocline participent à l'effet de « particulate shuttle » impliquant un export de Mo plus important vers les sédiments. Cette réduction induit également un recyclage du P adsorbé sur ces oxyhydroxides de Mn et de Fe à travers la chemocline. Cette stratification semble également impliquer que la reminéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau induit une ségrégation entre l'ammonium sous la chemocline et les nitrates au-dessus. Cette reminéralisation induit également par processus de dénitrification et d'anammox la conversion de l'ammonium et des nitrates en N_2 et de NO_2 gazeux et ainsi une perte nette d'azote disponible pour les producteurs primaires. Ce processus combiné à la régénération du P, serait ainsi à l'origine de la fixation de N_2 atmosphérique par des organismes diazotrophes au sein de la zone photique, révélée par des valeurs de $\delta^{15}N$ ponctuellement proches de 0‰, voire négatives le long de la coupe de Lambruisse.

Par ailleurs, les mesures isotopiques de $\delta^{34}S$ des pyrites combinées aux données de spéciation du fer, suggèrent que l'augmentation de la formation de pyrite, observée dès l'initiation de l'OAE 2 à Pont d'Issole, correspond à la transition d'un de cycle du soufre en système « fermé » vers un système « ouvert », correspondant en la transition vers un état où les sulfates de l'eau de mer sont toujours en connexion avec la zone à sulfato-reduction. L'absence d'évidence de conditions euxiniques ou d'anoxie permanente laisse supposer que le réservoir de sulfates dans l'eau de mer était suffisamment important pour diffuser au sein de la porosité des sédiments. Cette transition vers un cycle du soufre ouvert semble synchrone d'un accroissement d'une activité hydrothermale mise en évidence à Pont d'Issole, et à l'échelle globale, par des faibles valeurs de $^{187}Os/^{188}Os$ (Du Vivier et al., 2014). Dans un contexte de faible disponibilité en sulfate dans les océans au Crétacé supérieur (Wortmann and Paytan, 2012), il est donc envisageable que cet apport de sulfates soit d'origine volcanique et liée à l'activité d'une grande province ignée située au niveau des Caraïbes et/ou du Haut-Arctique.

L'apport massif de sulfates pourrait être considéré comme l'élément ayant alimenté la sulfato-réduction microbienne dans les sédiments du Bassin Vocontien. La formation de H_2S aurait ainsi favorisée la réduction des oxyhydroxides de Fe et la formation de pyrite et, par conséquent, la remobilisation du P vers la colonne d'eau. La conjugaison d'une productivité primaire alimentée par le recyclage du P et du développement vertical de conditions appauvries en oxygène dans les sédiments puis dans la partie inférieure de la colonne d'eau correspondrait ainsi en une boucle de rétroactions positive dans le Bassin Vocontien.

Associé à l'augmentation de la quantité de sulfates à l'initiation de l'OAE 2, un pic de Δ13C est également vu comme la signature d'un apport de carbone, probablement d'origine volcanique. Cette augmentation, également synchrone de la diminution de la quantité de $CaCO_3$ ainsi que d'une excursion positive du signal de $\delta^{44/40}Ca$ à Pont d'Issole (Du Vivier et al., 2015), pourrait non seulement être à

l'origine d'un réchauffement climatique global mais aussi d'une acidification de l'eau de mer. L''augmentation du CO_2 aurait également pu induire un climat plus chaud et plus hydrolysant, impliquant une diminution de la solubilité de l'O_2 atmosphérique dans l'eau de mer et favorisant l'altération continentale et ainsi l'apport de nutriments en domaine marin. Un climat plus humide pourrait également induire un apport d'eau douce dans le Bassin Vocontien favorisant la mise en place d'une colonne d'eau stratifiée, comme cela a été proposé dans le bassin de Basse-Saxe (van Helmond et al., 2015).

Ainsi, le volcanisme, par l'apport de sulfates et de CO_2, semble être le moteur de la mise en place de conditions appauvries en oxygène dans le Bassin Vocontien mais aussi à l'échelle globale comme le suggèrent la compilation mondiale des valeurs de $\delta^{34}S$ et des indicateurs de pCO_2.

L'enfouissement de carbone, sous forme de matière organique dans les sédiments, ainsi que la consommation de CO_2 par altération des silicates pourraient être la cause du refroidissement associé au Plenus Cold Event, comme observé par la chute des valeurs de pCO_2 dans le Bassin Vocontien et à l'échelle de l'hémisphère nord, synchrone d'une réoxygénation de la colonne d'eau. Cette observation confirme ainsi le lien entre pCO_2 et oxygénation. La terminaison de l'OAE 2 est également précédée d'un retour à des compositions isotopiques en Os similaires à celles précédant l'OAE 2 interprétée comme la terminaison de l'évènement volcanique et hydrothermal. Celle-ci est également accompagnée, de nouveau, d'une diminution de la pCO_2 ainsi que de la concentration en sulfates dans l'eau de mer.

La réponse à ces perturbations biogéochimiques associées à l'OAE 2 reste cependant largement hétérogène. Comme le Bassin Vocontien, d'autres bassins semi-confinés (Bassin de Basse-Saxe, Briançonnais, Bassin de Maverick ou Bassin du Levant) semblent avoir favorisé le développement de conditions appauvries en oxygène. Le développement d'une stratification semble également être le modèle de développement de conditions anoxiques dans l'Atlantique Central, présentant au Cénomanien et Turonien encore peu de connexions avec les autres océans. L'Atlantique Central est également le bassin où la désoxygénation de la colonne d'eau fut la plus intensément développée, impliquant une remontée de la chemocline probablement jusque dans la zone photique. D'un autre côté, les bassins les plus ouverts tels que l'Océan Pacifique ou le Proto-Indien semblent avoir été peu affectés par une désoxygénation ou alors de manière locale lorsque des courants d'upwellings ont pu être plus intenses. Par ailleurs, les zones où l'euxinie a pu envahir l'ensemble de la colonne d'eau et atteindre la zone photique (Sud de l'Atlantique Central et bassins téthysiens italiens) sont situées à des basses-latitudes et correspondent à des régions où la productivité primaire était très importante et où les courants d'upwellings ont pu localement faire remonter ces eaux profondes euxiniques.

Perspectives

Ce travail a particulièrement ouvert des questionnements auxquelles ils seraient interessant d'apporter des réponses. En particulier, concernant les conditions d'oxygénation du Bassin Vocontien, il serait intéressant de coupler les mesures d'enrichissements en éléments traces avec des données de nouveaux marqueurs redox isotopiques, encore peu appliqués à l'OAE 2 et aux OAEs en général. En particulier, l'acquisition de mesures isotopiques sur le Mo ($\delta^{98/95}$Mo) pourrait permettre, d'une part, de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une présence de conditions sulfiques ponctuelles dans les eaux profondes du Bassin Voconien, et d'autre part, de comparer le signal avec les signaux déjà publiés de l'Atlantique Central (Westermann et al., 2014; Dickson et al. 2016; Goldberg et al. 2016), de l'Ouest Téhys (Westermann et al., 2014) et du Proto-Indien (Dickson et al., 2017). Une comparaison entre ces signaux à l'échelle globale permettrait d'évaluer l'importance de la quantité de Mo présent dans l'eau de mer des différents bassins et de contrôler la pertinence de l'utilisation du Mo comme marqueurs de ventilation de la colonne d'eau par comparaison avec des environnements modernes. Par ailleurs, dans une étude récente Raven et al. (2018) ont proposé une extension verticale des conditions sulfidiques ayant atteint la zone photique dans le Bassin Vocontien, en se basant sur une comparaison entre la quantité de carbone organique dans la fraction décarbonatée et le rapport S/C de la matière organique. Cette interprétation des conditions d'oxygénation dans le Bassin Vocontien diffère sensiblement de celle proposée dans ce travail de thèse, suspectant une extension des conditions sulfidiques uniquement limitée aux domaines les plus profonds. Il serait ainsi intéressant de réaliser des analyses géochimiques moléculaires des composés organiques préservés afin de vérifier s'il y a présence de signatures d'organismes sulfato-réducteur photosynthétiques.

Par ailleurs, il a été proposé une relation entre désoxygénation et climat pour le Bassin Vocontien en suspectant une désoxygénation associée à des conditions plus humides et donc plus hydrolysantes. Dans cette optique, une étude est en cours pour déterminer l'évolution du contenu en minéraux argileux de la coupe de Lambruisse. Par ailleurs, une étude cyclostratigraphique de la coupe de Pont d'Issole va également être menée (Slah Boulila (Sorbonne Université, ISTeP), Guillaume Charbonnier (Université de Lausanne, ISTE)) afin de déterminer si la sédimentation dans le Bassin Vocontien est contrôlée par des paramètres orbitaux, et si oui lesquels. Enfin, nous souhaitons tester les conditions de températures de l'eau de mer par d'autres marqueurs que le δ^{18}O, qui n'a pas permis de mettre en évidence un refroidissement clair au cours du Plenus Cold Event. Ainsi, avec Delphine Desmares (Sorbonne Université, CR2P) nous tenterons de poursuivre la caractérisation des sens d'enroulement des foraminifères *Muricohedbergella delrioensis* le long de la coupe de Pont d'Issole, afin de proposer une origine boréale ou téthysienne de l'eau de mer.

D'autre part, plusieurs enregistrement sédimentaires, suspectés comme recouvrant la limite cénomano-turonnienne, issus de forages DSDP ou ODP ont été analysés au cours de ce travail de thèse mais n'ont pas été présentés, du fait d'un calage stratigraphique encore mal contraint. Un des sites, le

site DSDP 364, situé dans l'Atlantique Sud est particulièrement intéressant puisque sa caractérisation pourra permettra de mieux contraindre les conditions au sein ce bassin, au nord de la ride de Walvis, où seul le site 530 a été décrit aujourd'hui. Par ailleurs, une récente campagne IODP au cours de laquelle Laurent Riquier a participé a permis de récolter des carottes sédimentaires traversant la limite cénomano-turonnienne et semblent enregistrer l'OAE 2 par la présence de niveaux marneux sombres. L'analyse géochimique de cet enregistrement pourra également être comparée aux analyses des sites 763, 765 et 766 acquises au cours de cette thèse et renforcer la connaissance de cet évènement au sein de l'océan Proto-Indien. L'analyse de ces bassins situés dans l'hémisphère sud permettra de renforcer les connaissances sur l'OAE 2 et de donner une vision encore plus globale de cet évènement.

Bibliographie

Achterberg, E.P., van den Berg, C.M.G., Boussemart, M., Davison, W., 1997. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 5233– 5253. doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00316-5

Adams, D.D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2010. Volcanic triggering of a biogeochemical cascade during Oceanic Anoxic Event 2. Nat. Geosci. 3, 201–204. doi.org/10.1038/ngeo743

Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller, C.V., 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 237–252. doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00539-1

Ader, M., Sansjofre, P., Halverson, G.P., Busigny, V., Trindade, R.I.F., Kunzmann, M., Nogueira, A.C.R., 2014. Ocean redox structure across the Late Neoproterozoic Oxygenation Event: A nitrogen isotope perspective. Earth Planet. Sci. Lett. 396, 1–13. doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.042

Ader, M., Thomazo, C., Sansjofre, P., Busigny, V., Papineau, D., Laffont, R., Cartigny, P., Halverson, G.P., 2016. Interpretation of the nitrogen isotopic composition of Precambrian sedimentary rocks: Assumptions and perspectives. Chem. Geol. 429, 93–110. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.010

Algeo, T.J., Heckel, P.H., Maynard, J.B., Blakey, R.C., Rowe, H., 2008. Modern and ancient epeiric seas and the super-estuarine circulation model of marine anoxia. Spec. Pap. - Geol. Assoc. Can. 7–38.

Algeo, T.J., Luo, G.M., Song, H.Y., Lyons, T.W., Canfield, D.E., 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. Biogeosciences 12, 2131–2151. doi.org/10.5194/bg-12-2131-2015

Algeo, T.J., Lyons, T.W., 2006. Mo–total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. Paleoceanography 21, PA1016. doi.org/10.1029/2004PA001112

Algeo, T.J., Lyons, T.W., Blakey, R.C., Over, D.J., 2007. Hydrographic conditions of the Devono–Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo–TOC relationships. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 256, 204–230. doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.035

Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chem. Geol. 206, 289–318. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009

Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2008. Trace-metal covariation as a guide to water-mass conditions in ancient anoxic marine environmentsTrace-metal covariation in paleoenvironmental analysis. Geosphere 4, 872–887. doi.org/10.1130/GES00174.1

Algeo, T.J., Rowe, H., 2012. Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data. Chem. Geol. 324, 6–18. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.002

Algeo, T.J., Tribovillard, N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. Chem. Geol. 268, 211–225. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001

Aller, R.C., Madrid, V., Chistoserdov, A., Aller, J.Y., Heilbrun, C., 2010. Unsteady diagenetic processes and sulfur biogeochemistry in tropical deltaic muds: Implications for oceanic isotope cycles and the sedimentary record. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 4671–4692. doi.org/10.1016/j.gca.2010.05.008

Anderson, T.F., Raiswell, R., 2004. Sources and mechanisms for the enrichment of highly reactive iron in euxinic Black Sea sediments. Am. J. Sci. 304, 203–233. doi.org/10.2475/ajs.304.3.203

Archer, C., Vance, D., 2008. The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. Nature Geosci 1, 597–600. doi.org/10.1038/ngeo282

Arnaboldi, M., Meyers, P.A., 2007. Trace element indicators of increased primary production and decreased water-column ventilation during deposition of latest Pliocene sapropels at five locations across the Mediterranean Sea. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 249, 425–443. doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.016

Arthur, M., Brumsack, H., Jenkyns, H., Schlanger, S., 1990. Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic carbon-rich cretaceous sequences. Cretac. Resour. events rhythms 304.

Arthur, M.A., Dean, W.E., Pratt, L.M., 1988. Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/Turonian boundary. Nature 335, 714–717. doi.org/10.1038/335714a0

Arthur, M.A., Premoli Silva, I., 1982. Development of widespread organic carbon rich strata in the Mediterranean Tethys, in Nature and Origin of Cretaceous Carbon-Rich Facies, edited by S. O. Schlanger and M. B. Cita, pp. 7 –54, Academic, London

Arthur, M.A., Sageman, B.B., 1994. Marine Black Shales: Depositional Mechanisms and Environments of Ancient Deposits. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 22, 499–551. doi.org/10.1146/annurev.ea.22.050194.002435

Arthur, M.A., Sageman, B.B., 2005. Sea-Level Control on Source-Rock Development: Perspectives from the Holocene Black Sea, the Mid-Cretaceous Western Interior Basin of North America, and the Late Devonian Appalachian Basin.

Arthur, M.A., Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1987. The Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event, II. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 26, 401–420. doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.026.01.25

Arthur, M.A., Schlanger, S.O., 1979. Cretaceous ' oceanic anoxic events' as causal factors in development of reef- reservoired giant oil fields. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 63, 870–885.

Bambach, R.K., 2006. Phanerozoic Biodiversity Mass Extinctions. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 34, 127–155. doi.org/10.1146/annurev.earth.33.092203.122654

Barclay, R.S., McElwain, J.C., Sageman, B.B., 2010. Carbon sequestration activated by a volcanic CO2 pulse during Ocean Anoxic Event 2. Nat. Geosci. 3, 205–208. doi.org/10.1038/ngeo757

Barron, E.J., 1983. A warm, equable Cretaceous: The nature of the problem. Earth-Sci. Rev. 19, 305–338. doi.org/10.1016/0012-8252(83)90001-6

Barron, E.J., Fawcett, P.J., Peterson, W.H., Pollard, D., Thompson, S.L., 1995. A "simulation" of Mid-Cretaceous climate. Paleoceanography 10, 953–962. doi.org/10.1029/95PA01624

Batenburg, S.J., De Vleeschouwer, D., Sprovieri, M., Hilgen, F.J., Gale, A.S., Singer, B.S., Koeberl, C., Coccioni, R., Claeys, P., Montanari, A., 2016. Orbital control on the timing of oceanic anoxia in the Late Cretaceous. Clim. Past 12, 1995–2009. doi.org/10.5194/cp-12-1995-2016

Baudin, F., 2005. A Late Hauterivian short-lived anoxic event in the Mediterranean Tethys: the 'Faraoni Event.' Comptes Rendus Geosci. 337, 1532–1540. doi.org/10.1016/j.crte.2005.08.012

Baudin, F., Riquier, L., 2014. The Late Hauterivian Faraoni 'Oceanic Anoxic Event': an update. Bull. Soc. Geol. Fr. 185, 359–377. doi.org/10.2113/gssgfbull.185.6.359

Behar, F., Beaumont, V., De B. Penteado, H.L., 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. Oil and gas science and technology. Rev. Inst.t Fr. Pét. 56, 111–134.

Bice, K.L., Birgel, D., Meyers, P.A., Dahl, K.A., Hinrichs, K.-U., Norris, R.D., 2006. A multiple proxy and model study of Cretaceous upper ocean temperatures and atmospheric CO2 concentrations. Paleoceanography 21, PA2002. doi.org/10.1029/2005PA001203

Bice, K.L., Huber, B.T., Norris, R.D., 2003. Extreme polar warmth during the Cretaceous greenhouse? Paradox of the late Turonian δ18O record at Deep Sea Drilling Project Site 511. Paleoceanography 18, 1031. doi.org/10.1029/2002PA000848

Bjerrum, C.J., Bendtsen, J., Legarth, J.J.F., 2006. Modeling organic carbon burial during sea level rise with reference to the Cretaceous. Geochem. Geophys. Geosystems 7, Q05008. doi.org/10.1029/2005GC001032

Blakey, R. 2011. Global paleogeography. NAU Geology. http://deeptimemaps.com

Blättler, C.L., Jenkyns, H.C., Reynard, L.M., Henderson, G.M., 2011. Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 309, 77–88. doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.029

Blumenberg, M., Wiese, F., 2012. Imbalanced nutrients as triggers for black shale formation in a shallow shelf setting during the OAE 2 (Wunstorf, Germany). Biogeosciences 9, 4139–4153. doi.org/10.5194/bg-9-4139-2012

Bomou, B., Adatte, T., Tantawy, A.A., Mort, H., Fleitmann, D., Huang, Y., Föllmi, K.B., 2013. The expression of the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event in Tibet. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 369, 466–481. doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.11.011

Bout-Roumazeilles, V., Combourieu-Nebout, N., Desprat, S., Siani, G., Turon, J.-L., Essallami, L., 2013. Tracking atmospheric and riverine terrigenous supplies variability during the last glacial and the Holocene in central Mediterranean. Clim Past 9, 1065–1087. doi.org/10.5194/cp-9-1065-2013

Boyle, E.A., Sclater, F.R., Edmond, J.M., 1977. The distribution of dissolved copper in the Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 37, 38–54. doi.org/10.1016/0012-821X(77)90144-3

Bralower, T.J., Fullagar, P.D., Paull, C.K., Dwyer, G.S., Leckie, R.M., 1997. Mid-Cretaceous strontium-isotope stratigraphy of deep-sea sections. GSA Bull. 109, 1421–1442. doi.org/10.1130/0016-7606(1997)109<1421:MCSISO>2.3.CO;2

Bralower, T.J., Sliter, W.V., Arthur, M.A., Leckie, R.M., Allard, D., Schlanger, S.O., 1993. Dysoxic/anoxic episodes in the Aptian-Albian (Early Cretaceous) 5–37. doi.org/10.1029/GM077p0005

Bralower, T.J., Thierstein, H.R., 1984. Low productivity and slow deep-water circulation in mid-Cretaceous oceans. Geology 12, 614–618. doi.org/10.1130/0091-7613(1984)12<614:LPASDC>2.0.CO;2

Breit, G.N., Wanty, R.B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. Chem. Geol. 91, 83–97. doi.org/10.1016/0009-2541(91)90083-4

Brumsack, H.J., 1980. Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36, and 41). Chem. Geol. 31, 1–25. doi.org/10.1016/0009-2541(80)90064-9

Brumsack, H.J., 1986. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. In: Summerhayes, C.P., Shackleton, N.J. (Eds.), North Atlantic Palaeoceanography. Geol. Soc. Spec. Publ., vol. 21, pp. 447–462. doi.org/10.1144/GSL.SP.1986.021.01.30

Brumsack, H.J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. Geol. Rundsch. 78, 851–882. doi.org/10.1007/BF01829327

Brumsack, H.-J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 232, 344–361. doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.05.011

Buchs, D.M., Kerr, A.C., Brims, J.C., Zapata-Villada, J.P., Correa-Restrepo, T., Rodríguez, G., 2018. Evidence for subaerial development of the Caribbean oceanic plateau in the Late Cretaceous and palaeo-environmental implications. Earth Planet. Sci. Lett. 499, 62–73. doi.org/10.1016/j.epsl.2018.07.020

Burnett, J.A., Gallagher, L.T., Hampton, M.J., 1998. Upper Cretaceous. In: Bown, P.R. (Ed.), Calcareous nannofossil biostratigraphy. British Micropalaeontological Society Publications Series. Chapman and Hall/Kluwer Academic Publishers, 132-199.

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. Mar. Geol. 113, 67–88. doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 2007. Chapter Fourteen Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application, in: Hillaire–Marcel, C., De Vernal, A. (Eds.), Developments in Marine Geology, Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography. Elsevier, pp. 567–644. doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01019-6

Calvert, S.E., Piper, D.Z., 1984. Geochemistry of ferromanganese nodules: multiple diagenetic metal sources in the deep sea. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 1913–1928. doi.org/10.1016/0016-7037(84)90374-0

Canfield, D.E., 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. Nature 396, 450–453. doi.org/10.1038/24839

Canfield, D.E., Lyons, T.W., Raiswell, R., 1996. A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments. Am. J. Sci. 296, 818–834. doi.org/10.2475/ajs.296.7.818

Canfield, D.E., Poulton, S.W., Knoll, A.H., Narbonne, G.M., Ross, G., Goldberg, T., Strauss, H., 2008. Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep-Water Chemistry. Science 321, 949–952. doi.org/10.1126/science.1154499

Canfield, D.E., Raiswell, R., Bottrell, S.H., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. Am. J. Sci. 292, 659–683. doi.org/10.2475/ajs.292.9.659

Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M., Berner, R.A., 1986. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. Chem. Geol. 54, 149–155. doi.org/10.1016/0009-2541(86)90078-1

Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J.W., 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 3867–3883. doi.org/10.1016/0016-7037(93)90340-3

Caplan, M.L., Bustin, R.M., 1999. Devonian–Carboniferous Hangenberg mass extinction event, widespread organic-rich mudrock and anoxia: causes and consequences. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 148, 187–207. doi.org/10.1016/S0031-0182(98)00218-1

Caron, M., Dall'Agnolo, S., Accarie, H., Barrera, E., Kauffman, E.G., Amédro, F., Robaszynski, F., 2006. High-resolution stratigraphy of the Cenomanian–Turonian boundary interval at Pueblo (USA) and wadi Bahloul (Tunisia): stable isotope and bio-events correlation. Geobios 39, 171–200. doi.org/10.1016/j.geobios.2004.11.004

Caron, M., Robaszynski, F., Amedro, F., Baudin, F., Deconinck, J.-F., Hochuli, P.A., Nielsen, K. von S.-P., Tribovillard, N., 1999. Estimation de la duree de l'evenement anoxique global au passage Cenomanien/Turonien; approche cyclostratigraphique dans la formation Bahloul en Tunisie centrale. Bull. Société Géologique Fr. 170, 145–160.

Charbonnier, G., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Föllmi, K.B., 2018a. The expression of early Aptian to latest Cenomanian oceanic anoxic events in the sedimentary record of the Briançonnais domain. Glob. Planet. Change 170, 76–92. doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.08.009

Charbonnier, G., Boulila, S., Spangenberg, J.E., Adatte, T., Föllmi, K.B., Laskar, J., 2018b. Obliquity pacing of the hydrological cycle during the Oceanic Anoxic Event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 499, 266–277. doi.org/10.1016/j.epsl.2018.07.029

Chen, H.-F., Yeh, P.-Y., Song, S.-R., Hsu, S.-C., Yang, T.-N., Wang, Y., Chi, Z., Lee, T.-Q., Chen, M.-T., Cheng, C.-L., Zou, J., Chang, Y.-P., 2013. The Ti/Al molar ratio as a new proxy for tracing sediment transportation processes and its application in aeolian events and sea level change in East Asia. J. Asian Earth Sci. 73, 31–38. doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.04.017

Clarke, L.J., Jenkyns, H.C., 1999. New oxygen isotope evidence for long-term Cretaceous climatic change in the Southern Hemisphere. Geology 27, 699. doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0699:NOIEFL>2.3.CO;2

Clarkson, M.O., Stirling, C.H., Jenkyns, H.C., Dickson, A.J., Porcelli, D., Moy, C.M., Strandmann, P.A.E.P. von, Cooke, I.R., Lenton, T.M., 2018. Uranium isotope evidence for two episodes of deoxygenation during Oceanic Anoxic Event 2. PNAS 201715278. doi.org/10.1073/pnas.1715278115

Courtillot, V.E., Renne, P.R., 2003. On the ages of flood basalt events. Comptes Rendus Geoscience 335, 113–140. doi.org/10.1016/S1631-0713(03)00006-3

Cranston, R.E., Murray, J.W., 1978. The determination of chromium species in natural waters. Anal. Chim. Acta 99, 275–282. doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83568-6

Crumière, J.-P., 1989. Crise anoxique à la limite Cénomanien-Turonien dans le bassin subalpin oriental (Sud-Est de la France). Relation avec l'eustatisme. Geobios, Les Evenements de la Partie Moyenne du Cretacé (Aptien à Turonien) 22, 189–203. doi.org/10.1016/S0016-6995(89)80056-7

Crumière, J.-P., Crumière-Airaud, C., Espitalié, J., Cotillon, P., 1990. Global and regional controls on potential source-rock deposition and preservation: The Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event (CTOAE) on the European Tethyan margin (southeastern France), in Deposition of Organic Facies, edited by A.Y. Huc, AAPG Stud. Geol. 30, 107-118.

Crumière, J.P., Crumière-Airaud, C., Schaaf, A., 1991. Les événements de la limite Cénomanien-Turonien dans le domaine subalpin méridional et en Provence. Livret-guide, Grenoble, Mai, 113 pp. (unpublished).

Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. Earth Planet. Sci. Lett. 145, 65–78. doi.org/10.1016/S0012-821X(96)00204-X

Danzelle, J., Riquier, L., Baudin, F., Thomazo, C., Pucéat, E., 2018. Oscillating redox conditions in the Vocontian Basin (SE France) during Oceanic Anoxic Event 2 (OAE 2). Chem. Geol. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.039

Dellwig, O., Leipe, T., März, C., Glockzin, M., Pollehne, F., Schnetger, B., Yakushev, E.V., Böttcher, M.E., Brumsack, H.-J., 2010. A new particulate Mn–Fe–P-shuttle at the redoxcline of anoxic basins. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 7100–7115. doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.017

Demaison, G.J., Moore, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. Org. Geochem. 2, 9–31. doi.org/10.1016/0146-6380(80)90017-0

Derry, L.A., 2010. A burial diagenesis origin for the Ediacaran Shuram–Wonoka carbon isotope anomaly. Earth Planet. Sci. Lett. 294, 152–162. doi.org/10.1016/j.epsl.2010.03.022

Desmares, D., Crognier, N., Bardin, J., Testé, M., Beaudoin, B., Grosheny, D., 2016. A new proxy for Cretaceous paleoceanographic and paleoclimatic reconstructions: Coiling direction changes in the planktonic foraminifera Muricohedbergella delrioensis. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 445, 8–17. doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.12.021

Desmares, D., Grosheny, D., Beaudoin, B., Gardin, S., Gauthier-Lafaye, F., 2007. High resolution stratigraphic record constrained by volcanic ash beds at the Cenomanian–Turonian boundary in the Western Interior Basin, USA. Cretac. Res. 28, 561–582. doi.org/10.1016/j.cretres.2006.08.009

Deutsch, C., Sarmiento, J.L., Sigman, D.M., Gruber, N., Dunne, J.P., 2007. Spatial coupling of nitrogen inputs and losses in the ocean. Nature 445, 163–167. doi.org/10.1038/nature05392

Deutsch, C., Sigman, D.M., Thunell, R.C., Meckler, A.N., Haug, G.H., 2004. Isotopic constraints on glacial/interglacial changes in the oceanic nitrogen budget. Glob. Biogeochem. Cycles 18. doi.org/10.1029/2003GB002189

Dickson, A.J., Jenkyns, H.C., Porcelli, D., van den Boorn, S., Idiz, E., 2016. Basin-scale controls on the molybdenum-isotope composition of seawater during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous). Geochim. Cosmochim. Acta 178, 291–306. doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.036

Dickson, A.J., Saker-Clark, M., Jenkyns, H.C., Bottini, C., Erba, E., Russo, F., Gorbanenko, O., Naafs, B.A., Pancost, R.D., Robinson, S.A., van den Boorn, S., Idiz, E., 2017. A Southern Hemisphere record of global trace-metal drawdown and orbital modulation of organic-matter burial across the Cenomanian–Turonian boundary (Ocean Drilling Program Site 1138, Kerguelen Plateau). Sedimentology 64, 186-203. doi.org/10.1111/sed.12303

Dickson, A.J., Saker-Clark, M., Jenkyns, H.C., Bottini, C., Erba, E., Russo, F., Gorbanenko, O., Naafs, B.D.A., Pancost, R.D., Robinson, S.A., van den Boorn, S.H.J., Idiz, E., 2017. A Southern Hemisphere record of global trace-metal drawdown and orbital modulation of organic-matter burial across the Cenomanian–Turonian boundary (Ocean Drilling Program Site 1138, Kerguelen Plateau). Sedimentology 64, 186–203. doi.org/10.1111/sed.12303

Donnadieu, Y., Pucéat, E., Moiroud, M., Guillocheau, F., Deconinck, J.-F., 2016. A better-ventilated ocean triggered by Late Cretaceous changes in continental configuration. Nat Commun 7, 10316. doi.org/10.1038/ncomms10316

Du Vivier, A. D. C., Selby, D., Condon, D.J., Takashima, R., Nishi, H., 2015. Pacific 187Os/188Os isotope chemistry and U–Pb geochronology: Synchroneity of global Os isotope change across OAE 2. Earth Planet. Sci. Lett. 428, 204–216. doi.org/10.1016/j.epsl.2015.07.020

Du Vivier, A.D.C., Selby, D., Sageman, B.B., Jarvis, I., Gröcke, D.R., Voigt, S., 2014. Marine 187Os/188Os isotope stratigraphy reveals the interaction of volcanism and ocean circulation during Oceanic Anoxic Event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 389, 23–33. doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.024

Du Vivier, A.D. C., Jacobson, A.D., Lehn, G.O., Selby, D., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2015. Ca isotope stratigraphy across the Cenomanian–Turonian OAE 2: Links between volcanism, seawater geochemistry, and the carbonate fractionation factor. Earth Planet. Sci. Lett. 416, 121–131. doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.001

Eary, L.E., Rai, D., 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. Environ. Sci. Technol. 21, 1187–1193. doi.org/10.1021/es00165a005

Eldrett, J.S., Dodsworth, P., Bergman, S.C., Wright, M., Minisini, D., 2017. Water-mass evolution in the Cretaceous Western Interior Seaway of North America and equatorial Atlantic. Clim Past 13, 855–878. doi.org/10.5194/cp-13-855-2017

Eldrett, J.S., Ma, C., Bergman, S.C., Lutz, B., Gregory, F.J., Dodsworth, P., Phipps, M., Hardas, P., Minisini, D., Ozkan, A., Ramezani, J., Bowring, S.A., Kamo, S.L., Ferguson, K., Macaulay, C., Kelly, A.E., 2015. An astronomically calibrated stratigraphy of the Cenomanian, Turonian and earliest Coniacian from the Cretaceous Western Interior Seaway, USA: Implications for global chronostratigraphy. Cretac. Res. 56, 316–344. doi.org/10.1016/j.cretres.2015.04.010

Eldrett, J.S., Minisini, D., Bergman, S.C., 2014. Decoupling of the carbon cycle during Ocean Anoxic Event 2. Geology 42, 567–570. doi.org/10.1130/G35520.1

Elrick, M., Molina-Garza, R., Duncan, R., Snow, L., 2009. C-isotope stratigraphy and paleoenvironmental changes across OAE2 (mid-Cretaceous) from shallow-water platform carbonates of southern Mexico. Earth Planet. Sci. Lett. 277, 295–306. doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.020

Erba, E., 2004. Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events. Mar. Micropaleontol., Calcareous nannofossil palaeoecology and palaeocenographic reconstructions 52, 85–106. doi.org/10.1016/j.marmicro.2004.04.007

Erba, E., Channell, J.E.T., Claps, M., Jones, C., Larson, R., Opdyke, B., Silva, I.P., Riva, A., Salvini, G., Torricelli, S., 1999. Integrated stratigraphy of the Cismon Apticore (southern Alps, Italy); a reference section for the Barremian-Aptian interval at low latitudes. J. Foraminifer. Res. 29, 371–391.

Erbacher, J., Friedrich, O., Wilson, P.A., Birch, H., Mutterlose, J., 2005. Stable organic carbon isotope stratigraphy across Oceanic Anoxic Event 2 of Demerara Rise, western tropical Atlantic: CARBON ISOTOPE STRATIGRAPHY. Geochem. Geophys. Geosystems 6. doi.org/10.1029/2004GC000850

Erbacher, J., Huber, B.T., Norris, R.D., Markey, M., 2001. Increased thermohaline stratification as a possible cause for an ocean anoxic event in the Cretaceous period. Nature 409, 325–327. doi.org/10.1038/35053041

Erbacher, J., Thurow, J., 1997. Influence of oceanic anoxic events on the evolution of mid-Cretaceous radiolaria in the North Atlantic and western Tethys. Mar. Micropaleontol., InterRad VII 30, 139–158. doi.org/10.1016/S0377-8398(96)00023-0

Erickson, B.E., Helz, G.R., 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Geochim. Cosmochim. Acta 64, 1149–1158. doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00423-8

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Première partie. Rev. Inst.t Fr. Pét. 40, 563–579

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Deuxième partie. Rev. Inst.t Fr. Pét. 40, 755–784

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Troisième partie. Rev. Inst.t Fr. Pét. 41, 73-89

Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mètres, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. Rev. Inst. Fr. Pétrole 32, 23–42. doi.org/10.2516/ogst:1977002

Falzoni, F., Petrizzo, M.R., Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Tsikos, H., 2016. Planktonic foraminiferal biostratigraphy and assemblage composition across the Cenomanian–Turonian boundary interval at Clot Chevalier (Vocontian Basin, SE France). Cret. Res. 59, 69–97. doi.org/10.1016/j.cretres.2015.10.028

Fernando, A.G.S., Takashima, R., Nishi, H., Giraud, F., Okada, H., 2009. Calcareous nannofossil biostratigraphy of the Thomel Level (OAE2) in the Lambruisse section, Vocontian Basin, southeast France = Biostratigraphie à nannofossiles calcaires du Niveau Thomel (OAE2) dans la coupe de Lambruisse, Bassin Vocontien, Sud-Est de la France. Geobios 43, 45–57. doi.org/10.1016/j.geobios.2009.11.003

Fernex, F., Février, G., Benaïm, J., Arnoux, A., 1992. Copper, lead and zinc trapping in Mediterranean deep-sea sediments: probable coprecipitation with manganese and iron. Chem. Geol. 98, 293–308. doi.org/10.1016/0009-2541(92)90190-G

Fike, D.A., Bradley, A.S., Rose, C.V., 2015. Rethinking the Ancient Sulfur Cycle. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 43, 593–622. doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054802

Fischer, A.G., Arthur, M.A., 1977. Secular Variations in the Pelagic Realm.

Föllmi, K.B., 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. Earth-Sci. Rev. 40, 55-124. doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6

Forster, A., Kuypers, M.M.M., Turgeon, S.C., Brumsack, H.-J., Petrizzo, M.R., Sinninghe Damsté, J.S., 2008. The Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event in the South Atlantic: New insights from a geochemical study of DSDP Site 530A. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 267, 256–283. doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.07.006

Forster, A., Schouten, S., Moriya, K., Wilson, P.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Tropical warming and intermittent cooling during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event 2: Sea surface temperature records from the equatorial Atlantic. Paleoceanography 22, PA1219. doi.org/10.1029/2006PA001349

Frakes, L.A., 1999. Estimating the global thermal state from Cretaceous sea surface and continental temperature data, in: Special Paper 332: Evolution of the Cretaceous Ocean-Climate System. Geological Society of America, pp. 49–57. doi.org/10.1130/0-8137-2332-9.49

Frakes, L.A., Francis, J.E., Syktus, J.I., 2005. Climate Modes of the Phanerozoic. Cambridge University Press.

Freeman, K.H., Hayes, J.M., 1992. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO2 levels. Global Biogeochem Cycles 6, 185–198.

Friedrich, O., Erbacher, J., Mutterlose, J., 2006. Paleoenvironmental changes across the Cenomanian/Turonian Boundary Event (Oceanic Anoxic Event 2) as indicated by benthic foraminifera from the Demerara Rise (ODP Leg 207). Rev. Micropaléontologie 49, 121–139. doi.org/10.1016/j.revmic.2006.04.003

Friedrich, O., Norris, R.D., Erbacher, J., 2012. Evolution of middle to Late Cretaceous oceans-a 55 my record of Earth's temperature and carbon cycle. Geology 40, 107–110. doi.org/10.1130/G32701.1

Frijia, G., Parente, M., 2008. Strontium isotope stratigraphy in the upper Cenomanian shallow-water carbonates of the southern Apennines: Short-term perturbations of marine 87Sr/86Sr during the oceanic anoxic event 2. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 261, 15–29. doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.01.003

Gale, A. S., Christensen, W. K., 1996. Occurrence of the belemnite Actinocamax plenus in the Cenomanian of SE France and its significance. Bull. Geol. Soc. Den. 43, 68–77.

Gale, A., Jenkyns, H.C., Tsikos, H., van Breugel, Y., Sinninghe Damsté, J.S., Bottini, C., Erba, E., Russo, F., Falzoni, F., Petrizzo, M.R., Dickson, A.J., Wray, D.S., 2018. High-resolution bio- and chemostratigraphy of an expanded record of Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cenomanian–Early Turonian) at Clot Chevalier, near Barrême, SE France (Vocontian Basin). Newsl. Stratigr. doi.org/10.1127/nos/2018/0445

Gale, A.S., 1995. Cyclostratigraphy and correlation of the Cenomanian Stage in Western Europe. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 85, 177–197. doi.org/10.1144/GSL.SP.1995.085.01.11

Gale, A.S., Jenkyns, H.C., Tsikos, H., van Breugel, Y., Sinninghe Damsté, J.S., Bottini, C., Erba, E., Russo, F., Falzoni, F., Petrizzo, M.R., Dickson, A.J., Wray, D.S., 2018. High-resolution bio- and chemostratigraphy of an expanded record of Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cenomanian–Early Turonian) at Clot Chevalier, near Barrême, SE France (Vocontian Basin). Newsletters on Stratigraphy. doi.org/10.1127/nos/2018/0445

Gale, A.S., Smith, A.B., Monks, N.E.A., Young, J.A., Howard, A., Wray, D.S., Huggett, J.M., 2000. Marine biodiversity through the Late Cenomanian–Early Turonian: palaeoceanographic controls and sequence stratigraphic biases. Journal of the Geological Society 157, 745–757. doi.org/10.1144/jgs.157.4.745

Gautier, D.L., 1986. Cretaceous shales from the western interior of North America: Sulfur/carbon ratios and sulfur-isotope composition. Geology 14, 225–228. doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<225:CSFTWI>2.0.CO;2

Gill, G.A., Fitzgerald, W.F., 1988. Vertical mercury distributions in the oceans. Geochim. Cosmochim. 52, 1719–1728. doi.org/10.1016/0016-7037(88)90240-2

Goldberg, T., Poulton, S.W., Wagner, T., Kolonic, S.F., Rehkämper, M., 2016. Molybdenum drawdown during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 440, 81–91. doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.006

Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., 2013. Sulfur isotope systematics of a euxinic, low-sulfate lake: Evaluating the importance of the reservoir effect in modern and ancient oceans. Geology 41, 663–666. doi.org/10.1130/G34187.1

Gomes, M.L., Hurtgen, M.T., Sageman, B.B., 2016. Biogeochemical sulfur cycling during Cretaceous oceanic anoxic events: A comparison of OAE1a and OAE 2. Paleoceanography 31, 2015PA002869. doi.org/10.1002/2015PA002869

Grosheny, D., Beaudoin, B., Morel, L., Desmares, D., 2006. High-resolution biotratigraphy and chemostratigraphy of the Cenomanian/Turonian boundary event in the Vocontian Basin, southeast France. Cretac. Res. 27, 629–640. doi.org/10.1016/j.cretres.2006.03.005

Grosheny, D., Ferry, S., Lécuyer, C., Thomas, A., Desmares, D., 2017. The Cenomanian–Turonian Boundary Event (CTBE) on the southern slope of the Subalpine Basin (SE France) and its bearing

on a probable tectonic pulse on a larger scale. Cretac. Res. 72, 39–65. doi.org/10.1016/j.cretres.2016.11.009
Habicht, K.S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P., Canfield, D.E., 2002. Calibration of sulfate in the Archean ocean. Science 298, 2372–2374. doi.org/10.1126/science.1078265
Haq, B.U., Hardenbol, J., Vail, P.R., 1987. Chronology of Fluctuating Sea Levels Since the Triassic. Science 235, 1156–1167. doi.org/10.1126/science.235.4793.1156
Hasegawa, T., 1997. Cenomanian-Turonian carbon isotope events recorded in terrestrial organic matter from northern Japan. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 130, 251–273. doi.org/10.1016/S0031-0182(96)00129-0
Hasegawa, T., Crampton, J.S., Schiøler, P., Field, B., Fukushi, K., Kakizaki, Y., 2013. Carbon isotope stratigraphy and depositional oxia through Cenomanian/Turonian boundary sequences (Upper Cretaceous) in New Zealand. Cret. Res. 40, 61–80. doi.org/10.1016/j.cretres.2012.05.008
Haug, G.H., Pedersen, T.F., Sigman, D.M., Calvert, S.E., Nielsen, B., Peterson, L.C., 1998. Glacial/interglacial variations in production and nitrogen fixation in the Cariaco Basin during the last 580 kyr. Paleoceanography 13, 427–432. doi.org/10.1029/98PA01976
Hay, W.W., 2011. Can humans force a return to a 'Cretaceous' climate? Sedimentary Geology 235, 5–26. doi.org/10.1016/j.sedgeo.2010.04.015
Hay, W.W., Floegel, S., 2012. New thoughts about the Cretaceous climate and oceans. Earth-Science Reviews 115, 262–272. doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.09.008
Hayes, J.M., Strauss, H., Kaufman, A.J., 1999. The abundance of 13C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. Chem. Geol. 161, 103–125. doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00083-2
Heimhofer, U., Wucherpfennig, N., Adatte, T., Schouten, S., Schneebeli-Hermann, E., Gardin, S., Keller, G., Kentsch, S., Kujau, A., 2018. Vegetation response to exceptional global warmth during Oceanic Anoxic Event 2. Nat. Commun. 9, 3832. doi.org/10.1038/s41467-018-06319-6
Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.L.W., Pattrick, R.A.D., Garner, C.D., Vaughan, D.J., 1996. Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3631–3642. doi.org/10.1016/0016-7037(96)00195-0
Herbin, J. P., Masure, E., and Roucach, J. (1987) Cretaceous formations from the lower continental rise off Cape Hatteras: Organic geochemistry, dinoflagellate cysts, and the Cenomanian/Turonian Boundary Event at Sites 603 (Leg 93) and 105 (Leg 11), In: Initial Reports, DSDP, Vol. 93 (Eds J. E. van Hinte, S. W. Wise Jr, et al.) US Govt Printing Office, Washington, DC, p 1139-1162.
Herrle, J.O., Kößler, P., Friedrich, O., Erlenkeuser, H., Hemleben, C., 2004. High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): a stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. Earth Planet. Sci. Lett. 218, 149–161. doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00646-0
Herrle, J.O., Schröder-Adams, C.J., Davis, W., Pugh, A.T., Galloway, J.M., Fath, J., 2015. Mid-Cretaceous High Arctic stratigraphy, climate, and Oceanic Anoxic Events. Geology 43, 403–406. doi.org/10.1130/G36439.1
Hetzel, A., Böttcher, M.E., Wortmann, U.G., Brumsack, H.-J., 2009. Paleo-redox conditions during OAE 2 reflected in Demerara Rise sediment geochemistry (ODP Leg 207). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 273, 302–328. doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.11.005
Hetzel, A., März, C., Vogt, C., Brumsack, H.-J., 2011. Geochemical environment of Cenomanian - Turonian black shale deposition at Wunstorf (northern Germany). Cretac. Res. 32, 480–494. doi :10.1016/j.cretres.2011.03.004
Higgins, M.B., Robinson, R.S., Husson, J.M., Carter, S.J., Pearson, A., 2012. Dominant eukaryotic export production during ocean anoxic events reflects the importance of recycled NH4+. Proc Natl Acad Sci U S A 109, 2269–2274. doi.org/10.1073/pnas.1104313109
Holbourn, A., Kuhnt, W., 2002. Cenomanian–Turonian palaeoceanographic change on the Kerguelen Plateau: a comparison with Northern Hemisphere records. Cretac. Res. 23, 333–349. doi.org/10.1006/cres.2002.1008
Holland, H.D., 1984. The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans. Princeton University Press.

Holland, H.D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci 361, 903–915. doi.org/10.1098/rstb.2006.1838

Holmden, C., Jacobson, A.D., Sageman, B.B., Hurtgen, M.T., 2016. Response of the Cr isotope proxy to Cretaceous Ocean Anoxic Event 2 in a pelagic carbonate succession from the Western Interior Seaway. Geochim. Cosmochim. Acta. doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.039

Hotinski, R.M., Bice, K.L., Kump, L.R., Najjar, R.G., Arthur, M.A., 2001. Ocean stagnation and end-Permian anoxia. Geology 29, 7–10. doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0007:OSAEPA>2.0.CO;2

Huber, B.T., Hodell, D.A., Hamilton, C.P., 1995. Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: Stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. GSA Bull. 107, 1164–1191. doi.org/10.1130/0016-7606(1995)107<1164:MLCCOT>2.3.CO;2

Huber, B.T., Norris, R.D., MacLeod, K.G., 2002. Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. Geology 30, 123–126. doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0123:DSPROE>2.0.CO;2

Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of Trace Metals in Anoxic Marine Sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 2681-2702. doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K

Ingall, E., Jahnke, R., 1994. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2571–2575. doi.org/10.1016/0016-7037(94)90033-7

Ingall, E., Kolowith, L., Lyons, T., Hurtgen, M., 2005. Sediment carbon, nitrogen and phosphorus cycling in an anoxic fjord, Effingham Inlet, British Columbia. Am. J. Sci.305, 240–258. doi.org/10.2475/ajs.305.3.240

Jarvis, I., Burnett,W.C., Nathan, Y., Almbaydin, F.S.M., Attia, A.K.M., Castro, L.N., Flicoteaux, R., Hilmy, M.E., Husain, V., Qutawnah, A.A., Serjani, A., Zanin, Y.N., 1994. Phosphorite geochemistry—state-of-the-art and environmental concerns. Eclogae Geol. Helv. 87, 643–700.

Jarvis, I., Carson, G.A., Cooper, M.K.E., Hart, M.B., Leary, P.N., Tocher, B.A., Horne, D., Rosenfeld, A., 1988. Microfossil Assemblages and the Cenomanian-Turonian (late Cretaceous) Oceanic Anoxic Event. Cretac. Res. 9, 3–103. doi.org/10.1016/0195-6671(88)90003-1

Jarvis, I., Gale, A.S., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., 2006. Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes: a new δ13C carbonate reference curve for the Cenomanian–Campanian (99.6–70.6 Ma). Geol. Mag. 143, 561–608. doi.org/10.1017/S0016756806002421

Jarvis, I., Lignum, J.S., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Pearce, M.A., 2011. Black shale deposition, atmospheric CO2 drawdown, and cooling during the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event. Paleoceanography 26, PA3201. doi.org/10.1029/2010PA002081

Jefferies, R.P.S., 1963. The stratigraphy of the Actinocamax plenus Subzone (Turonian) in the Anglo-Paris Basin. Proceedings of the Geologists' Association 74, 1-IN4. doi.org/10.1016/S0016-7878(63)80011-5

Jenkyns, D.H.C., 1985. The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. Geol. Rundsch. 74, 505–518. doi.org/10.1007/BF01821208

Jenkyns, H.C., 1988. The early Toarcian (Jurassic) anoxic event; stratigraphic, sedimentary and geochemical evidence. Am. J. Sci. 288, 101–151. doi.org/10.2475/ajs.288.2.101

Jenkyns, H.C., 2003. Evidence for rapid climate change in the Mesozoic-Palaeogene greenhouse world. Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 361, 1885–1916. doi.org/10.1098/rsta.2003.1240

Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. Geochem. Geophys. Geosyst. 11, Q03004. doi.org/10.1029/2009GC002788

Jenkyns, H.C., Dickson, A.J., Ruhl, M., van den Boorn, S.H.J.M., 2017. Basalt-seawater interaction, the Plenus Cold Event, enhanced weathering and geochemical change: deconstructing Oceanic Anoxic Event 2 (Cenomanian–Turonian, Late Cretaceous). Sedimentology 64, 16–43. doi.org/10.1111/sed.12305

Jenkyns, H.C., Forster, A., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2004. High temperatures in the Late Cretaceous Arctic Ocean. Nature 432, 888–892. doi.org/10.1038/nature03143

Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Corfield, R.M., 1994. Carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance. Geol. Mag. 131, 1. doi.org/10.1017/S0016756800010451

Jenkyns, H.C., Matthews, A., Tsikos, H., Erel, Y., 2007. Nitrate reduction, sulfate reduction, and sedimentary iron isotope evolution during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event. Paleoceanography 22, PA3208. doi.org/10.1029/2006PA001355

Johnston, D.T., Wolfe-Simon, F., Pearson, A., Knoll, A.H., 2009. Anoxygenic photosynthesis modulated Proterozoic oxygen and sustained Earth's middle age. PNAS 106, 16925–16929. doi.org/10.1073/pnas.0909248106

Jones, B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chem. Geol. 111, 111–129. doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085-X

Jones, C.E., Jenkyns, H.C., 2001. Seawater Strontium Isotopes, Oceanic Anoxic Events, and Seafloor Hydrothermal Activity in the Jurassic and Cretaceous. Am J Sci 301, 112–149. doi.org/10.2475/ajs.301.2.112

Jorgensen, B.B., 1979. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. Geochim. Cosmochim. 43, 363–374. doi.org/10.1016/0016-7037(79)90201-1

Junium, C.K., Arthur, M.A., 2007. Nitrogen cycling during the Cretaceous, Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event II. Geochem. Geophys. Geosyst. 8, Q03002. doi.org/10.1029/2006GC001328

Kaiho, K., Fujiwara, O., Motoyama, I., 1993. Mid-Cretaceous faunal turnover of intermediate-water benthic foraminifera in the northwestern Pacific Ocean margin. Mar. Micropaleontol. 23, 13–49. doi.org/10.1016/0377-8398(93)90052-Y

Karakitsios, V., Tsikos, H., Breugel, Y. van, Koletti, L., Damsté, J.S.S., Jenkyns, H.C., 2006. First evidence for the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event (OAE2, 'Bonarelli' event) from the Ionian Zone, western continental Greece. Int. J. Earth Sci. 96, 343–352. doi.org/10.1007/s00531-006-0096-4

Karl, D., Michaels, A., Bergman, B., Capone, D., Carpenter, E., Letelier, R., Lipschultz, F., Paerl, H., Sigman, D., Stal, L., 2002. Dinitrogen fixation in the world's oceans. Biogeochemistry 57, 47–98. doi.org/10.1023/A:1015798105851

Keeling, R.F., Körtzinger, A., Gruber, N., 2010. Ocean Deoxygenation in a Warming World. Annual Review of Marine Science 2, 199–229. doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163855

Keller, G., 2008. Cretaceous climate, volcanism, impacts, and biotic effects. Cret. Res. 29, 754–771. doi.org/10.1016/j.cretres.2008.05.030

Keller, G., Berner, Z., Adatte, T., Stueben, D., 2004. Cenomanian–Turonian and δ13C, and δ18O, sea level and salinity variations at Pueblo, Colorado. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 211, 19–43. doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.04.003

Kennedy, W.J., Walaszczyk, I., Cobban, W.A., 2005. The global boundary stratotype section and point for the base of the Turonian stage of the cretaceous: Pueblo, Colorado, USA. EPISODES 28.

Kerr, A.C., 1998. Oceanic plateau formation: a cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary? J. Geol. Soc. 155, 619–626. doi.org/10.1144/gsjgs.155.4.0619

Kingsbury, C.G., Kamo, S.L., Ernst, R.E., Söderlund, U., Cousens, B.L., 2017. U-Pb geochronology of the plumbing system associated with the Late Cretaceous Strand Fiord Formation, Axel Heiberg Island, Canada: part of the 130-90 Ma High Arctic large igneous province. J. Geodyn. doi.org/10.1016/j.jog.2017.11.001

Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 1799–1806. doi.org/10.1016/0016-7037(91)90024-Y

Kohnen, M.E.L., Damsté, J.S.S., Kock-van Dalen, A.C., Haven, H.L.T., Rullkötter, J., De Leeuw, J.W., 1990. Origin and diagenetic transformations of C25 and C30 highly branched isoprenoid sulfur compounds: Further evidence for the formation of organically bound sulfur during early diagenesis. Geochim. Cosmochim. 54, 3053–3063. doi.org/10.1016/0016-7037(90)90121-Z

Kolodny, Y., Raab, M., 1988. Oxygen isotopes in phosphatic fish remains from Israel: Paleothermometry of tropical cretaceous and tertiary shelf waters. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 64, 59–67. doi.org/10.1016/0031-0182(88)90142-3

Kolonic, S., Damsté, J.S.S., Böttcher, M.E., Kuypers, M.M.M., Kuhnt, W., Beckmann, B., Scheeder, G., Wagner, T., 2002. Geochemical Characterization of Cenomanian/Turonian Black Shales from

the Tarfaya Basin (sw Morocco). Journal of Petroleum Geology 25, 325–350. doi.org/10.1111/j.1747-5457.2002.tb00012.x

Kolonic, S., Wagner, T., Forster, A., Sinninghe Damsté, J.S., Walsworth-Bell, B., Erba, E., Turgeon, S., Brumsack, H.-J., Chellai, E.H., Tsikos, H., Kuhnt, W., Kuypers, M.M.M., 2005a. Black shale deposition on the northwest African Shelf during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event: Climate coupling and global organic carbon burial. Paleoceanography 20, PA1006. doi.org/10.1029/2003PA000950

Kraal, P., Slomp, C.P., Forster, A., Kuypers, M.M.M., 2010. Phosphorus cycling from the margin to abyssal depths in the proto-Atlantic during oceanic anoxic event 2. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 295, 42–54. doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.05.014

Kuhnt, W., Herbin, J.P., Thurow, J., Wiedmann, J., Huc, A.Y., 1990. Distribution of Cenomanian-Turonian organic facies in the western Mediterranean and along the adjacent Atlantic margin. In Deposition of organic facies (ed. Huc, A.Y.), AAPG, Studies in Geology 30, 133-160

Kuhnt, W., Holbourn, A.E., Beil, S., Aquit, M., Krawczyk, T., Flögel, S., Chellai, E.H., Jabour, H., 2017. Unraveling the onset of Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2 in an extended sediment archive from the Tarfaya-Laayoune Basin, Morocco. Paleoceanography 32, 923–946. doi.org/10.1002/2017PA003146

Kuhnt, W., Luderer, F., Nederbragt, S., Thurow, J., Wagner, T., 2004. Orbital-scale record of the late Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event (OAE-2) in the Tarfaya Basin (Morocco). Int. J. Earth Sci. 94, 147–159. doi.org/10.1007/s00531-004-0440-5

Kuhnt, W., Nederbragt, A., Leine, L., 1997. Cyclicity of Cenomanian-Turonian organic-carbon-rich sediments in the Tarfaya Atlantic Coastal Basin (Morocco). Cretac. Res. 18, 587–601. doi.org/10.1006/cres.1997.0076

Kuroda, J., Ogawa, N.O., Tanimizu, M., Coffin, M.F., Tokuyama, H., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2007. Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 256, 211–223. doi.org/10.1016/j.epsl.2007.01.027

Kuypers, M.M.M., Lourens, L.J., Rijpstra, W.I.C., Pancost, R.D., Nijenhuis, I.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2004a. Orbital forcing of organic carbon burial in the proto-North Atlantic during oceanic anoxic event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 228, 465–482. doi.org/10.1016/j.epsl.2004.09.037

Kuypers, M.M.M., Breugel, Y. van, Schouten, S., Erba, E., Damsté, J.S.S., 2004b. N2-fixing cyanobacteria supplied nutrient N for Cretaceous oceanic anoxic events. Geology 32, 853–856. doi.org/10.1130/G20458.1

Kuypers, M.M.M., Pancost, R.D., Nijenhuis, I.A., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Enhanced productivity led to increased organic carbon burial in the euxinic North Atlantic basin during the late Cenomanian oceanic anoxic event. Paleoceanography 17, 1051. doi.org/10.1029/2000PA000569

Kuypers, M.M.M., Sliekers, A.O., Lavik, G., Schmid, M., Jørgensen, B.B., Kuenen, J.G., Sinninghe Damsté, J.S., Strous, M., Jetten, M.S.M., 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. Nature 422, 608–611. doi.org/10.1038/nature01472

Larson, R.L., 1991. Latest pulse of Earth: Evidence for a mid-Cretaceous superplume. Geology 19, 547–550. doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0547:LPOEEF>2.3.CO;2

Larson, R.L., Erba, E., 1999. Onset of the Mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: Igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. Paleoceanography 14, 663–678. doi.org/10.1029/1999PA900040

Leckie, R.M., Bralower, T.J., Cashman, R., 2002. Oceanic anoxic events and plankton evolution: Biotic response to tectonic forcing during the mid-Cretaceous. Paleoceanography 17, 13–1. doi.org/10.1029/2001PA000623

Lenniger, M., Nøhr-Hansen, H., Hills, L.V., Bjerrum, C.J., 2014. Arctic black shale formation during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Geology 42, 799–802. doi.org/10.1130/G35732.1

Li, Y.-X., Montañez, I.P., Liu, Z., Ma, L., 2017. Astronomical constraints on global carbon-cycle perturbation during Oceanic Anoxic Event 2 (OAE2). Earth Planet. Sci. Lett. 462, 35–46. doi.org/10.1016/j.epsl.2017.01.007

Lowenstein, T.K., Hardie, L.A., Timofeeff, M.N., Demicco, R.V., 2003. Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. Geology 31, 857–860. doi.org/10.1130/G19728R.1

Lowery, C.M., Leckie, R.M., Bryant, R., Elderbak, K., Parker, A., Polyak, D.E., Schmidt, M., Snoeyenbos-West, O., Sterzinar, E., 2018. The Late Cretaceous Western Interior Seaway as a model for oxygenation change in epicontinental restricted basins. Earth-Sci. Rev. 177, 545–564. doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.12.001

Lu, Z., Jenkyns, H.C., Rickaby, R.E.M., 2010. Iodine to calcium ratios in marine carbonate as a paleo-redox proxy during oceanic anoxic events. Geology, 38, 1107–1110. doi.org/10.1130/G31145.1

Lüning, S., Kolonic, S., Belhadj, E.M., Belhadj, Z., Cota, L., Barić, G., Wagner, T., 2004. Integrated depositional model for the Cenomanian–Turonian organic-rich strata in North Africa. Earth-Sci. Rev. 64, 51–117. doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00039-4

Lyons, T.W., 1997. Sulfur isotopic trends and pathways of iron sulfide formation in upper Holocene sediments of the anoxic Black Sea. Geochim. Cosmochim. 61, 3367–3382. doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00174-9

Lyons, T.W., Anbar, A.D., Severmann, S., Scott, C., Gill, B.C., 2009. Tracking Euxinia in the Ancient Ocean: A Multiproxy Perspective and Proterozoic Case Study. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 37, 507–534. doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124233

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. doi.org/10.1038/nature13068

Lyons, T.W., Severmann, S., 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. Geochim. Cosmochim., A Special Issue Dedicated to Robert A. Berner 70, 5698–5722. doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.021

Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R., 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. Chem. Geol. 195 (1), 131–157. doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00392-3

Ma, C., Meyers, S.R., Sageman, B.B., Singer, B.S., Jicha, B.R., 2014a. Testing the astronomical time scale for oceanic anoxic event 2, and its extension into Cenomanian strata of the Western Interior Basin (USA). GSA Bulletin 126, 974–989. doi.org/10.1130/B30922.1

MacLeod, K.G., Martin, E.E., Blair, S.W., 2008. Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic. Geology 36, 811–814. doi.org/10.1130/G24999A.1

Manabe, S., Bryan, K., 1985. CO2-induced change in a coupled ocean-atmosphere model and its paleoclimatic implications. J. Geophys. Res. Oceans 90, 11689–11707. doi.org/10.1029/JC090iC06p11689

Marais, D.J.D., 2001. Isotopic Evolution of the Biogeochemical Carbon Cycle During the Precambrian. Rev. Mineral. Geochem. 43, 555–578. doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.555

Martin, E.E., MacLeod, K.G., Jiménez Berrocoso, A., Bourbon, E., 2012. Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 327–328, 111–120. doi.org/10.1016/j.epsl.2012.01.037

März, C., Poulton, S.W., Beckmann, B., Küster, K., Wagner, T., Kasten, S., 2008. Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: Dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 3703–3717. doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.025

McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. Geochem. Geophys. Geosyst. 2, 1021. doi.org/10.1029/2000GC000109

McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Johnson, K.S., Coale, K.H., Anderson, R.F., Kumar, N., Burdige, D.J., Hammond, D.E., Brumsack, H.J., McCorkle, D.C., Rushdi, A., 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as a paleoproxy. Geochim. Cosmochim. Acta 62, 3453–3473. doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00248-8

McManus, J., Berelson, W.M., Severmann, S., Poulson, R.L., Hammond, D.E., Klinkhammer, G.P., Holm, C., 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. Geochim. Cosmochim. 70, 4643–4662. doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1564

Meyer, K.M., Kump, L.R., 2008. Oceanic Euxinia in Earth History: Causes and Consequences. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 36, 251–288. doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124256

Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chem. Geol. 114, 289–302. doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0

Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. Org. Geochem. 27, 213–250. doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00049-1

Meyers, P.A., 2006. Paleoceanographic and paleoclimatic similarities between Mediterranean sapropels and Cretaceous black shales. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 235, 305–320. doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.10.025

Meyers, P.A., Yum, J.-G., Wise, S.W., 2009a. Origins and maturity of organic matter in mid-Cretaceous black shales from ODP Site 1138 on the Kerguelen Plateau. Mar. Pet. Geol. 26, 909–915. doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.09.003

Meyers, P.A., Bernasconi, S.M., Yum, J.-G., 2009b. 20My of nitrogen fixation during deposition of mid-Cretaceous black shales on the Demerara Rise, equatorial Atlantic Ocean. Org. Geochem. 40, 158–166. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.11.006

Meyers, S.R., 2007. Production and preservation of organic metter: The significance of iron. Paeleoceanography 22, PA4211, doi.org/10.1029/2006PA001332.

Meyers, S.R., Siewert, S.E., Singer, B.S., Sageman, B.B., Condon, D.J., Obradovich, J.D., Jicha, B.R., Sawyer, D.A., 2012b. Intercalibration of radioisotopic and astrochronologic time scales for the Cenomanian-Turonian boundary interval, Western Interior Basin, USA. Geology 40, 7–10. doi.org/10.1130/G32261.1

Meyers, S.R., Sageman, B.B., Arthur, M.A., 2012b. Obliquity forcing and the amplification of high-latitude climate processes during Oceanic Anoxic Event 2. Paleoceanography 27. doi.org/10.1029/2012PA002286

Minagawa, M., Wada, E., 1986. Nitrogen isotope ratios of red tide organisms in the East China Sea: A characterization of biological nitrogen fixation. Mar. Chem. 19, 245–259. doi.org/10.1016/0304-4203(86)90026-5

Mitchell, R.N., Bice, D.M., Montanari, A., Cleaveland, L.C., Christianson, K.T., Coccioni, R., Hinnov, L.A., 2008. Oceanic anoxic cycles? Orbital prelude to the Bonarelli Level (OAE 2). Earth Planet. Sci. Lett. 267, 1–16. doi.org/10.1016/j.epsl.2007.11.026

Monteiro, F.M., Pancost, R.D., Ridgwell, A., Donnadieu, Y., 2012. Nutrients as the dominant control on the spread of anoxia and euxinia across the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE2): Model-data comparison. Paleoceanography 27, PA4209. doi.org/10.1029/2012PA002351

Morel, L., 1998. Stratigraphie à haute résolution du passage Cénomanien-Turonien. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 224 pp.

Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochim. Cosmochim. 63, 1735–1750. doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00126-X

Morford, J.L., Martin, W.R., François, R., Carney, C.M., 2009. A model for uranium, rhenium, and molybdenum diagenesis in marine sediments based on results from coastal locations. Geochim. Cosmochim. 73, 2938–2960. doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.029

Morford, J.L., Russell, A.D., Emerson, S., 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. Mar. Geol. 174, 355–369. doi.org/10.1016/S0025-3227(00)00160-2

Morse, J.W., Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 3373–3378. doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6

Mort, H.P., Adatte, T., Föllmi, K.B., Keller, G., Steinmann, P., Matera, V., Berner, Z., Stüben, D., 2007a. Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2. Geology 35, 483–486. doi.org/10.1130/G23475A.1

Mort, H., Jacquat, O., Adatte, T., Steinmann, P., Föllmi, K., Matera, V., Berner, Z., Stüben, D., 2007b. The Cenomanian/Turonian anoxic event at the Bonarelli Level in Italy and Spain: enhanced productivity and/or better preservation? Cret. Res. 28, 597–612. doi.org/10.1016/j.cretres.2006.09.003

Mort, H.P., Adatte, T., Keller, G., Bartels, D., Föllmi, K.B., Steinmann, P., Berner, Z., Chellai, E.H., 2008. Organic carbon deposition and phosphorus accumulation during Oceanic Anoxic Event 2 in Tarfaya, Morocco. Cret. Res. 29, 1008–1023. doi.org/10.1016/j.cretres.2008.05.026

Nameroff, T.J., Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific. Geochim. Cosmochim. 66, 1139–1158. doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00843-2

Nesbitt, H.W., Fedo, C.M., Young, G.M., 1997. Quartz and Feldspar Stability, Steady and Non-steady-State Weathering, and Petrogenesis of Siliciclastic Sands and Muds. J. Geol. 105, 173–192. doi.org/10.1086/515908

O'Brien, C.L., Robinson, S.A., Pancost, R.D., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., Lunt, D.J., Alsenz, H., Bornemann, A., Bottini, C., Brassell, S.C., Farnsworth, A., Forster, A., Huber, B.T., Inglis, G.N., Jenkyns, H.C., Linnert, C., Littler, K., Markwick, P., McAnena, A., Mutterlose, J., Naafs, B.D.A., Püttmann, W., Sluijs, A., van Helmond, N.A.G.M., Vellekoop, J., Wagner, T., Wrobel, N.E., 2017. Cretaceous sea-surface temperature evolution: Constraints from TEX86 and planktonic foraminiferal oxygen isotopes. Earth-Science Reviews 172, 224–247. doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.012

Oehlert, A.M., Swart, P.K., 2014. Interpreting carbonate and organic carbon isotope covariance in the sedimentary record. Nat. Commun. 5. doi.org/10.1038/ncomms5672

Ohkouchi, N., Kashiyama, Y., Kuroda, J., Ogawa, N.O., Kitazato, H., 2006. The importance of diazotrophic cyanobacteria as primary producers during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Biogeosciences 3, 467–478. doi.org/10.5194/bg-3-467-2006

Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kajiwara, Y., Wada, E., Okada, M., Kanamatsu, T., Taira, A., 1999. Sulfur isotope records around Livello Bonarelli (northern Apennines, Italy) black shale at the Cenomanian-Turonian boundary. Geology 27, 535–538. doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0535:SIRALB>2.3.CO;2

Orth, C.J., Attrep, M., Quintana, L.R., Elder, W.P., Kauffman, E.G., Diner, R., Villamil, T., 1993. Elemental abundance anomalies in the late Cenomanian extinction interval: a search for the source(s). Earth Planet. Sci. Lett. 117, 189–204. doi.org/10.1016/0012-821X(93)90126-T

Ostrander, C.M., Owens, J.D., Nielsen, S.G., 2017. Constraining the rate of oceanic deoxygenation leading up to a Cretaceous Oceanic Anoxic Event (OAE-2: ~94 Ma). Sci Adv 3. doi.org/10.1126/sciadv.1701020

Owens, J.D., Gill, B.C., Jenkyns, H.C., Bates, S.M., Severmann, S., Kuypers, M.M.M., Woodfine, R.G., Lyons, T.W., 2013. Sulfur isotopes track the global extent and dynamics of euxinia during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 110, 18407–18412. doi.org/10.1073/pnas.1305304110

Owens, J.D., Lyons, T.W., Hardisty, D.S., Lowery, C.M., Lu, Z., Lee, B., Jenkyns, H.C., 2017. Patterns of local and global redox variability during the Cenomanian–Turonian Boundary Event (Oceanic Anoxic Event 2) recorded in carbonates and shales from central Italy. Sedimentology 64, 168–185. doi.org/10.1111/sed.12352

Owens, J.D., Lyons, T.W., Li, X., Macleod, K.G., Gordon, G., Kuypers, M.M.M., Anbar, A., Kuhnt, W., Severmann, S., 2012. Iron isotope and trace metal records of iron cycling in the proto-North Atlantic during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE-2). Paleoceanography 27, PA3223. doi.org/10.1029/2012PA002328

Pancost, R. D., Crawford, N., Magness, S., Turner, A., Jenkyns, H.C., Maxwell, J.R., 2004. Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events. J.Geol. Soc. London, 161, 353–364. doi.org/10.1144/0016764903-059

Parente, M., Frijia, G., Di Lucia, M., Jenkyns, H.C., Woodfine, R.G., Baroncini, F., 2008. Stepwise extinction of larger foraminifers at the Cenomanian-Turonian boundary: A shallow-water perspective on nutrient fluctuations during Oceanic Anoxic Event 2 (Bonarelli Event). Geology 36, 715. doi.org/10.1130/G24893A.1

Pasquier, V., Sansjofre, P., Rabineau, M., Revillon, S., Houghton, J., Fike, D.A., 2017. Pyrite sulfur isotopes reveal glacial-interglacial environmental changes. P. Natl. Acad. Sci. USA 114 (23), 5941-5945. doi.org/10.1073/pnas.1618245114

Paul, C.R.C., Lamolda, M.A., Mitchell, S.F., Vaziri, M.R., Gorostidi, A., Marshall, J.D., 1999. The Cenomanian–Turonian boundary at Eastbourne (Sussex, UK): a proposed European reference section. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 150, 83–121. doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00009-7

Pearce, M.A., Jarvis, I., Tocher, B.A., 2009. The Cenomanian–Turonian boundary event, OAE2 and palaeoenvironmental change in epicontinental seas: New insights from the dinocyst and geochemical records. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 280, 207–234. doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.06.012

Pedersen, T.F., Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs productivity; what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? AAPG Bull. 74, 454–466.

Percival, L.M.E., Jenkyns, H.C., Mather, T.A., Dickson, A.J., Batenburg, S.J., Ruhl, M., Hesselbo, S.P., Barclay, R., Jarvis, I., Robinson, S.A., Woelders, L., 2018. Does large igneous province volcanism always perturb the mercury cycle? Comparing the records of Oceanic Anoxic Event 2 and the end-Cretaceous to other Mesozoic events. Am. J. Sci. 318, 799–860. doi.org/10.2475/08.2018.01

Percival, L.M.E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Hermoso, M., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Al-Suwaidi, A.H., Storm, M.S., Xu, W., Ruhl, M., 2015. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo–Ferrar Large Igneous Province. Earth Planet. Sci. Lett. 428, 267–280. doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.064

Peters, K., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. doi.org/10.1306/94885688-1704-11D7-8645000102C1865D

Peucker-Ehrenbrink, B., Ravizza, G., 2000. The marine osmium isotope record. Terra Nova 12, 205–219. doi.org/10.1046/j.1365-3121.2000.00295.x

Philip, J., Babinot, J. F., Tronchetti, G., Fourcade, E., Guiraud, R., Bellion, Y., Herbin, J. P., Combes, P. J., Cornee, J. J., Dercourt, J., and Ricou, L. E., 1993. Late Cenomanian (94-92 Ma), in: Atlas Tethys Palaeoenvironmental Maps. Explanatory Notes, 153–178, (J. Dercourt, L. E. Ricou, and B. Vrielynck, eds.) Gauthier-Villars, Paris.

Piper, D.Z., Calvert, S.E., 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. Earth Sci. Rev. 95, 63–96. doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.03.001

Piper, D.Z., Perkins, R.B., 2004. A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. Chem. Geol. 206, 177–197. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.006

Planavsky, N.J., 2014. The elements of marine life. Nat. Geosci. 7, 855. doi.org10.1038/ngeo2307

Planavsky, N.J., McGoldrick, P., Scott, C.T., Li, C., Reinhard, C.T., Kelly, A.E., Chu, X., Bekker, A., Love, G.D., Lyons, T.W., 2011. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean. Nature 477, 448–451. doi.org/10.1038/nature10327

Pogge von Strandmann, P.A.E., Jenkyns, H.C., Woodfine, R.G., 2013. Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2. Nat. Geosci. 6, 668–672. doi.org/10.1038/ngeo1875

Popp, B.N., Laws, E.A., Bidigare, R.R., Dore, J.E., Hanson, K.L., Wakeham, S.G., 1998. Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta 62, 69–77. doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00333-5

Porthault, B., 1974. Le Crétacé supérieur de la Fosse vocontienne et des régions limitrophes : (France sud-est), micropaléontologie, stratigraphie, paléogéographie (phdthesis). Université Claude Bernard - Lyon I.

Postma, D., Appelo, C.A.J., 2000. Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: column experiment and reactive transport modeling. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 1237–1247. doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00356-7

Poulsen, C.J., Barron, E.J., Arthur, M.A., Peterson, W.H., 2001. Response of the Mid-Cretaceous global oceanic circulation to tectonic and CO2 forcings. Paleoceanography 16, 576–592. doi.org/10.1029/2000PA000579

Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. Chem. Geol. 214, 209–221. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003

Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2011. Ferruginous Conditions: A Dominant Feature of the Ocean through Earth's History. Elements 7, 107–112. doi.org/10.2113/gselements.7.2.107

Poulton, S.W., Henkel, S., März, C., Urquhart, H., Flögel, S., Kasten, S., Damsté, J.S.S., Wagner, T., 2015. A continental-weathering control on orbitally driven redox-nutrient cycling during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Geology 43, 963–966. doi.org/10.1130/G36837.1

Poulton, S.W., Krom, M.D., Raiswell, R., 2004. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 3703–3715. doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.012

Poulton, S.W., Raiswell, R., 2002. The low-temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine sediment deposition. Am. J. Sci. 302, 774–805. doi.org/10.2475/ajs.302.9.774

Pratt, L.M., Threlkeld, C.N., 1984. Stratigraphic Significance of 13C/12C Ratios in Mid-Cretaceous Rocks of the Western Interior, U.S.A. 305–312.

Pucéat, E., Lécuyer, C., Sheppard, S.M.F., Dromart, G., Reboulet, S., Grandjean, P., 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. Paleoceanography 18, 1029. doi.org/10.1029/2002PA000823

Pugh, Adam T., Schröder-Adams, C.J., Carter, Elizabeth S., Herrle, Jens O., Galloway, Jennifer, Haggart, James W., Andrews, Julie L., Hatsukano, K., Pugh, A. T., Schroder-Adams, C.J., Carter, E. S., Herrle, J. O., Galloway, J., Haggart, J. W., Andrews, J. L., Hatsukano, K., 2014. Cenomanian to Santonian radiolarian biostratigraphy, carbon isotope stratigraphy and paleoenvironments of the Sverdrup Basin, Ellef Ringnes Island, Nunavut, Canada. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. Complete, 101–122. doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.06.010

Raiswell, R., & Canfield, D. E., 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. Am. J. Sci. 298 (3), 219–245. doi.org/10.2475/ajs.298.3.219

Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R.A., Anderson, T.F., 1988. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. J. Sediment. Res. 58, 812–819. doi.org/10.1306/212F8E72-2B24-11D7-8648000102C1865D

Raiswell, R., Canfield, D.E., 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. Am. J. Sci. 298, 219–245. doi.org/10.2475/ajs.298.3.219

Rau, G.H., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1987. 15N/14N variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences: implication for past changes in marine nitrogen biogeochemistry. Earth Planet. Sci. Lett. 82, 269–279. doi.org/10.1016/0012-821X(87)90201-9

Raup, D.M., Sepkoski, J.J., 1982. Mass Extinctions in the Marine Fossil Record. Science 215, 1501–1503. doi.org/10.1126/science.215.4539.1501

Raup, D.M., Sepkoski, J.J., 1986. Periodic extinction of families and genera. Science 231, 833–836.

Raven, M.R., Fike, D.A., Gomes, M.L., Webb, S.M., Bradley, A.S., McClelland, H.-L.O., 2018. Organic carbon burial during OAE 2 driven by changes in the locus of organic matter sulfurization. Nat. Commun. 9, 3409. doi.org/10.1038/s41467-0181-05943-6

Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., Robbins, L.J., Partin, C.A., Gill, B.C., Lalonde, S.V., Bekker, A., Konhauser, K.O., Lyons, T.W., 2013. Proterozoic ocean redox and biogeochemical stasis. PNAS 110, 5357–5362. doi.org/10.1073/pnas.1208622110

Reuschel, M., Melezhik, V., Strauss, H., 2012. Sulfur isotopic trends and iron speciation from the c. 2.0 Ga Pilgujärvi Sedimentary Formation, NW Russia. Precamb. Res. 196, 193–203. doi.org/10.1016/j.precamres.2011.12.009

Riquier, L., Tribovillard, N., Averbuch, O., Devleeschouwer, X., Riboulleau, A., 2006. The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): Two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms. Chem. Geol. 233, 137–155. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.021

Robaszynski, F. et Caron, M. (1995), Foraminifères planctoniques du Crétacé: commentaire de la zonation Europe-Méditerranée, Bull. Soc. Géol. Fr., 166, 681-692.

Robinson, S.A., Murphy, D.P., Vance, D., Thomas, D.J., 2010. Formation of "Southern Component Water" in the Late Cretaceous: Evidence from Nd-isotopes. Geology 38, 871–874. doi.org/10.1130/G31165.1

Royer, D. L., Pagani, M., Beerling, D. J., 2012. Geobiological constraints on Earth system sensitivity to CO2 during the Cretaceous and Cenozoic. Geobiology, 10: 298–310. doi.org/10.1111/j.1472-4669.2012.00320

Rullkötter, J., Littke, R., Radke, M., Disko, U., Horsfield, B., Thurow, J.W., 1992. Petrography and geochemistry of organic matter in Triassic and Cretaceous sediments from the Wombat and Exmouth Plateau. Suppl. Rullkötter J Al 1992 Petrogr. Geochem. Org. Matter Triassic Cretac. Deep-Sea Sediments Wombat Exmouth Plateaus Nearby Abyssal Plains Northwest Aust. Von Rad U Haq BU Al Eds Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results Coll. Stn. TX Ocean Drill. Program 122 317-333 Httpsdoiorg102973odpprocsr1221351992. doi.org/10.1594/PANGAEA.759934

Ruvalcaba Baroni, I., Topper, R.P.M., van Helmond, N.A.G.M., Brinkhuis, H., Slomp, C.P., 2014. Biogeochemistry of the North Atlantic during oceanic anoxic event 2: role of changes in ocean circulation and phosphorus input. Biogeosciences 11, 977–993. doi.org/10.5194/bg-11-977-2014

Ruvalcaba Baroni, I., van Helmond, N. a. G.M., Tsandev, I., Middelburg, J.J., Slomp, C.P., 2015. The nitrogen isotope composition of sediments from the proto-North Atlantic during Oceanic Anoxic Event 2. Paleoceanography 30, 2014PA002744. doi.org/10.1002/2014PA002744

Ruvalcaba Baroni, I., van Helmond, N. a. G.M., Tsandev, I., Middelburg, J.J., Slomp, C.P., 2015. The nitrogen isotope composition of sediments from the proto-North Atlantic during Oceanic Anoxic Event 2. Paleoceanography 30, 2014PA002744. doi.org/10.1002/2014PA002744

Sageman, B.B., Meyers, S.R., Arthur, M.A., 2006. Orbital time scale and new C-isotope record for Cenomanian-Turonian boundary stratotype. Geology 34, 125–128. doi.org/10.1130/G22074.1

Sageman, B.B., Murphy, A.E., Werne, J.P., Ver Straeten, C.A., Hollander, D.J., Lyons, T.W., 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian basin. Chem. Geol., Isotopic records of microbially mediated processes 195, 229–273. doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00397-2

Sanfourche, J. et Baudin, F. (2001), La genèse des évènements anoxiques de la période moyenne du Crétacé. Examen de l'hypothèse du mécromictisme océanique, Ann. Soc Geol. du Nord, T. 8 (2ème série), p.107-119.

Sans-Jofre, P., 2011. L' environnement post-marinoen (ca. 635 ma) : une étude multi-proxy de la plateforme carbonatée du Groupe d'Araras (Mato Grosso, Brésil) (thesis). Paris 7.

Sauvage, L., Riquier, L., Thomazo, C., Baudin, F., Martinez, M., 2013. The late Hauterivian Faraoni "Oceanic Anoxic Event" at Río Argos (southern Spain): An assessment on the level of oxygen depletion. Chem. Geol. 340, 77–90. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.12.004

Scaife, J.D., Ruhl, M., Dickson, A.J., Mather, T.A., Jenkyns, H.C., Percival, L.M.E., Hesselbo, S.P., Cartwright, J., Eldrett, J.S., Bergman, S.C., Minisini, D., n.d. Sedimentary Mercury Enrichments as a Marker for Submarine Large Igneous Province Volcanism? Evidence From the Mid-Cenomanian Event and Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous). Geochem. Geophys. Geosystems 18, 4253–4275. doi.org/10.1002/2017GC007153

Schlanger, S.O., Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Scholle, P.A., 1987. The Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event, I. Stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine δ13C excursion. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 26, 371–399. doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.026.01.24

Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976. Cretaceous anoxic events: causes and consequences. Geol. Mijnb. 55, 179–184.

Scholle, P.A., Arthur, M.A., 1980. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool, AAPG Bull., 64, 67–87.

Scopelliti, G., Bellanca, A., Coccioni, R., Luciani, V., Neri, R., Baudin, F., Chiari, M., Marcucci, M., 2004. High-resolution geochemical and biotic records of the Tethyan 'Bonarelli Level' (OAE2, latest Cenomanian) from the Calabianca–Guidaloca composite section, northwestern Sicily, Italy. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 208, 293–317. doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.03.012

Scopelliti, G., Bellanca, A., Erba, E., Jenkyns, H.C., Neri, R., Tamagnini, P., Luciani, V., Masetti, D., 2008. Cenomanian–Turonian carbonate and organic-carbon isotope records, biostratigraphy and provenance of a key section in NE Sicily, Italy: Palaeoceanographic and palaeogeographic implications. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 265, 59–77. doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.04.022

Scopelliti, G., Bellanca, A., Erba, E., Jenkyns, H.C., Neri, R., Tamagnini, P., Luciani, V., Masetti, D., 2008. Cenomanian–Turonian carbonate and organic-carbon isotope records, biostratigraphy and provenance of a key section in NE Sicily, Italy: Palaeoceanographic and palaeogeographic implications. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 265, 59–77. doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.04.022

Scopelliti, G., Bellanca, A., Neri, R., Baudin, F., Coccioni, R., 2006. Comparative high-resolution chemostratigraphy of the Bonarelli Level from the reference Bottaccione section (Umbria–Marche Apennines) and from an equivalent section in NW Sicily: Consistent and contrasting responses to the OAE2. Chem. Geol. 228, 266–285. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.10.010

Sepúlveda, J., Wendler, J., Leider, A., Kuss, H.-J., Summons, R.E., Hinrichs, K.-U., 2009. Molecular isotopic evidence of environmental and ecological changes across the Cenomanian–Turonian boundary in the Levant Platform of central Jordan. Org. Geochem. 40, 553–568. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.02.009

Shackleton, N.J., Crowhurst, S.J., Weedon, G.P., Laskar, J., 1999. Astronomical calibration of Oligocene--Miocene time. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 357, 1907–1929. doi.org/10.1098/rsta.1999.0407

Sigman, D.M., Granger, J., DiFiore, P.J., Lehmann, M.M., Ho, R., Cane, G., van Geen, A., 2005. Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along the eastern North Pacific margin: N and O isotopes of nitrate along the North Pacific margin. Glob. Biogeochem. Cycles 19, GGB4022. doi.org/10.1029/2005GB002458

Sigman, D.M., Karsh, K.L., Casciotti, K.L., 2009. Nitrogen Isotopes in the Ocean, in: Steele, J.H. (Ed.), Encyclopedia of Ocean Sciences (Second Edition). Academic Press, Oxford, pp. 40–54. https://doi.org/10.1016/B978-012374473-9.00632-9

Sinninghe Damsté, J.S., Köster, J., 1998. A euxinic southern North Atlantic Ocean during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event. Earth Planet. Sci. Lett. 158, 165–173. doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00052-1

Sinninghe Damsté, J.S., van Bentum, E.C., Reichart, G.-J., Pross, J., Schouten, S., 2010. A CO2 decrease-driven cooling and increased latitudinal temperature gradient during the mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 293, 97–103. doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.027

Sinninghé Damsté, J.S.S., Kuypers, M.M.M., Pancost, R.D., Schouten, S., 2008. The carbon isotopic response of algae, (cyano)bacteria, archaea and higher plants to the late Cenomanian perturbation of the global carbon cycle: Insights from biomarkers in black shales from the Cape Verde Basin (DSDP Site 367). Org. Geochem., Stable Isotopes in Biogeosciences (II) 39, 1703–1718. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.012

Sinton, C.W., Duncan, R.A., 1997. Potential links between ocean plateau volcanism and global ocean anoxia at the Cenomanian-Turonian boundary. Econ. Geol. 92, 836–842. doi.org/10.2113/gsecongeo.92.7-8.836

Sissingh, W., 1977. Biostratigraphy of Cretaceous calcareous nannoplankton. Geologie en Mijnbouw 56, 37-65.

Snow, L.J., Duncan, R.A., Bralower, T.J., 2005. Trace element abundances in the Rock Canyon Anticline, Pueblo, Colorado, marine sedimentary section and their relationship to Caribbean plateau construction and oxygen anoxic event 2. Paleoceanography 20, PA3005. doi.org/10.1029/2004PA001093

Soua, M., Tribovillard, N., 2007. Modèle de dépôt pour le passage Cénomanien-Turonien: exemple de la formation Bahloul en Tunisie, Comptes Rendus Géosciences, 339, 692–701.

Stampfli, G., 1993. Le Briançonnais, terrain exotique dans les Alpes? Eclogae geol. Helv. 86/1, 1-45

Stampfli, G.M., Mosar, J., Marquer, D., Marchant, R., Baudin, T., Borel, G., 1998. Subduction and obduction processes in the Swiss Alps. Tectonophysics 296, 159–204. doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00142-5

Straub, K.L., Schönhuber, W.A., Buchholz-Cleven, B.E.E., Schink, B., 2004. Diversity of Ferrous Iron-Oxidizing, Nitrate-Reducing Bacteria and their Involvement in Oxygen-Independent Iron Cycling. Geomicrobiol. J. 21, 371–378. doi.org/10.1080/01490450490485854

Summons, R. A., Hayes, J. M., 1992. Principles of molecular and isotopic biogeochemistry. In The Proterozoic Biosphere – A Multidisciplinary Study, édité par Schopf, J. W. et Klein, C., pp. 83-93. Cambridge: Cambridge University Press.

Sweere, T.C., Dickson, A.J., Jenkyns, H.C., Porcelli, D., Elrick, M., Boorn, S.H.J.M. van den, H278:326enderson, G.M., 2018. Isotopic evidence for changes in the zinc cycle during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous). Geology 46, 463–466. doi.org/10.1130/G40226.1

Takashima, R., Coccioni, R., Nishi, H., Hayashi, K., 2007. Mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Events recorded in SE France and central Italy. Jour. Geol. Soc. Japan 113, III–IV. doi.org/10.5575/geosoc.113.2.III_IV

Takashima, R., Nishi, H., Hayashi, K., Okada, H., Kawahata, H., Yamanaka, T., Fernando, A.G., Mampuku, M., 2009. Litho-, bio- and chemostratigraphy across the Cenomanian/Turonian boundary (OAE 2) in the Vocontian Basin of southeastern France. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 273, 61–74. doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.12.001

Takashima, R., Nishi, H., Huber, B., Leckie, R.M., 2006. Greenhouse World and the Mesozoic Ocean. Oceanography 19, 82–92. doi.org/10.5670/oceanog.2006.07

Takashima, R., Nishi, H., Yamanaka, T., Tomosugi, T., Fernando, A.G., Tanabe, K., Moriya, K., Kawabe, F., Hayashi, K., 2011. Prevailing oxic environments in the Pacific Ocean during the mid-Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. Nat. Commun. 2, 234. doi.org/10.1038/ncomms1233

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The Geochemical Evolution of the Continental-Crust. Rev. Geophys. 33, 241–265. doi.org/10.1029/95RG00262

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Publication, Carlton, 312 p.

Tegner, C., Storey, M., Holm, P.M., Thorarinsson, S.B., Zhao, X., Lo, C.-H., Knudsen, M.F., 2011. Magmatism and Eurekan deformation in the High Arctic Large Igneous Province: 40Ar-39Ar age of Kap Washington Group volcanics, North Greenland. Earth Planet. Sci. Lett. 303, 203–214. doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.047

Tesdal, J.-E., Galbraith, E.D., Kienast, M., 2013. Nitrogen isotopes in bulk marine sediment: linking seafloor observations with subseafloor records. Biogeosciences 10, 101–118. https://doi.org/10.5194/bg-10-101-2013

Thomazo, C., Ader, M., Philippot, P., 2011. Extreme 15N-enrichments in 2.72-Gyr-old sediments: evidence for a turning point in the nitrogen cycle. Geobiology 9, 107–120. doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00271.x

Thomazo, C., Brayard, A., Elmeknassi, S., Vennin, E., Olivier, N., Caravaca, G., Escarguel, G., Fara, E., Bylund, K.G., Jenks, J.F., Stephen, D.A., Killingsworth, B., Sansjofre, P., Cartigny, P., 2018. Multiple sulfur isotope signals associated with the late Smithian event and the Smithian/Spathian boundary. Earth-Sci. Rev. doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.06.019

Thurow, J., Brumsack, H.-J., RullköTter, J., Littke, R., Meyers, P., 1992. The Cenomanian/Turonian Boundary Event in the Indian Ocean: a Key to Understand the Global Picture, in: Duncan, R.A., Rea, D.K., Kidd, R.B., Rad, U. von, Weissel, J.K. (Eds.), Synthesis of Results from Scientific Drilling in the Indian Ocean. American Geophysical Union, pp. 253–273. doi.org/10.1029/GM070p0253

Tiraboschi, D., Erba, E., Jenkyns, H.C., 2009. Origin of rhythmic Albian black shales (Piobbico core, central Italy): Calcareous nannofossil quantitative and statistical analyses and paleoceanographic reconstructions. Paleoceanography 24. doi.org/10.1029/2008PA001670

Topper, R.P.M., Trabucho Alexandre, J., Tuenter, E., Meijer, P.T., 2011. A regional ocean circulation model for the mid-Cretaceous North Atlantic Basin: implications for black shale formation. Clim. Past 7, 277–297. doi.org/10.5194/cp-7-277-2011

Trabucho Alexandre, J., Tuenter, E., Henstra, G.A., van der Zwan, K.J., van de Wal, R.S.W., Dijkstra, H.A., de Boer, P.L., 2010. The mid-Cretaceous North Atlantic nutrient trap: Black shales and OAEs. Paleoceanography 25, PA4201. doi.org/10.1029/2010PA001925

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Baudin, F., Riboulleau, A., 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum–uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography. Chem. Geol., Special Issue Recent Advances in Trace Metal Applications to Paleoceanographic Studies 324–325, 46–58. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.009

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chem. Geol. 232, 12–32. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012

Tribovillard, N., Hatem, E., Averbuch, O., Barbecot, F., Bout-Roumazeilles, V., Trentesaux, A., 2015. Iron availability as a dominant control on the primary composition and diagenetic overprint of organic-matter-rich rocks. Chem. Geol. 401, 67–82. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.026

Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., Baudin, F., 2004a. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. Chem. Geol. 213, 385–401. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.011

Tribovillard, N., Trentesaux, A., Ramdani, A., Baudinet, F., Riboulleau, A., 2004b. Controls on organic accumulation in late Jurassic shales of northwestern Europe as inferred from trace-metal geochemistry. Bull. Soc. géol. Fr. 491–506. doi.org/10.2113/175.5.491

Tribovillard, N.-P., Desprairies, A., Lallier-Vergès, E., Bertrand, P., Moureau, N., Ramdani, A., Ramanampisoa, L., 1994. Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 108, 165–181. doi.org/10.1016/0031-0182(94)90028-0

Tsandev, I., Slomp, C.P., 2009. Modeling phosphorus cycling and carbon burial during Cretaceous Oceanic Anoxic Events. Earth Planet. Sci. Lett. 286, 71–79. doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.016

Tsikos, H., Jenkyns, H.C., Walsworth-Bell, B., Petrizzo, M.R., Forster, A., Kolonic, S., Erba, E., Premoli Silva, I., Baas, M., Wagner, T., Sinninghe Damsté, 2004. Carbon-isotope stratigraphy recorded by the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event: correlation and implications based on three key localities. J. Geol. Soc. 161, 711-719. doi.org/10.1144/0016-764903-077

Turgeon, S., Brumsack, H.-J., 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria–Marche Basin of central Italy. Chem. Geol. 234, 321–339. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.05.008

Turgeon, S.C., Creaser, R.A., 2008. Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode. Nature 454, 323–326. doi.org/10.1038/nature07076

Tyrrell, T., 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. Nature 400, 525–531. doi.org/10.1038/22941

Tyson, R.V., Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: Tyson, R.V., Pearson, T.H. (Eds.), Modern and ancient continental shelf anoxia. Geol. Soci. London. Spec. Publ. 58, 1-26. doi.org/10.1144/GSL.SP.1991.058.01.01

van Bentum, E.C., Hetzel, A., Brumsack, H.-J., Forster, A., Reichart, G.-J., Sinninghe Damsté, J.S., 2009. Reconstruction of water column anoxia in the equatorial Atlantic during the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event using biomarker and trace metal proxies. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 280, 489–498. doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.07.003

van Bentum, E.C., Reichart, G.-J., Forster, A., Sinninghe Damsté, J.S., 2012a. Latitudinal differences in the amplitude of the OAE-2 carbon isotopic excursion: pCO2 and paleo productivity. Biogeosciences 9, 717–731. doi.org/10.5194/bg-9-717-2012

van Bentum, Elisabeth C., Reichart, G.-J., Sinninghe Damsté, J.S., 2012b. Organic matter provenance, palaeoproductivity and bottom water anoxia during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event in the Newfoundland Basin (northern proto North Atlantic Ocean). Org. Geochem. 50, 11–18. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.05.013

Van Cappellen, P., Ingall, E.D., 1994. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. Paleoceanography 9, 677–692. doi.org/10.1029/94PA01455

Van Cappellen, P., Viollier, E., Roychoudhury, A., Clark, L., Ingall, E., Lowe, K., Dichristina, T., 1998. Biogeochemical Cycles of Manganese and Iron at the Oxic−Anoxic Transition of a Stratified Marine Basin (Orca Basin, Gulf of Mexico). Environ. Sci. Technol. 32, 2931–2939. doi.org/10.1021/es980307m

van Helmond, N.A.G.M., Ruvalcaba Baroni, I., Sluijs, A., Sinninghe Damsté, J.S., Slomp, C.P., 2014a. Spatial extent and degree of oxygen depletion in the deep proto-North Atlantic basin during Oceanic Anoxic Event 2. Geochem. Geophys. Geosyst. 15, 4254–4266. doi.org/10.1002/2014GC005528

van Helmond, N.A.G.M. van, Sluijs, A., Reichart, G.-J., Damsté, J.S.S., Slomp, C.P., Brinkhuis, H., 2014b. A perturbed hydrological cycle during Oceanic Anoxic Event 2. Geology 42, 123–126. doi.org/10.1130/G34929.1

van Helmond, N.A.G.M., Sluijs, A., Papadomanolaki, N.M., Plint, A.G., Gröcke, D.R., Pearce, M.A., Eldrett, J.S., Trabucho-Alexandre, J., Walaszczyk, I., van de Schootbrugge, B., Brinkhuis, H., 2016. Equatorward phytoplankton migration during a cold spell within the Late Cretaceous super-greenhouse. Biogeosciences 13, 2859–2872. doi.org/10.5194/bg-13-2859-2016

van Helmond, N.A.G.M., Sluijs, A., Sinninghe Damsté, J.S., Reichart, G.-J., Voigt, S., Erbacher, J., Pross, J., Brinkhuis, H., 2015. Freshwater discharge controlled deposition of Cenomanian–Turonian black shales on the NW European epicontinental shelf (Wunstorf, northern Germany). Clim. Past 11, 495–508. doi.org/10.5194/cp-11-495-2015

Van Mooy, B.A.S., Keil, R.G., Devol, A.H., 2002. Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: Enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification. Geochim. Cosmochim. 66, 457–465. doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00787-6

Veizer, J., Prokoph, A., 2015. Temperatures and oxygen isotopic composition of Phanerozoic oceans. Earth-Sci. Rev. 146, 92–104. doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.03.008

Vermeij, G.J., 1995. Economics, volcanoes, and Phanerozoic revolutions. Paleobiology 21, 125–152. doi.org/10.1017/S0094837300013178

Vogt, P.R., 1989. Volcanogenic upwelling of anoxic, nutrient-rich water: A possible factor in carbonate-bank/reef demise and benthic faunal extinctions? GSA Bull. 101, 1225–1245. doi.org/10.1130/0016-7606(1989)101<1225:VUOANR>2.3.CO;2

Voigt, S., Erbacher, J., Mutterlose, J., Weiss, W., Westerhold, T., Wiese, F., Wilmsen, M., Wonik, T., 2008. The Cenomanian – Turonian of the Wunstorf section – (North Germany): global stratigraphic reference section and new orbital time scale for Oceanic Anoxic Event 2. Newsl. Stratigr. 43, 65–89. doi.org/10.1127/0078-0421/2008/0043-0065

Voigt, S., Gale, A.S., Flögel, S., 2004. Midlatitude shelf seas in the Cenomanian-Turonian greenhouse world: Temperature evolution and North Atlantic circulation. Paleoceanography 19, PA4020. doi.org/10.1029/2004PA001015

Voigt, S., Gale, A.S., Voigt, T., 2006. Sea-level change, carbon cycling and palaeoclimate during the Late Cenomanian of northwest Europe; an integrated palaeoenvironmental analysis. Cretac. Res. 27, 836–858. doi.org/10.1016/j.cretres.2006.04.005

Wagner, T., Sinninghe Damsté, J.S., Hofmann, P., Beckmann, B., 2004. Euxinia and primary production in Late Cretaceous eastern equatorial Atlantic surface waters fostered orbitally driven formation of marine black shales. Paleoceanography 19, PA3009. doi.org/10.1029/2003PA000898

Wagreich, M., 2012. "OAE 3"- regional Atlantic organic carbon burial during the Coniacian–Santonian. Clim. Past 8, 1447–1455. doi.org/10.5194/cp-8-1447-2012

Wang, C.S., Hu, X.M., Jansa, L., Wan, X.Q., Tao, R., 2001. The Cenomanian–Turonian anoxic event in southern Tibet. Cretac. Res. 22, 481–490. doi.org/10.1006/cres.2001.0271

Wang, Y., van Cappellen, P., 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: application to redox cycling in coastal marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 2993–3014. doi.org/10.1016/0016-7037(96)00140-8

Wanty, R.B., Goldhaber, R., 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rock. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 171–183. doi.org/10.1016/0016-7037(92)90217-7

Ward, B.B., Devol, A.H., Rich, J.J., Chang, B.X., Bulow, S.E., Naik, H., Pratihary, A., Jayakumar, A., 2009. Denitrification as the dominant nitrogen loss process in the Arabian Sea. Nature 461, 78–81. doi.org/10.1038/nature08276

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1217–1232. doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2

Wehausen, R., Brumsack, H.-J., 1999. Cyclic variations in the chemical composition of eastern Mediterranean Pliocene sediments: a key for understanding sapropel formation. Mar. Geol. 153, 161–176. doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00083-8

Westermann, S., Caron, M., Fiet, N., Fleitmann, D., Matera, V., Adatte, T., Föllmi, K.B., 2010. Evidence for oxic conditions during oceanic anoxic event 2 in the northern Tethyan pelagic realm. Cret. Res. 31, 500–514. doi.org/10.1016/j.cretres.2010.07.001

Westermann, S., Vance, D., Cameron, V., Archer, C., Robinson, S.A., 2014. Heterogeneous oxygenation states in the Atlantic and Tethys oceans during Oceanic Anoxic Event 2. Earth Planet. Sci. Lett. 404, 178–189. doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.018

Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. Earth-Science Reviews 53, 1–33. doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00037-4

Wilpshaar, M., Leereveld, H., Visscher, H., 1997. Early Cretaceous sedimentary and tectonic development of the Dauphinois Basin (SE France). Cret. Res. 18, 457–468. doi.org/10.1006/cres.1997.0062

Wortmann, U.G., Paytan, A., 2012. Rapid variability of seawater chemistry over the past 130 million years. Science 337, 334–336. doi.org/10.1126/science.1220656

Yarincik, K.M., Murray, R.W., Peterson, L.C., 2000. Climatically sensitive eolian and hemipelagic deposition in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from Al/Ti and K/Al. Paleoceanography 15, 210–228. doi.org/10.1029/1999PA900048

Zerkle, A.L., Junium, C.K., Canfield, D.E., House, C.H., 2008. Production of 15N-depleted biomass during cyanobacterial N2-fixation at high Fe concentrations. J. Geophys. Res. Biogeosciences 113. doi.org/10.1029/2007JG000651

Zhang, X., Gao, Y., Chen, X., Hu, D., Li, M., Wang, C., Shen, Y., 2018. Nitrogen isotopic composition of sediments from the eastern Tethys during Oceanic Anoxic Event 2. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.03.013

Zhang, X., Sigman, D.M., Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., 2014. Nitrogen isotope fractionation by alternative nitrogenases and past ocean anoxia. Proc. Natl. Acad. Sci. 111, 4782–4787. doi.org/10.1073/pnas.1402976111

Zheng, X.-Y., Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Ward, D.J., Henderson, G.M., 2013. Changing ocean circulation and hydrothermal inputs during Ocean Anoxic Event 2 (Cenomanian–Turonian): Evidence from Nd-isotopes in the European shelf sea. Earth Planet. Sci. Lett. 375, 338–348. doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.053

Zheng, X.-Y., Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Ward, D.J., Henderson, G.M., 2016. A climatic control on reorganization of ocean circulation during the mid-Cenomanian event and Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE 2): Nd isotope evidence. Geology 44, 151–154. doi.org/10.1130/G37354.1

Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Fleisher, M.Q., 2002. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 1759–1772. doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00886-9

Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Kuwabara, J., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 4165–4178. doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00495-6

Zhou, X., Jenkyns, H.C., Owens, J.D., Junium, C.K., Zheng, X.-Y., Sageman, B.B., Hardisty, D.S., Lyons, T.W., Ridgwell, A., Lu, Z., 2015. Upper ocean oxygenation dynamics from I/Ca ratios during the Cenomanian-Turonian OAE 2. Paleoceanography 30, 2014PA002741. doi.org/10.1002/2014PA002741

Table des illustrations

Figure I.1 Evolution temporelle de la concentration atmosphérique en O2 (Lyons et al., 2009), de la chimie des océans (Holland, 1984, 2006; Canfield, 1998; Canfield et al., 2008; Planavsky et al., 2011) et du vivant (Johnston et al., 2009). Cyanoβ = cyanobactéries 2

Figure I.2 Comparaison entre les âges des évènements anoxiques globaux ou secondaires avec ceux des grandes provinces volcaniques (LIPs) à travers le Phanérozoïque. Ce schéma est modifié de Percival et al. (2015) et inspiré de Wignall (2001) et Courtillot et Renne (2003). 3

Figure 1.1 Représentation schématique des processus de dégradation de la matière organique en fonction de l'état d'oxygénation selon un gradient vertical de désoxygénation au sein d'un système colonne d'eau – sédiments. 10

Figure 1.2 Equations des différents processus de dégradation aérobie et anaérobie de la matière organique. Les bilans d'énergies libres de ces réactions (ΔG0) sont exprimés en kJ.mol-1 pour des conditions à pH=7, température=25°C et pression=1 bar) 11

Figure 1.3 Echelle des temps géologiques adaptée de Ogg et al., 2016 illustrant la position stratigraphiques des Evènements Anoxiques Océaniques (OAEs) du Phanérozoïque et de leurs équivalents supposés (Weissert Event, PETM). Les évènements marqués en gras représentent les trois OAEs majeurs considérés d'extension mondiale 14

Figure 1.4 Relation entre la composition isotopique des carbonates, celle de la matière organique sédimentaire et le taux d'enfouissement (forg) de cette matière organique (d'après Summons et Hayes, 1992)..... 15

Figure 1.5 Modèles représentatifs des trois modes de mise en place de conditions anoxiques. (A) Circulation estuarienne en domaine épicontinental. (B) Stratification dans un bassin restreint. (C) Zone d'upwelling de marge continentale (d'après Algeo et al., 2008)..... 16

Figure 1.6 Compilation des variations de l'enregistrement isotopique du carbone, des fluctuations eustatiques et de production de croûte océanique au cours du Crétacé..... 18

Figure 1.7 Carte paléogéographique à 90 Ma (d'après Blakey, 2001) représentant la position des sites, marqués par des cercle noirs, où un enrichissement en matière organique associé à l'OAE 2 a été mis en évidence. Sont également représentées les grandes provinces volcaniques du Haut-Arctique (HALIP) et des Caraïbes (CLIP) (Zheng et al., 2013) actives à la limite Cénomanien-Turonien 21

Figure 1.8 Représentation schématique de l'excursion du signal isotopique du carbone et de ses trois phases (A, B, C) (Kuypers et al., 2002) confrontée à l'échelle chrono- et biostratigraphique de la limite Cénomanien-Turonien..... 25

Figure 1.9 Compilation des facteurs d'enrichissement en éléments traces et majeurs dans des sédiments actuels de zones d'upwellings et sapropéliques et des niveaux de « Black Shales » associés à l'OAE 2 (Brumsack, 2006)..... 27

Figure 1.10 Scénario de la succession des causes et de leurs effets conduisant à la genèse des évènements anoxiques océaniques (d'après Sanfourche et Baudin, 2002; Baudin et Riquier, 2014). .. 29

Figure 1.11 Evolution du rapport 187Os/186Os (Osi) à la transition entre le Cénomanien supérieur et le Turonien inférieur au niveau du bassin du Western Interior (forage de Portland#1), de l'Atlantique Central (site ODP 1260), de l'Atlantique Sud (site DSDP 530), du Bassin de Basse-Saxe (Wunstorf), du Bassin Vocontien (Pont d'Issole), de l'Ouest-Téthys (Furlo), de la marge ouest du Pacifique (Japon, Yezo Group) et est du Pacifique (Californie, Great Valley Sequence) (Du Vivier et al., 2015). La bande grisée représente l'intervalle de l'OAE 2 déterminée par les excursions isotopiques du δ13C de la matière organique. Les valeurs d'Osi < 0.2 sont caractéristiques d'une source hydrothermale, celles <0.5 sont plutôt inférées à l'altération continentale 31

Figure 1.12 Compilation de l'évolution du δ18O au cours du Crétacé à différentes latitudes et sur différents matériels (Pucéat et al., 2003). Les cercles représentent des mesures sur restes de poissons (cercles pleins : Pucéat et al., 2003; cercles vides : Kolodny et Raab, 1988), les carrés croisés sur foraminifères planctoniques (Huber et al., 1995) et les points sur fractions fines et carbonates (Clarke et Jenkyns, 1999)..... 32

Figure 1.13 Compilation des paléotempératures de surface déduites des mesures de compositions isotopiques de l'oxygène sur foraminifères planctoniques et de mesures de TEX86 (Takashima et al., 2006; modifié de Bice et al., 2003, Huber et al., 2002 et Jenkyns et al., 2004) 33

Figure 2.1 Carte paléogéographique de l'Europe au Cénomanien supérieur (modifiée d'après Philip et al., 2000)..... 37

Figure 2.2 Succession stratigraphique du Barrémien au Turonien indiquant la position des niveaux sombres et des évènements associés au sein du Bassin Vocontien et du Bassin d'Ombrie-Marche (d'après Takashima et al., 2007) 38

Figure 2.3 A. Carte détaillée du Bassin Vocontien présentant l'extension des faciès sédimentaires et des structures tectoniques au Cénomanien (modifié d'après Crumière et al., 1990 et Grosheny et al., 2017). B. Carte indiquant la position des coupes du Bassin Vocontien présentée dans le manuscrit ... 39

Figure 2.4 Corrélations lithostratigraphiques entre les coupes du domaine profond du Bassin Vocontien (Ondres, Pont d'Issole, Lambruisse, Clot Chevalier et Vergons) basées sur la définition des unités stratigraphiques TH1, TH2, TH3 et TH4 du Niveau Thomel proposée par Jarvis et al. (2011) sur la coupe de Pont d'Issole (modifiée de Gale et al., 2018) 41

Figure 2.5 Corrélation chimiostratigraphique et compilation des données biostratigraphiques des coupes de Pont d'Issole, Lambruisse et Clot Chevalier (Bassin Vocontien) et de la coupe d'Eastbourne (Bassin Anglo-Parisien) et de Pueblo (Bassin du Western Interior). La corrélation chimiostratigraphique est basée sur la reconnaissance de l'initiation (« O ») de l'excursion positive en δ13Ccarb ainsi que des pics « A », « B », « C » et de l'évènement Holywell Event (« HE ») entre les coupes de Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011), Lambruisse (Takashima et al., 2009), Clot Chevalier (Gale et al., 2018), Eastbourne (Tsikos et al., 2004) et Pueblo (Caron et al., 2006). L'intervalle du Plenus Cold Event, en bleu, défini le long de la coupe d'Eastbourne (Jarvis et al., 2011) a été reporté à Pont d'Issole (Jarvis et al., 2011) et Clot Chevalier (Gale et al., 2018). Cet intervalle est l'équivalent de l'intervalle « benthic oxic zone » de la coupe de Pueblo (Keller et al. 2004). La Compilation des données biostratigraphiques des coupes de Pont d'Issole, Lambruisse et Clot Chevalier (Bassin Vocontien) basée sur les biozones à foraminifères planctoniques et à nannofossiles calcaires. Les zonations « a. » correspondent respectivement à la zonation des nannofossiles calcaires du Crétacé supérieur (UC) selon Burnett et al. (1998) et « b. » du Crétacé (CC) selon Sissingh et al. (1977). Les noms complets des espèces de nannofossiles calcaires sont : A.a. : Axopodorhabdus albianus, E.e : Eiffellithus eximius, H.c. : Helenea chiastia, L.a. : Lithraphidites acutus, Q.g.: Quadrum gartneri (Q : genre Quadrum), R.b. : Rotelapillus biarcus. Les noms complets des espèces d'ammonites sont : N. ju. : Neocardioceras juddii, W. d. : Watinoceras devonense, M. mosby. : Metoiceras mosbyense, P. f. : Pseudaspidoceras flexuosum, V. b. : Vascoceras birchbyi..... 44

Figure 3.1 Colonne stratigraphique de la coupe de Pont d'Issole et position des échantillons et analyses associées 47

Figure 3.2 Colonne stratigraphique de la coupe de Lambruisse et position des échantillons et analyses associées 49

Figure 3.3 A. Diagramme HI/Tmax pour les types de matière organique I, II et III. Les courbes 0.5 et 1.3% sont les courbes d'isoréflectance de la vitrinite définissant les domaines de la diagenèse (zone immature) et de catagenèse (zone à huile et zone à gaz).
B. Diagramme HI/OI montrant l'évolution thermique et les domaines caractéristiques des types de matière organique I, II et III (d'après Espitalié et al., 1985a, b, 1986) 52

Figure 3.4 Comparaison de la teneur en carbone de la fraction décarbonatée mesurées par analyseur élémentaire et celles déduite des valeurs de TOC obtenues par Rock-Eval des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse. a=pente de la droite de régression linéaire. r^2=coefficient de corrléation 56

Figure 3.5 Schéma de la ligne d'extraction du soufre (modifié d'après Sans-Jofre, 2011) 59

Figure 3.6 Comparaison entre la concentration en FeT obtenus par spectrophotométrie et par ICP-OES 66

Figure 3.7 A. Seuils des conditions d'oxygénation déterminées par le rapport FeHR/FeT. (B) Si ce rapport est supérieur à 0.38, alors il est possible de discriminer le caractère anoxique ou euxinique d'un environnement avec le rapport Fepy/FeHR des échantillons (modifié de Poulton et Canfield, 2011)..... 67

Figure B.1 Rapports δ18O et de δ13C des carbonates de Pont d'Issole et Lambruisse 70

Figure B.2 Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de δ13C obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite : Morel, 1998; Jarvis et al., 2011; Gomes et al., 2016; Raven et al., 2018) à Pont d'Issole et la reconnaissance de l'initiation de l'excursion positive « O », des pics « A », « B » et « C » de cette excursion (cf. Pratt and Threlkeld, 1984) et du Holywell Event « HE » (Jarvis et al., 2006). La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE..... 71

Figure B.3 Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de δ13C obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite :Takashima et al. 2009) à Lambruisse. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE..... 73

Figure B.4 Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de δ18O obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Jarvis et al., 2011) à Pont d'Issole. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE..... 75

Figure B.5 Corrélation chimiostratigraphique basée sur les signaux de δ18O obtenus au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Takashima et al. 2009) à Lambruisse. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE..... 76

Figure B.6 Corrélation chimiostratigraphique basée sur les concentrations en TOC et CaCO3 obtenues au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Jarvis et al., 2011) à Pont d'Issole. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE..... 78

Figure B.7 Corrélation chimiostratigraphique basée sur les concentrations en TOC et CaCO3 obtenues au cours de ce travail (gauche) et ceux obtenus lors d'études précédentes (droite: Takashima et al., 2009) à Lambruisse. La bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2 et la bande bleue à l'intervalle du PCE..... 79

Figure B.8 Compilation de données de δ13C, δ18O et TOC (ce travail ; Takashima et al., 2009 ; Jarvis et al., 2011) des coupes de Pont d'Issole et Lambruisse corrélées chimiostratigraphiquement et replacées sur notre échelle stratigraphique de la coupe de Lambruisse 80

Figure 4.1 Global distribution of black shale deposits and major Large Igneous Provinces (LIPs), the Caribbean LIP (CLIP) and High Arctic LIP (HALIP), associated with Cenomanian-Turonian boundary. Black circles represent the location of the black shales compiled from the literature (modified from the compilations published in Takashima et al., 2006 and Trabucho Alexandre et al., 2010). The paleogeographic reconstruction was modified from Blakey (2011)..... 83

Figure 4.2 Paleogeographic map of the Cenomanian in SE France (modified after Grosheny et al., 2017). The thick lines represent the basin boundary during the Cenomanian, the thin dashed lines correspond to shore line during the Cenomanian-Turonian boundary associated to the forced regression regime..... 85

Figure 4.3 Total organic carbon along the Pont d'Issole section. Planktonic foraminifera (P.F.) biostratigraphy come from Morel (1998), Grosheny et al. (2006) and Jarvis et al. (2011). Ammonites (Am.) biozones and Cenomanian-Turonian boundary were placed by stratigraphic correlation with Eastbourne section (Jarvis et al., 2011). Greenish bands correspond to the Niveau Thomel units..... 87

Figure 4.4 Mineral iron speciation proxies. Vertical orange line represent thresholds for delimiting oxic and anoxic conditions as described by Poulton and Canfield (2005) for the FeHR/FeT ratio, and by Raiswell et al. (1988) for the DOP profile. Vertcial red line is the threshold for delimiting anoxic and euxinic conditions (Raiswell et al., 1988). Sulfur isotope composition (δ34S) carried out on pyrite 91

Figure 4.5 Enrichement factors (EF) profiles of the redox sensitive trace elements (Mo, V, U, Zn). EF was calculated as EF(X) = (X/Al)sample/(X/Al)Upper Crust 92

Figure 4.6 Enrichement factors (EF) profiles of Mn, Fe and P..... 93

Figure 4.7 DOP vs. TOC relationship. Horizontal dashed line corresponds to the limits, defined by Raiswell et al. (1988), between oxic, anoxic and euxinic conditions. Grey shaded limit at 0.3 wt% TOC is the estimated oxic-anoxic threshold. White dots are samples which not follow the general trend by presenting >0.3 wt% TOC under oxic conditions in the water column. They correspond to the transitional phases between organic-rich and organic-poor intervals when deoxygenated but not sulfate reductive conditions are present in the sediment and with sufficiently rapid organic matter burial 95

Figure 4.8 Enrichments factors of RSTE and Mn, Fe, P confronted to the TOC. The 0.3 wt% TOC threshold defined by the DOP vs. TOC proxy corresponds here to the oxic-suboxic transition on the base of RSTE enrichments. The boundary defined at 1.5 wt% TOC is interpreted as the suboxic-anoxic transition marked by the development of free H2S toward the sediment-water interface 97

Figure 4.9 Sulfur isotope profiles for pyrite (this study) and carbonate-associated sulfate (CAS; Gomes et al., 2016). Os isotope profile along the Pont d'Issole section is from Du Vivier et al. (2014). The onset of CLIP volcanism (I) at ~94.58 Ma, the major pulse (II) at ~94.41 Ma and the cessation at ~94.13 Ma were determined by Meyers et al. (2012) and stratigraphically correlated to the Pont d'Issole section with the carbon isotope excursion (Du Vivier et al., 2014)..... 102

Figure 4.10 Schematic representation of the biogeochemical cycles in the water column and in the sediments from the "Pre-OAE" time and through OAE 2 at the Pont d'Issole. 106

Figure 5.1 A. Paleogeographic map at the Cenomanian of the Vocontian Basin and the South-Provençal Basin presenting the extension of the facies deposits (after Crumière, 1990). B. Localisation of the Vocontian Basin sections referred in the text (after Crumière, 1990)..... 114

Figure 5.2 Stratigraphic succession, TOC content and carbon and oxygen isotope compositions along the Lambruisse section. Descriptions of the lithological units (TH1 to TH4) forming the Niveau Thomel are developed in the text. Biostratigraphy constrains are from Takashima et al. (2009) and Fernando et al. (2009) respectively for planktonic foraminifera and calcareous nannofossil zones described. Calcareous nannofossil zonations a. and b. are respectively from Burnett et al., (1998) and Sissingh (1977). Greenish bands represent positive carbon isotopes excursion of OAE 2 (characterized by three maxima A, B, C) followed by three peaks of δ13C disrupting the Turonian recovery phase. Blue band represents the Plenus Cold Event positioned by stratigraphy correlation with European sections (Jarvis et al., 2011). Horizontal yellow bands highlights the dark shale intervals (TOC > 1.0 wt%) 115

Figure 5.3 Evolution of the N concentration, C/N molar ratio of the carbonate-free fraction and of the nitrogen isotope composition (along the Lambruisse section. Usual C/N ratio in marine OM oscillates between 5 and 8 (Meyers et al., 1997) as represented by the gray vertical band encompassing the 6.625 Redfield ratio (vertical red line) 121

Figure 5.4 Evolution of the enrichment factors (EF X = (X/Al)sample/(X/Al)Upper Crust) of the redox-sensitive trace elements (RSTE) with minimal detrital influences (Mo, V, U) and influenced by primary productivity (Zn , Ni, Cu, Ba) along the Lambruisse section 124

Figure 5.5 Evolution of the enrichment factors of the detrital origin elements Ti, Zr and K along the Lambruisse section 126

Figure 5.6 Modified Van Krevelen diagram presenting Hydrogen Index (HI) versus Oxygen Index (OI) and the associated type of OM. Only TOC > 0.4 wt% are represented..... 128

Figure 5.7 A. Mo concentrations versus TOC of the Lambruisse, Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018) and Clot Chevalier (Gale et al., 2018) sections. Horizontal dashed line represents the concentration of Mo in the Upper Crust assumed to be indicative of a background detrital value. Vertical dashed line delimits the oxic-dysoxic and the anoxic facies on the base of first positive relation between [Mo] and TOC. Mo/TOC values from modern anoxic basins (Algeo and Lyons, 2006) are represented by greyish areas.
B. EF Mo versus EF U of the Lambruisse, Pont d'Issole (Danzelle et al., 2018) and Clot Chevalier (Gale et al., 2018) sections. Diagonal dashed lines represent the 3/1; 1/1 and 0.3/1 (Mo/U) ratios of present-day seawater. Area of yellow to red colors gradient corresponds to the evolution of EF Mo vs. EF U under oxic to euxinic conditions in modern unrestricted marine environments, based on eastern tropical Pacific locations (Tribovillard et al., 2012). Grey area corresponds to the values typical of "Particulate Shuttle" effect characteristic of weakly restricted basins (Tribovillard et al., 2012) 131

Figure 5.8 Nitrogen isotopes compositions versus A. TOC; B. HI; C.; C/N molar ratio of the carbonate-free fraction and D. EF V. Greenish arrows represents broad inverse trends observed 134

Figure 5.9 A. Paleogeographic reconstitution at 90 Ma drawn after Blakey (2011) with the locations of the Lambruisse section in the Vocontian Basin and the sites discussed in the compilation of nitrogen isotope signals during OAE 2.
B. Nitrogen isotope compositions versus TOC of Lambruisse and compiled OAE 2 sites from Lower Saxony Basin (Wunstorf section, Blumemberg and Wiese, 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015), Central Atlantic (DSDP Site 367, Kuypers et al., 2004a; Bass River section, DSDP Sites 386, 641,

ODP Site 1276, Ruvalcaba Baroni et al., 2015) and Western Tethys (Gorgo a Cerbara section). Diagram C. is a zoom of B. with TOC restrained to 0 to 10 wt% 135

Figure 5.10 Schematic representation of the biogeochemical cycles and hydrological conditions during the deposition of the (A) TH1 and TH3 units and (B) PCE interval within the semi-enclosed Vocontian Basin. Processes labelled as 1 and 2 represent respectively denitrification and anammox. Representation of the vegetation on land is derived from Heimhofer et al. (2018) 141

Figure 6.1 Carte paléogéographique au Turonien (90 Ma) modifiée de Blakey (2011) et localisation des sites (coupes, forages, sites DSDP, ODP) mentionnés dans le chapitre VI. Les noms associés à chaque site correspondent à l'abréviation du nom de la coupe ou du forage à terre, le numéro à celui des sites DSDP ou ODP. Ces derniers sont explicités dans le Tableau 6.1. ci-après. Les couleurs associées à chaque site correspondent aux données de TOC (Noir), d'enrichissements en éléments traces et majeurs (Jaune), en isotopie du soufre (Rouge) et en isotopie de l'azote (Vert) 145

Figure 6.2 Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions redox (EF X = (X/Al)échantillon /(X/Al)croûte continentale supérieure) au sein des coupes du Bassin Vocontien (Pont d'Issole; Danzelle et al., 2018, Lambruisse : cette étude; Clot Chevalier; Gale et al., 2018). Les valeurs des concentrations au sein de la croûte continentale supérieure sont issues de Taylor et McLennan (1985) et McLennan (2001). L'intervalle grisé correspond à l'OAE 2 et l'intervalle bleuté correspond au PCE. Les bandes jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt% 148

Figure 6.3 Diagramme des valeurs de facteurs d'enrichissement en Mn (haut) et en Mo, V, U, Zn (bas) fonction des valeurs de TOC. Les seuils délimitant les environnements de dépôt oxiques-dysoxiques, suboxiques et anoxiques correspondent respectivement (1) au seuil de dissolution par réduction du Mn et (2) au seuil d'enrichissement des éléments ayant une affinité avec les sulfures (Mo, V, Zn)..... 150

Figure 6.4 Evolution des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions de productivité (P, Cu, Ni, Ba) au sein des coupes du Bassin Vocontien (Pont d'Issole et Lambruisse, cette étude; Clot Chevalier, Gale et al., 2018). Les valeurs des concentrations au sein de la croûte continentale supérieure sont issues de Taylor et McLennan (1985) et McLennan et al., (2001). Les barres horizontales jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt%. L'intervalle grisé correspond à l'OAE 2 et l'intervalle bleuté correspond au PCE. Les bandes jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt% 152

Figure 6.5 Evolution du TOC et des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions d'oxygénation à travers les unités stratigraphiques (Pré-OAE 2, TH1, Plenus Cold Event (PCE), TH3, Post-OAE 2) décrites pour les coupes du Bassin Vocontien et ses équivalents le long de la coupe de Roter Sattel (Domaine Briançonnais; Charbonnier et al., 2018a). Les barres verticales en pointillées correspondent aux intervalles comprenant entre 2 et 5 valeurs et sont considérées comme peu représentatives. 155

Figure 6.6 Evolution du TOC et des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles à la productivité à travers les unités stratigraphiques (Pré-OAE 2, TH1, Plenus Cold Event (PCE), TH3, Post-OAE 2) décrites pour les coupes du Bassin Vocontien et ses équivalents le long de la coupe de Roter Sattel (Domaine Briançonnais; Charbonnier et al., 2018a) 156

Figure 6.7 Comparaison des valeurs de TOC et des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions redox du Bassin Vocontien avec une compilation d'enregistrements de l'OAE 2 à l'échelle des bassins mondiaux. La valeur la plus élevée de TOC pour les sites 763C et 603 sont représentées en pointillés car les concentrations en éléments majeurs et traces n'ont pas été analysées pour l'échantillon concerné 161

Figure 6.8 Comparaison des facteurs d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions de productivité du Bassin Vocontien avec une compilation d'enregistrements de l'OAE 2 à l'échelle des bassins mondiaux 162

Figure 6.9 Comparaison des données de spéciation du fer (FeHR/FeT, Fepyr/FeHR, Degré de pyritisation (DOP), Spyr(%)) avec les données de spéciation du soufre (SOM(µmol/g), S/C(mol/mol); Raven et al., (2018)) avec les facteurs d'enrichissement en Mo, Mn, Fe pour la coupe de Pont d'Issole. Les valeurs seuils délimitant les conditions oxiques et anoxiques (ferrugineuses) FeHR/FeT = 0.38 et DOP = 0.45 sont respectivement issue de Raiswell et Canfield, (1998) et Raiswell et al., (1988). La distinction entre les conditions anoxiques et euxiniques au seuil Fepyr/FeHR = 0.7 est issue de Poulton et Canfield (2011). L'intervalle grisé correspond à l'OAE 2 et l'intervalle bleuté correspond au PCE. Les bandes jaunes correspondent aux intervalles de TOC > 1 wt%..... 167

Figure 6.10 Diagramme A. Fepyr/FeHR vs. TOC. Les zones colorées correspondent aux régimes d'oxygénation déterminés par comparaison des enrichissements en éléments traces avec le TOC et selon les seuils de Fepyr/FeHR d'après Raiswell et Canfield, (1998) (bleu : oxique; orange : suboxique; rouge : anoxique; gris : euxinique). Les zones non colorées correspondent aux zones où les régimes d'oxygénation déterminés sont incompatibles entre eux. La double flèche au sein de l'intervalle Fepyr/FeHR < 0.45 correspond à la sulfurisation rapide décrite dans le texte. (B) Fepyr/FeHR vs. FeHR/FeT. La double flèche caractérisant les valeurs de Fepyr/FeHR > 0.45 indique la tendance positive entre les deux rapports dans cet intervalle associée à la formation plus importante de pyrite. C. Fepyr/FeHR vs. Spyr (wt%) 169

Figure 6.11 Evolution de la concentration de Fe totale (FeT) et de l'ensemble des phases non-réactives (FeU), peu réactives (FePRS) et hautevement réactives (FeHR = Fepyr + Feox + Fecarb + Femag) qui la constitue..... 170

Figure 6.12 Comparaison des signaux de δ34Spyr à travers l'OAE 2 (la bande grise correspond à l'intervalle de l'OAE 2) à Pont d'Issole, le long du forage de Portland (Western Interior; Adams et al., 2010), du site ODP 1258 (Demerara Rise; Hetzel et al., 2009) et du forage S57 (Tarfaya; Poulton et al., 2015)..... 172

Figure 6.13 A. Comparaison de l'évolution des enrichissements en P, Mn et Fe le long de la coupe de Pont d'Issole. B. Diagramme entre les valeurs d'enrichissement en P et la concentration massique en S de la pyrite..... 175

Figure 6.14 Evolution du la concentration en P total (Ptot) et du rapport TOC/Ptot à travers l'OAE 2 le long de la coupe de Pont d'Issole. La droite verticale rouge correspond au Redfield ratio (C/P = 106) 175

Figure 6.15 Synthèse des rapports molaires TOC/P à travers l'OAE 2. La droite horizontale rouge correspond au Redfield ratio (C/P = 106)..... 176

Figure 6.16 Comparaison des rapports molaires C/N de la matière organique à Lambruisse avec le signal de δ15N de la fraction décarbonatée. La bande verticale grisée correspond aux valeurs de C/N (5-8; Meyers, 1994) classiquement mesurées dans le phytoplancton, encadrant la valeur du Redfield ratio (106/16 = 6.625), représentée par la droite verticale rouge 178

Figure 6.17 Compilation des valeurs de δ15N confrontées au TOC dans le Bassin Vocontien (Lambruisse), le Bassin de Basse-Saxe (Wunstorf, Blumenberg et Wiese, 2012; Ruvalcaba Baroni et al., 2015), au sein de l'Atlantique Central (Bass River, Sites DSDP 386 et 641, Site ODP 1276, Ruvalcaba Baroni et al., 2015 et Site DSDP 367, Kuypers et al., 2004b) et de l'Ouest-Téthys (Gorgo a Cerbara, Ohkouchi et al., 2006)..... 180

Figure 6.18 Représentation en carte de l'évolution globale des conditions d'oxygénation à travers l'OAE 2 182

Figure 6.19 Représentation en coupe de l'évolution globale des conditions d'oxygénation à travers l'OAE 2. Le trait de coupe est représenté en jaune sur la Fig. 6.18. 183

Figure 6.20 Représentations schématiques des modalités d'enrichissements en Mo et U dans les sédiments (modifié d'après Algeo et Tribovillard (2009)). (A) Variations des conditions redox selon les régimes oxique, suboxique-anoxique et sulfidique. La zone orangée correspond à la zone de réduction des nitrates, du Mn(IV) et du Fe(II). La zone grisée correspond à la zone de réduction des sulfates. (B) Cycle redox du Mn et du Mo associé dans le processus de « navette particulaire ». Le panneau de gauche représente le cas d'un bassin dont la stratification fluctue dans le temps (FC = Fluctuations de la chemocline) permettant le transport du Mo à l'interface colonne d'eau-sédiments et son piégeage dans les sédiments. Le panneau de droite représente le cas d'une chemocline haute dans la colonne d'eau entrainant le recyclage du Mo au sein de celle-ci. (C) Modification de la chimie des eaux par effet réservoir de bassin. Dans le cas d'un bassin confiné (e.g. Mer Noire, Framvaren Fjord), les eaux profondes se retrouvent appauvries en Mo ayant pour conséquence une décroissance du ratio Mo/U. L'axe horizontal décrit la proportion de Mo et de U par rapport à la concentration moyenne globale dans l'eau de mer (SW = Sea Water)..... 186

Figure 6.21 A. Compilations de données provenant de bassins modernes associés à des conditions de désoxygénation (modifié d'après Algeo et Tribovillard, 2009). Les données en vert (Plateforme péruvienne, Bassins du Sud de la Californie, Marge Pacifique du Mexique) représentent des environnements marins ouverts associés à des phénomènes d'upwelling. Les données en rouge correspondent au bassin semi-restreint de Cariaco, celles en orange au bassin fortement restreint de la Mer Noire.
B. Représentation graphique des enrichissements (EF = Facteur d'Enrichissement) en Mo et U en fonction des mécanismes de contrôle décrits précédemment (Modifié d'Algeo et Tribovillard, 2009). Les lignes en pointillés représentent les rapports molaires Mo/U de l'eau de mer ainsi que les fractions à 0.3 et 0.1 de ce rapport. 187

Figure 6.22 A. Concentration en Mo dans les sédiments confrontées aux valeurs de TOC (wt%) au sein des bassins anoxiques modernes, plus ou moins confinés (modifié d'Algeo et Lyons, 2006). Les droites de régression linéaires (droites en pointillés) correspondent aux pentes moyennes des jeux de données (p (x10-4)).
B. Correspondance entre le temps de renouvellement des eaux profondes la concentration en Mo des eaux profondes, et le rapport Mo/TOC des sédiments des bassins modernes anoxiques (modifié d'Algeo et Lyons, 2006). Les droites de corrélation [Mo]aq et Mo/TOC et temps de renouvellement des eaux et Mo/TOC présentent respectivement des coefficients de détermination $r^2 = 0.96$, $p(\alpha) \sim 0.01$ et $r^2 = 0.90$, $p(\alpha) \sim 0.01$. 188

Figure 6.23 Représentation des données EF Mo vs. EF U, normalisés à la croûte continentale supérieure, des coupes du Bassin Vocontien (Lambruisse, Pont d'Issole (ce travail) et de Clot Chevalier (Gale et al., 2018)) et du Domaine Briançonnais (Roter Sattel (Charbonnier et al., 2018)). La zone grisée correspond à la zone décrite par le processus de « Navette particulaire » selon les données du Bassin de Cariaco (Algeo et Tribovillard, 2009). La langue en dégradé de jaune à rouge correspond aux enrichissements associés aux environnements marins ouverts modernes appauvris en oxygène. Modifié d'Algeo et Tribovillard, (2009)..... 190

Figure 6.24 Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées dans le Bassin Vocontien (Lambruisse, Pont d'Issole (ce travail) et Clot Chevalier (Gale et al., 2018)) et dans le Domaine Briançonnais (Roter Sattel (Charbonnier et al., 2018)). La droite verticale pointillée correspond au seuil de valeur de TOC (1.0 wt%) délimitant des concentrations en Mo faibles associées à un flux détritique (Croûte continentale supérieure; Mo = 1.5 ppm; droite horizontale rouge) et des enrichissements significatifs interprétés comme authigènes. Les valeurs de Mo/TOC des bassins

anoxiques modernes sont représentées pas les droites grisées sur lesquelles les pentes p ($x10^4$) sont indiquées..... 191

Figure 6.25 Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U des bassins océaniques italiens de l'Ouest Téthys (Bassin d'Ombrie-Marche ; Westermann et al., 2014). La zone pointillée englobe le nuage de points relatif aux données de l'intervalle OAE 2. La flèche « 1 » représente la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation de l'OAE 2. La zone grisée correspond à la zone décrite par le processus de « Navette particulaire » et la langue en dégradé de jaune à rouge correspond aux enrichissements associés aux environnements marins ouverts appauvris en oxygène. Modifié d'Algeo et Tribovillard, (2009). 193

Figure 6.26 Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au sein des bassins océaniques italiens de l'Ouest Téthys (Westermann et al., 2014) 194

Figure 6.27 Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U dans l'Atlantique Central. Les données en mauve sont issues du site IODP 1276 (Bassin de Terre-Neuve; Westermann et al., 2014). Celles en jaunes correspondent aux sites IODP 1260 (Demerara Rise; Eldrett et al., 2017). Les données en rouges sont issues du site DSDP 367 (Bassin du Cap Vert; Dickson et al., 2016). Enfin, les données en vert sont issues du forage S57 du Bassin de Tarfaya (Goldberg et al., 2016). Les zones pointillées colorées englobent les nuages de points relatifs aux données de l'intervalle OAE 2 au niveau de chaque site. Les flèches colorées « 1 » représentent la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation de l'OAE 2..... 195

Figure. 6.28 Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au niveau des sites de l'Atlantique Nord (site 367, Dickson et al., 2016; sites 386 et 603, van Helmond et al., 2014a; site 1260, Eldrett et al., 2017; site 1276, Westermann et al., 2014; Tarfaya, Goldberg et al., 2016)..... 197

Figure 6.29 Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U des bassins intracratoniques d'Amérique du Nord (Bassin de Maverick : Compilation des forages de Iona et de Well X; mer du Western Interior : forage de Portland; Eldrett et al., 2017). Les zones pointillées colorées englobent les nuages de points relatifs aux données de l'intervalle OAE 2 au niveau de chaque basin (vert : Bassin de Maverick; bleu : Western Interior). Les flèches colorées « 1 » et « 2 » représentent respectivement la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation et à la terminaison de l'OAE 2..... 198

Figure 6.30 Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au sein des sites des bassins intracratoniques de l'Amérique du Nord (Bassin de Maverick et Western Interior; Eldrett et al., 2017)..... 199

Figure 6.31 Compilation de données de facteurs d'enrichissement (normalisation à la croûte continentale supérieure) du Mo et de l'U dans les océans Proto-Indien (Site 1138, Plateau des Kerguelen; Dickson et al., 2017) et Atlantique Sud (Site 530, Bassin de l'Angola; Forster et al., 2008). Les zones pointillées rouges et violettes englobent, respectivement, les nuages de points relatifs aux données de l'intervalle OAE 2 du site 1138 et 530. Les flèches rouges « 1 » et « 2 » représentent respectivement la dynamique d'évolution des valeurs à l'initiation et à la terminaison de l'OAE 2 au niveau du site 1138..... 200

Figure 6.32 Données de concentrations en Mo confrontées aux valeurs de TOC mesurées au niveau du site 1138 (Plateau des Kerguelen)..... 201

Figure 6.33 Représentation graphiques des processus océanographiques affectant l'Océan Atlantique Central à la limite Cénomanien-Turonien modifiée d'après Trabucho Alexandre et al. (2010). Les flèches rouges et les flèches violettes représentent respectivement les courants de surface et les

courants profonds. Les grandes flèches jaunes correspondent aux trajectoires des vents dominants dans la zone tropicale de l'hémisphère Nord 203

Figure 7.1 Carte paléogéographique au Turonien (90 Ma) modifiée de Blakey (2011) et localisation des sites (coupes, forages, sites DSDP, ODP) mentionnés dans le chapitre VII. Les noms associés à chaque site correspondent à l'abréviation du nom de la coupe ou du forage à terre, le numéro à celui des sites DSDP ou ODP. Ces derniers sont explicités dans le Tableau 6.1. ci-après. Les couleurs associées à chaque site correspondent aux données ayant permis d'évaluer l'évolution de la pCO2 (Noir), les températures de l'eau de mer : TEX86 (Jaune) et δ18O (Rouge) et des conditions d'altération continentale : δ7Li ou Ti/Al et Zr/Al (Vert). 206

Figure 7.2 Comparaison de l'évolution du Δ13C et du δ18O mesurés au sein du Bassin Vocontien, le long des coupes de Pont d'Issole et de Lambruisse avec celles mesurées le long de la coupe de Clot Chevalier (Gale et al., 2018) et les variations de pCO2 déduites de données compilées d'index stomataux de morceaux de feuilles d'Hypodaphnis zenkeri prélevées le long de coupes du Western Interior (Barclay et al., 2010). Les courbes grises indiquent les valeurs minimales et maximales de l'intervalle de confiance à 95% autour des valeurs mesurées (courbe noire). La bande bleue représente l'intervalle du Plenus Cold Event au sein duquel les valeurs de pCO2 semblent être minimales..... 208

Figure 7.3 Comparaison de l'évolution du TEX86 à travers l'OAE 2 dans le Bassin Sud-Provençal (Heimhofer et al., 2018), le Bassin de Basse-Saxe (van Helmond et al., 2015), le Bassin de Terre-Neuve (Sinninghe Damsté et al., 2010) et à Demerara Rise (Forster et al., 2007). Le refroidissement associé au PCE est marqué par shift négatif des valeurs de TEX86 souligné par la courbe bleue 210

Figure 7.4 Comparaison du TOC, des enrichissements des éléments indicateurs des conditions d'altération (Ti/AL, Zr/Al et K/Al) et du Δ13C, indicateur de la pCO2 213

Figure 7.5 Comparaison de l'évolution du TOC, des enrichissements des éléments indicateurs des conditions d'altération (Ti et Zr) et des conditions d'oxygénation (EF V) au sein de l'unité TH3 de la coupe de Lambruisse 216

Figure 8.1 Carte paléogéographique au Turonien (90 Ma) modifiée de Blakey (2011) et localisation des sites (coupes, forages, sites DSDP, ODP) mentionnés dans la partie 4. de la Discussion. Les noms associés à chaque site correspondent à l'abréviation du nom de la coupe ou du forage à terre, le numéro à celui des sites DSDP ou ODP. Ces derniers sont explicités dans le Tableau 6.1. ci-après. Les couleurs associées à chaque site correspondent aux rapports 187Os/188Os (Noir), Hg/TOC (Jaune), δ44/40Ca (Rouge) et aux enrichissements en Cr ou mesures de δ53Cr (Vert)..... 217

Figure 8.2 Evolution du rapport 187Os/188Os initial calculé à 93.90 Ma à travers l'OAE 2 au niveau de Demerara Rise (site ODP 1260), de l'Atlantique Sud (site DSDP 530), du bassin du Western Interior (forage de Portland#1), du Bassin d'Ombrie-marche (Furlo), du Bassin Vocontien (Pont d'Issole) et du Lower Saxony Basin (Wunstorf) (Modifié de Du Vivier et al., 2014). Les âges sur l'échelle verticale sont des âges relatifs par rapport à l'initiation de l'OAE 2. La durée de l'évènement (600 kyr) est basée sur les travaux de chronostratigraphie sur la coupe de Portland (Sageman et al., 2006; Meyers et al., 2012a; Ma et al., 2014), représentée par la bande grisée. La bande orangée foncée correspond à l'excursion négative majeure initiée au niveau du pulse « II ». La bande orangée claire correspond à l'intervalle suivant le pulse « I » particulièrement observé à Portland et au niveau du site DSDP 530. La position hypothétique du pulse « I » est représentée par les points d'interrogation..... 219

Figure 8.3 Comparaison des teneurs en Hg reportées au TOC pour le forage d'Iona (Bassin de Maverick) et le site 1138 (Demerara Rise; Scaife et al., 2017) avec les compositions isotopiques en Nd (εNd) (Martin et al., 2012) et le rapport isotopique 187Os/188Os (Turgeon et Creaser, 2008) pour le site 1260 (Demerara Rise). 221

Figure 8.4 Comparaisons multiple entre (1) les enrichissements en Cr mesurés à Lambruisse, Eastbourne (Pearce et al., 2009) (calculés sous forme de facteur d'enrichissement par rapport à la croûte continentale supérieure) et à Portland (Holmden et al., 2016) (concentrations en Cr uniquement mesurée au sein de la fraction carbonatée) avec (2) le signal isotopique du δ53Cr à Portland (Holmden et al., 2016), (3) les enrichissements en Sc et Mn à Lambruisse et (4) la durée d'activité de la province volcanique déterminée par l'excursion négative du rapport 187Os/188Os à Pont d'Issole et Portland (Du Vivier et al., 2014). L'intervalle de l'OAE 2 est indiqué par la zone grisée, le PCE par la zone bleutée. La corrélation chimiostratigraphique entre les coupes a été permise par la reconnaissance des pics de δ13C « A », « B », « C » et de l'initiation « O » de l'excursion positive. 223

Figure 8.5 Variations des compositions isotopiques en Ca (δ44/40Ca) des coupes de Pont d'Issole et de Portland (Western Interior) (Du Vivier et al., 2015). Les barres d'erreur associées à chaque valeur mesurée sont de 0.04‰ (2σ) 224

Figure 8.6 Comparaison de l'évolution des compositions isotopiques du S mesurées sur pyrite (δ34Spyr) et sur CAS ainsi que du Δ34S le long des coupes de Pont d'Issole et de Portland avec les rapports isotopiques 187Os/188Os. Les barres verticales associées correspondent aux intervalles de temps d'activité hydrothermale correspondant aux phases de formations « 1 » et « 2 » d'une grande province volcanique (LIP) interprétées d'après les excursions négatives des isotopes de l'Os (Du Vivier et al., 2014)..... 227

Table des tableaux

Tableau 1.1 Terminologie des conditions d'oxygénation en fonction de la quantité d'O_2 libre 9

Tableau 3.1 Epaisseurs des unités stratigraphiques déterminées à Pont d'Issole et nombres d'échantillons analysés par intervalle stratigraphique. 46

Tableau 3.2 Epaisseurs des unités stratigraphiques déterminées à Lambruisse et nombres d'échantillons analysés par intervalle stratigraphique. 48

Tableau 3.3 Paramètres mesurés par le Rock-Eval 6 (Behar et al., 2001) 51

Tableau 3.4 Compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et en $\delta^{18}O$ certifiées par l'IAEA pour le standard NBS 19 et valeurs mesurées et écarts-types obtenus au cours de cette étude 54

Tableau 3.5 Compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et concentrations en C certifiées par l'USGS des standards internationaux (USGS 40 et USGS 41) et valeurs mesurées et écarts-types au cours de cette étude des compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et concentrations en C des standards internationaux et des standards internes (Caféine, Magnien, Auvergne). L'écart-type élevé (0.49 en rouge) sur les mesures de concentration en C du standard USGS 41 indique qu'il ne s'agisse pas d'un bon standard pour cette mesure. 57

Tableau 3.6 Compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ et concentrations en C certifiées par l'USGS des standards internationaux (USGS 40 et USGS 41) et valeurs mesurées et écarts-types au cours de cette étude des compositions isotopiques en δ13C et concentrations en C des standards internationaux et des standards internes (Caféine, Magnien, Auvergne). L'écart-type élevé (0.49 en rouge) sur les mesures de concentration en C du standard USGS 41 indique qu'il ne s'agisse pas d'un bon standard pour cette mesure 57

Tableau 3.7 Valeurs et écarts-types des compositions en $\delta^{34}S$ des standards internationaux (IAEA-S1, IAEA-S2, IAEA-S3) certifiés par l'IAEA et mesurés au cours de cette étude 60

Tableau 3.8 Coefficient directeur (a) et coefficient de corrélation (r^2) de la droite de régression linéaire entre les mesures de concentrations pour les éléments majeurs et traces effectuées à l'ISTeP et au SARM sur 8 échantillons de la coupe de Pont d'Issole 62

Table 5.1 Coefficient of determination (r-values) of major and traces elements with respect to Al and p-values associated 123

Tableau 6.1. Tableau compilant l'ensemble des sites localisés sur la Figure 6.1. et les références utilisées pour chaque site dans le chapitre VI 146

Tableau 7.1. Tableau compilant l'ensemble des sites localisés sur la Figure 7.1. et les références utilisées pour chaque site dans Le chapitre VII. 206

Tableau 8.1. Tableau compilant l'ensemble des sites localisés sur la Figure 8.1. et les références utilisées pour chaque site dans le chapitre VIII. 217

Annexes

Pont d'Issole

Données Rock-Eval

Echantillon		Position (m)	TOC (wt%)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg HC/g TOC)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g)	MinC (wt%)	$CaCO_3$ (wt%)
PI	101	23,42	0,13			428	0,15	9,18	76,47
PI	100	23,01	1,09	282	62	433	3,07	8,28	68,97
PI	99	22,86	0,10			427	0,08	9,03	75,22
PI	98t	22,47	0,05			414	0,11	9,16	76,30
PI	97	22,00	0,12			406	0,10	8,37	69,72
PI	96	21,76	0,22			428	0,27	7,76	64,64
PI	95	21,49	0,11			361	0,06	9,03	75,22
PI	94	21,20	0,09			430	0,04	8,83	73,55
PI	93	20,84	0,11			449	0,04	8,95	74,55
PI	92	20,48	0,15			433	0,19	9,04	75,30
PI	90	20,29	1,51	413	26	425	6,23	7,93	66,06
PI	87B	19,60	0,22			420	0,25	8,16	67,97
PI	87A	19,48	0,14			428	0,16	9,22	76,80
PI	86	19,21	0,39	80	175	441	0,16	10,07	83,88
PI	85	18,90	0,28			423	0,26	7,64	63,64
PI	84C	18,78	0,05			443	0,34	10,10	84,13
PI	84b	18,61	0,05			426	0,06	8,83	73,55
PI	83	18,38	1,67	390	37	424	6,51	8,05	67,06
PI	82	18,25	0,16			440	0,09	8,78	73,14
PI	80t	18,04	0,18			431	0,24	9,01	75,05
PI	80b	17,86	0,16			430	0,26	9,10	75,80
PI	65	17,71	0,60	152	80	437	0,91	6,77	56,39
PI	64	17,69	0,17			429	0,25	8,62	71,80
PI	63	17,47	0,19			435	0,20	8,05	67,06
PI	62	17,45	0,26			432	0,25	7,21	60,06
PI	61	17,20	0,27			434	0,21	7,99	66,56
PI	60	16,70	2,01	390	26	421	7,84	5,52	45,98
PI	59	16,32	0,15			433	0,18	7,49	62,39
PI	57	15,84	0,34	91	53	428	0,31	5,92	49,31
PI	56	15,65	1,83	354	24	425	6,46	4,41	36,74
PI	55	15,36	0,39	64	53	427	0,25	5,55	46,23
PI	54	15,19	2,53	372	21	418	9,40	4,38	36,49
PI	53	14,95	0,21			431	0,16	6,67	55,56
PI	52	14,84	0,17			413	0,22	7,63	63,56
PI	51	14,15	1,52	306	23	424	4,65	6,16	51,31
PI	50	13,67	0,51	77	45	423	0,39	4,65	38,73
PI	49	13,08	0,27			421	0,18	4,99	41,57
PI	48	12,46	1,40	248	64	424	3,46	5,88	48,98
PI	47	12,19	0,65	118	40	430	0,77	3,81	31,74
PI	46	12,00	1,81	305	26	422	5,52	4,59	38,23
PI	45	11,81	1,29	306	31	423	3,96	4,33	36,07
PI	44	11,58	0,99	232	40	425	2,31	5,60	46,65
PI	43	11,22	0,26			424	0,20	5,72	47,65
PI	42	10,91	1,71	335	42	428	5,74	5,45	45,40

Données Rock-Eval Pont d'Issole (suite)

Echantillon		Position (m)	TOC (wt%)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg HC/g TOC)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g)	MinC (wt%)	$CaCO_3$ (wt%)
PI	38B	10,72	0,21			401	0,09	6,63	55,23
PI	38	10,56	0,14			424	0,13	8,28	68,97
PI	36	10,31	0,14			446	0,10	8,94	74,47
PI	35	10,05	0,24			403	0,13	7,08	58,98
PI	34	9,82	0,12			438	0,07	9,25	77,05
PI	33	9,70	0,11			438	0,08	8,60	71,64
PI	32	9,57	0,05			432	0,08	8,81	73,39
PI	31	9,30	0,32	41	181	428	0,13	7,18	59,81
PI	30	9,05	0,17			427	0,20	8,26	68,81
PI	29	8,78	0,22			428	0,19	8,10	67,47
PI	28	8,59	0,22			438	0,07	9,05	75,39
PI	28B	8,50	0,10			401	0,10	9,19	76,55
PI	27	8,34	0,11			425	0,07	8,53	71,05
PI	26	7,80							
PI	25B	7,67	0,19			424	0,24	8,77	73,05
PI	25	7,43							
PI	24B	7,40	0,23			426	0,16		
PI	24	7,25							
PI	23B	7,20	0,19			455	0,22	9,91	82,55
PI	23	6,92	0,13			426	0,12	7,94	66,14
PI	22	6,71	0,06			427	0,08	8,61	71,72
PI	21	6,52	0,08			426	0,08	8,66	72,14
PI	20	6,40	0,14			425	0,11	8,74	72,80
PI	19	6,13							
PI	18	5,95	0,64	153	89	432	0,98	7,36	61,31
PI	17	5,60	1,78	277	38	421	4,93	5,51	45,90
PI	16	5,26	0,30	87	83	415	0,26	4,64	38,65
PI	15	4,93	1,36	201	33	427	2,74	4,36	36,32
PI	14	4,58	2,32	335	24	420	7,77	3,68	30,65
PI	13	4,45							
PI	11	4,37	0,17			425	0,11	6,33	52,73
PI	10'	4,18	0,81	142	49	433	1,15	4,54	37,82
PI	10	3,72	0,56	109	72	427	0,61	4,40	36,65
PI	9	3,45	0,59	85	73	423	0,50	4,62	38,48
PI	8	3,08	1,12	197	37	429	2,21	5,35	44,57
PI	7	2,75	0,59	117	88	432	0,69	6,14	51,15
PI	DD1	2,50	0,27			428	0,24	7,51	62,56
PI	6	2,39	0,39	120	99	423	0,47	5,69	47,40
PI	5	2,06							
PI	4	1,70							
PI	3	1,39	0,14			423	0,07	9,43	78,55
PI	2	1,05							
PI	1	0,84	0,13			435	0,10	9,40	78,30
PI	-7	-1,10	0,12			421	0,05	10,76	89,63
PI	-9	-1,60	0,20			420	0,21	8,41	70,06
PI	-13	-3,00	0,27			428	0,24	9,79	81,55

Données isotopiques Pont d'Issole

Echantillon		Position (m)	$\delta^{13}C_{carb}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}O$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	$\Delta^{13}C$	C (wt%)	$\delta^{34}S_{py}$ (‰ VCDT)
PI	101	23,42	3,38	-3,99	-25,97	29,35	1,02	-28,01
PI	100	23,01	3,47	-4,30	-26,05	29,52	5,08	
PI	99	22,86	3,13	-4,35	-27,08	30,21	0,57	
PI	98t	22,47	2,96	-4,08	-27,16	30,13	0,60	-18,75
PI	98b	22,3						-29,51
PI	97	22	3,01	-3,83	-27,02	30,03	0,53	
PI	96	21,76	4,06	-3,36	-25,12	29,18	1,32	-34,85
PI	94	21,2	3,09	-4,08	-26,97	30,06	0,56	
PI	93	20,84	3,07	-4,26	-27,03	30,10	0,45	
PI	92	20,48	3,36	-4,32	-26,45	29,81	1,11	-33,29
PI	90	20,29	3,63	-4,26	-25,99	29,62	5,70	-33,09
PI	87B	19,6	3,34	-4,04	-25,23	28,57	0,76	
PI	86	19,21	3,37	-4,26	-25,73	29,10	0,49	
PI	85	18,9	3,55	-3,89	-24,87	28,42	0,93	
PI	84b	18,61	3,18	-4,19	-26,52	29,69	0,45	-23,70
PI	83	18,38	4,19	-3,90	-25,05	29,25	4,71	
PI	82	18,25	3,35	-4,40	-26,03	29,38	0,78	
PI	80t	18,04	4,59	-2,50	-25,45	30,04	1,27	
PI	80b	17,86	3,84	-4,09	-25,39	29,23	1,15	
PI	65	17,71	4,19	-3,60	-24,51	28,70	2,04	
PI	64	17,69	3,95	-4,11	-25,48	29,43	1,13	
PI	63	17,47	3,90	-4,12	-25,11	29,00	1,06	
PI	62	17,45	3,97	-4,10				
PI	61	17,2	4,05	-3,93	-24,68	28,73	1,25	-4,93
PI	60	16,7	4,49	-3,71	-24,98	29,47	4,47	
PI	59	16,32	4,02	-4,07	-25,33	29,35	0,80	
PI	57	15,84	4,26	-3,47	-24,53	28,79	1,00	
PI	56	15,65	4,37	-3,57	-25,00	29,36	3,29	-21,06
PI	55	15,36	4,27	-3,54				-18,71
PI	54	15,19	4,47	-3,48	-24,76	29,23	4,38	-23,38
PI	53	14,95	3,74	-3,92	-25,63	29,37	0,85	
PI	52	14,84	3,84	-3,99	-25,58	29,42	0,64	-22,38
PI	51	14,15	4,18	-4,06	-25,05	29,23	1,77	-32,25
PI	50	13,67	4,13	-3,62				-32,11
PI	49	13,08	4,27	-3,49				-31,40
PI	48	12,46	4,44	-3,57				
PI	47	12,19	4,39	-3,09				-29,63
PI	46	12	4,50	-3,30	-24,76	29,27	3,15	-32,82
PI	45	11,81	4,54	-3,08				-32,38
PI	44	11,58	4,51	-3,37				-34,12
PI	43	11,22	3,95	-3,25	-24,94	28,89	0,83	-34,21
PI	42	10,91	4,50	-3,46				
PI	38B	10,72	3,54	-3,14				

Données isotopiques Pont d'Issole (suite)

Echantillon		Position (m)	$\delta^{13}C_{carb}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}O$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	$\Delta^{13}C$	C (wt%)	$\delta^{34}S_{py}$ (‰ VCDT)
PI	38	10,56						-40,61
PI	37	10,56	3,54	-3,39	-25,22	28,75	0,44	
PI	35	10,05	3,78	-2,93	-24,67	28,45	0,47	
PI	34	9,82	3,34	-3,48	-25,57	28,91	0,31	
PI	33	9,7	3,78	-3,49				
PI	32	9,57	3,76	-3,65	-26,00	29,76	0,43	
PI	31	9,3	4,07	-3,50				
PI	30	9,05	3,57	-3,54	-25,32	28,88	2,83	-29,56
PI	29	8,78	4,18	-3,41				-38,04
PI	28	8,59	3,51	-3,49				
PI	28B	8,5	3,56	-3,50				
PI	27	8,34	3,50	-3,45	-26,49	29,99	0,55	
PI	26	7,8						-35,41
PI	25B	7,67	3,95	-3,39	-24,38	28,33	0,90	
PI	25	7,43						
PI	24B	7,4	3,56	-3,52	-25,13	28,70	0,57	
PI	24	7,25						
PI	23B	7,2			-24,76		0,55	
PI	23	6,92	3,80	-3,25	-24,74	28,54	1,04	
PI	22	6,71	3,65	-3,33	-24,90	28,55	0,61	
PI	21	6,52	3,46	-2,99				
PI	20	6,4	3,99	-3,31	-25,59	29,58	0,77	-32,36
PI	19	6,13						-30,29
PI	18	5,95	3,63	-3,70			1,77	-34,89
PI	17	5,6	3,62	-3,34	-25,91	29,53	3,52	-35,51
PI	16	5,26	2,75	-4,34	-26,52	29,27	0,72	-32,91
PI	15	4,93	3,23	-3,38	-26,50	29,73	2,49	-40,20
PI	14	4,58	4,46	-3,39	-24,93	29,39	3,64	-19,34
PI	13	4,45						-35,60
PI	11	4,37	2,95	-3,54	-26,50	29,46	0,61	-32,52
PI	10'	4,18	3,14	-3,29				-39,01
PI	10	3,72	3,11	-3,28	-26,35	29,46	1,63	-32,54
PI	9	3,45	2,88	-3,33	-26,63	29,52	1,06	-34,94
PI	8	3,08	2,85	-3,38	-26,73	29,58	2,32	-30,89
PI	7	2,75	2,58	-3,34	-27,13	29,71	1,69	-29,62
PI	6	2,39	2,64	-3,24	-27,00	29,64	1,26	-8,67
PI	5	2,06						
PI	4	1,7						
PI	3	1,39	2,35	-3,53	-26,84	29,19	0,76	
PI	2	1,05						
PI	1	0,84	2,41	-3,60	-26,85	29,26	0,79	
PI	-7	-1,1	2,48	-3,51				
PI	-9	-1,6			-26,13		1,06	

Concentrations en éléments majeurs Pont d'Issole

Echantillon		Position (m)	Al (%)	Fe (%)	K (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ti (%)
PI	101	23,42	1,21	0,58	0,29	0,03	0,03	0,16	0,08
PI	100	23,01	2,28	0,82	0,46	0,02	0,05	0,05	0,09
PI	99	22,86	1,26	0,60	0,31	0,04	0,04	0,02	0,08
PI	98t	22,47	1,52	0,58	0,29	0,05	0,03	0,05	0,08
PI	97	22	2,30	0,79	0,57	0,05	0,03	0,09	0,11
PI	96	21,76	2,54	1,22	0,66	0,03	0,03	0,19	0,12
PI	94	21,2	1,43	0,61	0,29	0,03	0,03	0,02	0,08
PI	93	20,84	1,10	0,64	0,23	0,04	0,03	0,02	0,07
PI	92	20,48	1,29	0,55	0,32	0,02	0,02	0,05	0,08
PI	90	20,29	2,18	0,79	0,48	0,01	0,05	0,19	0,10
PI	84b	18,61	1,90	0,76	0,42	0,05	0,04	0,09	0,09
PI	82	18,25	1,58	0,65	0,37	0,03	0,03	0,01	0,09
PI	80t	18,04	1,48	0,65	0,36	0,02	0,02	0,16	0,04
PI	80b	17,86	1,58	0,58	0,40	0,02	0,02	0,14	0,05
PI	65	17,71	3,97	1,09	0,94	0,01	0,03	0,03	0,12
PI	64	17,69	1,81	0,69	0,43	0,02	0,03	0,14	0,05
PI	63	17,47	1,80	0,69	0,43	0,02	0,03	0,14	0,05
PI	62	17,45	2,51	0,89	0,64	0,02	0,03	0,02	0,08
PI	61	17,2	3,42	1,10	0,87	0,01	0,03	0,03	0,11
PI	60	16,7	4,86	1,48	1,24	0,01	0,03	0,32	0,16
PI	59	16,32	2,34	0,99	0,57	0,02	0,03	0,04	0,07
PI	57	15,84	3,88	1,41	1,03	0,01	0,03	0,44	0,13
PI	56	15,65	5,18	1,70	1,32	0,01	0,02	0,53	0,16
PI	55	15,36	1,70	0,55	0,44	0,00	0,01	0,10	0,06
PI	54	15,19	5,36	1,66	1,36	0,01	0,03	0,56	0,16
PI	53	14,95	3,54	1,20	0,87	0,02	0,03	0,03	0,11
PI	52	14,84	3,24	1,17	0,78	0,02	0,03	0,10	0,09
PI	51	14,15	4,10	1,44	1,00	0,01	0,03	0,42	0,14
PI	50	13,67	5,64	1,80	1,47	0,01	0,03	0,39	0,20

Concentrations en éléments majeurs Pont d'Issole (suite)

Echantillon		Position (m)	Al (%)	Fe (%)	K (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ti (%)
PI	49	13,08	5,57	1,72	1,31	0,01	0,03	0,37	0,18
PI	48	12,46	3,15	1,21	0,61	0,01	0,03	0,12	0,07
PI	47	12,19	5,44	1,70	1,37	0,01	0,03	0,40	0,19
PI	46	12	4,45	1,64	1,08	0,01	0,03	0,51	0,14
PI	45	11,81	4,51	1,84	1,12	0,01	0,02	0,86	0,20
PI	44	11,58	3,31	1,66	0,80	0,03	0,02	0,60	0,17
PI	43	11,22	3,64	1,77	0,86	0,03	0,03	0,65	0,20
PI	42	10,91	3,44	1,42	0,84	0,02	0,03	0,11	0,16
PI	32	9,57	1,44	0,77	0,32	0,04	0,04	0,01	0,08
PI	30	9,05	2,62	1,20	0,69	0,03	0,03	0,16	0,12
PI	29	8,78	2,11	1,03	0,51	0,03	0,02	0,18	0,11
PI	28	8,59	1,68	0,90	0,48	0,05	0,04	0,02	0,10
PI	27	8,34	1,75	0,95	0,49	0,05	0,05	0,02	0,10
PI	23	6,92	2,83	1,29	0,75	0,04	0,04	0,02	0,13
PI	22	6,71	2,18	1,06	0,55	0,04	0,03	0,02	0,11
PI	21	6,52	2,10	1,09	0,60	0,04	0,03	0,04	0,11
PI	20	6,4	2,13	1,02	0,56	0,04	0,03	0,17	0,11
PI	18	5,95	3,58	1,50	0,90	0,02	0,03	0,10	0,15
PI	17	5,6	5,17	1,97	1,22	0,02	0,05	0,38	0,21
PI	16	5,26	6,49	1,95	1,60	0,02	0,03	0,32	0,25
PI	15	4,93	6,45	2,19	1,66	0,01	0,04	0,54	0,24
PI	14	4,58	6,66	1,98	1,64	0,01	0,03	0,57	0,24
PI	11	4,37	4,40	1,74	1,23	0,03	0,04	0,34	0,19
PI	10'	4,18	6,30	2,20	1,56	0,02	0,03	0,48	0,24
PI	10	3,72	6,20	2,17	1,58	0,02	0,03	0,49	0,24
PI	9	3,45	6,32	2,27	1,59	0,01	0,03	0,53	0,25
PI	8	3,08	5,39	1,87	1,41	0,01	0,03	0,37	0,21
PI	7	2,75	4,83	1,56	1,01	0,02	0,03	0,03	0,20
PI	6	2,39	5,47	1,58	1,10	0,03	0,03	0,13	0,22
PI	3	1,39	1,54	0,64	0,35	0,03	0,03	0,01	0,09
PI	1	0,84	1,40	0,59	0,32	0,01	0,03	0,02	0,08

Concentrations en éléments traces Pont d'Issole (1/2)

Echantillon		Position (m)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)
PI	101	23,42	130,47	3,24	4,63	18,18	0,41	31,93
PI	100	23,01	267,77	3,33	64,39	21,99	0,49	40,61
PI	99	22,86	164,93	0,80	4,76	12,90	0,15	21,31
PI	98t	22,47	213,53	1,63	4,34	28,68	0,08	24,42
PI	97	22	163,50	2,46	1,54	20,51	0,07	20,64
PI	96	21,76	359,48	6,00	10,76	16,63	0,14	28,23
PI	94	21,2	176,80	0,32	0,00	21,67	0,05	16,77
PI	93	20,84	184,52	0,68	0,95	21,21	0,14	23,22
PI	92	20,48	110,16	1,14	6,40	22,59	0,22	23,01
PI	90	20,29	107,26	6,26	42,66	23,46	1,07	39,40
PI	84b	18,61	105,92	2,86	2,20	30,55	0,33	21,25
PI	82	18,25	99,43	0,88	25,13	32,78	0,61	27,06
PI	80t	18,04	298,96	1,94	2,53	26,01	0,14	12,32
PI	80b	17,86	335,75	1,83	14,92	18,65	0,37	27,02
PI	65	17,71	221,87	1,83	3,11	34,53	0,76	23,74
PI	64	17,69	333,97	2,37	6,63	22,68	0,41	21,60
PI	63	17,47	94,73	1,85	36,86	24,00	1,05	22,37
PI	62	17,45	137,49	2,43	49,58	34,57	0,58	17,84
PI	61	17,2	156,11	1,24	6,57	52,73	0,42	20,75
PI	60	16,7	402,49	4,46	70,65	28,45	7,55	64,80
PI	59	16,32	593,40	4,18	13,07	18,55	0,78	16,56
PI	57	15,84	278,85	3,40	36,59	26,81	1,45	45,34
PI	56	15,65	201,54	4,74	78,02	46,49	4,94	80,53
PI	55	15,36	70,38	1,59	14,82	13,66	0,65	9,60
PI	54	15,19	259,17	5,31	59,48	34,70	9,97	55,10
PI	53	14,95	193,29	2,32	30,27	45,52	1,30	33,45
PI	52	14,84	308,52	2,54	18,24	24,23	0,49	13,68
PI	51	14,15	180,84	5,45	78,04	30,93	1,94	56,87
PI	50	13,67	245,94	5,87	56,68	41,51	1,45	47,69

Concentrations en éléments traces Pont d'Issole (1/2) (suite)

Echantillon		Position (m)	Ba (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)
PI	49	13,08	222,99	7,42	45,79	33,29	0,80	33,07
PI	48	12,46	266,13	3,21	19,53	16,91	4,69	22,68
PI	47	12,19	284,43	7,68	48,95	30,16	0,77	39,02
PI	46	12	241,64	7,11	41,86	25,43	5,59	46,40
PI	45	11,81	178,28	7,07	48,83	26,65	6,94	43,81
PI	44	11,58	188,94	10,81	37,73	20,89	1,74	48,87
PI	43	11,22	197,07	6,19	49,57	39,83	0,53	48,58
PI	42	10,91	203,02	1,33	34,18	42,42	3,52	32,73
PI	32	9,57	160,10	0,29	0,09	11,15	0,08	10,03
PI	30	9,05	343,49	3,54	18,62	12,21	0,21	23,76
PI	29	8,78	871,22	3,64	11,87	16,30	0,18	31,30
PI	28	8,59	116,50	1,02	6,88	14,54	0,15	15,31
PI	27	8,34	193,73	2,70	9,24	13,82	0,13	30,32
PI	23	6,92	281,41	11,42	22,00	15,70	0,14	30,51
PI	22	6,71	280,82	3,87	11,51	11,91	0,17	21,28
PI	21	6,52	351,52	1,56	14,57	17,74	0,17	22,23
PI	20	6,4	399,72	3,04	10,27	13,47	0,15	16,40
PI	18	5,95	199,32	5,04	35,84	17,69	0,64	42,91
PI	17	5,6	229,43	7,52	56,70	26,25	3,10	63,27
PI	16	5,26	233,04	5,23	69,44	45,41	0,72	44,40
PI	15	4,93	253,69	8,25	75,42	36,33	1,09	52,62
PI	14	4,58	473,46	5,44	148,10	63,53	5,77	61,00
PI	11	4,37	175,45	4,59	47,56	33,65	0,66	42,16
PI	10'	4,18	203,44	6,89	68,18	24,41	1,60	43,66
PI	10	3,72	206,95	5,67	69,50	26,55	1,29	50,26
PI	9	3,45	192,63	5,17	78,35	31,86	0,97	52,67
PI	8	3,08	178,24	5,10	72,65	32,19	0,69	57,46
PI	7	2,75	196,45	9,56	53,63	23,20	0,65	40,59
PI	6	2,39	386,83	4,33	47,85	34,84	0,47	37,27

Concentrations en éléments traces Pont d'Issole (2/2)

Echantillon		Position (m)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
PI	101	23,42	1353,47	1,76	0,55	15,16	22,96	10,33
PI	100	23,01	1205,44	2,84	1,38	59,57	37,12	15,74
PI	99	22,86	1304,02	1,72	0,93	16,54	26,01	10,05
PI	98t	22,47	1106,88	1,87	0,46	14,67	36,19	11,70
PI	97	22	956,03	1,38	0,71	22,52	28,38	15,78
PI	96	21,76	1084,16	2,40	0,65	28,47	35,62	20,55
PI	94	21,2	1126,31	0,97	0,39	14,61	24,91	10,75
PI	93	20,84	1223,08	1,28	0,45	13,69	29,09	8,97
PI	92	20,48	1282,49	1,89	0,74	18,81	12,16	10,37
PI	90	20,29	924,04	2,89	1,68	64,87	37,88	16,49
PI	84b	18,61	1043,86	2,13	0,62	18,84	12,94	14,31
PI	82	18,25	1191,67	1,35	0,63	21,75	27,96	11,78
PI	80t	18,04	1271,56	2,18	0,88	20,94	41,93	12,14
PI	80b	17,86	1211,13	3,03	0,78	19,65	35,24	14,03
PI	65	17,71	725,02	6,21	1,53	66,18	59,16	29,07
PI	64	17,69	1207,12	2,83	0,86	25,36	23,04	15,32
PI	63	17,47	1192,96	2,69	0,83	25,21	19,63	15,65
PI	62	17,45	1059,41	3,73	0,97	29,77	22,26	20,41
PI	61	17,2	833,05	5,31	1,15	40,98	48,16	27,29
PI	60	16,7	681,61	7,69	2,66	228,10	134,93	36,18
PI	59	16,32	1043,90	4,19	0,80	34,78	38,13	20,84
PI	57	15,84	676,08	6,61	1,40	56,20	62,05	34,54
PI	56	15,65	551,01	7,35	2,06	189,28	382,13	41,65
PI	55	15,36	253,08	2,86	0,52	19,81	20,36	14,33
PI	54	15,19	517,21	8,31	2,51	183,37	49,96	39,95
PI	53	14,95	842,14	5,48	1,22	45,68	42,84	26,52
PI	52	14,84	906,14	4,50	0,97	34,10	31,93	24,14
PI	51	14,15	777,47	6,13	1,70	143,20	222,34	31,58
PI	50	13,67	564,95	8,98	1,64	70,19	67,77	44,11

Concentrations en éléments traces Pont d'Issole (2/2) (suite)

Echantillon		Position (m)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
PI	49	13,08	523,06	9,12	1,48	57,97	56,29	42,36
PI	48	12,46	709,84	5,16	1,78	49,98	30,97	26,99
PI	47	12,19	450,86	9,56	1,47	60,09	88,20	43,90
PI	46	12	604,81	6,79	2,44	66,84	41,51	33,49
PI	45	11,81	626,20	6,85	2,23	69,55	74,58	35,88
PI	44	11,58	869,52	4,97	1,66	51,05	31,46	27,10
PI	43	11,22	800,38	5,16	1,33	54,66	38,97	30,62
PI	42	10,91	786,83	4,82	2,44	50,95	48,00	27,13
PI	32	9,57	1253,55	2,44	0,58	18,25	24,23	13,97
PI	30	9,05	1069,25	4,68	0,85	28,32	19,80	21,90
PI	29	8,78	1174,60	3,67	0,81	22,78	23,91	18,28
PI	28	8,59	1202,67	2,95	0,64	21,69	13,06	15,47
PI	27	8,34	1201,79	2,95	0,67	22,17	20,37	16,78
PI	23	6,92	1100,89	4,90	0,83	30,80	23,66	23,11
PI	22	6,71	1240,22	3,82	0,75	23,26	16,38	18,86
PI	21	6,52	1297,60	3,65	0,79	25,59	17,12	18,72
PI	20	6,4	1277,21	3,71	0,73	23,80	18,84	19,00
PI	18	5,95	966,05	6,11	1,51	41,78	30,28	27,98
PI	17	5,6	709,59	8,75	3,29	65,31	111,12	43,22
PI	16	5,26	793,68	11,40	1,72	83,28	58,26	50,05
PI	15	4,93	563,06	10,93	2,10	102,05	79,74	48,14
PI	14	4,58	466,77	9,79	2,63	268,50	350,30	46,23
PI	11	4,37	835,18	8,20	1,55	61,15	66,13	36,24
PI	10'	4,18	579,93	10,65	2,63	88,36	52,96	47,87
PI	10	3,72	596,26	11,41	2,54	84,48	55,12	46,95
PI	9	3,45	553,32	12,04	2,14	86,88	59,67	50,52
PI	8	3,08	667,90	10,12	2,00	73,96	76,47	44,54
PI	7	2,75	856,05	9,67	1,97	61,61	66,86	38,36
PI	6	2,39	740,00	9,02	1,67	44,74	55,90	44,63

Spéciation du Fer Pont d'Issole

Echantillon		Position (m)	$[Fe_{carb}]$ ppm	$[Fe_{ox}]$ ppm	$[Fe_{mag}]$ ppm	$[Fe_{PRS}]$ ppm	$[Fe_{py}]$ ppm	Fe_{HR} ppm	$[Fe_T]$ ppm
PI	101	23,42	718,5	324,7	79,7	61,1	338,2	1461,1	4409,1
PI	100	23,01	541,9	2432,7	234,3	175,7	88,5	3297,3	7088,5
PI	99	22,86	731,1	643,7	69,6	96,4	17,8	1462,2	4316,6
PI	98t	22,47	849,3	314,3	90,4	313,7	235,4	1489,3	4942,9
PI	98b	22,3	578,8	841,5	80,2	125,7	98,1	1598,6	7298,0
PI	97	22	577,6	347,6	202,8	507,1			6700,9
PI	96	21,76	655,4	331,8	127,2	135,2	737,5	1851,9	6608,6
PI	95	21,49	1834,7	822,7	139,3	139,3			4746,9
PI	94	21,2	686,7	1185,8	143,9	205,2	0,0	2016,4	5038,7
PI	93	20,84	998,9	1805,6	139,0	98,9	0,0	2943,5	4998,7
PI	92	20,48	654,8	257,3	133,8	219,4	32,1	1077,9	4256,9
PI	90	20,29	682,2	647,3	233,0	458,1	1030,5	2593,1	7870,3
PI	84b	18,61	950,2	310,6	160,3	299,3	44,3	1465,4	14106,4
PI	82	18,25	1853,9	695,3	77,6	163,6	0,0	2626,8	5663,1
PI	80t	18,04	1966,6	634,2	66,6	291,4	0,0	2667,5	6347,8
PI	80b	17,86	1969,3	273,6	122,3	214,0			5665,4
PI	65	17,71	911,1	2452,7	391,1	305,7			9980,6
PI	64	17,69	1620,7	293,9	194,3	205,4			6621,7
PI	63	17,47	1456,3	1574,9	300,2	305,7			8093,4
PI	62	17,45					186,3		
PI	61	17,2					869,7		
PI	60	16,7	1340,2	1429,2	402,4	339,3			13082,2
PI	59	16,32	1544,3	2891,7	319,1	358,1	624,0	5379,1	8911,6
PI	57	15,84	523,4	720,8	307,8	391,0			13335,1
PI	56	15,65	468,6	1531,8	390,4	260,8	9882,4	12273,2	14654,0
PI	55	15,36	344,1	887,7	472,3	667,7	1383,0	3087,0	12054,3
PI	54	15,19	1309,5	1286,1	363,0	682,6	3525,9	6484,5	14911,6
PI	53	14,95	1329,8	2612,9	292,9	418,3	193,2	4428,8	12066,1
PI	52	14,84	1615,6	1742,1	341,6	417,0			11122,9
PI	51	14,15	1466,0	723,7	347,7	503,9			13763,6
PI	50	13,67	1173,1	862,2	346,9	694,6	3072,3	5454,5	15530,3
PI	49	13,08	1141,4	1372,3	417,0	412,5	2992,5	5923,2	14607,0
PI	48	12,46	1196,2	5437,9	422,4	363,9			13061,5
PI	47	12,19	1011,4	882,0	510,9	894,0	2453,7	4857,9	15583,4
PI	46	12	611,2	2539,5	337,5	263,6	2439,8	5928,0	14562,0
PI	45	11,81	770,2	1299,7	491,1	560,5			15465,4

Spéciation du Fer Pont d'Issole (suite)

Echantillon		Position (m)	$[Fe_{carb}]$ ppm	$[Fe_{ox}]$ ppm	$[Fe_{mag}]$ ppm	$[Fe_{PRS}]$ ppm	$[Fe_{py}]$ ppm	Fe_{HR} ppm	$[Fe_T]$ ppm
PI	44	11,58	1704,6	2445,5	505,5	908,2	3847,1	8502,7	15359,0
PI	43	11,22	1597,7	1474,1	517,9	818,5	5008,0	8597,6	14561,1
PI	42	10,91	435,4	4767,1	570,3	293,1	60,3	5833,2	11635,5
PI	40	10,81	1728,5	5328,5	363,1	199,9			11584,0
PI	38	10,56	854,9	4015,9	329,2	387,6	297,1	5497,1	11844,6
PI	36	10,31	2336,1	1297,5	290,1	299,3	0,0	3923,7	6993,7
PI	34	9,82	960,5	1265,6	190,4	201,0	0,0	2416,5	6452,5
PI	32	9,57	1993,6	1779,4	195,2	546,0	11,0	3979,3	6802,5
PI	30	9,05	899,7	611,6	271,0	387,9	826,7	2609,1	9122,8
PI	29	8,78	718,3	1903,8	239,0	472,7	824,6	3685,8	10781,5
PI	28	8,59	1545,3	1819,1	331,8	306,6	42,9	3739,1	7669,7
PI	27	8,34	2101,6	2036,5	295,9	330,1	0,0	4434,0	8470,4
PI	26	7,8	597,0	1056,7	850,7	649,3	1484,3	3988,7	11354,9
PI	25	7,43	1976,4	3388,1	94,8	238,3			8341,4
PI	24	7,25	1985,2	2158,7	300,3	284,6			8092,9
PI	23	6,92	1224,2	4174,2	1066,9	415,6	7,4	6472,8	12500,7
PI	22	6,71	1761,7	3002,3	296,0	496,7	59,4	5119,3	10318,8
PI	21	6,52	2050,7	2787,7	278,1	476,7	68,4	5184,9	11643,2
PI	20	6,4	818,8	692,0	258,3	350,6	1047,1	2816,3	8912,4
PI	19	6,13	748,0	799,6	364,3	673,2	760,1	2672,1	10324,5
PI	18	5,95	1527,4	3599,8	363,1	524,5	445,8	5936,1	15242,3
PI	17	5,6	1026,4	4926,5	544,2	970,7	887,7	7384,7	19192,7
PI	16	5,26	699,1	1531,2	266,1	364,5	1989,7	4486,0	16527,0
PI	15	4,93	405,6	2549,3	336,3	306,9	3589,3	6880,5	18245,0
PI	14	4,58	1051,1	1766,1	415,8	512,8	3285,5	6518,5	16273,2
PI	11	4,37	602,2	1614,7	292,2	462,2	1642,6	4151,7	14425,4
PI	10'	4,18	482,9	2570,0	427,8	401,4	2991,7	6472,4	18940,7
PI	10	3,72	0,0	3776,4	489,3	657,8	3148,9	7414,6	18886,1
PI	9	3,45	44,8	3860,2	870,6	659,5	6193,7	10969,3	20673,3
PI	8	3,08	121,6	1781,8	503,5	751,3	2480,4	4887,3	16704,6
PI	7	2,75	45,2	6006,6	486,2	561,3	21,8	6559,8	13265,1
PI	6	2,39	60,1	4821,4	340,3	450,5	680,7	5902,4	13865,1
PI	5	2,06	30,3	3131,8	502,5	3195,0			9884,7
PI	4	1,7	663,5	3051,8	581,6	4684,4			7851,9
PI	3	1,39	252,8	2129,5	511,2	3933,6	19,5	2913,0	5837,4
PI	2	1,05	395,0	1221,4	433,1	4305,6			5376,3

Lambruisse

Données Rock-Eval Lambruisse

Echantillon		Position (m)	TOC (wt%)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg HC/g TOC)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g)	MinC (wt%)	$CaCO_3$ (wt%)
LB	302	53,08	0,37	207	120	441	0,76	9,90	82,47
LB	297	51,90	0,18				0,49	10,72	89,30
LB	295	51,40	0,13				0,23	10,35	86,22
LB	293	50,80	0,10				0,12	10,53	87,71
LB	292	50,50	0,05				0,06	10,61	88,38
LB	289	49,56	0,78	168	68	435	1,31	8,59	71,55
LB	284	48,00	1,31	313	59	426	4,12	9,50	79,14
LB	281	47,70	0,06				0,15	10,22	85,13
LB	278	46,26	0,18				0,36	9,39	78,22
LB	273	44,55	0,14				0,21	9,29	77,39
LB	268	43,35	0,11				0,21	8,95	74,55
LB	266	42,80	0,38	150	119	432	0,57	9,72	80,97
LB	259	41,40	0,14				0,16	9,15	76,22
LB	257	41,10	0,09				0,15	10,17	84,72
LB	253	40,15	0,11				0,14	9,93	82,72
LB	248	39,60	0,90	243	40	432	2,19	8,20	68,31
LB	245	39,30	0,19				0,27	9,27	77,22
LB	242	38,87	0,18				0,23	9,31	77,55
LB	238	38,40	0,29				0,23	7,63	63,56
LB	237	38,20	0,10				0,08	9,30	77,47
LB	234	37,70	0,10				0,18	9,76	81,30
LB	232	37,40	0,32	56	100	420	0,18	7,61	63,39
LB	228	36,85	0,32	148	79	433	0,47	9,29	77,39
LB	226	36,60	0,35	154	69	433	0,54	8,90	74,14
LB	225	36,50	1,41	318	27	429	4,49	7,97	66,39
LB	219	35,70	0,17				0,21	8,90	74,14
LB	215	35,30	0,17				0,23	9,67	80,55
LB	214	35,20	0,11				0,13	9,84	81,97
LB	209	34,70	0,22				0,29	8,59	71,55
LB	205	34,30	0,26				0,42	9,46	78,80
LB	202	34,00	1,67	238	59	431	3,97	7,30	60,81
LB	200	33,80	1,34	349	57	424	4,68	8,69	72,39
LB	196	33,40	0,42	83	80	430	0,35	8,94	74,47
LB	192	33,00	1,26	218	36	431	2,75	6,57	54,73
LB	187	32,50	0,22				0,37	9,46	78,80
LB	182	32,00	1,47	365	38	423	5,36	7,13	59,39
LB	178	31,60	0,19				0,25	8,61	71,72
LB	174	31,20	2,31	433	18	420	10,00	6,41	53,40
LB	173	31,10	3,12	419	36	415	13,08	4,99	41,57
LB	170	30,80	1,59	306	36	427	4,86	4,98	41,48
LB	167	30,50	1,94	420	33	418	8,14	5,94	49,48
LB	164	30,20	0,30	103	70	431	0,31	6,17	51,40
LB	161	29,90	1,98	409	25	418	8,10	5,78	48,15
LB	158	29,60	0,18				0,21	7,45	62,06
LB	155	29,30	0,60	158	60	430	0,94	6,39	53,23
LB	152	29,00	1,75	371	33	422	6,49	5,72	47,65
LB	149	28,70	0,25				0,26	5,93	49,40

Données Rock-Eval Lambruisse (suite)

Echantillon		Position (m)	TOC (wt%)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg HC/g TOC)	Tmax (°C)	S2 (mg HC/g)	MinC (wt%)	$CaCO_3$ (wt%)
LB	146	28,40	1,58	406	27	421	6,43	5,98	49,81
LB	144	28,20	1,64	408	22	423	6,69	6,58	54,81
LB	141	27,90	0,55	118	53	432	0,65	4,93	41,07
LB	139	27,70	1,95	318	32	420	6,21	5,26	43,82
LB	135	27,35	1,27	173	43	432	2,20	2,33	19,41
LB	132	27,07	0,74	143	54	430	1,06	3,06	25,49
LB	129	26,80	1,97	430	20	421	8,47	6,03	50,23
LB	127	26,60	1,23	316	39	425	3,89	6,18	51,48
LB	125	26,40	0,55	138	65	428	0,76	5,77	48,06
LB	123	26,20	0,38	121	87	424	0,46	5,19	43,23
LB	119	25,80	1,48	348	36	426	5,01	5,27	43,90
LB	116	25,50	0,16				0,19	7,20	59,98
LB	111	25,00	0,24				0,31	7,72	64,31
LB	107	24,60	0,24				0,24	7,55	62,89
LB	104	24,30	0,32	106	106	422	0,34	7,29	60,73
LB	100	23,90	0,27				0,95	8,78	73,14
LB	96	23,50	0,27				0,35	8,54	71,14
LB	92	23,10	0,13				0,07	9,92	82,63
LB	65	22,90	0,21				0,30	8,72	72,64
LB	64	22,75	0,17				0,22	9,14	76,14
LB	63	22,55	0,25				0,18	9,22	76,80
LB	62	22,40	0,14				0,19	8,99	74,89
LB	61	22,20	0,30	137	83	430	0,41	8,25	68,72
LB	60	22,05	1,43	419	31	423	5,99	6,32	52,65
LB	59	21,85	2,44	455	22	420	11,10	5,06	42,15
LB	58	21,65	0,27				0,27	4,39	36,57
LB	57	21,55	0,43	130	67	450	0,56	4,44	36,99
LB	56	21,30	1,61	352	27	425	5,66	6,02	50,15
LB	55	21,20	0,88	242	66	429	2,13	7,41	61,73
LB	54	16,90	0,06				0,08	10,99	91,55
LB	53	16,60	0,19				0,26	10,32	85,97
LB	49	15,40	0,10				0,16	10,97	91,38
LB	46	14,30	0,05				0,08	10,96	91,30
LB	43	13,50	0,18				0,19	10,15	84,55
LB	41	12,60	0,07				0,13	10,50	87,47
LB	35	10,40	0,54	189	54	432	1,02	9,12	75,97
LB	31	9,00	0,22				0,31	10,21	85,05
LB	27	7,80	0,22				0,32	9,59	79,88
LB	23	6,50	0,15				0,16	10,66	88,80
LB	21	5,60	0,18				0,23	9,52	79,30
LB	18	4,55	0,19				0,18	9,63	80,22
LB	14	3,55	0,13				0,31	10,46	87,13
LB	11	2,90	0,29				0,54	9,20	76,64
LB	1	0,10	0,13				0,18	10,15	84,55

Données isotopiques Lambruisse

Echantillon		Position (m)	$\delta^{13}C_{carb}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}O$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	$\Delta^{13}C$	$\delta^{15}N_{bulk}$ (‰ AIR)	C (wt%)	N (wt%)
LB	302	53,08	2,69	-3,89	-26,12	28,81	0,53	1,93	0,10
LB	297	51,90			-25,61		2,99	0,66	0,07
LB	295	51,40			-25,81		1,60	0,63	0,07
LB	292	50,50			-25,37		2,33	0,70	0,07
LB	289	49,56	3,03	-3,34	-26,07	29,09	0,34	2,27	0,13
LB	284	48,00	3,00	-4,12	-26,97	29,97	-0,77	5,87	0,23
LB	281	47,70							
LB	278	46,26	2,68	-4,11	-26,33	29,00	0,15	1,12	0,08
LB	273	44,55			-25,90		1,70	0,90	0,09
LB	268	43,35	2,79	-3,60					
LB	266	42,80			-25,78		0,60	1,74	0,11
LB	259	41,40	2,99	-4,73	-25,64	28,63	1,58	0,76	0,09
LB	257	41,10							
LB	253	40,15	3,21	-4,09	-25,27	28,48	2,25	0,64	0,08
LB	248	39,60	3,49	-3,73	-25,36	28,85	0,49	2,83	0,16
LB	245	39,30			-25,52		1,49	1,02	0,10
LB	242	38,87			-25,54		0,92	0,64	0,07
LB	238	38,40	3,14	-3,85	-25,40	28,55	1,87	0,71	0,08
LB	237	38,20			-25,19		2,73	0,58	0,08
LB	234	37,70	3,06	-4,38	-25,94	29,00	1,27	0,63	0,06
LB	232	37,40			-25,27		2,03	0,77	0,09
LB	228	36,85			-25,33		0,84	1,39	0,10
LB	226	36,60	3,37	-4,16	-26,03	29,40	1,23	1,74	0,10
LB	225	36,50					0,26	3,67	0,16
LB	219	35,70	3,16	-3,98	-25,78	28,94	1,28	0,78	0,08
LB	215	35,30	2,99	-4,36	-25,12	28,11	2,04	0,73	0,07
LB	214	35,20	3,09	-4,33	-25,21	28,30	0,70	0,57	0,07
LB	209	34,70			-25,37		0,93	0,92	0,08
LB	205	34,30	3,89	-3,89	-24,61	28,50	0,88	1,12	0,09
LB	202	34,00			-24,89		0,19	4,03	0,16
LB	200	33,80	4,08	-4,33	-25,20	29,28	-0,07	4,91	0,23
LB	196	33,40			-24,31		1,58	1,14	0,09
LB	192	33,00	4,52	-3,22	-24,55	29,07	0,93	2,71	0,15
LB	187	32,50			-24,57		0,57	1,07	0,07
LB	182	32,00	4,40	-3,85	-25,19	29,59	-0,64	3,77	0,17
LB	178	31,60	3,99	-4,32	-24,78	28,77	1,11	0,79	0,06
LB	174	31,20			-24,65		-0,06	4,65	0,18
LB	173	31,10	4,25	-3,01	-24,81	29,06	0,88	5,65	0,23
LB	170	30,80	4,35	-3,42	-25,25	29,59	-0,34	2,81	0,13
LB	167	30,50	4,33	-3,64	-24,79	29,12	0,86	4,11	0,20
LB	164	30,20			-24,47		2,14	0,81	0,07
LB	161	29,90	4,21	-3,24	-24,79	29,00	-0,14	3,60	0,15
LB	158	29,60	3,58	-4,09	-24,92	28,50	1,48	0,57	0,06

Données isotopiques Lambruisse (suite)

Echantillon		Position (m)	$\delta^{13}C_{carb}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}O$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰ VPDB)	$\Delta^{13}C$	$\delta^{15}N_{bulk}$ (‰ AIR)	C (wt%)	N (wt%)
LB	155	29,30			-24,72		1,30	1,38	0,09
LB	152	29,00	4,15	-3,50	-24,96	29,11	-0,71	3,21	0,15
LB	149	28,70			-24,27		1,85	0,61	0,06
LB	146	28,40	4,33	-3,89	-24,88	29,20	0,41	3,34	0,16
LB	144	28,20					0,25	3,51	0,14
LB	141	27,90	4,23	-3,31	-24,54	28,77	0,83	1,01	0,07
LB	139	27,70					0,37	3,27	0,15
LB	135	27,35	4,27	-2,73	-25,05	29,32	0,16	1,60	0,10
LB	132	27,07			-24,50		0,53	1,48	0,10
LB	129	26,80			-23,95		0,68	2,89	0,11
LB	127	26,60	4,47	-3,23	-24,36	28,83	1,12	2,50	0,13
LB	125	26,40			-24,35		1,37	0,97	0,07
LB	123	26,20	4,24	-3,21	-25,05	29,29	1,18	0,83	0,08
LB	119	25,80			-25,47				
LB	116	25,50	3,62	-3,35	-24,89	28,52	1,60	0,50	0,06
LB	111	25,00	3,66	-3,39	-24,72	28,38	2,47	0,77	0,09
LB	107	24,60	3,49	-3,35	-25,01	28,50	2,05	0,78	0,08
LB	104	24,30			-24,31		1,97	0,71	0,08
LB	100	23,90			-24,37		1,04	0,83	0,07
LB	96	23,50	3,94	-3,51	-24,63	28,57	0,96	0,98	0,08
LB	92	23,10	3,26	-3,57	-24,36	27,62	1,59	0,49	0,07
LB	65	22,90	3,74	-3,33	-24,94	28,68	0,75	0,83	0,08
LB	64	22,75			-24,86		1,11	0,77	0,09
LB	63	22,55	3,39	-3,65	-24,52	27,92	0,96	0,69	0,08
LB	62	22,40	3,49	-3,54	-24,74	28,23	1,57	0,64	0,07
LB	61	22,20			-25,21		1,39	1,03	0,08
LB	60	22,05	3,09	-3,44	-26,42	29,51	-0,26	3,19	0,18
LB	59	21,85			-25,88		0,34	4,59	0,21
LB	58	21,65	2,81	-3,48	-26,11	28,92	2,00	0,63	0,08
LB	57	21,55	2,89	-3,46	-26,66	29,55	1,83	0,74	0,09
LB	56	21,30			-26,68		-0,04	3,41	0,18
LB	55	21,20	3,08	-3,60	-26,34	29,42	0,30	2,42	0,14
LB	54	16,90							
LB	53	16,60	2,30	-3,51	-25,69	27,99	2,35	0,64	0,10
LB	49	15,40			-26,57		1,20	0,78	0,06
LB	46	14,30			-26,26		1,22	0,61	0,07
LB	43	13,50	2,49	-3,32	-26,38	28,86	1,50	1,12	0,09
LB	41	12,60			-26,77		0,55	0,68	0,06
LB	35	10,40	2,38	-3,48	-26,78	29,15	0,63	1,97	0,13
LB	31	9,00			-26,36		1,24	1,41	0,10
LB	27	7,80	2,45	-3,35	-26,39	28,83	1,19	1,23	0,11
LB	23	6,50			-26,08		3,46	0,75	0,09
LB	21	5,60	2,38	-3,42	-26,27	28,65	1,43	1,08	0,08
LB	18	4,55			-26,60		1,19	1,06	0,09
LB	14	3,55	2,24	-3,86	-26,73	28,97	1,62	0,96	0,09
LB	11	2,90	2,41	-3,85	-26,64	29,06	1,26	1,32	0,11
LB	1	0,10	2,42	-3,96	-26,41	28,83	1,68	1,06	0,09

Concentrations en éléments majeurs Lambruisse

Echantillon		Position (m)	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	Ti (%)
LB	302	53,08	1,63	31,44	0,55	0,43	0,02		6,75	0,06
LB	297	51,90	0,70	34,48	0,37	0,19	0,03		5,11	0,03
LB	295	51,40	0,63	34,76	0,26	0,17	0,02		4,66	0,02
LB	293	50,80	0,59	35,03	0,26	0,16	0,02		4,43	0,02
LB	292	50,50	0,84	34,43	0,27	0,23	0,03		4,66	0,03
LB	289	49,56	3,11	27,40	0,96	0,92	0,02		8,66	0,13
LB	284	48,00	2,05	30,33	0,97	0,48	0,01	0,05	6,61	0,07
LB	281	47,70	0,77	34,30	0,34	0,19	0,03		4,99	0,03
LB	278	46,26	1,48	32,14	0,48	0,31	0,02		5,97	0,05
LB	273	44,55	1,54	32,12	0,55	0,40	0,03		5,87	0,06
LB	268	43,35	2,98	28,86	0,95	0,66	0,03		7,62	0,11
LB	266	42,80	1,88	30,58	0,65	0,47	0,02		7,02	0,07
LB	259	41,40	1,97	31,96	0,66	0,50	0,03		5,81	0,08
LB	257	41,10	0,79	33,67	0,32	0,20	0,03		5,98	0,03
LB	253	40,15	0,90	32,10	0,40	0,25	0,03		7,20	0,03
LB	248	39,60	3,13	26,33	1,02	0,84	0,02		9,84	0,12
LB	245	39,30	1,96	30,14	0,71	0,50	0,03		7,64	0,07
LB	242	38,87	1,83	31,00	0,66	0,46	0,04		7,15	0,07
LB	238	38,40	4,61	23,23	1,34	1,08	0,04		10,78	0,19
LB	237	38,20	2,73	28,66	0,80	0,70	0,05		8,13	0,11
LB	234	37,70	1,31	31,76	0,47	0,35	0,03		6,95	0,05
LB	232	37,40	4,65	23,56	1,75	1,21	0,03	0,04	10,53	0,19
LB	228	36,85	2,21	29,10	0,71	0,58	0,02		8,32	0,09
LB	226	36,60	2,50	28,41	0,75	0,65	0,02		8,81	0,10
LB	225	36,50	3,66	24,88	1,05	0,95	0,01		10,41	0,14
LB	219	35,70	2,74	28,66	0,84	0,69	0,03		8,04	0,11
LB	214	35,20	1,62	31,30	0,77	0,41	0,03		6,63	0,06
LB	209	34,70	3,08	27,78	1,04	0,71	0,03		8,43	0,12
LB	205	34,30	2,35	29,36	0,74	0,62	0,02		7,85	0,10
LB	202	34,00	4,38	22,88	1,32	1,11	0,00		11,27	0,18
LB	200	33,80	2,77	27,74	0,97	0,69	0,01		8,58	0,10
LB	196	33,40	3,80	25,18	1,23	1,02	0,01		10,55	0,16
LB	192	33,00	4,79	21,21	1,87	1,28	0,00		12,50	0,20
LB	187	32,50	1,83	29,70	0,80	0,52	0,02		7,80	0,08
LB	182	32,00	3,95	23,29	1,33	1,05	0,01		11,70	0,16
LB	178	31,60	1,91	26,88	0,91	0,52	0,02		10,63	0,08
LB	174	31,20	4,21	19,60	1,48	1,13	0,00		14,52	0,17
LB	173	31,10	5,14	15,99	1,85	1,38	0,00		15,54	0,20
LB	170	30,80	5,21	16,34	1,66	1,40	0,00		17,05	0,21
LB	167	30,50	4,06	19,15	1,72	1,13	0,01		15,28	0,16
LB	164	30,20	3,96	20,14	1,43	1,13	0,01		15,01	0,17
LB	161	29,90	5,05	17,69	1,73	1,35	0,01		15,18	0,20
LB	158	29,60	3,45	23,96	1,37	0,91	0,02		11,81	0,14
LB	155	29,30	4,82	20,39	1,53	1,27	0,01		13,71	0,20

Concentrations en éléments majeurs Lambruisse (suite)

Echantillon		Position (m)	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	Ti (%)
LB	152	29,00	5,02	17,70	1,68	1,24	0,00		15,70	0,21
LB	149	28,70	4,61	18,98	1,65	1,19	0,02		15,63	0,21
LB	146	28,40	3,75	18,84	1,49	0,97	0,01		15,80	0,15
LB	144	28,20	3,21	20,64	1,54	0,84	0,01		14,83	0,13
LB	141	27,90	4,84	16,34	1,70	1,29	0,02		17,96	0,22
LB	139	27,70	5,41	13,32	2,01	1,44	0,01		19,16	0,24
LB	135	27,35	7,25	7,73	2,55	1,99	0,00		22,71	0,36
LB	132	27,07	6,80	10,11	2,61	1,65	0,02		20,15	0,36
LB	129	26,80	3,93	19,02	1,63	0,98	0,02		15,93	0,16
LB	127	26,60	3,25	19,06	1,71	0,83	0,02		16,34	0,15
LB	125	26,40	3,88	17,90	1,76	1,05	0,03		16,98	0,21
LB	123	26,20	4,46	17,11	1,79	1,18	0,02		17,18	0,24
LB	119	25,80	4,64	16,48	2,37	1,24	0,02		15,91	0,22
LB	116	25,50	2,84	23,35	1,52	0,77	0,04		12,76	0,15
LB	111	25,00	2,98	24,10	1,51	0,86	0,03		12,15	0,14
LB	107	24,60	3,28	24,12	1,42	0,97	0,03		11,59	0,16
LB	104	24,30	3,98	22,92	1,45	1,14	0,03		12,51	0,18
LB	100	23,90	2,10	27,70	0,97	0,60	0,03		9,77	0,09
LB	96	23,50	2,50	27,28	1,23	0,69	0,03		9,68	0,11
LB	92	23,10	1,37	30,61	0,79	0,39	0,06		7,75	0,06
LB	65	22,90	2,62	27,88	1,16	0,73	0,04		8,94	0,11
LB	64	22,75	2,20	29,16	1,01	0,61	0,04		8,35	0,10
LB	63	22,55	2,06	29,80	0,99	0,59	0,04		7,91	0,09
LB	62	22,40	2,37	28,61	1,12	0,68	0,04		8,48	0,10
LB	61	22,20	3,01	26,09	1,29	0,82	0,03		9,75	0,13
LB	60	22,05	4,69	20,37	1,93	1,11	0,02		12,75	0,19
LB	59	21,85	5,73	16,68	2,15	1,30	0,02		14,42	0,25
LB	58	21,65	6,91	14,25	2,06	1,72	0,01		16,78	0,29
LB	57	21,55	7,03	14,09	2,09	1,78	0,01		16,82	0,29
LB	56	21,30	5,20	19,51	2,00	1,31	0,02		13,01	0,20
LB	55	21,20	3,47	23,82	1,99	0,91	0,02		11,11	0,14
LB	54	16,90	1,08	33,36	0,74	0,26	0,04		5,02	0,04
LB	53	16,60	1,13	33,30	0,60	0,25	0,03		5,08	0,04
LB	49	15,40	0,95	33,88	0,46	0,21	0,03		4,53	0,03
LB	46	14,30	1,05	34,14	0,59	0,21	0,03		4,17	0,04
LB	43	13,50	2,07	31,69	0,75	0,44	0,02		5,77	0,08
LB	41	12,60	0,97	34,31	0,43	0,22	0,02		4,43	0,04
LB	35	10,40	3,23	28,21	1,00	0,66	0,01		7,63	0,12
LB	31	9,00	2,02	31,55	0,66	0,44	0,01		5,80	0,08
LB	27	7,80	2,21	31,02	0,73	0,48	0,02		6,34	0,09
LB	23	6,50	0,75	34,60	0,36	0,17	0,02		4,18	0,02
LB	21	5,60	2,42	30,63	0,71	0,53	0,02		6,27	0,09
LB	18	4,55	2,10	31,37	0,66	0,47	0,02		5,95	0,08
LB	14	3,55	1,44	33,45	0,57	0,33	0,02		4,93	0,06
LB	11	2,90	2,81	29,12	0,87	0,63	0,02		7,25	0,12
LB	1	0,10	1,55	32,60	0,59	0,34	0,02		5,66	0,06

Concentrations en éléments traces Lambruisse (1/2)

Echantillon		Position (m)	Ba (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)
LB	302	53,08	117,51	0,13	3,99	19,42	19,68		14,87
LB	297	51,90	87,81	0,07	2,21	7,78	13,80		5,86
LB	295	51,40	66,60	0,08	1,05	7,34	11,49		3,99
LB	293	50,80	62,31	0,07	0,68	6,41	9,14		2,71
LB	292	50,50	82,55	0,09	0,96	9,36	9,89		4,50
LB	289	49,56	113,01	0,17	8,42	39,15	49,82		30,06
LB	284	48,00	143,31	0,24	6,59	48,96	29,10	1,56	36,40
LB	281	47,70	63,30	0,03	1,66	8,12	12,56		4,76
LB	278	46,26	145,41	0,31	2,40	14,41	22,29		10,47
LB	273	44,55	87,53	0,15	4,84	16,81	29,21		11,30
LB	268	43,35	108,04	0,11	5,62	26,33	40,96		20,04
LB	266	42,80	142,77	0,10	4,66	19,76	23,08		15,12
LB	259	41,40	122,53	0,07	3,66	19,23	35,46		13,22
LB	257	41,10	110,84	0,04	0,41	7,88	14,59		3,95
LB	253	40,15	71,48	0,04	2,15	9,18	15,06		6,29
LB	248	39,60	118,04	0,06	6,77	40,58	31,41		27,16
LB	245	39,30	143,98	0,05	3,67	18,56	23,79		12,14
LB	242	38,87	148,96	0,05	1,98	17,35	26,82		9,40
LB	238	38,40	157,61	0,18	8,81	42,61	58,47		29,45
LB	237	38,20	107,39	0,04	4,09	25,23	28,31		14,77
LB	234	37,70	77,51	0,05	1,61	12,89	20,01		6,87
LB	232	37,40	283,83	0,18	8,73	47,57	97,35	0,51	26,43
LB	228	36,85	117,26	0,09	4,15	22,39	44,04		14,36
LB	226	36,60	126,88	0,06	3,13	24,07	33,98		13,49
LB	225	36,50	149,56	0,12	7,08	59,07	41,84		32,86
LB	219	35,70	110,06	0,09	3,56	25,34	45,85		16,22
LB	214	35,20	202,92	0,07	4,00	14,88	24,90		12,40
LB	209	34,70	323,25	0,12	3,80	28,77	52,66		26,43
LB	205	34,30	255,47	0,04	1,93	23,81	40,92		11,94
LB	202	34,00	174,71	0,43	3,49	104,87	48,60		37,52
LB	200	33,80	302,80	1,69	4,93	94,70	38,32	0,81	35,59
LB	196	33,40	140,83	0,08	6,07	36,65	47,05		17,64
LB	192	33,00	172,87	0,10	7,72	56,72	57,16	0,72	33,22
LB	187	32,50	177,47	0,04	2,72	19,26	14,14		8,42
LB	182	32,00	362,76	0,66	6,17	71,19	32,83	2,16	31,89
LB	178	31,60	937,30	0,05	1,26	18,45	16,41		7,06
LB	174	31,20	718,71	0,17	6,29	48,83	31,46	6,64	44,97
LB	173	31,10	1148,06	0,32	8,62	63,52	36,02	3,63	45,50
LB	170	30,80	349,36	2,55	5,81	103,79	65,75	1,11	24,66
LB	167	30,50	219,97	0,40	5,22	43,32	22,77	2,82	32,65
LB	164	30,20	279,13	0,06	6,97	39,47	34,69		20,42
LB	161	29,90	329,78	0,32	5,83	55,24	29,55	4,31	37,13
LB	158	29,60	502,90	0,08	4,37	34,22	60,89		13,82
LB	155	29,30	196,31	0,10	7,65	51,71	29,16		24,73

Concentrations en éléments traces Lambruisse (1/2) (suite)

Echantillon		Position (m)	Ba (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)
LB	152	29,00	190,47	1,46	5,32	72,13	32,60	1,72	27,04
LB	149	28,70	165,85	0,03	7,98	43,03	29,30	0,51	23,16
LB	146	28,40	166,85	0,28	5,36	45,46	23,28	2,81	37,75
LB	144	28,20	306,11	0,14	6,63	36,73	21,72	3,19	43,78
LB	141	27,90	176,07	0,05	7,11	47,37	27,76		19,79
LB	139	27,70	311,43	0,14	8,63	60,14	28,90	2,88	35,95
LB	135	27,35	282,29	0,11	8,61	82,15	27,01	0,93	32,34
LB	132	27,07	297,52	0,07	10,45	75,44	33,61	0,69	29,94
LB	129	26,80	610,68	0,09	1,73	40,81	21,46	1,23	18,08
LB	127	26,60	404,50	0,08	8,68	40,31	22,09	0,85	23,63
LB	125	26,40	274,38	0,05	7,27	48,73	27,51		20,65
LB	123	26,20	559,48	0,22	7,12	84,81	37,09	0,52	38,73
LB	119	25,80	773,82	0,62	20,41	102,06	34,11	2,22	95,42
LB	116	25,50	1021,13	0,19	7,13	60,90	38,99		40,20
LB	111	25,00	311,27	0,10	9,66	47,30	30,48		37,02
LB	107	24,60	1039,82	0,10	7,55	40,53	28,18		29,51
LB	104	24,30	924,09	0,18	6,99	44,07	30,15		24,81
LB	100	23,90	691,87	0,04	1,46	21,94	13,53		13,07
LB	96	23,50	391,48	0,03	9,29	24,81	16,48		18,35
LB	92	23,10	96,03	0,05	2,44	13,85	5,39		5,52
LB	65	22,90	332,58	0,06	8,34	26,47	11,19		11,42
LB	64	22,75	273,99	0,03	3,33	21,95	9,29		8,21
LB	63	22,55	250,21	0,03	4,32	21,28	9,67		7,80
LB	62	22,40	283,06	0,03	4,74	23,93	9,00		8,39
LB	61	22,20	242,86	0,04	5,61	29,13	11,73		11,26
LB	60	22,05	185,30	0,14	7,37	47,73	21,65	2,55	33,34
LB	59	21,85	197,56	0,19	8,25	58,95	23,47	1,51	46,47
LB	58	21,65	313,52	0,12	4,67	72,06	52,38		24,58
LB	57	21,55	277,15	0,09	6,49	73,17	45,71		25,92
LB	56	21,30	219,99	0,24	8,87	70,30	29,94		45,80
LB	55	21,20	175,01	0,10	11,74	36,19	16,41		33,36
LB	54	16,90	77,64	0,09	2,49	12,10	8,06		10,92
LB	53	16,60	77,05	0,10	3,22	12,02	5,84		10,00
LB	49	15,40	53,28	0,05	2,18	10,34	4,55		7,19
LB	46	14,30	69,85	0,17	1,91	11,33	6,12		8,54
LB	43	13,50	81,59	0,26	2,83	22,24	10,68		14,19
LB	41	12,60	60,89	0,09	1,20	10,62	4,63		5,70
LB	35	10,40	144,35	0,10	4,50	38,63	14,31		28,00
LB	31	9,00	128,30	0,05	3,06	23,59	8,91		16,57
LB	27	7,80	125,48	0,46	3,12	25,28	12,10		17,59
LB	23	6,50	68,93	0,04	0,83	7,85	5,00		4,27
LB	21	5,60	129,49	0,07	4,15	27,70	11,25		18,18
LB	18	4,55	79,91	0,06	2,81	22,93	10,57		12,91
LB	14	3,55	147,99	0,09	2,48	16,16	7,23		10,62
LB	11	2,90	107,86	0,14	5,02	32,16	13,57		20,10
LB	1	0,10	229,75	0,08	1,55	17,24	9,48		10,31

Concentrations en éléments traces Lambruisse (2/2)

Echantillon		Position (m)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
LB	302	53,08	4,86	1310,81	1,71	0,76	24,30	55,18	17,38
LB	297	51,90	2,74	1441,36	0,71	0,31	10,21	21,96	8,92
LB	295	51,40	2,06	1433,59	0,68	0,27	8,96	20,19	8,48
LB	293	50,80	2,22	1529,21	0,60	0,41	9,19	16,72	7,18
LB	292	50,50	2,52	1353,55	0,87	0,36	11,83	28,49	9,80
LB	289	49,56	9,45	1014,92	3,55	1,39	48,48	81,67	35,70
LB	284	48,00	10,00	1421,50	2,22	2,83	60,38	62,63	20,00
LB	281	47,70	2,64	1424,31	0,80	0,24	8,60	14,21	8,83
LB	278	46,26	4,77	1486,52	1,36	0,77	19,18	63,05	14,08
LB	273	44,55	5,89	1522,01	1,72	0,62	22,29	44,01	16,62
LB	268	43,35	8,97	1085,80	3,01	0,87	28,31	51,15	28,63
LB	266	42,80	7,71	1309,90	1,90	0,97	26,51	48,36	18,75
LB	259	41,40	6,45	1799,76	2,04	0,59	21,64	32,83	19,94
LB	257	41,10	2,73	1507,69	0,78	0,29	9,45	18,55	9,13
LB	253	40,15	4,25	1499,07	1,06	0,41	11,63	21,75	10,57
LB	248	39,60	10,07	1011,95	3,49	1,32	43,84	50,88	33,34
LB	245	39,30	5,74	1274,61	2,15	0,73	20,36	33,40	20,29
LB	242	38,87	5,16	1309,06	1,87	0,51	19,59	28,14	18,06
LB	238	38,40	15,67	924,95	5,06	1,27	46,03	134,23	52,53
LB	237	38,20	7,22	1082,84	2,84	0,75	29,03	29,35	28,38
LB	234	37,70	3,95	1347,09	1,39	0,40	15,56	20,09	14,14
LB	232	37,40	17,26	1074,17	5,47	1,15	49,28	89,10	51,64
LB	228	36,85	6,95	1368,19	2,48	0,82	26,51	58,58	24,26
LB	226	36,60	7,63	1180,75	2,82	1,04	29,47	38,32	26,75
LB	225	36,50	10,96	953,37	4,22	2,01	68,12	57,49	39,09
LB	219	35,70	9,26	1116,93	2,95	0,83	28,23	47,14	29,75
LB	214	35,20	5,75	1250,03	1,74	0,51	16,14	48,18	17,63
LB	209	34,70	10,68	1186,67	3,52	1,07	35,49	81,87	33,13
LB	205	34,30	6,03	1278,91	2,94	0,93	26,70	35,15	31,00
LB	202	34,00	12,74	863,39	4,91	2,43	137,11	113,01	47,13
LB	200	33,80	7,26	1224,44	2,93	1,90	174,48	236,18	27,84
LB	196	33,40	10,20	928,21	4,41	1,36	44,59	51,97	44,85
LB	192	33,00	15,15	745,03	5,41	1,80	75,72	68,13	56,42
LB	187	32,50	5,84	1299,48	2,40	0,67	22,73	23,16	26,79
LB	182	32,00	11,24	919,23	4,37	2,29	153,04	162,64	43,96
LB	178	31,60	5,44	1299,46	2,44	0,67	24,30	26,26	26,90
LB	174	31,20	13,51	769,83	4,54	2,62	119,98	54,14	43,28
LB	173	31,10	20,33	641,68	5,70	3,50	119,88	82,53	57,07
LB	170	30,80	15,41	600,28	5,67	2,17	194,95	263,93	54,38
LB	167	30,50	13,74	770,09	4,45	2,98	72,38	70,92	43,59
LB	164	30,20	11,33	822,24	5,17	1,35	47,58	75,37	51,63
LB	161	29,90	15,34	699,40	5,88	3,05	123,66	72,83	54,77
LB	158	29,60	9,78	1014,22	4,04	1,05	38,95	49,28	40,15
LB	155	29,30	13,24	762,60	5,55	1,74	65,05	62,68	52,64

Concentrations en éléments traces Lambruisse (2/2) (suite)

Echantillon		Position (m)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
LB	152	29,00	15,21	774,07	5,44	2,84	233,77	231,07	58,45
LB	149	28,70	11,77	727,22	5,22	1,30	51,20	33,06	55,54
LB	146	28,40	12,11	870,01	4,20	2,52	123,71	62,55	40,99
LB	144	28,20	12,82	944,02	3,58	2,29	75,60	36,85	34,98
LB	141	27,90	12,27	628,51	5,62	1,44	55,13	56,82	60,21
LB	139	27,70	18,98	553,36	6,00	2,79	104,16	51,20	61,50
LB	135	27,35	19,40	349,37	8,62	2,19	106,05	70,42	96,83
LB	132	27,07	19,67	410,44	7,59	2,07	89,82	85,76	90,73
LB	129	26,80	11,70	962,76	3,72	2,31	54,17	36,98	43,71
LB	127	26,60	12,58	1076,06	3,21	1,74	51,80	33,62	39,47
LB	125	26,40	10,66	886,60	4,16	1,15	55,45	53,57	53,18
LB	123	26,20	11,84	772,23	4,67	1,73	84,68	70,59	67,29
LB	119	25,80	18,96	693,03	4,77	2,07	78,18	125,09	53,23
LB	116	25,50	8,42	1136,99	3,03	0,95	47,48	78,46	42,23
LB	111	25,00	9,44	1083,04	3,45	0,89	42,48	50,34	42,35
LB	107	24,60	10,49	1040,35	4,28	1,07	44,19	50,59	54,94
LB	104	24,30	13,34	878,39	4,74	1,11	50,76	66,36	54,64
LB	100	23,90	6,73	1270,79	2,66	0,71	25,62	24,19	28,52
LB	96	23,50	8,50	1179,36	2,85	0,69	30,37	29,99	32,13
LB	92	23,10	4,10	1521,41	1,65	0,38	15,85	14,04	18,88
LB	65	22,90	8,11	1200,64	3,17	0,76	31,08	28,94	34,84
LB	64	22,75	6,39	1339,27	2,71	0,77	25,87	22,73	31,86
LB	63	22,55	6,45	1481,56	2,67	0,65	24,14	19,41	31,00
LB	62	22,40	6,55	1306,28	2,87	0,70	27,78	21,22	34,05
LB	61	22,20	8,17	1120,47	3,52	0,86	33,78	27,95	39,28
LB	60	22,05	16,48	870,50	5,19	2,78	62,93	45,40	54,13
LB	59	21,85	21,39	710,95	6,14	3,13	72,75	58,41	67,97
LB	58	21,65	20,04	547,93	8,32	1,97	95,42	79,48	84,75
LB	57	21,55	20,80	561,05	8,75	2,08	96,28	70,62	86,64
LB	56	21,30	18,36	871,86	6,24	1,95	104,22	101,10	62,52
LB	55	21,20	14,04	1074,19	4,12	1,24	54,59	52,95	40,94
LB	54	16,90	3,89	1825,57	1,24	0,45	14,44	28,83	12,73
LB	53	16,60	3,59	1824,89	1,19	0,43	15,73	24,70	12,03
LB	49	15,40	2,54	1827,01	1,03	0,36	12,50	15,16	11,22
LB	46	14,30	4,73	2037,29	1,07	0,59	14,97	29,44	10,66
LB	43	13,50	6,12	1731,94	2,24	0,93	29,95	53,17	22,25
LB	41	12,60	2,85	2158,72	1,13	0,69	14,12	43,11	11,69
LB	35	10,40	8,69	1600,56	3,71	2,01	50,55	56,88	34,57
LB	31	9,00	5,90	1839,34	2,26	1,18	32,76	24,91	22,74
LB	27	7,80	6,25	1816,79	2,48	1,19	31,14	119,78	24,91
LB	23	6,50	1,87	2041,06	0,76	0,41	10,72	12,23	8,00
LB	21	5,60	5,73	1602,32	2,66	0,96	34,33	41,37	25,81
LB	18	4,55	5,81	1821,20	2,47	1,09	29,15	25,26	22,12
LB	14	3,55	4,60	2174,42	1,69	0,58	20,12	30,80	17,45
LB	11	2,90	8,62	1753,79	3,52	1,32	39,65	53,66	35,48
LB	1	0,10	5,63	2153,11	1,95	0,84	20,79	23,86	18,83

Résumé

Le passage Cénomanien-Turonien (~94 Ma) est marqué par une période de perturbations biogéochimiques appelé Évènement Océanique Anoxique 2 (OAE 2). Cet évènement est caractérisé par la présence d'enregistrements sédimentaires présentant un contenu en matière organique élevé, à l'origine d'une large excursion positive du signal de $\delta^{13}C$ à l'échelle globale. Des indices géochimiques et biologiques indiquent que ces enregistrements sédimentaires sont associés à une diminution de la quantité d'O_2 dans les sédiments et la colonne d'eau. Comme l'ensemble des OAEs du Crétacé, l'OAE 2 s'est mis en place dans un contexte d'augmentation de la concentration en CO_2 dans les océans et l'atmosphère, interprétée comme d'origine volcanique. L'hétérogénéité des réponses à cette perturbation globale suggère que des mécanismes environnementaux régionaux ou locaux ont contribué au scénario de mise en place et d'évolution de l'OAE 2. L'objectif cette thèse est ainsi de déterminer le rôle de ces mécanismes à différentes échelles spatiales ainsi que leurs interactions. La démarche consiste alors en une comparaison des conditions biogéochimiques associées à l'OAE 2 dans un bassin de relativement faible dimension, comme le Bassin Vocontien (SE France), avec d'autres bassins mondiaux. Dans cette optique, une étude géochimique multiproxies de deux coupes du Bassin Vocontien (Pont d'Issole et Lambruisse) a été menée.

L'évolution conjointe des données de géochimie organique (TOC, HI vs. OI) avec celles d'enrichissement en éléments sensibles aux conditions d'oxygénation (Mo, U, V, Zn, Mn) et de spéciation du fer atteste d'une oscillation entre des conditions suboxiques et anoxiques au sein des domaines profonds du Bassin Vocontien, au cours de l'OAE 2. Les enrichissements faibles en éléments indicateurs de productivité primaire (P, Ni, Cu, Ba), suggèrent cependant que celle-ci fut relativement modeste pour ce bassin. Ces conditions appauvries en oxygène furent interrompues par une phase d'intense réoxygénation, appelée Plenus Cold Event (PCE), semblant correspondre à une chute de la pCO_2 induite par le piégeage massif du CO_2 au sein de la matière organique dans les sédiments et par une consommation accrue CO_2 par altération continentale.

Les valeurs d'enrichissements relatifs en Mo et en U indiquent, par ailleurs, un faible renouvellement des eaux profondes, confirmant le caractère semi-confiné du Bassin Vocontien à cette période et suggère une mise en place d'une stratification de la colonne d'eau.

L'évolution du signal isotopique de l'azote dans les sédiments atteste de périodes d'intensification de la fixation de N_2 atmosphérique par des bactéries diazotrophes, de manière synchrone avec l'appauvrissement de la colonne d'eau en O_2. Ces périodes sont ainsi caractérisées par une forte diminution de la teneur azote biodisponible dans les eaux de surfaces suggérant également une stratification intermittente de la colonne d'eau.

L'évolution du signal isotopique du soufre, lié à la pyrite, marquée par une large excursion négative, suppose un développement de conditions sulfidiques depuis les sédiments vers la limite avec la colonne d'eau, voire au sein de la colonne d'eau. La sulfato-réduction microbienne s'effectuant dans un système « ouvert » par rapport au réservoir de sulfates marin, il est proposé que celle-ci fût alimentée par un apport de soufre issu d'émissions d'origine volcanique. Ces conditions sulfidiques ont pu induire un recyclage du phosphore dans la colonne d'eau, favorisant le maintien de la productivité primaire et le développement de bactéries diazotrophes.

Ainsi, la configuration du Bassin Vocontien semble avoir été un paramètre préconditionnant le développement de conditions appauvries en oxygène en favorisant la mise en place d'une stratification de la colonne d'eau. L'émission de CO_2 et de soufre d'origine volcanique dans les océans, induisant une cascade de rétroactions positives affectant les cycles biogéochimiques, semble être l'élément déclencheur de la désoxygénation à l'échelle du Bassin Vocontien comme à l'échelle globale. Les bassins ayant enregistré les conditions de désoxygénation de la colonne d'eau les plus sévères, comme l'Atlantique Central ou les bassins profonds de l'Ouest-Téthys, sont caractérisés par un faible renouvellement des eaux profondes, mais également par des conditions de forte productivité primaire, associées à des apports de nutriments importants. Ces deux facteurs semblent ainsi être la raison principales des hétérogénéités dans l'enregistrement global de l'OAE 2.

Mots-clés : OAE 2; Cénomanien-Turonien; Anoxie; Productivité primaire; Géochimie; Paléoenvironnements