



HAL
open science

Les perturbations environnementales au cours du Toarcien inférieur. Apport de l'étude sédimentologique et géochimique de séries boréales et Ouest-Téthysiennes.

Michaël Hermoso

► To cite this version:

Michaël Hermoso. Les perturbations environnementales au cours du Toarcien inférieur. Apport de l'étude sédimentologique et géochimique de séries boréales et Ouest-Téthysiennes.. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2007. Français. NNT : . tel-01476891

HAL Id: tel-01476891

<https://hal.science/tel-01476891>

Submitted on 26 Feb 2017

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.

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS 6
U.F.R. 928 "Sciences de la Terre"
ÉCOLE DOCTORALE "Géosciences et Ressources Naturelles – Paris"
J.E. 2477 – LABORATOIRE "Biominéralisations et Paléoenvironnements"

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Sédimentologie & Géochimie sédimentaire

Présentée par

Monsieur MICHAËL HERMOSO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse:

**Les perturbations environnementales au cours du Toarcien inférieur.
Apport de l'étude sédimentologique et géochimique de séries boréales et
Ouest-Téthysiennes**

soutenue le 12 juillet 2007 devant le jury composé de :

M. Maurice RENARD,	Prof. Université Paris 6	Directeur de thèse
Mme Laurence LE CALLONNEC,	MCF Université Paris 6	Co-directrice
M. Hugh JENKYNS,	Senior lecturer University of Oxford	Rapporteur
Mme Emanuela MATTIOLI,	MCF Université Lyon 1	Rapporteur
M. François BAUDIN,	Prof. Université Paris 6	Examineur
M. Anthony COHEN,	Prof. The Open University London	Examineur
M. Adolphe MULLER,	Prof. RWTH Aachen	Invité

RÉSUMÉ :

Le Jurassique inférieur est une période marquée par la dislocation du continent unique à laquelle est associée une période de volcanisme intense. L'élévation du niveau marin (transgression liasique) et les fortes pressions partielles en CO₂ dans l'atmosphère induisent un contexte de forte productivité primaire et des conditions environnementales favorables à la préservation de la matière organique. Le Toarcien inférieur est ainsi associé à un événement anoxique océanique (OAE) qui se traduit par un point haut sur la courbe à long terme du rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$). Toutefois, durant cette période, la dérive positive du $\delta^{13}\text{C}$ est brutalement interrompue par une excursion négative généralisée et de forte amplitude.

Actuellement, deux théories s'opposent pour tenter d'expliquer cet accident géochimique. La première fait intervenir des **mécanismes locaux** de dégradation de la matière organique dans la colonne d'eau qui libérerait une masse importante de CO₂ à très faible $\delta^{13}\text{C}$, CO₂ qui est ensuite recyclé dans les carbonates et la matière organique phytoplanctonique marine. La seconde hypothèse fait intervenir un **phénomène généralisé** (enregistrement mondial) dont l'origine serait la libération massive de carbone isotopiquement allégé au cours d'un épisode de déstabilisation d'hydrates de gaz.

L'objectif de ce travail est d'apporter de nouveaux éléments sur l'interprétation de cette perturbation isotopique du cycle du carbone et des événements associés à l'échelle du Bassin de Paris et de bassins Ouest-téthysiens. Pour cela, nous avons étudié des sites de contextes sédimentologiques et environnementaux différents depuis des coupes septentrionales où l'anoxie se marque nettement dans la sédimentation jusqu'à des coupes d'Europe méridionale, plus ouvertes vers l'Océan téthysien où l'impact de l'OAE paraît plus discret sur la sédimentation. Nous mettons en évidence un événement unique, synchrone. Malgré des difficultés liées à la corrélation des échelles biostratigraphiques, ces événements s'enregistrent bien au sommet de la biozone à *Tenuicostatum* – base *Falciferum* correspondant à la nannozone à *C. superbus*. L'amplitude de l'accident du $\delta^{13}\text{C}$ est bien plus forte au Nord (-6‰) qu'au Sud (-3,5‰) de l'Europe. Cette différence semble parallèle à celle de la répartition des teneurs en matière organique. Le lien de cet événement isotopique avec la mise en place des conditions anoxiques semble également dépendre d'une logique paléolatitudinale puisque dans les sites boréaux, l'anoxie définie par des critères sédimentologiques (lamination du sédiment, teneurs en pyrite et en matière organique) et géochimiques (évolution des teneurs en manganèse) précède l'accident isotopique alors que l'inverse s'observe plus au Sud.

Nos données indiquent que les séries épicontinentales du Bassin de Paris ont enregistré un flux primaire de carbone isotopiquement négatif qui a affecté de façon homogène toute la colonne d'eau, excluant une origine diagénétique à cet événement. L'enregistrement à haute-résolution permet de mettre en évidence quatre paliers successifs de décroissance du rapport isotopique du carbone comme cela avait été montré pour l'enregistrement isotopique de la matière organique. Nous excluons la co-occurrence de phénomènes liés au recyclage de la matière organique tels qu'expliqués par les modèles de Broecker et de Küspert, puisqu'aucun argument de géochimie organique et moléculaire ne plaide pour des processus de recyclage plus importants de la matière organique au cours de cet intervalle. Au contraire, une stratification haline de la colonne d'eau semble se mettre en place à ce niveau. Elle serait due à l'augmentation des apports d'eau douce sur la surface épicontinentale NW européenne.

Nos données intégrées à celles de la bibliographie nous conduisent à soutenir un processus de libération de méthane dans l'atmosphère lié à une déstabilisation d'hydrates de gaz, éventuellement renforcée par la méthanogenèse de charbon par intrusion doléritique dans les gisements du Sud du Gondwana.

Ces perturbations du cycle du carbone et du rapport isotopique de cet élément dans les différents réservoirs (OAE et accident du $\delta^{13}\text{C}$) interviennent dans un cadre de grands bouleversements environnementaux qui semblent liés à un à-coup généralisé de l'activité géodynamique (ouverture océanique, volcanisme du Karoo - Ferrar, structuration de la Téthys occidentale, ...). Il est difficile d'établir des liens de causalité entre ces événements, faute d'une chronologie suffisamment précise, mais on peut toutefois envisager une déstabilisation d'origine sismo-tectonique des hydrates de gaz dont la localisation du stockage reste inconnue. Les mécanismes de stockage des hydrates de gaz dans le contexte océanique particulier du Toarcien restent à comprendre.

ABSTRACT :

The Early Jurassic is a period marked by the dislocation of the Pangaea which is associated to a high volcanic activity. At this time, the sea-level rise and high pCO₂ in the atmosphere are responsible for a high primary productivity context and the onset of favourable conditions for the preservation of organic matter. The Early Toarcian records an Oceanic Anoxic Event (OAE) and then corresponds to a high point of the long-term curve of the carbon-isotopes ratio ($\delta^{13}\text{C}$). However, this positive evolution of the $\delta^{13}\text{C}$ is interrupted by a sharp, generalized and pronounced negative excursion.

Two theories are currently opposed to explain this geochemical event. The first one refers to **local mechanisms** and consists in a light carbon-isotopes flux derived from organic matter recycling within the water column. The produced ¹²CO₂ mass is then reincorporated into the carbonate and the phytoplanktonic organic matter. The second hypothesis involves a **global event** linked to a dissociation of gas hydrates inducing a massive flux of isotopically-light carbon.

The aim of this work is to try to settle about the interpretation of this perturbation of the carbon-isotopes cycle and others associated events recorded in the Paris Basin and the Westernmost Tethyan realm. We studied sites from various sedimentological and environmental contexts from Northern sections where the anoxia is strongly marked by the sedimentation down to the Southern Europe with more open conditions and with lowered record in the sedimentation. Our data support a single and synchronous event. Despite discrepancies of the biostratigraphic frameworks, this event is recorded at the top of the *tenuicostatum* and the base of the *falciferum* Zones also corresponding to the *C. superbus nannoZone* (NJ 6). The amplitude of the C-isotopes negative shift is higher in the North (-6‰) than in the South (-3,5‰). This difference seems to be parallel with the distribution of organic matter contents across the European realm. The link of the isotopic event with the onset of the anoxia also depends on this palaeolatitudinal logic because for boreal sites, the anoxia (defined by the lamination of the sediment, the contents of pyrite, organic matter and manganese of carbonates) precedes the $\delta^{13}\text{C}$ negative event whereas the opposite is observed for southern sites.

Our dataset bring evidence that the epicontinental sediments of the Paris Basin have recorded a primary ¹²C flux which had homogeneously affected the entire water column. That allows to exclude a diagenetic origin for this event. The high-resolution enable to highlight four steps in the negative decrease of the $\delta^{13}\text{C}$ as previously demonstrated for the organic matter isotopic record. We reject the idea that the recycling of the organic matter, as suggested by the Broecker and Küspert models during this period, could have contributed to the negative excursion of the $\delta^{13}\text{C}$. None organic and molecular arguments support the possibility of local controls of this event. Moreover, we also present evidences for a haline stratification of the water mass during this stage. This setting could be the consequence of enhanced fresh water inputs onto the epicontinental shallow surface of the NW-Europe.

Our results, compared with numerous datasets from the literature, confirm the global record of this event and plead for a massive dissociation of methane hydrates into the ocean and the atmosphere, probably sustained by the methanogenesis of Gondwanan coals caused by dolerite intrusion.

These perturbations of the carbon cycle affecting all the sedimentary reservoirs (OAE and $\delta^{13}\text{C}$ negative excursion) occur during a period of major environmental changes explained by a generalized upheaval of the geodynamic activity (oceanic opening, Karoo - Ferrar volcanism, structuring of the Western Tethys). It remains difficult to establish causal links between these events for want of pinpointed chronologies. Nevertheless, we can speculate a sismo-tectonic hypothesis driving for the destabilization of methane hydrate reservoirs whose localization are no defined. The mechanisms enabling the formation of hydrates during the Early Jurassic oceanographic context of the Toarcian are still misunderstood.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : PALÉOGÉOGRAPHIE ET GRANDS ÉVÈNEMENTS DU TOARCIE	4
Introduction	4
I. Contexte géodynamique, paléogéographique et climatique du Lias	5
I. 1. Géodynamique et activité volcanique associée	5
I. 2. Données paléoclimatiques	7
I. 3. Paléogéographie du domaine Ouest-téthysien	8
I. 3. 1. Connexions avec les autres océans	8
I. 3. 2. Particularité de ce domaine	8
II. Cadre biostratigraphique du Lias	9
II. 1. Nomenclature et provinces biogéographiques	9
II. 2. Successions des espèces-index	10
II. 3. Corrélatons entre les provinces boréale et méditerranéenne	11
II. 3. 1. Biostratigraphie des ammonites	11
II. 3. 2. Biostratigraphie des nannofossiles calcaires	13
III. Cadre séquentiel du Lias supérieur des Bassins Ouest-Téthysiens	15
III. 1. Définitions des cycles eustatiques de premier et second ordre	15
III. 2. Les surfaces-clefs des séquences de troisième ordre du Toarcien inférieur	16
III. 2. 1. Limite de séquence Pl 8	16
III. 2. 2. La surface d'inondation maximal du cycle Toa 2	17
IV. Les événements sédimentologiques et géochimiques du Toarcien	18
IV. 1. L'Événement Anoxique Océanique du Toarcien inférieur	18
IV. 1. 1. Mise en place de l'anoxie	19
IV. 1. 2. Globalité et synchronisme	20
IV. 1. 3. Durée de cet événement anoxique	21
IV. 2. Les événements isotopiques du carbone	21
IV. 2. 1. Enregistrement à long terme : la dérive positive du $\delta^{13}\text{C}$	21
IV. 2. 2. Une perturbation isotopique qui affecte l'ensemble des réservoirs ...	22
IV. 2. 3. 1. Extension mondiale de cet événement	
IV. 2. 3. 2. Une perturbation qui affecte l'ensemble des réservoirs	
IV. 2. 3. 3. Synthèse bibliographique	
IV. 3. Autres perturbations physico-chimiques majeures associées	27
IV. 3. 1. Évolution de la pCO_2 atmosphérique	27
IV. 3. 2. Perturbations géochimiques de l'eau de mer associées à cette période	28
IV. 4. Événements biologiques du Domérien supérieur – Toarcien inférieur	32
IV. 4. 1. Les crises biologiques mineures du Toarcien inférieur	32
IV. 4. 2. La nannoflore calcaire du domaine Ouest-téthysien au Lias	33
V. Présentation du domaine boréal et Ouest-téthysien	36
V. 1. L'Europe du Nord-Ouest	37
V. 1. 1. Paléogéographie	37
V. 1. 2. Faciès et lithostratigraphie	38
V. 1. 3. Paléoenvironnements	40
V. 2. L'Europe méridionale : la Téthys méditerranéenne	43
V. 2. 1. Le Bassin lusitanien	43
V. 2. 1. 1. Présentation générale du Lias portugais	
V. 2. 1. 2. Faciès et lithostratigraphie	
V. 2. 2. Le Bassin de Marches-Ombrie	44
V. 2. 2. 1. Présentation générale	
V. 2. 2. 2. Faciès et lithostratigraphie du Lias supérieur	
V. 2. 2. 3. Paléoenvironnements	
Conclusions	47

CHAPITRE 2 : SÉPARATION ET QUANTIFICATION DES CONSTITUANTS DES SÉDIMENTS	48
Introduction	48
I. Présentation des constituants carbonatés des sédiments étudiés	49
I. 1. Les particules biogènes	49
I. 1. 1. Les nannofossiles calcaires	50
I. 1. 2. Les microfossiles	52
I. 1. 3. Les bélemnites	52
I. 2. Les particules non biogènes ou d'affinité incertaine	53
I. 2. 1. Les monocristaux calcitiques	53
I. 2. 2. Les monocristaux dolomitiques	53
I. 3. Méthodes d'observation des particules et estimation de leur préservation	54
I. 3. 1. Figures de dissolutions des grains carbonatés	54
I. 3. 2. Figures de recristallisations	55
II. Techniques de séparations des constituants d'un échantillon	57
II. 1. Étapes de prétraitement des échantillons	57
II. 2. Protocole de microséparation des particules	59
II. 2. 1. Séparations granulométriques	59
II. 2. 2. Mise au point de séparations différentielles	61
II. 3. Conclusions	63
III. Quantification d'abondances des phases minérales	64
III. 1. Évaluation des assemblages de particules carbonatées	64
III. 1. 1. Objectifs	64
III. 1. 2. Limitations méthodologiques	64
III. 1. 3. Spécificité des assemblages du Toarcien et méthode retenue	65
III. 2. Méthodes quantitatives par diffraction aux rayons X	65
III. 2. 1. Abaques de dosage de la calcite, dolomite, du quartz et de la pyrite	66
III. 2. 2. Quantification des phases par correction d'intensités de diffraction	67
III. 3. Cristallographie de la calcite : le "%Mg mol"	69
IV. Géochimie des carbonates	70
IV. 1. Dosages élémentaires	70
IV. 1. 1. Protocoles de mise en solution	70
IV. 1. 2. Détermination du taux de carbonates des échantillons	70
IV. 1. 3. Dosage par spectrophotométrie	70
IV. 2. Rapports isotopiques des carbonates	71
IV. 2. 1. Définition et notation	71
IV. 2. 2. Protocole d'attaque des carbonates et analyses	72
V. Géochimie organique et moléculaire	74
V. 1. Pyrolyse Rock-Eval	74
V. 2. Étude des faciès moléculaires par GC-MS	75
V. 2. 1. La fraction aliphatique	77
V. 2. 1. La fraction aromatique	79
Conclusions	80
CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES SITES D'EUROPE DU NORD-OUEST	81
Introduction	81
I. Les coupes du Bassin de Paris	82
I. 1. La coupe de Bascharage	82
I. 1. 1. Lithologie et évolution minéralogique	83
I. 1. 2. Évolution des assemblages de particules carbonatées	86
I. 1. 3. Géochimie isotopique des carbonates	87
I. 1. 4. Géochimie élémentaire des carbonates	94

I. 1. 5. Géochimie organique : paramètres Rock-Eval	96
I. 1. 6. Géochimie moléculaire : faciès moléculaires	98
I. 1. 7. Conclusions sur l'étude de la coupe de Bascharage	101
I. 2. Le sondage de Tranqueville	103
I. 2. 1. Lithostratigraphie et contenu paléontologique	103
I. 2. 2. Biostratigraphie	105
I. 2. 3. Évolution des teneurs en carbonates	105
I. 2. 4. Isotopes stables du carbone et de l'oxygène des carbonates	106
I. 2. 5. Éléments traces des carbonates	108
I. 2. 6. Conclusions sur l'étude du sondage de Tranqueville	109
I. 3. Le sondage de Sancerre	110
I. 3. 1. Description lithologique générale	110
I. 3. 2. Biostratigraphie	112
I. 3. 3. Évolution des faciès et de la minéralogie	112
I. 3. 4. Caractérisation et évolution des assemblages de particules carbonatées	116
I. 3. 5. Géochimie isotopique des carbonates	122
I. 3. 5. 1. Données sur le carbonate total	
I. 3. 5. 2. Analyses isotopiques ciblées sur fractions	
I. 3. 5. 3. Analyses isotopiques des monocristaux carbonatés	
I. 3. 5. 4. Données sur rostrés de bélemnites	
I. 3. 6. Géochimie élémentaire des carbonates (carbonate total)	136
I. 3. 7. Évolution du carbone organique total et paramètres Rock-Eval	147
I. 3. 8. Géochimie moléculaire et biomarqueurs organiques	149
I. 3. 9. Mise en place de l'anoxie à Sancerre	156
I. 3. 10. Conclusions sur l'étude du sondage de Sancerre	158
II. Le Bassin du Quercy	159
II. 1. Présentation de la coupe de Penne	159
II. 2. Lithostratigraphie, faciès et biostratigraphie	159
II. 3. Évolution du taux de carbonates	161
II. 4. Géochimie isotopique des carbonates	161
II. 5. Géochimie élémentaire des carbonates	164
II. 6. Conclusions sur la coupe de Penne	165
III. Synthèse de l'étude du domaine Nord-Ouest européen	167
III. 1. Corrélations biostratigraphiques	168
III. 2. Discussion des amplitudes de l'accident du $\delta^{13}\text{C}$ en domaine NW européen	170
III. 3. Relation entre la mise en place de l'anoxie et l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$	170
III. 3. 1. Les coupes les plus septentrionales du domaine NW européen	171
III. 3. 2. Les coupes plus méridionales (Sud du Bassin de Paris et Quercy)	173
Conclusions	174
CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES SITES D'EUROPE MÉRIDIONALE	175
Introduction	175
I. Le Bassin lusitanien	176
I. 1. Présentation de la coupe de Peniche	176
I. 2. Lithostratigraphie	177
I. 3. Biostratigraphie	178
I. 4. Évolution des faciès et de la minéralogie	180
I. 5. Évolution des assemblages de particules carbonatées	183
I. 6. Géochimie isotopique des carbonates	184
I. 7. Enregistrement isotopique du carbone des bois fossiles	189
I. 8. Géochimie élémentaire des carbonates	191
I. 9. Géochimie organique : paramètres Rock-Eval	195
I. 10. Synthèse et conclusions sur l'étude de la coupe de Peniche	197

II. Le domaine téthysien : Bassin de Marches-Ombrie	199
II. 1. La coupe de Valdorbja	200
II. 1. 1. Présentation générale	200
II. 1. 2. Lithostratigraphie et faciès associés	201
II. 1. 3. Biostratigraphie	202
II. 1. 4. Évolution des faciès et du contenu en carbonates de la série	204
II. 1. 5. Géochimie isotopique des carbonates	204
II. 1. 6. Géochimie élémentaire des carbonates	208
II. 1. 7. Synthèse et conclusion de l'étude de la coupe de Valdorbja	215
II. 2. La coupe de Migiana	216
II. 2. 1. Présentation générale	216
II. 2. 2. Lithostratigraphie et biostratigraphie	217
II. 2. 3. Évolution des faciès et des teneurs en carbonates	219
II. 2. 4. Évolution des assemblages de particules carbonatées	219
II. 2. 5. Géochimie isotopique des carbonates	221
II. 2. 6. Géochimie élémentaire des carbonates	222
II. 2. 7. Synthèse et conclusions de l'étude de la coupe de Migiana	225
III. Synthèse des sites d'Europe méridionale	225
III. 1. Le Bassin d'Ombrie-Marches	226
III. 1. 1. Les coupes d'environnement héli-pélagique : Valdorbja et Pozzale	226
III. 1. 2. Les séries condensées : Migiana et Somma	228
III. 2. Corrélation des sites méridionaux	229
III. 3. Discussion des amplitudes	230
Conclusions	233
CHAPITRE 5 : LES ÉVÉNEMENTS DU TOARCIEN INFÉRIEUR : MODÈLES ET FAITS	234
Introduction	234
I. Synthèse des accidents du $\delta^{13}\text{C}$ du domaine Ouest-Téthysien	235
I. 1. Un événement unique et synchrone au niveau de la sous-zone à Elegantulum	235
I. 1. 1. Un événement "généralisé"	235
I. 1. 2. Estimation de la durée de l'événement isotopique	238
I. 1. 3. Discussion des amplitudes différentes de cet événement	239
I. 2. Observations en défaveur d'un événement unique, synchrone et généralisé	243
I. 2. 1. Les accidents géochimiques enregistrés en dehors de la sous-zone à Elegantulum	243
I. 2. 2. L'absence d'accident isotopique sur certaines coupes	244
I. 2. 3. L'absence de l'enregistrement de cet événement des bélemnites	245
I. 3. Synthèse	248
II. Événements atmosphériques et océanographiques associés	250
II. 1. Renforcement de la période de <i>greenhouse</i>	250
II. 1. 1. La reconstitution des pCO_2 par l'évolution des indices de stomates	250
II. 1. 2. Les données géochimiques	251
II. 1. 3. L'évolution des faciès : une crise de calcification ?	255
II. 2. Stratification haline de la colonne d'eau	255
II. 3. Signification des niveaux dolomitiques	258
II. 4. Synthèse	258
III. Modèles pouvant conduire à une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$	259
III. 1. Mécanismes généraux et cycle isotopique du carbone	259
III. 2. Lien avec le recyclage de la matière organique continentale ou marine	260
III. 2. 1. Augmentation des apports continentaux : le modèle de Broecker	260
III. 2. 2. Recyclage du carbone inorganique dissous : le modèle de Küspert	261
III. 2. 3. Chute de la production primaire	263
III. 3. Apport de carbone isotopiquement très négatif dans l'océan et l'atmosphère	263
III. 3. 1. Lien avec le volcanique et la mise en place d'intrusion filonienne	263
III. 3. 2. Déstabilisation d'hydrates de gaz dans l'océan et l'atmosphère	264

IV. Confrontation des modèles avec les données de ce travail	272
IV. 1. Effet de l'intensification des émissions volcaniques du Karoo-Ferrar	272
IV. 2. Évolution de la contribution relative de MO marine vs. continentale	273
IV. 3. Une série d'événements locaux expliqués par le modèle de Küspert	274
IV. 3. 1. L'extension géographique de cet événement	274
IV. 3. 2. Les fluctuations des conditions environnementales	274
IV. 3. 3. La perturbation isotopique de l'atmosphère	275
IV. 4. Productivité et évolution de l'assemblage de producteurs	275
IV. 5. Lien avec l'OAE	276
IV. 6. Lien avec les hydrates de méthane	277
IV. 6. 1. Points forts en faveur de cette théorie	277
IV. 6. 2. Possibilité de former des HG au Jurassique inférieur	280
IV. 6. 3. Discussion des causes possibles de déstabilisation	281
V. Relations entre productions et sédimentations organiques et carbonatées au cours du Toarcien inférieur	282
V. 1. Évolution de la production et de la sédimentation carbonatée sur de cet intervalle	282
V. 2. Évolution du contexte sédimentologique	283
V. 2. 1. Une forte dilution détritique qui mime une chute de la production	283
V. 2. 2. L'effet de la dissolution induite par les fortes teneurs en COT	284
V. 3. Mécanismes et phases de dissolution des carbonates produits au cours du Toarcien	284
V. 3. 1. Dissolution dans la colonne d'eau	286
V. 3. 2. La diagenèse des carbonates	286
V. 3. 3. Apport des données expérimentales sur la dissolution	287
V. 4. Le relais de flore <i>Schizosphaerella</i> - <i>Crepidolithus</i> du Toarcien inférieur	290
V. 4. 1. État des connaissances des paléoécologies et habitats de ces taxons	290
V. 4. 2. Une hypothèse pour le déclin des schizosphères et ... abondance des <i>Crepidolithus</i>	292
V. 4. 3. Lien avec les fortes teneurs en strontium de <i>Crepidolithus</i>	294
VI. La fin de l'OAE du Toarcien	296
Conclusions	297
CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	298
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	303
LISTE DES ILLUSTRATIONS	322
ANNEXES 1 à 24	327

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis une trentaine d'années, la géochimie des carbonates est devenue un outil de plus en plus utilisé dans les reconstitutions des paléoenvironnements. Le principe de cette approche est basé sur le fait que les fluctuations des teneurs en éléments traces et isotopes stables des carbonates reflètent, en grande partie, les variations de la composition physico-chimique de la colonne d'eau au moment de la précipitation du minéral. Il existe cependant des biais qui peuvent perturber les enregistrements, comme la diagenèse, la variation brutale des producteurs carbonatés, etc... Il est donc nécessaire de replacer toute étude géochimique dans son contexte sédimentaire à long terme, tout en s'assurant du caractère primaire des différentes mesures géochimiques menées.

Le Toarcien inférieur (~ -180 Ma) est une période ponctuée de bouleversements environnementaux importants conduisant à des modifications de la physico-chimie de l'eau et à des crises biologiques qui affectent les espèces marines et continentales. Nous avons focalisé notre étude sédimentologique et géochimique au niveau d'une sous-zone à ammonites, qui est le siège d'un événement anoxique océanique (Jenkyns, 1988) et d'une excursion d'amplitude négative inhabituelle du rapport isotopique du carbone (Hesselbo *et al.*, 2000). Le lien entre ces deux événements n'est pas clairement établi.

Nous aborderons cette période du point de vue minéralogique (quantification de la calcite, dolomite, pyrite, quartz et des argiles), sédimentologique (faciès, assemblages de constituants carbonatés) et géochimique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg, Fe, Mn, Sr) pour tenter de comprendre les mécanismes impliqués dans cette perturbation majeure du cycle du carbone qui se développe sur un intervalle de temps bref. De plus, cet événement isotopique sera replacé dans le contexte global du Lias (grands événements géodynamiques, biologiques et sédimentologiques liés à la dislocation du continent unique), mais aussi dans un contexte plus local (position paléogéographique, minéralogie, évolution des producteurs carbonatés, degré de diagenèse, ...) de chaque site qui l'enregistre.

L'interprétation de tels accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$, que l'on retrouve souvent associés aux événements anoxiques océaniques, reste problématique. L'explication classique reposait dans les années 1980 sur le recyclage du carbone de la matière organique qui, possédant une signature extrêmement négative en carbone (Broecker, 1982) pouvait être recyclé dans les carbonates. Plus récemment, la découverte dans les sédiments actuels des réservoirs d'hydrates de gaz a poussé Dickens *et al.* (1995) à proposer la déstabilisation de très grandes quantités de ces composés à très faible $\delta^{13}\text{C}$ comme cause de l'excursion négative généralisée du rapport isotopique du carbone de la limite Paléocène – Eocène (~ -53 Ma). Un tel scénario a ensuite été appliqué pour de nombreuses périodes géologiques et notamment celle du Toarcien (Hesselbo *et al.*, 2000). Puis, il a été proposé que la thermogenèse de charbons permians du Sud du Gondwana ait aussi pu conduire à la libération de méthane isotopiquement allégé en carbone (McElwain *et al.*, 2005).

Il est donc nécessaire de contraindre stratigraphiquement l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, de préciser la répartition géographique d'un éventuel diachronisme et des différences d'amplitude. Enfin, il conviendra de replacer cet événement isotopique dans la succession d'événements paléocéanographiques survenant au cours de cette période.

Une part significative de cette étude sera consacrée à l'identification et la caractérisation des porteurs carbonatés du signal géochimique tant dans les domaines épicontinentaux du Bassin de Paris qu'hémipélagiques des bassins ouest-téthysiens. Comme les sédiments de cette période et de ce secteur sont composés d'une forte proportion de matériel terrigène et organique, le signal géochimique des carbonates sédimentaires peut, de plus, se trouver modifié par des signaux diagénétiques. Il sera donc tenté d'estimer la part de cette empreinte diagénétique dans les analyses conduites sur carbonate total qui correspond à un mélange de particules carbonatées. La nature et la participation de chacun des composants seront évaluées en utilisant des techniques de séparation des particules des échantillons (*e.g.*, Minoletti *et al.*, 2001). Cette technique permettra en isolant des fractions purifiées de suivre l'évolution de la physico-chimie de l'eau de mer par les nannofossiles calcaires ou celle de fluides interstitiels du sédiment par des précipitations diagénétiques. L'analyse de la matière organique apportera aussi des informations environnementales par une approche de géochimie organique et moléculaire.

Dans le premier chapitre, nous exposerons le contexte général des événements du Lias : géodynamique, volcanisme, évolution du niveau marin, *etc* ...

Le deuxième chapitre exposera toutes les méthodologies mises en œuvre, en insistant sur les nouvelles approches d'études (fractions séparées, géochimie moléculaire) dont les résultats seront présentés dans les troisième (sites boréaux) et quatrième chapitres (sites téthysiens) avec l'ensemble des analyses effectuées.

Enfin, le dernier chapitre reprendra une discussion d'ensemble et présentera une synthèse des données isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ auxquelles nous confronterons les différents scénarii existants. Pour conclure, nous proposerons une séquence des événements survenant au cours de cette période. L'évolution de la production et de la sédimentation carbonatée, de la matière organique, des apports détritiques et de la diagenèse sera envisagée pour mieux comprendre leurs relations avec cet événement isotopique et avec les modalités de mise en place et de fin de l'événement anoxique du Toarcien inférieur.

CHAPITRE

1

PALÉOGÉOGRAPHIE ET GRANDS ÉVÉNEMENTS

DU TOARCIEN

Définition stratigraphique

Le Toarcien est le dernier étage du Jurassique inférieur. Défini par d'Orbigny (1852), il a été subdivisé en trois sous-étages selon les propositions du colloque du Jurassique du Luxembourg en 1962 (Gabilly, 1962). Les derniers âges radiochronométriques établis par Gradstein *et al.* (2004) datent la base du Toarcien (limite supérieure du Plienbaschien) à $183,0 \pm 1,5$ et sa limite supérieure (base de l'Aalénien) à $175,6 \pm 2,0$ millions d'années.

Historiquement, l'étage a été défini à partir de la coupe de Vrines, près de Thouars (Deux-Sèvres, France) comme stratotype d'unité. Néanmoins, la définition de la base de l'étage pose problème en raison d'une lacune stratigraphique au passage Domérien - Toarcien connue à l'échelle des bassins ouest-téthysiens (Gabilly, 1962 ; Mouterde *et al.*, 1980 ; Guex *et al.*, 2001 ; Morard *et al.*, 2003). La coupe d'Airvault, voisine de celle du stratotype a été choisie comme parastratotype, mais celle-ci présente une condensation de la base du Toarcien (Galbrun *et al.*, 1988).

Les travaux de Galbrun et Daly (1987) et Galbrun *et al.* (1988, 1994) ont fourni une échelle de polarité magnétique pour le Toarcien. Toutefois, cet outil s'avère généralement difficile à exploiter pour des corrélations à l'échelle du domaine ouest-téthysien puisque le signal magnétique des roches a été réaimanté (Channell *et al.*, 1984 ; Moreau, *comm. pers.*).

Pour mieux définir le passage Domérien-Toarcien, un point stratigraphique mondial de limite est donc actuellement recherché dans le cadre des *Global Stratotype Sections and Points*. Un consensus semble s'être établi autour de la coupe de Peniche du Bassin lusitanien au Portugal (Gradstein *et al.*, 2004 ; Elmi, 2005).

Principaux événements du Toarcien

À l'échelle globale, le Toarcien est caractérisé par de nombreux événements :

(1) **géodynamiques** avec un *rifting*, associé à un contexte de volcanisme intense, qui provoque la dislocation de la Pangée et l'ouverture de l'Atlantique central. Cette structuration a conduit à l'effondrement des plates-formes carbonatées au début du Toarcien et une configuration du domaine Ouest-téthysien en "microbassins",

(3) **biologiques** avec de nombreuses extinctions floro-faunistiques à la limite Plienbaschien – Toarcien et au Toarcien inférieur.

(4) **sédimentologiques** avec un Événement Anoxique Océanique ("T-OAE") associé à une sédimentation à dominante détritique fine,

(5) **géochimiques** avec une évolution à long terme du rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) marquée par une augmentation progressive, interrompue à court terme par une excursion négative reconnue à l'échelle de l'ensemble des bassins Ouest-téthysiens et inhabituelle dans son amplitude (-3‰ à -7‰).

I. CONTEXTE GÉODYNAMIQUE, PALÉOGÉOGRAPHIQUE ET CLIMATIQUE DU LIAS

L'éclatement du continent unique (Figure 1 - 1), hérité de l'orogénèse Varisque, débute dès le Trias supérieur. Ses prémices sont associées à un contexte de volcanisme intense lié à un rifting intracontinental au niveau de l'Atlantique central (Steiner *et al.*, 1998 ; Rees *et al.*, 2000 ; Bartolini et Larson, 2001). Les émissions basaltiques aériennes, de type trapps, centré sur le secteur médio-Atlantique constituent une Province Ignée Géante (PIG), désignée par le sigle *CAMP* : *Central Atlantic Magmatic Province*. Elles seraient en partie responsables de la crise biologique majeure de la limite Trias - Lias qui touche les flores et les faunes marines et continentales (Hallam, 1988 ; Lethiers, 1998 ; Pálffy et Smith, 2000 ; Harries et Little, 1999).

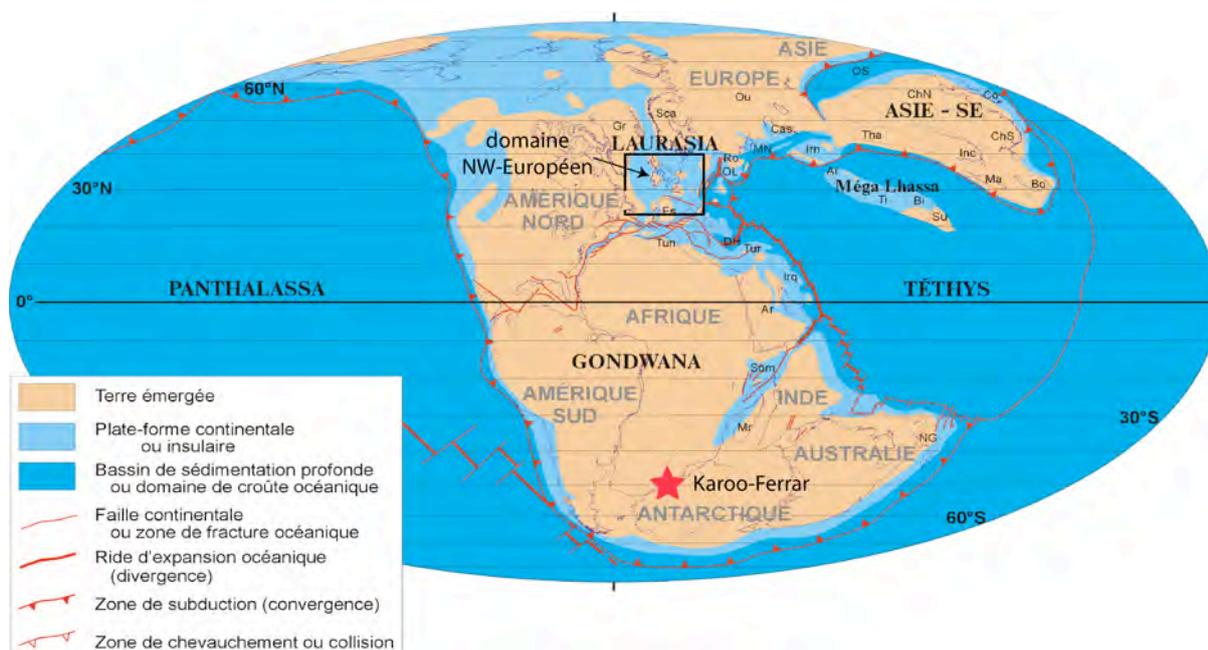


Figure 1 - 1 : Reconstitution paléogéographique au Toarcien (d'après Vrielynck et Bouysse, 2001)

position du domaine Ouest-européen (cadre noir) et des provinces ignées géantes de Karoo et de Ferrar (étoile rouge)

I. 1. Géodynamique et activité volcanique associée

La mise en place de la dorsale médio-Atlantique et l'ouverture du Proto-Atlantique surviennent entre -187 et -184 Ma (Pálffy et Smith, 2000). À cette période, les rapports isotopiques du strontium (Jones et Jenkyns, 2001 ; Cohen *et al.*, 2004 ; Figure 1 - 2) montrent de fortes valeurs dues à l'activité hydrothermale océanique et au volcanisme intense qui conduisent à la libération de grandes quantités

d'isotopes juvéniles¹ ^{87}Sr . Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ baisse ensuite au cours du Jurassique inférieur jusqu'à des valeurs minimales à la limite Plienbaschien – Toarcien. La propagation au Sud de ce rifting continental provoque ensuite l'éclatement du Gondwana vers environ -183 Ma qui aboutit à la séparation des masses continentales africaine et antarctique. Au cours du Toarcien inférieur, une seconde province ignée géante se met en place (Duncan *et al.*, 1997 ; Pálffy *et al.*, 1997 ; Wignall, 2001) dans les provinces de Karoo, Afrique du Sud et de Ferrar, Antarctique (Figure 1 - 1). Le maximum d'activité volcanique est daté à 183 ± 2 Ma par la méthode U/Pb (Pálffy et Smith, 2000).

Les rapports isotopiques du strontium de l'eau de mer augmentent ensuite jusqu'à la limite Aalénien - Bajocien, mais de façon plus prononcée au cours du Toarcien inférieur du fait de l'activité volcanique des provinces du Karoo et Ferrar. Il s'agit de la plus forte augmentation du rapport isotopique du strontium enregistrée durant le Phanérozoïque.

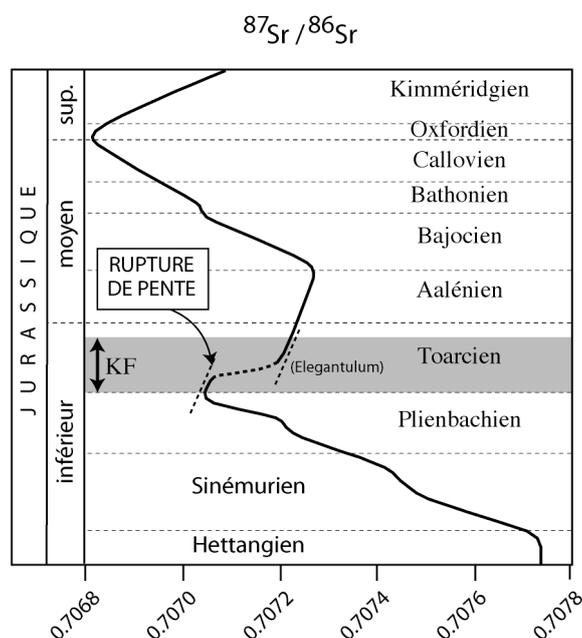


Figure 1 - 2 : Variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer du Jurassique (d'après Duncan *et al.*, 1997 ; Jones *et al.*, 1994 et Cohen *et al.*, 2004)
la flèche noire indique l'extension des éruptions du Karoo-Ferrar

¹ Le rapport isotopique du strontium traduit les abondances relatives de l'isotope ^{87}Sr qui a une origine mantellique et qui est émis par l'hydrothermalisme sous-marin et d'un isotope ^{86}Sr dit crustal qui provient de l'altération continentale.

I. 2. Données paléoclimatiques

Les dépôts d'âge toarcien enregistrent un épisode de sédimentation marneuse généralisé à l'échelle du domaine Ouest-téthysien. Ce contexte correspond à une période d'intense érosion continentale ("*times of extraordinary sediment supply*" pour Hesselbo *et al.*, 2006) en liaison avec la période d'effet de serre important ou *greenhouse*. En effet, les températures calculées des eaux de surface du domaine Ouest-téthysien sont d'environ 26°C (Chandler *et al.*, 1992 ; Ziegler *et al.*, 1993 ; Bjerrum *et al.*, 2001). Les reconstitutions paléoclimatiques indiquent également un réchauffement constant à partir du Trias. Les données palynologiques du Toarcien recueillies en Russie montrent l'abondance des pollens de conifères (*Classopollis*) caractéristiques de températures relativement élevées (Vakhrameyev, 1982). Une phase de réchauffement global est confirmée d'ailleurs par les données paléobotaniques de Chine (Wang *et al.*, 2005) entre le Plienbaschien et le Toarcien en liaison avec les émissions volcaniques connues à cette période alors que des auteurs comme Morard *et al.* (2003) suggèrent une englacement à cette époque. Malgré des fortes températures aux latitudes 30°N, l'hypothèse de la présence des glaces aux pôles n'est pas à exclure (Price, 1999 ; Bjerrum *et al.*, 2001 ; Fluteau, *comm. pers.*)

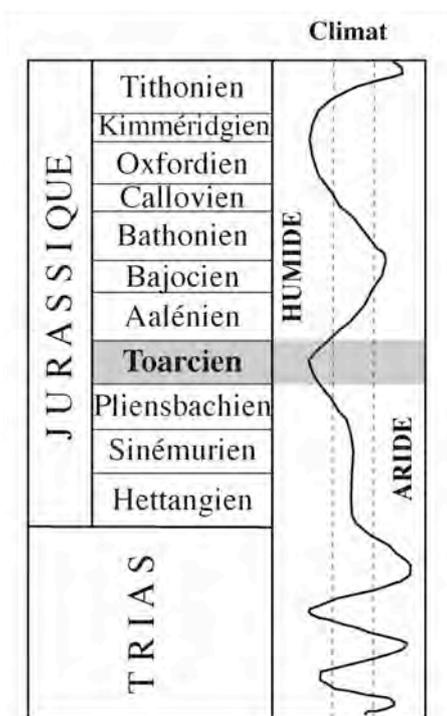


Figure 1 - 3 : Évolution des cycles d'humidité-aridité au cours du Trias et du Lias (simplifiée d'après Price, 1999)

Au niveau des bassins européens, ces reconstitutions associent à ce climat chaud des conditions globalement humides (Parrish et Curtis, 1982 ; Price, 1999 ; Figure 1 - 3). Les proportions relatives de cadalène et de rétène, biomarqueurs spécifiques des végétaux continentaux supérieurs, permettent à van Aarssen *et al.* (2000) de mettre en évidence l'importance du couvert végétal sur les

continents. Plus globalement, à partir de l'étude du Bassin de Carnarvon (Australie), ces auteurs montrent qu'au cours du Toarcien une augmentation considérable de ce marqueur a eu lieu, suggérant un réchauffement et une augmentation de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Certains auteurs (Berner, 1991 ; McElwain et Chaloner, 1996) avancent des pressions partielles de CO_2 quadruples de celles connues actuellement. Cerling (1991) propose quant à lui une $p\text{CO}_2$ supérieure de six à dix fois.

I. 3. Paléogéographie du domaine Ouest-téthysien

I. 3. 1. Connexions avec les autres océans

Aux confins occidentaux de ce vaste océan en ouverture, le domaine européen communique avec le domaine boréal de haute latitude par l'intermédiaire d'un large corridor orienté Nord-Sud (Figure 1 - 1) dont l'ouverture semble avérée au Toarcien (Bjerrum *et al.*, 2001). Ce corridor peut expliquer le passage de faunes d'affinité boréale vers le domaine téthysien, mais également a pu permettre la circulation dans ce sens d'eau douce (*ibid.* ; van de Shootbrugge *et al.*, 2005a).

À cette époque, l'ouverture de l'Océan Atlantique Central permet la communication des eaux de la Téthys occidentale et celles de l'Atlantique. Ceci est également attesté par un mélange de faunes d'affinité téthysienne et pacifique dès le Plienbaschien terminal.

I. 3. 2. Particularité de ce domaine

Le domaine ouest-téthysien ne correspond pas à un environnement océanique à proprement parlé, puisqu'il n'y a pas de plancher formé par une croûte océanique. Il correspond à une vaste plateforme de topographie générale peu marquée. Ce domaine marin peu profond est subdivisé en micro-bassins individualisés les uns des autres par des hauts-fonds et des terres émergées. Cette structuration s'explique par la tectonique distensive en blocs basculés (Bernoulli et Jenkyns, 1974 ; Bassoulet et Baudin, 1994 ; Dromart *et al.*, 1996 ; Le Solleuz, 2003) qui affecte cette région charnière de l'ouverture de la Téthys. Ainsi, cette vaste surface épicontinentale, comparable à un vaste archipel, s'oppose à la physiographie de la Téthys ouverte à l'Ouest correspondant à un domaine plus ouvert et profond. Ces deux domaines sont donc fondamentalement différents par la profondeur de la tranche d'eau, les courants, les conditions de dépôts ainsi que le contenu paléontologique de ces séries.

II. CADRE BIOSTRATIGRAPHIQUE DU LIAS

II. 1. Nomenclature et provinces biogéographiques

Au Domérien, une période de provincialisme faunistique règne et rend difficiles les corrélations entre les différentes provinces paléobiogéographiques. Elle prend fin au Toarcien avec l'explosion des Dactylocératidés d'affinité téthysienne qui conquièrent le domaine boréal et dont l'extension géographique devient alors très large (Enay, 1980). Le Toarcien inférieur est une période d'homogénéisation des faunes d'ammonites (Elmi *et al.*, 1994) due, pour certains auteurs comme Donovan (1961), à une uniformité latitudinale des conditions de température et de salinité des eaux.

Au Toarcien moyen (zone à Bifrons), les mélanges de faunes entre domaines boréal et téthysien deviennent encore plus importants avec les Hildoceratidés. Les définitions biostratigraphiques sont alors communes. Cette configuration facilite les corrélations entre les différents domaines paléobiogéographiques. Elles restent toutefois parfois délicates entre les domaines Nord-Ouest Européen et méditerranéen (*e.g.*, Elmi, 1967 ; Guex, 1972 ; Gabilly, 1976 ; Macchioni, 2002 ; Jenkyns *et al.*, 2002).

Le cadre biostratigraphique et les nomenclatures utilisés dans ce travail sont ceux proposés par le Groupe Français d'Étude du Jurassique (Elmi *et al.*, 1997) et notamment pour l'échelle des successions d'ammonites au Lias². La limite d'étage et la définition des zones ne posent pas de problème entre les terminologies utilisées par les anglo-saxons et celles du GFEJ (Tableau 1 - 1). En revanche, les correspondances des sous-zones à ammonites du Toarcien inférieur sont parfois délicates (Jenkyns *et al.*, 2002 ; Macchioni, 2002).

² Les zones d'ammonites citées sont celles définies dans le domaine boréal en raison des données bibliographiques. "*méd.*" précisera l'équivalence méditerranéenne et "*angl.*" la terminologie anglaise.

Étages	Sous-Étages	Province NW Européenne		Province Méditerranéenne	
		Sous-Zones	Zones	Zones	Sous-Zones
Toarcien <i>pro parte</i>	moyen	Bifrons	Bifrons		Bifrons
		Sublevisoni			Sublevisoni
	inférieur	Falciferum	Serpentinum	Levisoni	Falciferum
		Elegantulum	<i>syn.</i> Falciferum		Levisoni
		Semicelatum	Tenuicostatum	Polymorphum	Semicelatum
		Paltus			Mirabile
	Plienbaschien <i>pro parte</i>	(Domérien)	Hawskerense	Spinatum	Emaciatum
Apyrenum			Algovianum		Solare
					Levidor

Tableau 1 - 1 : Biozonations du Plienbaschien terminal et du Toarcien inférieur (d'après Elmi *et al.*, 1997).

II. 2. Successions des espèces-index

La limite Plienbaschien (Domérien) – Toarcien

Le Toarcien est caractérisé et défini par l'apparition des Dactylioceratidés (*Eodactylites*). Ce bioévénement est fiable et permet des corrélations entre les domaines boréal et méditerranéen. Toutefois, une lacune stratigraphique à la limite entre les deux étages entraîne l'absence commune de la sous-zone à Paltus (Mirabile, *méd.*) de la base du Toarcien basal dans ces deux domaines.

Limites de zones au sein du Toarcien inférieur

La biozone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*) est définie par l'apparition de l'espèce-index *Dactylioceras tenuicostatum* dont l'extension géographique est principalement centrée sur la Grande-Bretagne (Yorkshire), ce qui pose un problème de corrélation avec les faunes plus méridionales.

La zone à *Serpentinum*, synonyme de *Falciferum* (*Levisoni*, *méd.*) a d'abord été caractérisée par l'espèce index de l'horizon à *Harpoceras serpentinum*. Depuis les travaux du GFEJ, c'est l'horizon à *Eleganticeras elegantulum* qui sert de standard marquant le début de la seconde zone à ammonites du Toarcien inférieur. En domaine méditerranéen, l'apparition du genre *Hildaites* est parfois utilisée comme indicateur de cette transition. Ainsi, au fil des changements d'espèces-index, la position de

cette biozone a été modifiée selon le taxon considéré. Ceci montre déjà les difficultés de nomenclature biostratigraphique au sein d'une même province paléobiogéographique.

II. 3. Corrélations entre les provinces boréale et méditerranéenne

II. 3. 1. Biostratigraphie des ammonites

Macchioni (2002) a récolté et déterminé des spécimens d'ammonites d'affinité boréale (notamment *E. elegantulum*) en domaine méditerranéen, sur la coupe de Migiana d'Italie Centrale. Il propose alors une révision du cadre biostratigraphique et des corrélations entre les deux domaines (Figure 1 - 4).

Cette étude pointe un certain nombre de problèmes dans l'utilisation de la biostratigraphie des ammonites comme outil chronostratigraphique. Ainsi, Macchioni montre un léger diachronisme entre la limite Domérien-Toarcien, représentée par la succession des espèces-index *P. spinatum* – *D. tenuicostatum* pour la province Nord-Ouest européenne et *E. emaciatum* – *D. polymorphum* pour le domaine téthysien. Ce problème avait été signalé par Guex (1973) qui notait déjà que l'apparition de *Dactylioceras mirabile* (*méd.*) est plus ancienne que celles des *Dactylioceras tenuicostatum*.

Au sein du Toarcien inférieur, la limite zonale entre *Tenuicostatum* et *Falciferum* est une période-clef marquant notamment le début de l'OAE (Jenkyns, 1988). Mais sa définition est encore plus problématique. Pour le domaine du Nord-Ouest de l'Europe, cette limite est définie par la succession *D. tenuicostatum* – *H. serpentinum*, or en Méditerranée, l'apparition de *H. levisoni* (relayant *D. polymorphum*) est plus ancienne par rapport au domaine boréal. Pour cette raison, dans son étude Macchioni propose d'utiliser l'horizon *E. elegantulum* (espèce d'affinité NW européenne) afin d'éliminer ce biais biostratigraphique. Au sein de cette zone, le domaine NW européen est partagé en deux sous-zones ; par *C. exaratum* puis *H. falciferum*, le domaine méditerranéen voit la succession des sous-zones à *E. elegantulum* et *H. falciferum*.

Ce cadre biostratigraphique alternatif a pour but de mieux corréler les deux provinces, mais cela exige la révision des découpages des coupes classiques.

My	Age	Howarth (1992) England		Elmi et al. (1994 ; 1997) NW-Europe			Mediterranean			This work Mediterranean			Age												
		Zones	Subzones	Zones	Subzones	Horizons	Zones	Subzones	Horizons	Zones	Subzones	Horizons													
186,05	Toarcian	H. bifrons	P. fibulatum	H. bifrons	H. bifrons	H. aperatum	H. bifrons	H. bifrons	H. aperatum	H. bifrons		H. aperatum	Toarcian												
186,84			D. commune			H. lusitanicum			H. lusitanicum			H. lusitanicum		H. lusitanicum											
		H. falciferum	H. bifrons		H. sublevisoni	H. tethysi		H. bifrons	H. sublevisoni		H. tethysi	H. bifrons		H. sublevisoni	H. bifrons	H. laticosa	H. tethysi								
						H. sublevisoni					H. sublevisoni						H. sublevisoni	H. sublevisoni	H. laticosta						
187,64						C. exaratum					H. serpentinum						H. falciferum	O. douvillei	H. levisoni	H. falciferum ?	H. levisoni	H. striatus	H. serpentinum	H. latifalcatum	H. douvillei
																		H. pseudoserpen.							P. convergens
188,04		D. tenuicostatum	D. tenuicostatum		D. semicelarum	E. exaratum		D. polymorphum	D. semicelarum		D. semicelarum	Paltarpites		D. polymorphum	D. polymorphum	D. semicelarum	E. iblanense								
						E. elegantulum											E. elegantulum	E. elegantulum							
188,44						D. semicelatum											D. semicelatum	D. semicelatum	D. semicelatum						
188,83						D. tenuicostatum											D. tenuicostatum	D. tenuicostatum	D. tenuicostatum						
189,23	P. paltum	D. tenuicostatum	D. semicelarum	D. crosbeyi	D. polymorphum	D. semicelarum	D. semicelarum	Paltarpites	D. polymorphum	D. polymorphum	D. semicelarum	D. mirabile													
189,6				P. paltum								P. paltum	P. paltum	D. mirabile											
	?																								
	Plienbaschian	P. spinatum	P. hawskerense	P. spinatum	P. hawskerense	P. hawskerense	E. emaciatum	C. elisa	C. elisa	E. emaciatum	C. elisa	C. finitima	Plienbaschian												

**Figure 1 - 4 : Synthèse des cadres biostratigraphiques pour le Lias supérieur.
in Macchioni (2002)**

On note deux points importants sur la Figure 1 - 4 :

- un diachronisme important dans l'enregistrement des transitions de faunes des zones à Spinatum - Tenuicostatum (limite inférieure du Toarcien) pour les deux provinces biogéographiques,
- le décalage entre l'apparition des espèces-index de la biozone à ammonites Falciferum entre les provinces boréale et méditerranéenne.

En résumé, les problèmes biostratigraphiques posés sur la définition de la limite Tenuicostatum et Falciferum sont :

- Pour les coupes anglaises : *E. elegantulum* n'est pas commune dans ces coupes et a seulement été récoltée à Ravenscar (UK). Pour cette raison, les auteurs anglais (Howarth, 1992) utilisent la première apparition de *C. exaratum* pour marquer le début de la zone à Falciferum.

- Pour les coupes allemandes et françaises: aucune difficulté quand la sédimentation est suffisamment continue puisque les faunes de *E. elegantulum* y sont globalement bien représentées.

- Pour le Bassin d'Ombrie-Marches : Macchioni (2002) utilise l'espèce *E. elegantulum* pour définir la biozone à Serpentinum de la coupe de Migiana, mais de telles occurrences de cet index sont rares dans ce bassin. Ailleurs, comme pour la coupe de Valdorbja, c'est la première apparition des *Hildaites* qui marque le début de la deuxième zone du Toarcien inférieur (Cresta *et al.*, 1988). Macchioni signale à cet effet un problème de calibration entre l'apparition du genre *Hildaites* et *Eleganticerus*.

II. 3. 2. Biostratigraphie des nanfossiles calcaires

Les échelles biostratigraphiques parallèles comme celle basée sur la succession d'espèces de nanfossiles calcaires, établies pour le Toarcien inférieur (Bown, 1987 ; Bown *et al.*, 1988 ; Gardin et Manivit, 1994 ; Gardin, 1997; Bown et Cooper, 1988 ; Mattioli et Erba, 1999) permettent de préciser voire de suppléer le découpage par les espèces d'ammonites. Ceci s'avère utile au Toarcien, notamment durant l'OAE pendant lequel l'enregistrement macropaléontologique devient plus discontinu, alors que l'enregistrement micropaléontologique est toujours continu.

Pour ce dernier intervalle, un marqueur temporel s'avère particulièrement intéressant, et notamment pour les corrélations entre les deux provinces paléobiogéographiques : l'utilisation de l'espèce index *Carinolithus superbus*. Elle définit la nannozone NJ 6 à *C. superbus* qui s'étend entre la première apparition de ce taxon et celle de *D. striatus* (Crux, 1987 ; Bown *et al.*, 1988 ; Cobiانchi, 1992 ; Gradstein *et al.*, 2004 ; Figure 1 - 5).

Des études de stratigraphies intégrées sur des coupes de deux domaines paléobiogéographiques (Mattioli *et al.*, 2004a, 2004b ; Mailliot *et al.*, 2006) ont permis de démontrer que les événements paléocéanographiques du Toarcien inférieur étaient enregistrés dans cette nannozone. Elle débute au sommet de la zone à Tenuicostatum, marquant souvent le début de l'OAE, et s'étend jusque dans la zone à Falciferum, englobant l'ensemble de la sous-zone à *Elegantulum*. Ces bioévénements s'avèrent donc être des indicateurs de choix à la fois comme marqueurs temporels, mais aussi de corrélation pour la période qui nous intéresse et ses événements associés.

STAGES		ITALY / South FRANCE MATTIOLI & ERBA, 1999					
		Zonal markers and other bioevents used for correlations		Nannofossil Zones	Nannofossil Subzones		
MIDDLE JURASSIC	BAJO-CIAN	Lower	LADs	FADs	<i>W. britannica</i> NJT9		
	AALENIAN	Low, Mid, Up	<i>L. barozii</i> <i>C. cavus</i> <i>S. finchii</i> <i>M. elegans</i> <i>Calyculus</i> <i>P. liasicus</i> <i>B. prinsii</i> <i>C. poulhabronnei</i>	<i>W. britannica</i> <i>C. margerelii</i> <i>W. contracta</i>		<i>C. margerelii</i> NJT8c <i>W. contracta</i> NJT8b	
LOWER JURASSIC	TOARCICAN	Upper			<i>R. incompta</i> NJT8	<i>R. incompta</i> NJT8a	
		Middle		<i>R. incompta</i>			
	Lower	<i>M. jansae</i> <i>S. precariousum</i>	<i>D. criotus</i> <i>D. striatus</i> <i>C. superbus</i>	<i>D. striatus</i> NJT7 <i>C. superbus</i> NJT6	<i>D. criotus</i> NJT7b <i>D. striatus</i> NJT7a		
	PLEIENSACHIAN	Upper		<i>L. sigillatus</i> <i>L. hauffii</i> <i>S. finchii</i> <i>C. cavus</i>	<i>L. hauffii</i> NJT5	<i>L. sigillatus</i> NJT5b <i>S. finchii</i> NJT5a	
		Lower	<i>P. robustus</i>		<i>S. cruciulus</i> NJT4	<i>P. robustus</i> NJT4a	
	SNEMURIAN	Upper		<i>S. cruciulus</i> <i>M. lenticularis</i>	<i>C. pliensa-bachensis</i> NJT3	<i>M. lenticularis</i> NJT3b <i>C. pliensa-bachensis</i> NJT3a	

N-W TETHYS BOWN et al., 1988 BOWN & COOPER, 1998		
Nannofossil Subzones	Nannofossil Zones	Zonal markers and other bioevents used for correlations
	NJ9	<i>W. britannica</i>
NJ8b	NJ8	<i>L. contractus</i>
NJ8a		<i>R. incompta</i>
	NJ7	<i>B. intermedium</i>
		<i>D. striatus</i>
	NJ6	<i>B. prinsii</i> <i>L. contractus</i>
		<i>Triscutum</i> sp. <i>R. incompta</i>
	NJ5	<i>D. criotus</i>
		<i>M. jansae</i> <i>D. striatus</i>
	NJ4	<i>C. superbus</i>
NJ5b		<i>C. imponentus</i>
NJ5a	NJ4	<i>L. hauffii</i>
NJ4b		<i>C. granulatus</i>
NJ4a	NJ3	<i>S. cruciulus</i>
		<i>P. robustus</i>
	NJ2	<i>S. cruciulus</i>
NJ2b		<i>C. crassus</i>

OAE

Figure 1 - 5 : Biozonations des nannofossiles calcaires du Toarcien inférieur, équivalences entre le domaine boréal et téthysien (d'après Mailliot *et al.*, 2006)

L'OAE et ses événements associés se situent dans la NJ6 à C. superbus

III. CADRE SÉQUENTIEL DU LIAS SUPÉRIEUR DES BASSINS OUEST-TÉTHYSIENS

III. 1. Définitions des cycles eustatiques de premier et second ordre

L'éclatement de la Pangée et les phases de rifting associées contrôlent l'évolution du niveau marin depuis le Trias jusqu'au Crétacé moyen avec une augmentation du niveau marin à l'échelle du premier ordre.

Le Lias est marqué par une accélération de la subsidence des bassins (Guillocheau, 1991 ; Guillocheau *et al.*, 2000) permettant de définir des cycles d'ordres inférieurs. Le Toarcien inférieur s'inscrit ainsi dans un cycle transgressif de deuxième ordre (cycle 6 *sensu* de Graciansky *et al.*, 1998) allant du Plienbaschien terminal à l'Aalénien inférieur, coïncidant au maximum d'inondation du cycle ligure. Cette élévation considérable du niveau marin est généralement dénommée "transgression liasique" (Figure 1 - 6). Son pic transgressif se situe au Toarcien inférieur, au niveau de la base de la zone à *Falciferum*. La phase régressive qui s'ensuit est forcée par le contexte tectonique distensif qui structure le domaine Ouest-européen en systèmes de horsts et de grabens. Elle s'achève par des quasi-émersions enregistrées par des dépôts oolithiques d'âge toarcien supérieur en Mer du Nord ou encore en Lorraine.

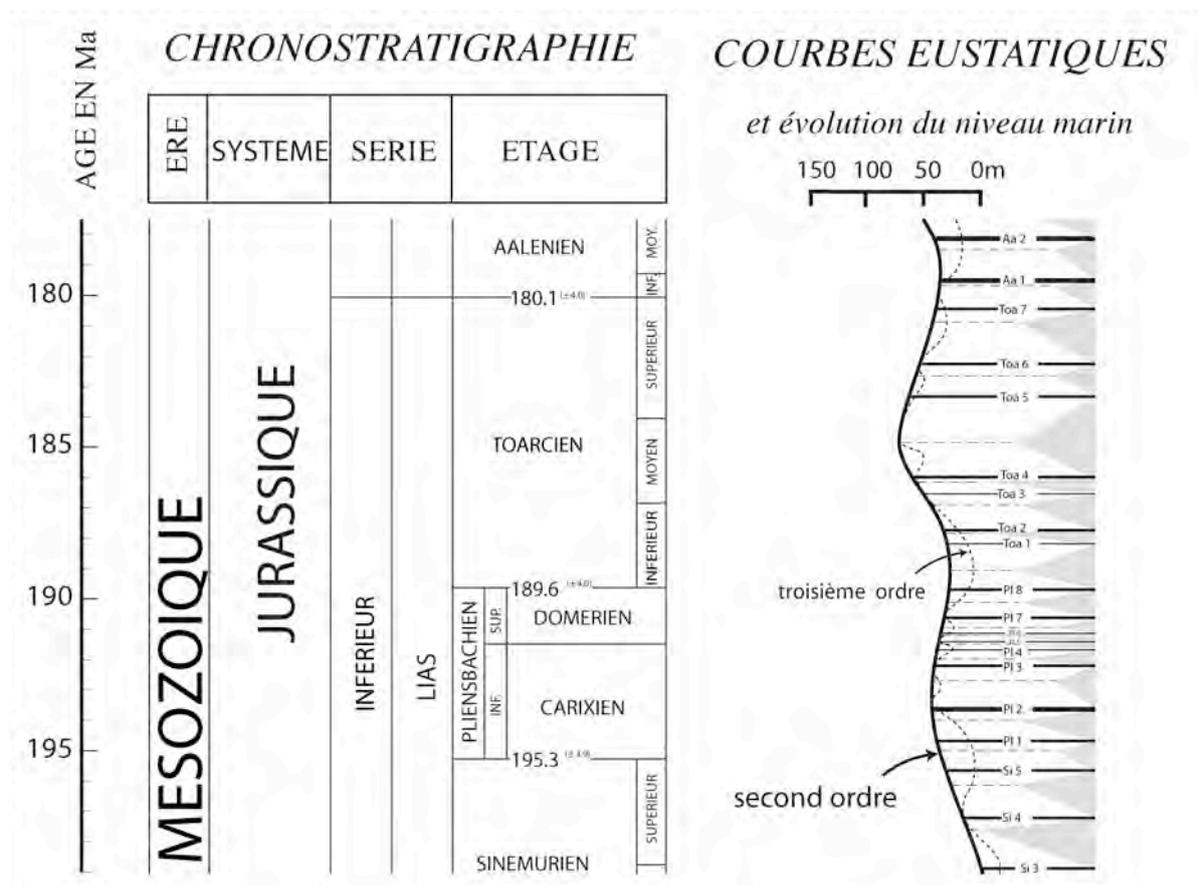


Figure 1 - 6 : La transgression liasique et ses cycles eustatiques au niveau des bassins Ouest-Européens (d'après Haq *et al.*, 1988 ; Hardenbol *et al.*, 1998)

III. 2. Les surfaces-clés des séquences de troisième ordre du Toarcien inférieur

Au troisième ordre, la base du Toarcien correspond à une limite de séquence (*Pl 8*) qui conduit au non-dépôt ou à des condensations autour de la limite Plienbaschien-Toarcien dans les bassins Ouest-téthysiens (Mouterde *et al.*, 1980 ; Morard *et al.*, 2003). Le Toarcien basal correspond à un contexte d'élévation du niveau marin au premier, deuxième et troisième ordre. Cette première séquence toarcienne (*Pl 8*) s'achève au sommet de la zone à *Tenuicostatum*. La seconde (*Toa 1*) est centrée sur le passage des biozones *Tenuicostatum-Falciferum*. Lui fait suite une séquence majeure (*Toa 2*) qui correspond aux maxima d'inondation des cycles de second et troisième ordres (sous-zone à *Falciferum*). Cette séquence s'achève dans la zone à *Bifrons* du Toarcien moyen.

Durant cet intervalle, deux surfaces stratigraphiques (Figure 1 - 7) sont donc remarquables :

III. 2. 1. Limite de séquence PI 8

La limite des biozones Spinatum - Tenuicostatum (limite Domérien-Toarcien) qui correspond à la limite de séquence **LS PI8** (Hardenbol *et al.*, 1998). Elle est caractérisée par un épisode généralisé de non-dépôt à l'échelle NW européenne. Dans cette séquence, la SIM marque très souvent un épisode de condensation sédimentaire pouvant servir de niveau-repère à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens.

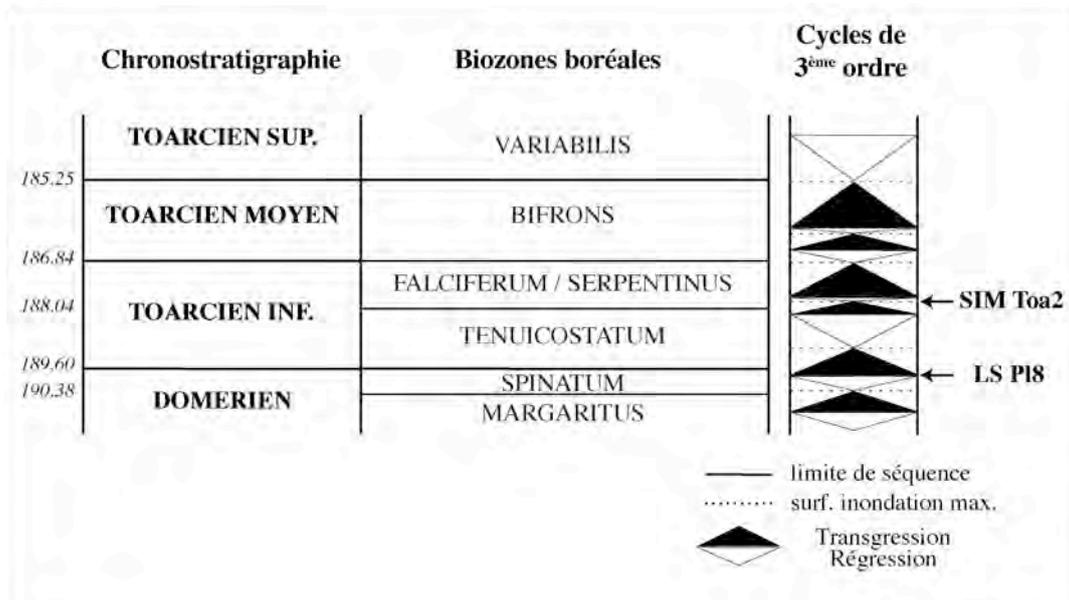


Figure 1 - 7 : Cycles de troisième ordre enregistré dans le domaine Ouest-téthysien au cours du Toarcien (d'après Hardenbol *et al.*, 1998)

l'OAE du Toarcien inférieur s'exprime au niveau de la SIM du cycle Toa2

III. 2. 2. La surface d'inondation maximal du cycle Toa 2

La limite Tenuicostatum - Falciferum qui correspond aux maxima de transgressions de la transgression liasique (second ordre) et à celui de troisième ordre (Figure 1 - 7). Il s'agit d'une surface importante car elle marque le maximum d'ennoiement des plates-formes NW européenne (**SIM Toa2**) et marque le début de l'OAE. C'est à ce moment que se déposent les faciès organiques du Toarcien inférieur au niveau de la sous-zone à *Elegantulum* (*Exaratum*, *angl.* ; *Levisoni*, *méd.*).

IV. LES ÉVÉNEMENTS SÉDIMENTOLOGIQUES ET BIOLOGIQUES DU TOARCIEEN

Le Jurassique inférieur et notamment le Toarcien inférieur connaissent une série de grands bouleversements paléoenvironnementaux, ainsi que de la physico-chimie de l'eau de mer et de l'atmosphère, souvent désignés par "la crise du Toarcien inférieur".

IV. 1. L'Événement Anoxique Océanique du Toarcien inférieur

La définition d'un tel événement paléocéanographique repose sur la notion de répartition mondiale et de synchronisme de niveaux riches en matière organique. Les premières descriptions de ce phénomène ont été faites pour le Crétacé et notamment à la limite Cénomano-Turonien (Schlanger et Jenkyns, 1976). Pour le Toarcien, Jenkyns (1985, 1988) a proposé que les niveaux riches en matière organique s'inscrivent dans un tel contexte anoxique mondial (T-OAE ou encore *Posidonienschiefer event*). L'occurrence de faciès fortement organiques (~ 15 à 20% COT) dans l'Ouest de l'Allemagne ainsi que les nombreux travaux de géochimie organique sur ces formations ont conduit à utiliser le terme de '*Posidonienschiefer event*', du nom de la formation éponyme allemande.

L'extension mondiale de cet événement est affirmée par la présence de séries organiques dans des coupes d'Europe, d'Amérique du Nord, d'Asie, du Japon, d'Australie et de Madagascar (Jenkyns, 1988 ; Figure 1 - 8).

Toutefois, l'utilisation de cette terminologie d'OAE pour le Toarcien appelle quelques commentaires d'ordre sémantique. D'abord, la notion "océanique" pose problème par rapport à la configuration physiographique du domaine ouest-téthysien. En effet, le domaine épicontinental Nord-Ouest européen ne correspond pas à un domaine océanique. Or, c'est là que les faciès *Black Shales* s'expriment le mieux. Les autres sites précédemment cités correspondent surtout à des zones d'accrétion océanique. Ensuite, la notion "anoxique" peut laisser à penser à un environnement anoxique avec ses implications en termes de chimie de l'eau de mer et de paléoécologie. Or, les arguments géochimiques permettant de déduire cette configuration de la colonne d'eau restent rares (Schouten *et al.*, 2000 ; Pancost *et al.*, 2004 ; Schwark et Frimmel, 2004).

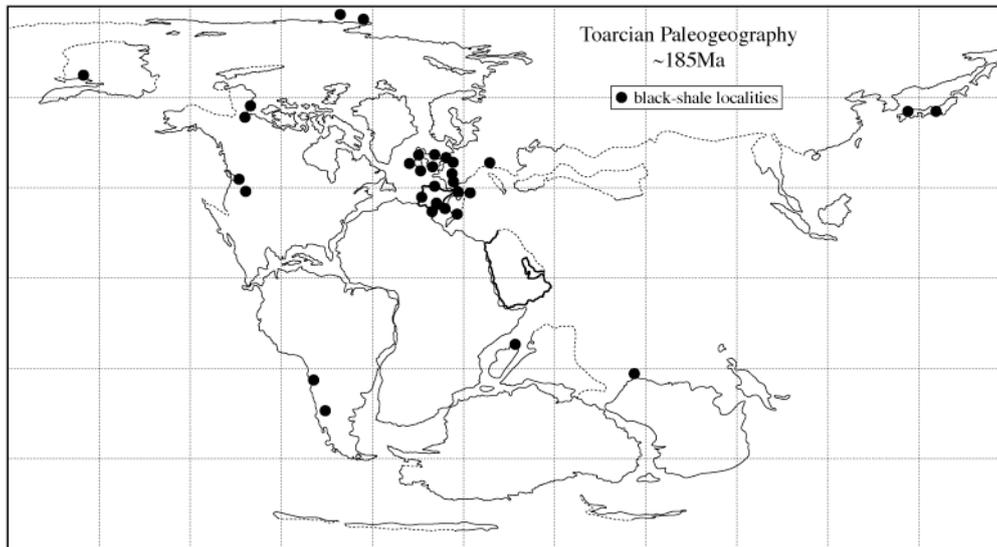


Figure 1 - 8 : Carte de distribution des faciès organiques du Toarcien inférieur (in Jenkyns *et al.*, 2001).

IV. 1. 1. Mise en place de l'anoxie

D'une manière générale, les conditions anoxiques s'expliquent par la conjonction de deux facteurs : une forte production organique et des conditions de préservation favorables à la sédimentation de matière organique produite. Pour la période toarcienne, cette forte production de matière organique n'est d'ailleurs pas propre au Toarcien inférieur, elle débute dès le Plienbaschien inférieur (Carixien), mais sa conservation n'augmente suffisamment qu'au Domérien avec une matière organique principalement d'origine continentale (Hanzo et Espitalié, 1993). Dans un contexte de températures globales élevées, une accélération du cycle hydrologique et du lessivage continental (Jones et Jenkyns, 2001 ; Bailey *et al.*, 2003 ; Cohen *et al.*, 2004) associée, pour le domaine méridional plus ouvert, à des systèmes d'*upwelling* assurent un flux de nutriments important dans les bassins (Jenkyns, 2003 ; Erba, 2004). Ceci a pu induire une forte productivité organique de surface aboutissant à des environnements anoxiques ou dysoxiques qui permettent l'accumulation de faciès organiques dits *Black Shales* (Jenkyns, 1985 ; Jenkyns 1988 ; Jenkyns *et al.*, 2002).

Toutefois, des facteurs locaux peuvent également intervenir dans ce contexte, ou le renforcer, comme la mise en place d'une stratification haline des eaux, l'extension de la zone à minimum d'oxygène, une eutrophisation du milieu, un arrêt des circulations des masses d'eaux, etc... La contribution exacte de chacun de ces facteurs au déclenchement de l'anoxie reste encore mal établie.

Enfin, cette configuration de la productivité à l'échelle du Lias peut être mise en parallèle avec la période d'intense diversification que connaît le nannoplancton calcaire à cette époque (Roth, 1987 ; Mattioli et Erba, 1999 ; Bown *et al.*, 2004 ; Erba, 2006a).

IV. 1. 2. Globalité et synchronisme

L'enregistrement de cet événement a longtemps été considéré comme diachrone entre l'Europe du NW (Yorkshire, Bassin de Paris, SW Allemagne) et la Téthys occidentale (Espagne, Italie). Néanmoins, des révisions biostratigraphiques récentes (Macchioni, 2002) réfutent cette hypothèse. En effet, l'attribution des dépôts de *Black Shales* des coupes méditerranéennes à la zone à *Tenuicostatum* a été la conséquence de problèmes de nomenclature biostratigraphique détaillés précédemment.

L'OAE du Toarcien inférieur s'est initié de manière globale dans la zone à *Tenuicostatum* et plus précisément au niveau de la sous-zone à *Elegantulum* (*Exaratum*, *angl.*). Les corrélations par la biostratigraphie des nannofossiles calcaires semblent confirmer ce synchronisme. Ainsi, l'OAE peut être également daté par la nannozone NJ6 à *C. superbis* (Mattioli *et al.*, 2004a, 2004b ; Mailliot *et al.*, 2006 ; van Breugel *et al.*, 2006).

Cependant, même si sa globalité est établie, les quantités de carbone organique sont très différentes entre le domaine NW-européen très riche en carbone organique total (COT), en moyenne 4% (Baudin, 1989 ; Bassoulet et Baudin, 1994) et un domaine téthysien généralement bien plus pauvre en contenu organique, en moyenne 0,5% (*ibid.*).

Le domaine NW européen correspond à un ensemble de mers épicontinentales ; les nombreuses aires émergées ou de hauts fonds rendent difficiles les communications des masses d'eaux et limitent ainsi l'oxygénation de ces micro-bassins. De plus, les apports organiques continentaux, dont les sources sont géographiquement abondantes, participent lors de leur dégradation pour une part non négligeable à la consommation de l'oxygène et à l'entretien de l'anoxie.

Le synchronisme de cet événement anoxique semble être actuellement admis, au moins pour son déclenchement, même si des conditions locales ont joué un rôle prépondérant sur la mise en place des anoxies. Toutefois, la fin du dépôt des niveaux de *Black Shales* paraît légèrement diachrone entre les deux domaines (Jenkyns *et al.*, 2002 ; Mailliot *et al.*, 2006 ; Hesselbo *et al.*, 2007).

McArthur (2007) réfute l'idée d'un OAE pour le Toarcien inférieur et met en avant une série de facteurs régionaux qui auraient provoqué une série d'événements diachrones (notion de "*Regional Anoxic Event*", *ibid.*).

IV. 1. 3. Durée de cet événement anoxique

Cet événement est compris dans une zone à ammonites : la zone à *Falciferum*, et plus précisément la sous-zone à *Elegantulum* (*Exaratum*, *angl.*). Les données des chartes chronostratigraphiques (*e.g.*, Hardenbol *et al.*, 1998) attribueraient à cette sous-zone une durée d'environ 400.000 ans. Cette valeur donne une idée de la durée maximale de l'événement, mais n'est qu'une approximation. Des études plus ciblées sur la quantification de cette durée confirment un événement bref : 500.000 ans pour Jenkyns (1988), McArthur *et al.* (2000) et Bailey *et al.* (2003), 650.000 ans pour Mattioli *et al.* (2004a).

IV. 2. Les événements isotopiques du carbone

IV. 2. 1. Enregistrement à long terme : la dérive positive du $\delta^{13}\text{C}$

Dans tous les épisodes anoxiques des temps méso-cénozoïques, la forte productivité primaire et la préservation dans les sédiments de fortes quantités de matière organique sont responsables de rapports isotopiques du carbone élevés. La matière organique étant caractérisée par un $\delta^{13}\text{C}$ très négatif ($\sim -25\text{‰}$ PDB), les carbonates produits durant ces contextes anoxiques sont donc isotopiquement plus positifs puisqu'ils incorporent moins d'isotopes ^{12}C , piégés dans la matière organique fossilisée. Au Toarcien inférieur, l'augmentation de cette productivité s'accompagne d'une dérive positive de la courbe du rapport isotopique du carbone des carbonates (Jenkyns, 2003 ; Erba, 2004) définissant un point haut dans la courbe à long-terme de ce marqueur (Katz *et al.*, 2005).

L'observation de cette tendance isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ dans ces contextes est maintenant généralisée : au Toarcien (Jenkyns et Clayton, 1986 ; Hollander *et al.*, 1991 ; Jenkyns, 2003), durant l'OAE1a de l'Aptien (Erba *et al.*, 1999 ; Weissert et Erba, 2004; Renard *et al.*, 2005), durant l'OAE 2 du Cénomano-Turonien (Clarke et Jenkyns, 1999), *etc...*

De plus, les premières études stratigraphiques à haute résolution du Toarcien (Küspert, 1982 ; Jenkyns et Clayton, 1986; Hollander *et al.*, 1991) ont montré que cette évolution positive du $\delta^{13}\text{C}$ était, pour de nombreux OAE, interrompue par une excursion négative d'amplitude inhabituelle, de l'ordre de -3 à -10‰, à l'exception de celui de la limite Cénomano-Turonien.

IV. 2. 2. Une perturbation isotopique des réservoirs sédimentaires du carbone

Au niveau de la sous-zone à *Elegantulum* (*Exaratum*, *angl.* ou *Levisoni*, *méd.*), un accident isotopique négatif, d'amplitude inhabituelle, affecte l'ensemble des réservoirs du carbone et s'enregistre dans tous les objets sédimentaires associés (carbonates, matières organiques continentale et marine).

La terminologie d'*accident* ou d'*excursion négative* utilisée pour décrire cette anomalie isotopique précise qu'après la chute et la remontée des rapports isotopiques du carbone, la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ reprend l'évolution positive qu'elle connaît à l'échelle de tout le Toarcien inférieur (Figure 1 - 9).

IV. 2. 2. 1. Extension mondiale de cet événement

Le synchronisme et l'enregistrement mondial de cette perturbation isotopique majeure sont difficiles à mettre en évidence. En effet, pour la période toarcienne, comme aucune croûte océanique n'a été conservée, à l'exception de quelques zones d'accrétion très mal définies biostratigraphiquement. Il n'existe plus de sites océaniques qui refléteraient le domaine strictement pélagique. Les dépôts accessibles de cet âge sont majoritairement situés aux confins occidentaux de la Téthys.

Dans une synthèse à l'échelle du domaine Ouest-européen, Hesselbo *et al.* (2000) corrélient l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, au niveau de la limite des biozones à ammonites *Tenuicostatum* et *Falciferum* et considèrent qu'il s'agit d'un événement mondial et synchrone. L'amplitude de cet accident isotopique enregistré dans les carbonates est de l'ordre de -4 à -7 ‰ (Figure 1 - 9).

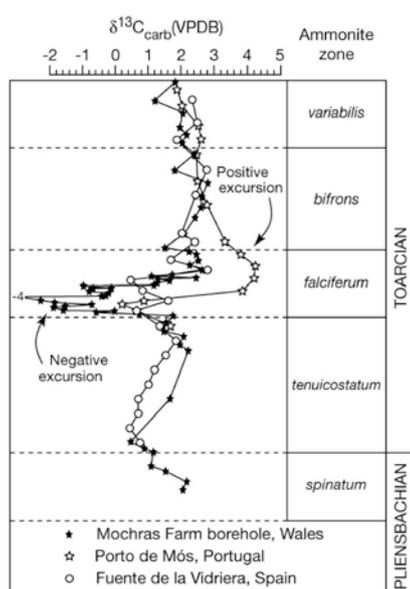


Figure 1 - 9 : Évolution des $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates provenant de coupes du domaine Ouest-téthysien au cours du Toarcien inférieur (in Hesselbo *et al.*, 2000).

IV. 2. 2. 2. Une perturbation qui affecte l'ensemble des réservoirs du carbone

Les principaux réservoirs du carbone des enveloppes superficielles de la Terre sont les carbonates, la matière organique sédimentée, tous deux constituant la géosphère, l'hydrosphère océanique et continentale, et l'atmosphère. Au cours du Toarcien inférieur, cet accident isotopique semble affecter l'ensemble de ces réservoirs comme le montrent les sédiments qui les reflètent :

Les carbonates marins

En Allemagne, Röhl *et al.* (2001) et Schmid-Röhl *et al.* (2002) mettent en évidence un accident isotopique du $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ de -6‰ sur la coupe de la carrière de Dotternhausen, coupe de référence allemande. Dans le Bassin du Quercy (Emmanuel, 1988 ; Emmanuel *et al.*, 2006) observent pour la Formation des Schistes carton de la coupe de Penne un accident négatif d'amplitude comparable.

En domaine téthysien, les études des séries hémipélagiques d'Italie Centrale (Jenkyns et Clayton, 1986 ; Morettini et Bartolini, 1999) montrent des excursions négatives de plus faibles intensités (autour de -3‰). Dans le Bassin Lusitanien (Duarte *et al.*, 2004) et notamment dans la coupe de référence de Peniche (Hesselbo *et al.*, 2007) une chute de -3,5‰ intervient au passage des zones à Polymorphum et Levisoni, correspondant à la transition Tenuicostatum et Falciferum.

La matière organique phytoplanctonique marine

La co-occurrence d'un accident négatif du rapport isotopique du carbone à la fois dans le carbonate et dans la matière organique marine est démontrée pour le sondage de Mochras au Pays de Galles (Jenkyns et Clayton, 1997), avec des amplitudes similaires (-6‰ et -7‰ respectivement).

Les études de la coupe de Hawsker Bottoms et Port Mulgrave au Royaume-Uni (Hesselbo *et al.*, 2000 ; Kemp *et al.*, 2005) montrent un enregistrement d'une excursion négative de -7‰ dans $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (Figure 1 - 10). Les teneurs en carbone organique total de ces marnes s'étalent entre 4 et 14% avec une moyenne de 8% pour l'intervalle considéré. Ces études permettent de plus de mettre en évidence que la chute des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ s'effectue en trois paliers successifs. Sur cette coupe de référence du Yorkshire, on peut regretter que parallèlement, aucune donnée du $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ n'ait été publiée.

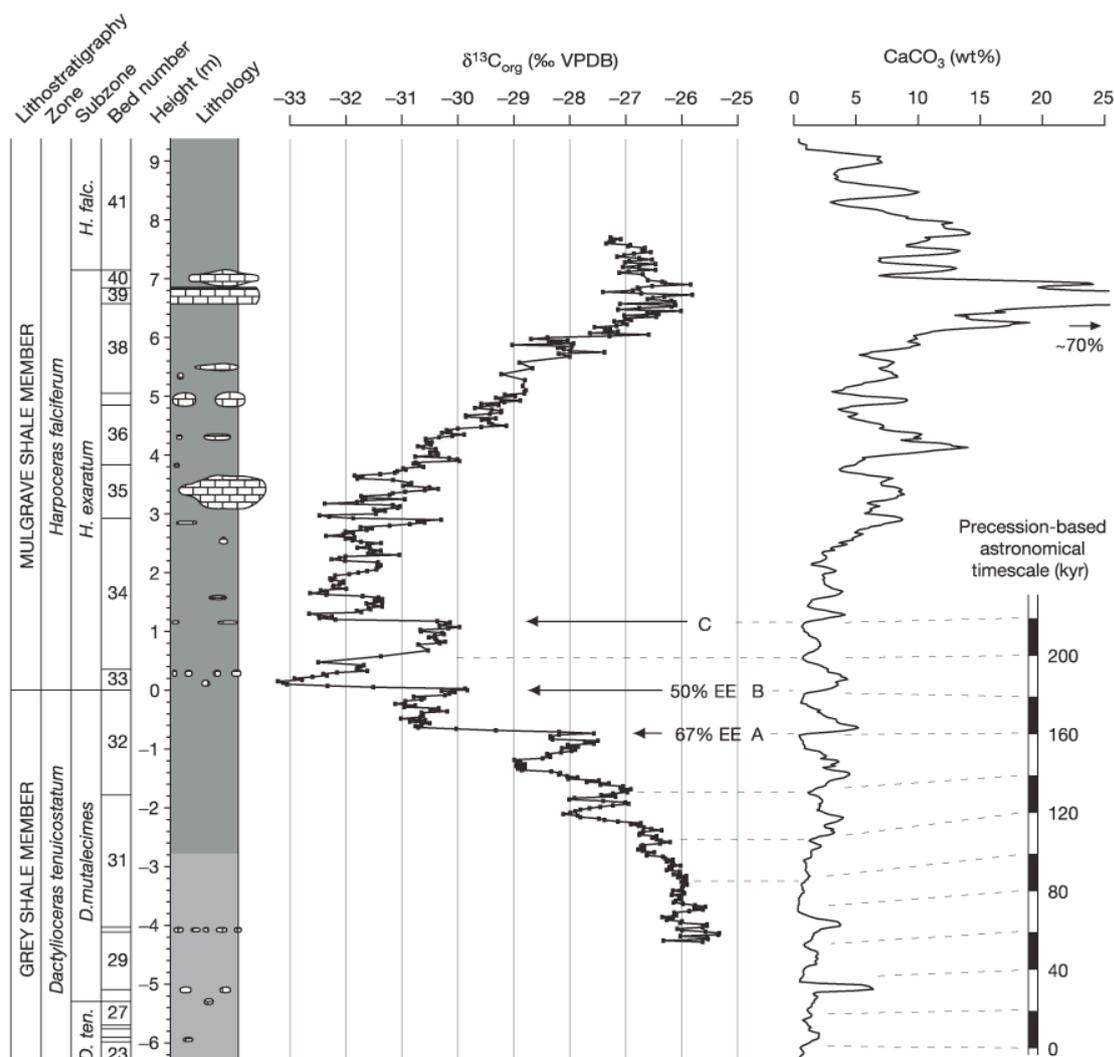


Figure 1 - 10 : Profil isotopique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) de la matière organique totale et évolution du taux de carbonate de la coupe de Hawkers Bottom, UK (in Kemp *et al.*, 2005).

Les lettres A, B et C indiquent les trois paliers décrits dans le texte.

Sur les coupes allemandes de Dotternhausen et Schömberg, Schouten *et al.* (2000) étudient l'évolution du rapport isotopique du carbone du kérogène et montrent que la matière organique totale et les marqueurs organiques moléculaires (*e.g.*, 2,6,10-triméthyltridécane, le norpristane, le pristane, le phytane) enregistrent durant le même intervalle des accidents d'amplitude comparable à celui du carbonate (de l'ordre de -5‰).

Dans la région de Inuyama au Japon, qui correspond à un milieu de sédimentation très profonde de zone d'accrétion océanique, Gröcke *et al.* (2003) ont étudié l'évolution isotopique de la matière organique dont l'abondance est d'environ 3,5% sur cette coupe. Ils ont pu ainsi mettre en évidence, grâce la biostratigraphie des radiolaires, un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ de -6‰ après la limite Domérien - Toarcien. Ce site pacifique vient apporter un point hors de l'Europe et accréditer l'hypothèse de l'enregistrement à l'échelle mondiale de cette perturbation isotopique. Plus récemment,

Wignall *et al.* (2006) ont également reconnu une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ dans la Formation de Yungjia, région de l'Himalaya au Tibet.

Van Breugel *et al.* (2006) établissent dans l'Est du Bassin de Paris (sondage ANDRA HTM 102, Cirfontaine-en-Ornois) deux courbes isotopiques parallèles $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sur le phytane qui montrent contemporanément un accident négatif avec des amplitudes respectives de -6‰ et de -3,5‰ à la base de la zone à nannofossiles *C. superbus*, correspondant à la zone d'ammonites *Falciferum*.

L'atmosphère

L'évolution du rapport isotopique du carbone de l'atmosphère peut être déduite de l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ des paléosols et des biominéralisations continentales associées, ou encore par les végétaux supérieurs. Ainsi, les bois transportés et déposés dans les séries marines proximales constituent un excellent objet d'analyse pour déterminer si l'événement enregistré dans le domaine marin s'accompagne d'une modification atmosphérique.

La coupe de Hawsker Bottoms au Royaume-Uni renferme des fragments ligneux. Leurs mesures isotopiques permettent donc de comparer l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ de l'atmosphère du Toarcien inférieur avec celle du domaine marin. La courbe du $\delta^{13}\text{C}_{\text{bois}}$ montre une excursion négative de l'ordre de -7‰ dans l'évolution des bois, tout à fait parallèle à celle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (Hesselbo *et al.*, 2000).

Une étude isotopique menée sur une coupe d'environnements paraliques du Danemark (Hesselbo *et al.*, 2000) confirme l'accident isotopique enregistré dans l'atmosphère. En effet, les fragments de bois déposés dans des séries silicoclastiques proximales enregistrent un accident négatif d'environ -6‰.

La coupe téthysienne de Peniche au Portugal (Hesselbo *et al.*, 2007) montre également une excursion négative du rapport isotopique du carbone du bois (-7‰), parallèle à celle enregistrée par les carbonates, mais avec une amplitude double.

IV. 2. 2. 3. Synthèse bibliographique

Les études sédimentologiques *s. l.* couvrant cet intervalle représentent une littérature abondante (Tableau 1 - 2 ; Figure 1 - 11). Nous présentons ci-après les données géochimiques isotopiques sur carbonate total, la matière organique et ses marqueurs moléculaires et le bois.

	Auteur	Année	Coupe	Type d'analyses	Amplitude
(1)	Küsper	1982	Bohrung (A)	carbonate	-10‰
				MO	-5‰
			Mende (F)	MO	-4‰
(2)	Jenkyns	1985	Dogna (I)	carbonate	-3‰
(3)	Jenkyns et Clayton	1986	Colle di Sogno (I)	carbonate	-5‰
			Monte Brughetto (I)	carbonate	-3‰
(4)	Jiménez <i>et al.</i>	1996	Fuente de la V. (E)	carbonate	-2‰
			Sotillo (E)	carbonate	néant
			Colomera (E)	carbonate	néant
(5)	Jenkyns et Clayton	1997	Mochras (R.U.)	carbonate	-6‰
				MO	-7‰
(6)	Morettini et Bartolini	1999	Winterborne K. (R.U.)	carbonate	-3‰
			Pozzale (I)	carbonate	-3,3‰
(7)	Schouten <i>et al.</i>	2000	Dottemhausen (A)	MO	-5‰
				biomarqueurs	-4‰
(8)	Hesselbo <i>et al.</i>	2000	Hawker Bottoms (UK)	MO	-6‰
				bois	-5‰
(9)	Röhl <i>et al.</i>	2001	Dottemhausen (A)	carbonate	-6‰
	Schmid-Röhl <i>et al.</i>	2002		MO	-6‰
(10)	Morard <i>et al.</i>	2003	St-Paul-des-Fonts (F)	carbonate	-7‰
(11)	Duarte <i>et al.</i>	2003	Coimbra (P)	carbonate	-3‰
(12)	Gröcke <i>et al.</i>	2003	Inuyama (Japon)	MO	-6‰
	Kemp <i>et al.</i>	2005	Hawker Bottoms (UK)	MO	-7‰
(13)	van Shootbrugge <i>et al.</i>	2005	Dottemhausen (A)	bélemnites	néant
			Hawker Bottoms (R.U.)		
(14)	Emmanuel <i>et al.</i>	2006	Penne (F)	carbonate	-6‰
(15)	van Breugel <i>et al.</i>	2006	ANDRA HTM 102 (F)	carbonate	-6‰
				phytane	-4‰
(16)	Hesselbo <i>et al.</i>	2007	Peniche (P)	carbonate	-3,5‰
				phytane	-7‰

Tableau 1 - 2 : Principales publications documentant l'excursion négative des $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Toarcien inférieur.

les chiffres dans la colonne de gauche renvoient à la carte suivante.



Figure 1 - 11 : Localisation des sites d'âge toarcien inférieur, publiés dans la littérature (cf. tableau précédent).

NB : le site au Japon n'est pas reporté

On observe que la majorité des coupes présentées marque un accident négatif au niveau de la base de la zone à *Tenuicostatum*. Cependant, on retrouve un déséquilibre net de son amplitude entre la plate-forme NW européenne et le domaine téthysien. En effet, celle-ci est de l'ordre de -6 à -7‰ sur les coupes boréales alors qu'elle n'est généralement que de moitié pour les sites méditerranéens. L'amplitude enregistrée par l'atmosphère est quant à elle de -7‰ dans les deux domaines.

Nous verrons dans la dernière partie de ce travail que d'autres observations, comme l'existence de coupes qui n'enregistrent pas l'accident du $\delta^{13}\text{C}$ (Jiménez *et al.*, 1996) ou encore le fait que le bélemnites ne semblent pas affectée par cette perturbation isotopique (van de Shootbrugge *et al.*, 2005a) ont incité des auteurs à remettre en question la globalité et le synchronisme de ces accidents isotopique du $\delta^{13}\text{C}$.

IV. 3. Autres perturbations physico-chimiques majeures associées

IV. 3. 1. Évolution de la pCO_2 atmosphérique

Une étude paléobotanique (McElwain *et al.*, 2005) semble confirmer que l'atmosphère a été affectée par une augmentation considérable de la pCO_2 contemporaine de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 1 - 12). Cette étude s'appuie sur l'évolution de l'indice de stomates (SI) qui, pour une même lignée de végétal continental supérieur, estime à partir de la densité des stomates de ses feuilles, la pression partielle de CO_2 atmosphérique.

Toutefois, certaines études (*e.g.*, Royer, 2001) ont montré qu'un biais parfois important pouvait exister en négligeant l'effet de l'humidité sur l'anti-corrélation pCO_2 - SI ou encore qu'un

effet ontogénique pouvait influencer considérablement sur la densité de stomates au sein d'une même lignée.

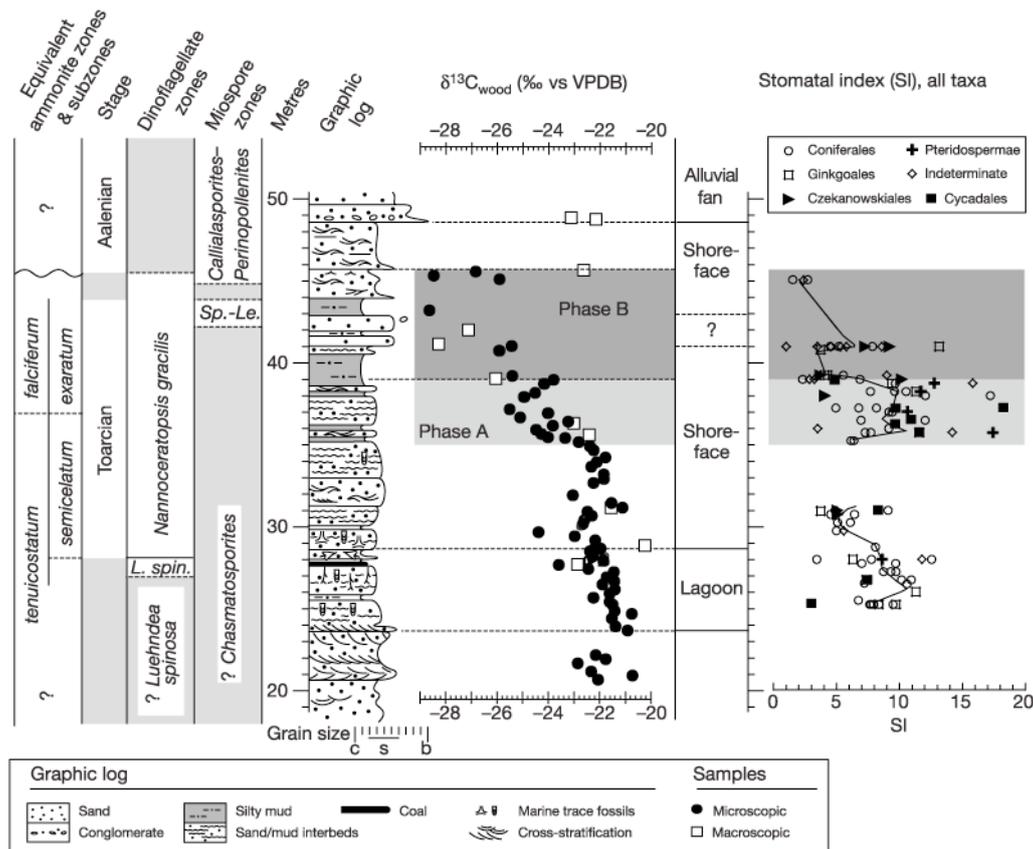


Figure 1 - 12 : Enregistrement isotopique $\delta^{13}C$ du bois (Hesselbo *et al.*, 2000) et évolution du SI de la coupe de Bornholm, Danemark (*in* McElwain *et al.*, 2005)

Dans ces travaux, deux phases d'augmentation de la pression partielle du dioxyde carbone dans l'atmosphère sont décrites (A et B ; Figure 1 - 12). Par calibration du SI de *Ginkgo biloba*, la phase A correspondrait à une élévation de +350 ppmv et la phase B, plus brutale de +1200 ppmv. Les réchauffements induits par effet de serre sont estimés par ces mêmes auteurs à +2,5°C et +6,5°C pour chacune des deux phases.

IV. 3. 2. Perturbations géochimiques de l'eau de mer associées à cette période

La perturbation isotopique du cycle du carbone du Toarcien inférieur s'accompagne d'autres accidents marqués dans les profils isotopiques de certains éléments. Ainsi, tous les marqueurs isotopiques étudiés et publiés montrent une réponse significative et fortement corrélée avec l'accident des isotopes du carbone, suggérant une perturbation environnementale profonde durant cette période.

- $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates et rapport Mg/Ca des bélemnites

L'évolution conjointe des rapports isotopiques de l'oxygène des carbonates et des rapports élémentaires Mg/Ca mesurés sur carbonate total et sur rostrés de bélemnites (Jenkyns et Clayton, 1986 ; Saelen *et al.*, 1996 ; Jenkyns et Clayton, 1997 ; McArthur *et al.*, 2000 ; Röhl *et al.*, 2001 ; Jenkyns, 2003 ; Bailey *et al.*, 2003 ; Rosales *et al.*, 2004 ; Emmanuel *et al.*, 2006) montrerait au niveau de la sous-zone à *Elegantulum* un réchauffement de quelque 10°C. Cependant, un apport d'eau douce a été avancé pour expliquer cette très forte réponse géochimique de la calcite des rostrés (Saelen *et al.*, 1996). Ainsi, une diminution de la salinité viendrait renforcer la diminution des rapports isotopiques de l'oxygène et l'élévation de l'incorporation du magnésium dans la calcite biogénique (Figure 1 - 13).

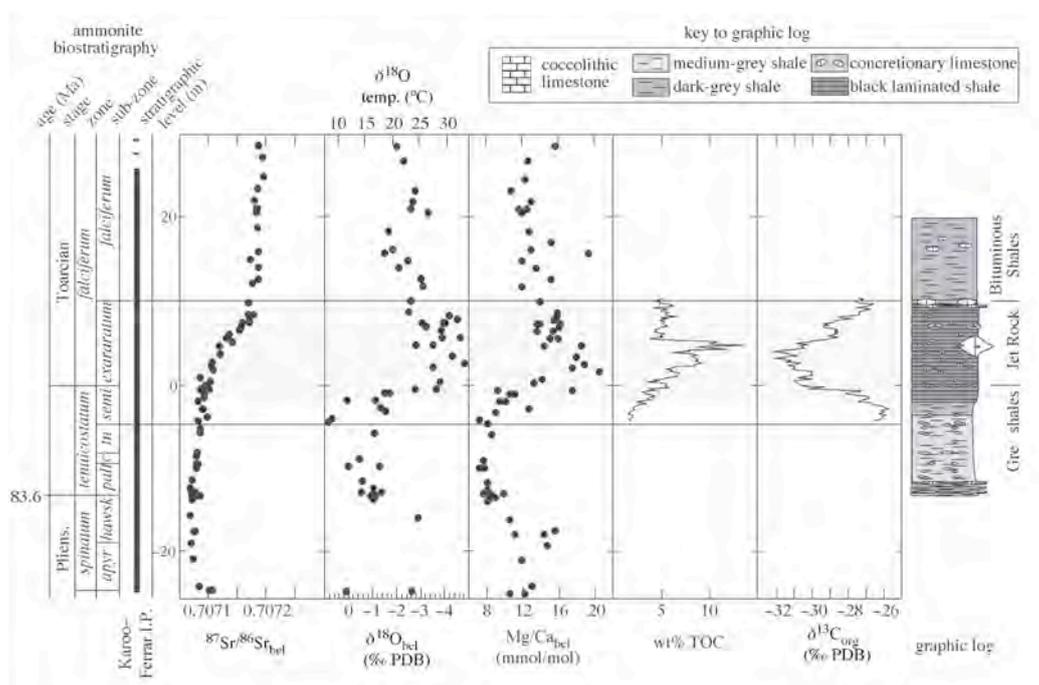


Figure 1 - 13 : Profils isotopiques (Sr, C et O) et élémentaires (Mg/Ca) du Yorkshire (in Jenkyns, 2003)

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des bélemnites

Durant l'excursion isotopique négative du $\delta^{13}\text{C}$ enregistrée dans le Yorkshire, l'étude géochimique de la calcite des rostrés de bélemnites montre dans le même temps une excursion positive du $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (+ 0,7) ainsi qu'une augmentation nette du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, suivant le point bas de la courbe (Figure 1 - 2) et qui se maintient sur le sommet de la série (Jones *et al.*, 1994 ; McArthur *et al.*, 2000 ; Bailey *et al.*, 2003 ; Cohen *et al.*, 2004 Figure 1 - 13). La perturbation isotopique du strontium est liée

au volcanisme (*cf.* § I. 1.), mais au niveau de la sous-zone à *Elegantulum*, le profil isotopique de cet élément présente une corrélation nette avec celui de l'osmium (Figure 1 - 14). Ainsi, l'apport d'isotopes ^{86}Sr du strontium liés à l'érosion continentale se marque également par l'apport d'isotopes ^{187}Os .

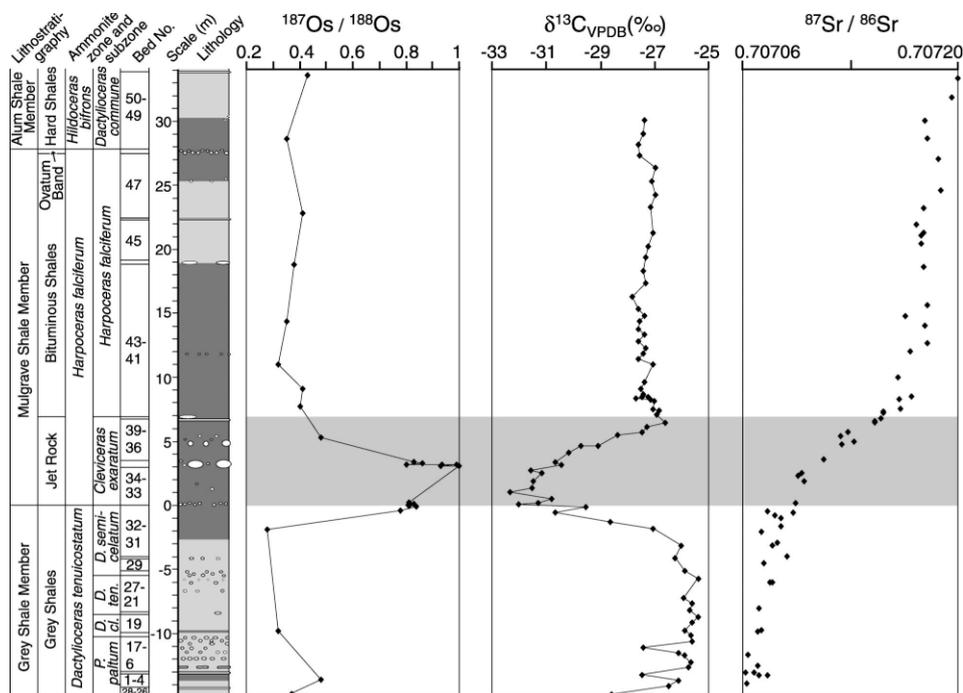


Figure 1 - 14 : Enregistrement des rapports isotopiques du strontium (McArthur *et al.*, 2000) et de l'osmium accompagnant l'excursion négative du carbone - section composite de coupes de la côte du Yorkshire (*in* Cohen *et al.*, 2004).

Le profil isotopique de l'osmium s'explique donc par une nette augmentation du lessivage continental qui augmente durant la zone à *Elegantulum* (Exaratum, *angl.* ; Figure 1 - 14) d'un facteur de 400 à 800 fois (Cohen *et al.*, 2004). Cette réponse isotopique est liée à une augmentation considérable des pCO_2 atmosphériques en relation avec une période de *greenhouse* à l'échelle du Jurassique inférieur et liée aux émissions volcaniques successives et qui est exacerbée au cours du Toarcien par à un ajout considérable de CO_2 au cours du Toarcien inférieur.

Cette accélération du cycle hydrologique et de la décharge des rivières au cours du Toarcien inférieur a été par ailleurs mise en évidence par des indices sédimentologiques comme l'analyse des cortèges argileux dans une coupe du Sud de la Suisse qui montre un pic massif de kaolinite durant ce même intervalle (Deconinck et Bernoulli, 1991).

- **$\delta^{34}\text{S}$ des bélemnites**

Le rapport isotopique du soufre exprime les abondances respectives d'un isotope lourd ^{36}S incorporé préférentiellement dans les sulfates ($\delta^{34}\text{S}$ très positifs) et d'un isotope léger ^{34}S qui participe à la formation des sulfures ($\delta^{34}\text{S}$ très négatifs). Ainsi, durant une période de forte évaporation et de formation d'évaporites, l'eau de mer va être isotopiquement allégée, comme pour la crise messinienne (Pierre et Fontes, 1982).

Récemment, Newton *et al.* (2006) ont repris l'étude isotopique des bélemnites de la côte du Yorkshire en s'intéressant aux isotopes du soufre. Ils ont ainsi montré que le passage Tenuicostatum – Falciferum (*i.e.*, l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ et le déclenchement de l'OAE) était accompagné d'une perturbation majeure du cycle isotopique du soufre matérialisé par une augmentation des $\delta^{34}\text{S}$ d'environ +6‰ avec des rapports isotopiques passant de +16,5‰ à +22,2‰. Comme le temps de séjour des sulfates actuels est relativement long dans l'océan (20 Ma), cette modification apparaît comme majeure et requiert un événement paléocéanographique brutal. Ces auteurs formulent deux hypothèses tout en privilégiant la seconde: 1) la très faible teneur en sulfates dans l'eau de mer au cours du Toarcien par rapport à celle connue dans les Océans actuels et 2) la déconnexion totale de la masse d'eaux de la plate-forme épicontinentale NW-européenne d'avec celle de la Téthys, sur la base d'une comparaison du profil isotopique du soufre de la région tibétaine très différente.

La première hypothèse paraît toutefois vraisemblable vue la période de *greenhouse* et d'accélération du cycle hydrologique décrits précédemment. Le phénomène de lessivage des sels triasiques peut également jouer un rôle majeur dans l'évolution de ce rapport isotopique (apport d'isotopes lourds des sulfates). Enfin, au sein du système océanique, le piégeage considérable de l'isotope léger dans les sédiments (pyrite) lors du déclenchement de l'anoxie pourrait également avoir une influence sur ce marqueur.

- **Le $\delta^{15}\text{N}$**

L'augmentation de la productivité primaire et le développement de masses d'eaux dysoxiques au cours du Toarcien inférieur a conduit à l'amplification des processus de dégradation bactérienne de la matière organique (Schouten *et al.*, 2000). Cette activité biologique conduit à i) une dénitrification et une désulfatation de l'eau de mer et dans le même temps à ii) un enrichissement de l'environnement en isotopes ^{15}N puisque les bactéries privilégient l'isotope léger ^{14}N qui est rejeté dans l'atmosphère sous forme de gaz N_2 . Ainsi, dans des coupes anglaises et italienne, Jenkyns *et al.* (2001) mettent en parallèle de fortes teneurs en COT, l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ et une excursion positive du $\delta^{15}\text{N}$ au niveau du sommet de la zone à Tenuicostatum et de la base de la zone à Falciferum. Une telle

perturbation isotopique du cycle de l'azote peut être la conséquence d'une dénitrification ou d'un apport de nitrates par la décharge ("*run-off*") des rivières. Ces auteurs avancent l'hypothèse de phénomènes locaux d'*upwelling* de masses d'eaux sous-oxygénées en réponse à des phénomènes plus globaux (optimal climatique, modifications des courants océaniques, perturbation du cycle du carbone).

- **Le $\delta^{98/95}\text{Mo}$**

Les isotopes du molybdène sont classiquement utilisés en paléocéanographie pour tracer à long terme le degré d'oxygénation des masses d'eaux océaniques (*e.g.*, Siebert *et al.*, 2003). Toutefois, l'outil isotopique se basant sur cet élément a permis de mettre en évidence des fluctuations à très court terme des conditions rédox (Pearce *et al.*, 2005).

Ainsi, l'apparition des conditions euxiniques au sommet de la zone à *Tenuicostatum* du Yorkshire s'accompagne d'une déflexion positive de +2‰ de la courbe du $\delta^{98/95}\text{Mo}$ (Pearce *et al.*, 2006). Dans le détail, les quatre paliers de décroissance du $\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ (Kemp *et al.*, 2005) sont également associés avec des paliers du rapports isotopiques du molybdène.

À plus grandes échelles spatiale et temporelle, les faibles rapports isotopiques mesurés au Toarcien (~ 0,8‰) par rapport à la composition isotopique homogène $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ confirme la généralisation des conditions dysoxiques à l'échelle mondiale durant l'OAE du Toarcien.

IV. 4. Événements biologiques du Domérien supérieur – Toarcien inférieur

IV. 4. 1. Les crises biologiques mineures du Toarcien inférieur

Les extinctions floro-fauniques de cette période définissent un contexte de crise biologique mineure, parfois désigné extinction de masse de second ordre (Raup et Sepkoski, 1984 ; Lethiers, 1998). En réalité, deux crises sont présentes : la première survient à la limite entre le Plienbaschien et le Toarcien, la seconde dans le Toarcien inférieur, à la transition des biozones à ammonites *Tenuicostatum* et *Falciferum*. Cette deuxième crise coïncide par ailleurs avec le début de la période d'anoxie généralisée, définie par l'accumulation de matière organique au niveau de la zone à *Falciferum*. Ces épisodes d'extinction biologique concernent à la fois les faunes et flores continentales (Little et Benton, 1995) et marines (Hallam, 1983, 1996 ; Bassoulet et Baudin, 1994 ; Harries et Little, 1999 ; van de Shootbrugge *et al.* 2005b).

La première crise a principalement concerné les organismes benthiques vivant sur les plates-formes continentales : rhynchonelles, brachiopodes, ostracodes, foraminifères benthiques, bivalves suivi par des renouvellements fauniques chez les ammonites et les bélemnites. Les ammonites ont été profondément affectées à travers ces deux crises (Hallam, 1996 ; Macchioni et Cecca, 2002 ; Cecca et

Macchioni, 2004), mais dans le détail, la première crise correspond principalement à une disparition des faunes boréales (disparition des Amaltheidae et des Ammonitina) avec un taux d'extinction de 43% (Macchioni, 2002). La seconde période d'extinction affecte 93% des espèces d'ammonites (Macchioni et Cecca, 2002), notamment les Phyllocerataceae et Lytocerataceae.

Ces crises interviennent dans un cadre environnemental induisant des conditions écologiques stressantes pour les organismes : réduction de la surface des plates-formes et augmentation du détritisme (augmentation de la turbidité des eaux et eutrophisation) pour la première crise et phases anoxiques pour la crise intra-toarcienne.

IV. 4. 2. La nanflore calcaire du domaine Ouest-téthysien au Lias

Comme nous le verrons, les analyses géochimiques qui seront présentées dans ce travail seront surtout effectuées sur le carbonate de nannofossiles calcaires. Nous présenterons plus en détail ces constituants importants de la sédimentation carbonatée des séries liasiques dans le chapitre suivant lorsque nous établirons une typologie de toutes les particules carbonatées rencontrées.

Toutefois, il est nécessaire de préciser ici les grandes lignes de l'évolution de ces organismes au cours de cet intervalle.

Importance de la nanflore calcaire dans la sédimentation au Toarcien

La nanflore calcaire prend une place importante dans la sédimentation carbonatée au cours du Jurassique inférieur. Pour l'époque toarcienne, ces organismes, incluant les coccolithophoridés et les dinoflagellés calcaires, sont les principaux contributeurs de la phase carbonatée des sédiments (Goy, 1979 ; Bucefalo Palliani *et al.*, 1998). Parallèlement, ces organismes autotrophes assurent également la majorité de la production primaire (Huc, 1976 ; Hollander *et al.*, 1991 pour l'exemple du Bassin de Paris).

Évolution et crise biologique

Les nanfossiles calcaires sont apparus au Carnien (Trias supérieur). Le Toarcien correspond donc encore au "début" de leur histoire évolutive. Le groupe des coccolithophoridés et des dinoflagellés calcaires connaissent une des périodes de diversification les plus importantes de leur histoire au cours du Lias (Roth, 1987 ; Bown *et al.*, 2002 ; 2004 ; Erba, 2006a).

Durant le Toarcien inférieur, il a été démontré que la nannoflore calcaire ne connaissait pas d'extinctions en masse. Au contraire, un épisode de radiation de ce groupe est attestée par un grand nombre d'apparition de taxons de coccolithophoridés (14 espèces) au Toarcien basal (Figure 1 - 15).

Même si ponctuellement, l'enregistrement micropaléontologique montre des niveaux très pauvres en nanfossiles (Bour *et al.*, 2007) et spécialement durant la phase anoxique (fortes teneurs en matière organique, lamination du sédiment), ces taxons ne disparaissent pas puisqu'ils refleurissent ensuite (Bucefalo Palliani *et al.*, 1998, 2002) montrant bien qu'il ne s'agit pas d'extinction au sens propre du terme.

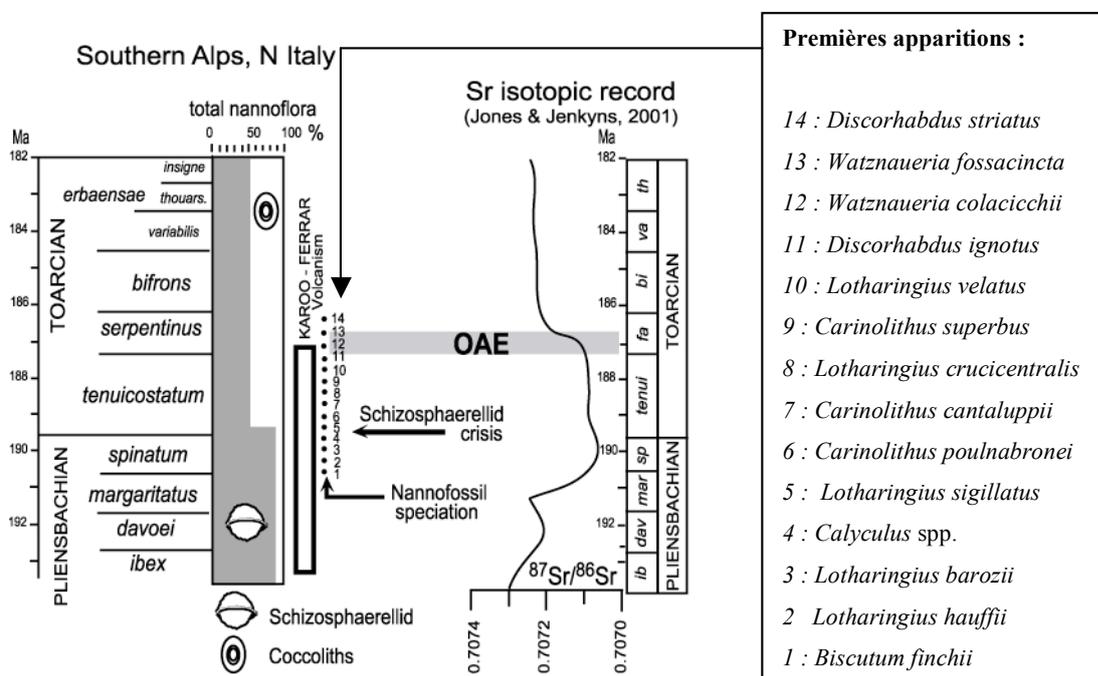


Figure 1 - 15 : Évolution de la nannoflore calcaire (Domérien-Toarcien) et profil chiostratigraphique du strontium de l'eau de mer à cette époque (Jones et Jenkyns, 2001) in Erba, 2004. À droite : premières apparitions (FO) des taxons (Mattioli et Erba, 1999).

Le déclin des schizosphères

Au cours du Lias moyen-supérieur, une crise dans l'abondance et la taille des schizosphères (assimilé au groupe de dinoflagellés calcaires ; Kälin et Bernoulli, 1984) s'enregistre au niveau de la biozone à *Spinatum* qui correspond au Plienbaschien terminal (Figure 1 - 15 ; Picotti et Cobianchi, 1996 ; Cobianchi et Picotti, 2001 ; Erba, 2004 ; Tremolada *et al.*, 2005).

Ces organismes ne disparaissent pas et ne connaissent donc pas de crise biologique à proprement parlé. Au sein du Toarcien inférieur, les coccolithes - rappelons le contexte de forte diversification de ce groupe durant cette période - deviennent alors prépondérants dans la sédimentation pélagique. Les causes de cette diminution de l'abondance de ces organismes au cours du Toarcien restent encore mal comprises, mais sembleraient pour Erba (2004) liées au contexte "pré-anoxique" du T-OAE.

V. PRÉSENTATION DU DOMAINE BORÉAL ET OUEST-TÉTHYSIEN

Comme nous l'avons indiqué précédemment, des différences majeures de la paléocéanographie existent aux confins occidentaux de la Téthys. Dans ce travail, nous présenterons des sites du domaine NW-européen et d'Europe méridionale afin de pouvoir étudier les perturbations géochimiques dans des environnements très contrastés. La position des bassins étudiés est reportée sur la Figure 1 - 16.

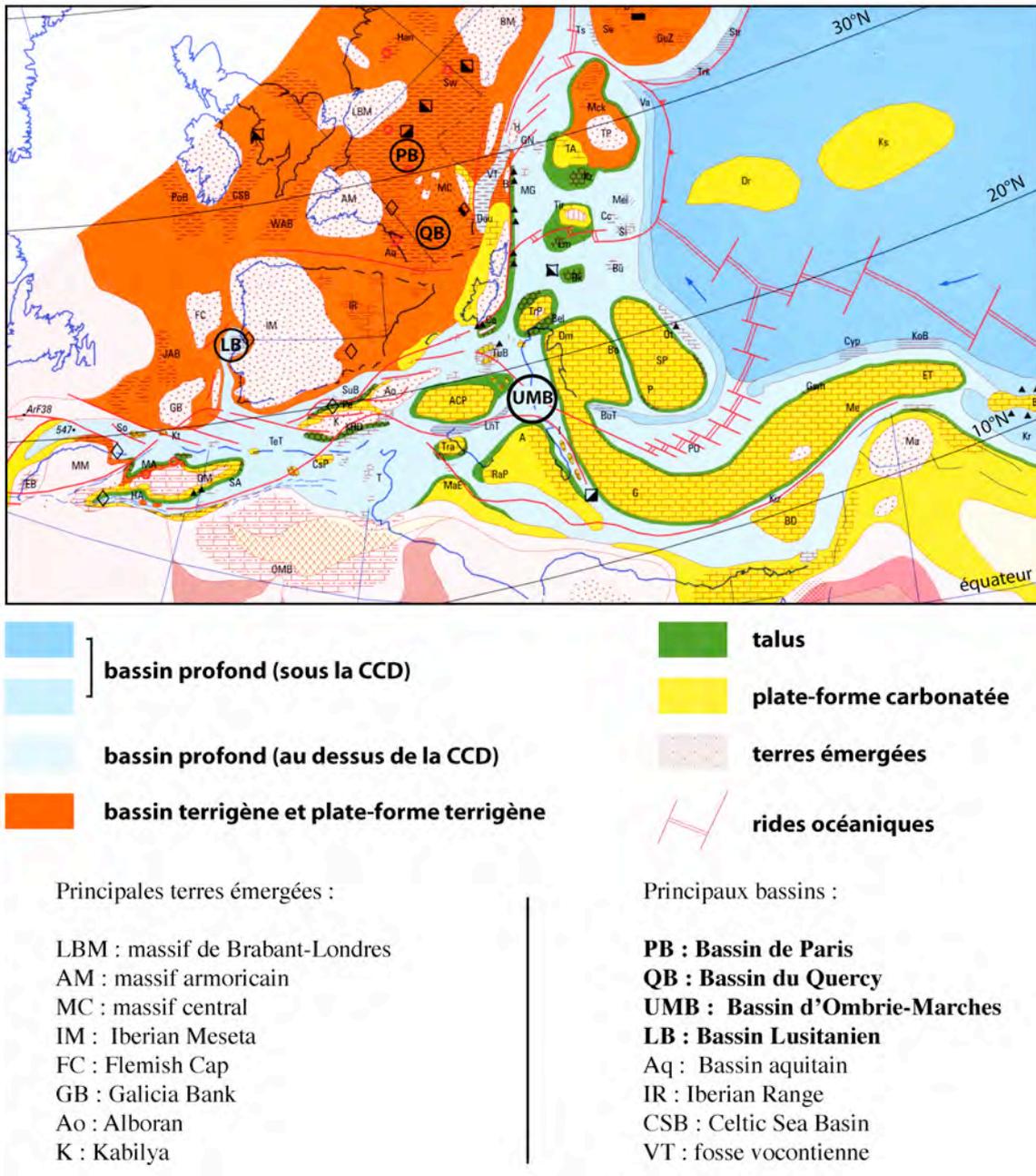


Figure 1 - 16 : Extrait de la carte TETHYS du Toarcien moyen (d'après Bassoulet *et al.*, 1993)

les bassins présentés dans cette étude sont cerclés en noir

V. 1. L'Europe du Nord-Ouest

V. 1. 1. Paléogéographie

Au sein des mers épicontinentales définissant le domaine Nord-Ouest européen (Figure 1 - 16), le Bassin de Paris est souvent comparé et associé aux bassins anglais, de l'Allemagne du Sud-Ouest et du Quercy. Ceci s'explique par des contextes physiographiques et des environnements de dépôts semblables. De plus, les associations floro-faunistiques sont proches et typiquement d'affinité boréale. Au Lias supérieur, le Bassin de Paris *sensu stricto*, dont la position paléolatitudinale s'étend d'environ 25°N à 35°N, est situé au centre d'un vaste bassin intracratonique délimité par des terres émergées héritées de l'orogénèse hercynienne. On distingue au Nord le Massif de Londres-Brabant, mis en place au Carbonifère, plus à l'Est, par les Ardennes issues de l'orogénèse calédonienne, à l'Ouest par l'Armorique, au Sud, le Massif central et au Sud-Est, par la zone de haut-fond bourguignonne.

Dans le contexte eustatique d'enneigement maximal connu à cette période, le Bassin de Paris correspond à un ensemble de petits bassins peu profonds et séparés par des hauts-fonds (Maubeuge, 1957 ; Delavenna *et al.*, 1989 ; Hanzo et Espitalié, 1993 ; Bassoulet et Baudin, 1994). Il peut être assimilé à une vaste mer épicontinentale.

La sédimentation qui s'y développe est essentiellement détritique fine (argilo-marneuse), d'où la terminologie de plate-forme terrigène qui est également employée pour décrire cet ensemble sédimentaire.

La paléobathymétrie est difficile à estimer car les données paléoécologiques sont rares dans les environnements hypoxiques où l'abondance et la fossilisation des faunes sont limitées. Müller et Blaschke (1969) estiment une tranche d'eau de plus de 200 mètres. Hallam (1981) propose une profondeur d'une trentaine de mètres et Apotolescu (1967) de 50 mètres à la fin du Domérien et 100 mètres lors du dépôt des Schistes carton.

Plus récemment, les profondeurs reconstruites par *backstripping*³ (Le Solleuz *et al.*, 2004) confirment cette estimation (100 mètres pour la bordure Sud à 50 mètres pour la Lorraine centrale). Toutefois, les nombreuses structures tectoniques locales (Delavenna *et al.*, 1988) rendent encore plus complexes les reconstructions paléobathymétriques. Retenons des profondeurs modestes, d'une centaine de mètres.

³ Le backstripping repose sur la décompaction des différentes couches d'une série en appliquant des lois de porosité propres à chaque lithologie.

La répartition géographique à l'échelle du Bassin de Paris des dépôts du Toarcien est très hétérogène. Ils sont d'épaisseurs très variables du fait de la tectonique syn-sédimentaire très active à cette période (Gély et Lorenz, 2006). Durant le Toarcien inférieur, seules les zones basses ont été comblées tandis que les horsts sont recouverts de faciès condensés. En résumé, deux grandes aires de sédimentation sont classiquement décrites : une zone centrale et une partie Nord-Est couvrant la Lorraine, le Luxembourg et la Franche-Comté. Ces deux sous-ensembles sont séparés par une zone de haut-fond orientée Nord-Sud. La région de Joinville, située entre Paris et Nancy, aurait pu selon Goy (1979) permettre des échanges par intermittence de masses d'eaux entre ces deux sous-ensembles.

Les études sur la répartition de la matière organique sont extrêmement nombreuses puisque ces dépôts constituent à la fois une roche-mère et un réservoir pétrolier (Tissot *et al.*, 1971 ; Huc, 1976 ; Küspert, 1982 ; Baudin, 1989 ; Baudin *et al.*, 1990 ; Hollander *et al.*, 1991 ; Hanzo et Espitalié, 1993 ; Disnar *et al.*, 1996 ; Ménétrier *et al.*, 2005). Les contenus organiques au sein des Schistes carton sont aussi inégalement répartis (Espitalié *et al.*, 1987) avec les valeurs les plus fortes dans l'Est du bassin (~10%). Les teneurs en COT rencontrées sur la bordure méridionale du Bassin (Pradier et Gauthier, 1988 ; Hollander *et al.*, 1991) sont de l'ordre de 5%. Dans ces deux domaines, la matière organique est immature thermiquement montrant des températures d'enfouissement faibles, correspondant à des profondeurs inférieures à 1000 mètres. Cette estimation est confirmée par une modélisation thermique de la matière organique (Ménétrier *et al.*, 2005). Ailleurs dans le bassin, les teneurs en carbone organique total sont plus faibles et la matière organique est plus évoluée thermiquement (Espitalié *et al.*, 1987 ; Baudin, 1989) du fait de conditions d'oxydo-réduction et d'un degré de subsidence plus important, lié à la tectonique différentielle.

V. 1. 2. Faciès et lithostratigraphie

La succession classique des formations, définie sur la bordure orientale française du Bassin de Paris est la suivante :

Pour le Domérien : les Grès médioliasiques (Figure 1 - 17). Il s'agit de faciès régressifs à éléments détritiques grossiers (quartz et feldspaths). Des niveaux d'intercalations de nodules phosphatés sont nombreux (Allouc et Hanzo, 1977). Ces dépôts se terminent par une importante surface d'accumulation de rostrés de bélemnites soulignant une condensation sédimentaire à ce niveau. Cette surface est très souvent corrélable à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens et correspond à la surface d'inondation maximale de la séquence P18 (*sensu* Hardenbol *et al.*, 1998) définie plus précédemment.

Pour le Toarcien : les Schistes carton correspondent à des *Black Shales* et caractérisent la sédimentation du Toarcien inférieur du Bassin de Paris. On trouve quelquefois un faciès de transition entre ces deux formations, comme les Marnes bleues à Semicelatum au Luxembourg ou les Marnes d'Ottempt en Lorraine Belge.

Les Schistes carton sont stratigraphiquement et lithologiquement équivalant aux Schistes à Posidonies (*Posidonienschiefer*) du Sud-Ouest de l'Allemagne, aux Schistes bitumineux luxembourgeois ou encore à la formation du Jet Rock en Angleterre.

Puis, les Marnes à Bifrons et enfin les Marnes à Voltzi (Toarcien moyen) viennent recouvrir ces dépôts.



Figure 1 - 17 : Formation des Grès médioliasiques surmontés par les Schistes carton de la coupe de Fécocourt, Lorraine (cliché Micheline Hanzo).

le trait rouge souligne la transition entre les deux Formations

Le terme "Schistes carton", introduit par Bleicher (1883), désigne à la fois une formation mais aussi une lithologie. De nombreuses descriptions faciologiques et microfaciologiques ont en été faites (Hanzo, 1978, 1979 ; Goy, 1979 ; Hollander *et al.*, 1991 ; Henrotay *et al.*, 1998 ; Röhl *et al.*, 2001). Il s'agit de marnes feuilletées sombres à plus ou moins fortes teneurs en carbone organique dont les principaux minéraux sont : les argiles, la calcite, le quartz et la pyrite. La terminologie Schistes fait référence à la structure laminée de ces dépôts définissant des feuillets qui évoquent une schistosité. Mais ces dépôts en sondage sont systématiquement massifs. Seules les coupes ayant subi une altération lors de la mise à l'affleurement présentent ce débit caractéristique en minces feuillets rigidifiés, ressemblant à du carton (Figure 1 - 17). Ce sont des mécanismes d'altération par oxydation de la matière organique et de la pyrite qui provoquent l'individualisation et le gonflement des feuillets principalement par la rétro-morphose de la pyrite en gypse.

V. 1. 3. Paléoenvironnements

Les environnements de dépôts des Schistes carton ont fait l'objet de nombreuses descriptions afin d'expliquer la conservation de fortes teneurs de matière organique dans ces dépôts (Farrimond *et al.*, 1989). Les études de géochimie organique portant sur Schistes à Posidonies en Allemagne, équivalents des Schistes carton français, constituent une littérature abondante (Küspert, 1982 ; Schouten *et al.*, 2000 ; Röhl *et al.*, 2001 ; Schmid-Röhl *et al.*, 2002 ; Frimmel *et al.*, 2004 ; Schwark et Frimmel, 2004).

D'un point de vue sédimentaire, l'absence de figures de tempêtes alors que la tranche d'eau est d'épaisseur modeste était problématique pour Rioult (1968). Depuis lors, quelques niveaux montrant des figures de tempête ont été décrit (*e.g.*, Clémence, 2005 ; Van Breugel *et al.*, 2006). Toutefois, l'état de préservation des tests de coccolithophoridés en coccosphères souvent dissociées sur place (Goy, 1979) reste un argument en faveur d'un environnement hydrodynamique extrêmement calme. La conservation de ces faciès organiques reflète deux conditions paléoenvironnementales :

- une forte production primaire dans la zone photique, principalement par les coccolithophoridés (Huc, 1976 ; Goy, 1979) et
- une tranche d'eau et un milieu interstitiel du sédiment réducteurs afin de conserver de grandes quantités de matière organique.

Au cours du Toarcien inférieur, à la base de la zone à Serpentinum, les dépôts deviennent laminés (Figure 1 - 18). Cette structure sédimentaire s'explique par l'absence de bioturbation liée à la disparition des faunes benthiques. Ces niveaux sont toujours associés à de fortes teneurs en matière organique (10 à 20%). Ce type de faciès indique des conditions à la fois réductrices (permettant la conservation de la MO) et anoxiques (expliquant l'absence de faune benthique) des eaux de fond.

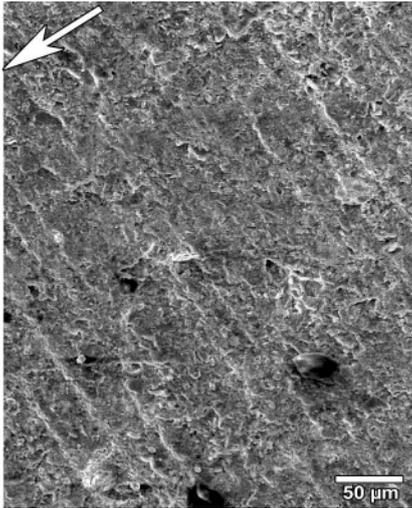


Figure 1 - 18 : Micrographie au MEB sur cassure fraîche d'un échantillon de la coupe de Dotternhausen, SW Allemagne (*in Bour et al., 2007*). *les plans de stratification sont soulignés par les niveaux blancs (voir texte). La flèche indique la polarité du cliché.*

Dans ces dépôts du Toarcien inférieur, il n'est pas rare de trouver des faunes nectoniques (poissons et de chondrichtyens) abondamment décrites dans le Toarcien belge et luxembourgeois (Delsate, 2003). Les coccolithophoridés sont par ailleurs abondants dans ces dépôts. Ceci implique la présence d'eaux oxygénées qui peuvent être liées à la stratification des eaux.

Stratification des eaux, individualisation des corps d'eau

De nombreux auteurs rapprochent l'environnement du Toarcien inférieur des bassins Ouest-européen à celui de la Mer Noire actuelle à partir de laquelle la définition "euxinique" a été établie (de Pont-Euxin). Des indices géochimiques de fortes salinités de l'eau de mer, comme les hopanes réarrangés existent pour le Toarcien inférieur (Jordan, 1974 ; Riegel *et al.*, 1986 ; Farrimond *et al.*, 1989). Deux hypothèses sont proposées quant aux sources des apports de sel : i) le lessivage des formations évaporitiques du Trias mises à nu au droit de failles normales (Bassoulet et Baudin, 1994) et-ou ii) le fort taux d'évaporation dans les aires marines peu profondes et confinées en contexte climatique relativement chaud (Farrimond *et al.*, 1989).

La solubilisation de sel dans l'eau de mer et-ou l'augmentation de la décharge d'eau douce par les rivières a pour conséquence la stratification dite haline de deux corps d'eau par différence de densité. En effet, l'eau salée, plus dense va constituer une masse d'eau profonde et donc plus froide ; laissant place au-dessus d'elle un milieu de salinité normale et plus chaud. Les conséquences sur la biosphère sont donc directement répercutées sur les organismes benthiques puisque les échanges avec les eaux de fond donc l'oxygénation vont être rendus plus difficiles.

Toutefois, l'anoxie peut s'étendre à la zone photique de la tranche d'eau au moins dans sa partie inférieure. La mise en évidence de ce phénomène repose sur la présence de marqueurs organiques comme des pigments lipidiques de Chlorobiaceae (Koopmans *et al.*, 1996 ; Schwark et Frimmel, 2004 ; van Breugel *et al.*, 2006). Cette configuration paléocéanographique est alors désignée par l'expression anglaise "*Photic Zone Anoxia*" ou le sigle correspondant "*PZA*".

L'isorénieratène est un composé organique qui n'est produit que par des organismes type *green sulfur bacteria* (conditions anaérobies strictes et exposition lumineuse suffisante). Ce composé est souvent retrouvé en configuration géologique, c'est-à-dire non dégradé dans le sédiment sous forme d'aryls-isoprénoïdes.

Les variations de l'état rédox de la colonne d'eau et du sédiment au cours du Toarcien inférieur en domaine NW européen sont schématisées dans la Figure 1 - 19.

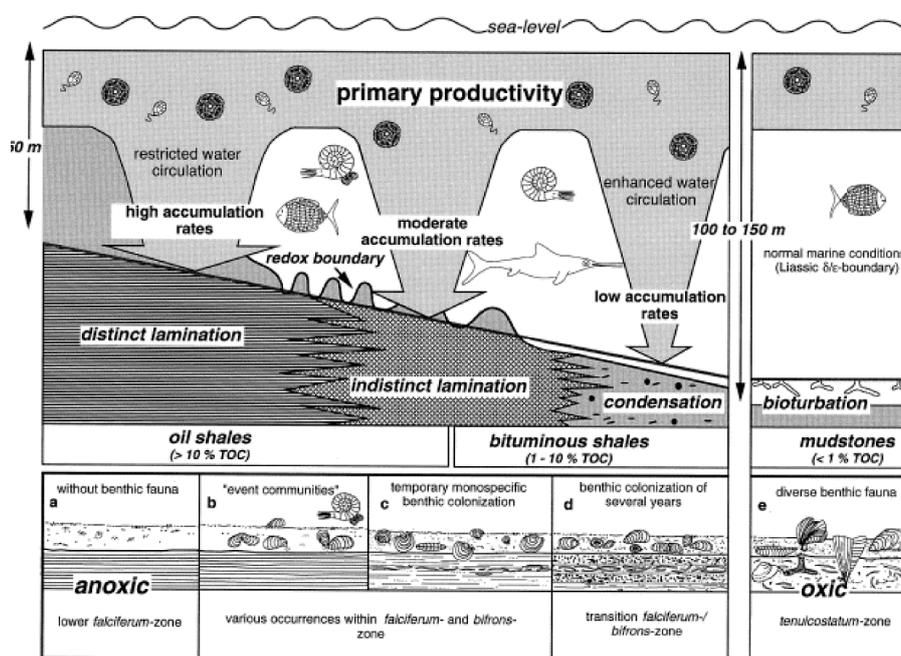


Figure 1 - 19 : Évolution de la sédimentation proposée par Röhl *et al.* (2001) pour les Posidonienschiefer du Toarcien inférieur de la coupe de Dotternhausen (SW Allemagne).

Les environnements anoxiques dans lesquels se déposent les faciès organiques laminés (Posidonienschiefer ou Schistes carton) sont caractérisés par une restriction des circulations des masses d'eaux et par un fort taux de sédimentation. Les sédiments sont macroscopiquement laminés et dénués de faunes benthiques. On y retrouve des aryls-isoprénoïdes dont l'analyse quantitative et qualitative (Schwark et Frimmel, 2004) montre que la PZA s'est maintenue sur de relativement longues périodes (supérieures à la dizaine d'années).

Les environnements dysoxygènes et moins restreints conduisent au dépôt de sédiments contenant des faunes benthiques, planctoniques et nectoniques. Ils sont bioturbés et présentent des

taux d'accumulation plus faibles avec des taux de COT modestes (0,5 à 2% en moyenne). Toutefois, des diagnostics de PZA ont été documentés dans ces niveaux, mais l'anoxie a vraisemblablement été interrompue par des périodes de réoxygénation de la colonne d'eau à l'échelle saisonnière.

V. 2. L'Europe méridionale : la Téthys méditerranéenne

V. 2. 1. Le Bassin lusitanien

V. 2. 1. 1. Présentation générale du Lias portugais

Le Bassin Lusitanien a une position particulière par rapport aux autres bassins téthysiens ouverts puisqu'il se structure selon un sillon orienté Nord-Sud sur les contreforts Ouest de la Meseta ibérique (Figure 1 - 16). Dans ce contexte de structuration influencée par la tectonique locale, ce bassin en extension s'organise selon une rampe monoclinale et les phénomènes sédimentaires gravitaires sont développés (Duarte *et al.*, 2003). Des systèmes de horst se développent à cette période comme celui correspondant à la plate-forme de Berlengas-Farilhões qui alimente le bassin en éléments détritiques.

Les faunes sont clairement dominées par des formes téthysiennes, mais quelques spécimens du domaine boréal sont documentés (Mouterde, 1955) et confirment l'homogénéisation des faunes et les échanges de masses d'eau au cours du Toarcien.

V. 2. 1. 2. Faciès et lithostratigraphie

Les séries sédimentaires observées au sein de ce bassin sont hémipélagiques. On peut retrouver comme pour la coupe de Rabaçal, aux environs de Coimbra (Baudin, 1989) une superposition de turbidites au Toarcien inférieur. Nous décrivons ici la succession des faciès typiques de la partie médiane du bassin, comme celle de la coupe de Peniche.

Le Domérien correspond à un faciès de type marno-calcaire (Formation de Lemedé). Ces dépôts sont riches en macrofaunes (brachiopodes, bélemnites et ammonites). La succession des horizons à ammonites y est bien définie et suggère que la sédimentation n'a pas connu d'arrêt notable lors de la séquence P18 (*sensu* Hardenbol *et al.*, 1998). Les coupes de ce bassin permettent l'accès à un Domérien sommital et à un Toarcien basal, souvent absents dans les autres bassins boréaux ou téthysiens.

Le Toarcien inférieur et moyen appartiennent à la Formation de Cabo Carvoeiro qui s'étend jusqu'à l'Aalénien. Il s'agit de marnes plus ou moins sombres, le terme portugais "carvoeiro" faisant allusion à son contenu charbonneux. Dès la zone à Levisoni, des phénomènes gravitaires rompent la monotonie de la sédimentation essentiellement détritique fine de la zone à Polymorphum.

V. 2. 2. Le Bassin de Marches-Ombrie

Le domaine téthysien correspond au cours du Lias à un environnement hémipélagique peu profond (tempestites décrites par Mattioli et Pittet, 2004a), plus distal par rapport aux sites de la plate-forme NW-européenne, et ouvert à l'Ouest sur l'océan téthysien. Toutefois, la fossilisation de la matière organique y est moins bonne, aboutissant à une expression moins marquée, voire une absence de faciès organiques (Jenkyns, 1988 ; Baudin, 1989 ; Bassoulet et Baudin, 1994). D'une manière générale, les dépôts sont donc également moins terrigènes, mais il est difficile d'évaluer la balance entre une plus forte production carbonatée et un plus faible détritisme. Des topographies plus accentuées sont avérées pour ce domaine par des dépôts gravitaires (faciès *Ammonitico Rosso*, turbidites). Des zones de hauts-fonds pélagiques sont décrites (Jenkyns, 1988 ; Cresta *et al.*, 1988 ; Morettini *et al.*, 2002 ; Mattioli et Pittet, 2004) et témoignent également de l'activité tectonique en blocs basculés qui structure ces bassins du domaine méditerranéen. Les faunes nectoniques et benthiques sont également mieux représentées dans ce domaine du fait de conditions paléocéologiques plus favorables.

V. 2. 2. 1. Présentation générale

Le Bassin d'Ombrie-Marches se situe en Italie centrale, dans la partie Nord des Apennins. Cet ensemble sédimentaire, de position paléolatitudinale d'environ 20°N (Figure 1 - 16), livre des faunes d'affinité essentiellement téthysienne. Il présente des faciès organiques à teneurs relativement modestes (COT ~ 0,5% en moyenne, max. 3 %) et limités sporadiquement à de minces niveaux de *Black Shales* (Jenkyns, 1988 ; Baudin, 1989).

La formation du Bassin de Marches-Ombrie est liée aux mouvements extensifs du Jurassique inférieur et au rifting dans la partie occidentale de la Téthys. La plate-forme carbonatée (*Calcare Massiccio*) qui couvrait ce secteur depuis le Norien et dont il persistera au Sud la plate-forme des Abruzzes s'est disloquée par le jeu des failles normales. Cette activité distensive est facilitée par un niveau de décollement constitué par les évaporites triasiques (Formation d'*Anidriti di Burano*). La structure du bassin conduit alors une morphologie marquée par une série de microbassins relativement profonds et séparés par des hauts-fonds pélagiques. L'épaisseur des dépôts du Jurassique inférieur est donc très irrégulière à l'échelle du bassin avec de nombreuses condensations sédimentaires et lacunes de non-dépôt sur les parties les plus hautes.

V. 2. 2. 2. Faciès et lithostratigraphie du Lias supérieur

Cette synthèse des travaux régionaux sur l'Italie Centrale est principalement tirée de Cresta *et al.* (1988) et Monaco *et al.* (1994).

La Corniola

Cette formation s'étend du Sinémurien supérieur au Toarcien inférieur et correspond à une sédimentation carbonatée avec des bancs pluricentimétriques de calcaire gris brun à texture *mudstone*. Le sommet de la formation est marqué par un ou deux niveaux de surfaces durcies (*hard ground*). La limite entre le Domérien et le Toarcien est souvent absente avec une lacune partielle de la dernière zone du Plienbaschien et du Toarcien basal.

La partie sommitale de cette formation est datée du Toarcien et montre des intercalations argileuses et calcaires avec des phénomènes de nodulisation siliceuse.

Les Marnes de Monte Seronne

Elles sont datées du Toarcien inférieur par les nombreuses faunes de *Dactylioceras* qu'elles livrent. La base de la formation est composée d'alternance de bancs calcaires et d'intercalation marneuses, semblable à la Corniola, mais où la composante marneuse s'accroît. Ensuite, cette formation est essentiellement formée de marnes plus ou moins sombres interrompues par des passées plus carbonatées (calcarénites). Ces marnes sont l'expression dans la tendance à une sédimentation détritique fine connue à l'échelle de tous les bassins Ouest téthysiens durant le Toarcien inférieur.

Certaines coupes (Valdorbia, Fosso del Presale, Colle d'Orlando, Pozzale) montrent des niveaux relativement riches en matière organique, aux alentours de 3% de COT (*livello anossico*).

Le Rosso Ammonitico Umbro-Marchigiano (RAUM)

Cette formation surmonte les Marnes de Monte-Seronne, elle est datée du Toarcien supérieur (*pro parte*). Il s'agit de faciès calcaires marneux et calcaires noduleux avec de nombreuses figures de tempêtes. Les nodules souvent elliptiques à grand axe parallèle au plan de stratification sont de taille modeste de un à quelques centimètres. La matrice est marneuse à argileuse et souvent de couleur rouge. Le nom de cette formation vient de cette couleur et du fait que les marnes sont riches en ammonites. Ces dépôts représentent un excellent niveau-repère à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens.

V. 2. 2. 3. Paléoenvironnements

Deux grands types d'environnements sont rencontrés dans ce bassin et s'expliquent par une différence de profondeur et la proximité de zones de hauts-fonds pélagiques (Figure 1 - 20). Les sites situés sur les hauts-fonds, comme aux alentours de la région de Pérouse : coupe de Somma (Mattioli et Pittet, 2002) ou Migiana (Macchioni, 2002) sont des séries condensées sans évolution notable des conditions environnementales durant le Toarcien inférieur. Une rupture plus prononcée de la sédimentation au passage Domérien - Toarcien est matérialisée par le dépôt de sédiments beaucoup plus argileux au Toarcien qu'au Domérien. Au sommet du Toarcien inférieur et dans le Toarcien moyen, ces séries de haut-fond enregistrent également le faciès RAUM, tout comme les sites plus profonds.

Pour les sites plus pélagiques et profonds, la sédimentation ne s'affranchit jamais des arrivées terrigènes puisque la partie toarcienne des Marnes de Monte Serrone montre une part importante de matériel détritique sous la forme : i) d'argiles et de quartz ou encore par le dépôt de turbidites.

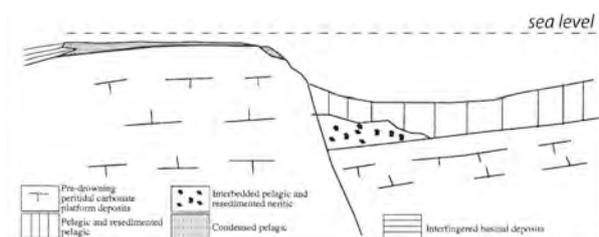


Figure 1 - 20 : Schématisation de la structuration du Bassin d'Ombrie-Marches et position des coupes étudiées sur le transect proximal-distal (d'après Morettini *et al.*, 2002).

Pour la coupe de bassin de référence de cette période (Valdorbia), une évolution des conditions paléocéologiques et un indice de bioturbation sont proposés par Monaco *et al.* (1994) et Monaco (1995). Ceci permet de mettre en évidence un milieu sous-oxygéné avec notamment des formes allongées de foraminifères typiques d'environnements anoxiques (Bernard, 1986). Les données géochimiques (Jenkyns, 1988 ; Parisi *et al.*, 1996) confirment des conditions dysoxiques et réductrices dans la colonne d'eau et dans le sédiment au cours du Toarcien inférieur, dans la zone à *Tenuicostatum* ("*livello anossico*" *sensu* Monaco *et al.*, 1994 ou "*oxygen-poor interval*" *sensu* Parisi *et al.*, 1996).

Dans la partie supérieure de la Formation, au niveau du sommet de la zone à Mirabile, des environnements infra- à circa-littoraux sont avancés (Cresta *et al.*, 1988) par l'analyse micropaléontologique des ostracodes : abondance des *Procyteridea* vs. pauvreté de *Bairdia*. Dans la zone à *Serpentinus*, l'occurrence de *Polycop* indiquerait ensuite l'approfondissement du milieu vers un environnement bathyal.

CONCLUSIONS

Le Jurassique inférieur est une période profondément marquée par son contexte géodynamique très actif, lié à la dislocation du continent unique. Au cours du Lias, l'ouverture de l'Atlantique est associée à une période de volcanisme intense (*CAMP* puis Karoo-Ferrar) aboutissant à une période de *greenhouse*.

L'évolution du niveau marin est marquée par une transgression au premier, au second (transgression liasique) et troisième ordres. Cette élévation du niveau marin de forte amplitude et la disposition des masses continentales à cette époque conduit à une forte productivité connue à l'échelle du Lias. Au cours du Toarcien inférieur, l'inondation maximale des plates-formes Nord-Ouest européennes paraît être l'élément déclencheur d'un événement anoxique océanique.

Une sédimentation essentiellement argileuse se met en place d'une manière généralisée au Toarcien. Durant la zone à *Falciferum*, le contexte anoxique permet le dépôt de Black Shales avec des teneurs en COT pouvant atteindre localement 20%. En milieu plus ouvert (Téthys occidentale), les contenus organiques sont moindres et associés à des conditions paléocéologiques moins anoxiques.

L'ensemble de ces modifications paléocéanographiques, répondant en premier lieu à l'évolution géodynamique, provoque une crise biologique mineure. Ces événements océaniques sont également retranscrits dans l'enregistrement chimostratigraphique de l'eau de mer et de l'atmosphère au premier rang desquels une excursion négative du rapport isotopique du carbone enregistrée avec une amplitude inhabituelle dans le carbonate marin, la matière organique et les bois continentaux. La compréhension de cette anomalie isotopique nécessite de mieux contraindre :

- 1) sa globalité dont la mise en évidence est rendue difficile par l'absence de sites océaniques profonds pour cette période,
- 2) son synchronisme avec les problèmes de définitions biostratigraphiques bien connus pour cet étage,
- 3) les porteurs de cet accident et notamment dans les carbonates marins. La variabilité de ses constituants et la fiabilité de son enregistrement géochimique peuvent compromettre la validité de ce type d'analyses,
- 4) l'importance des phénomènes locaux qui peuvent également perturber ponctuellement l'évolution physico-chimique de l'eau de mer,
- 5) les variations de l'amplitude de l'accident isotopique avec une différence notable entre le domaine NW européen et le domaine téthysien.

CHAPITRE

2

SÉPARATION ET QUANTIFICATION DES CONSTITUANTS DES SÉDIMENTS

Introduction

L'apport méthodologique de ce travail sur l'étude de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ au Toarcien inférieur est la validation de sa signification primaire dans des environnements et des faciès très différents. Ceci passe principalement par la comparaison de l'enregistrement de la phase carbonatée totale (*bulk carbonate*) et des différents types de constituants qui la composent. L'évolution des paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau est ainsi bien mieux contrainte et cela permet d'envisager l'influence de la diagenèse sur une série sédimentaire. Les différentes méthodologies mises en œuvre dans ce travail permettent de :

i) identifier sur une série de coupes appartenant à des différents bassins l'**accident isotopique du $\delta^{13}\text{C}$** , en caractérisant son amplitude et sa position biostratigraphique, et en replaçant ce marqueur dans son évolution géochimique à plus long terme,

ii) identifier et quantifier les **porteurs carbonatés du signal géochimique** (isotopes stables et éléments traces), c'est-à-dire caractériser les assemblages de constituants carbonatés : typologie et proportions relatives des différents constituants. Pour cela, des séparations granulométriques couplées à une étude de minéralogie semi-quantitative des phases carbonatées permettent des analyses géochimiques plus ciblées que celles mesurées sur carbonate total.

iii) distinguer le signal porté par les **phases diagénétiques** de celui de l'enregistrement primaire (particules précipitant à partir de l'eau de mer).

En complétant cette étude isotopique de détail, la minéralogie des phases minérales non carbonatées (quartz, pyrite, argiles) permet de préciser l'évolution sédimentaire terrigène des séries étudiées (importance du détritisme, conditions rédox du sédiment).

Enfin, en complément, la **matière organique** des sédiments sera étudiée par une approche classique (pyrolyse Rock-Eval), complétée par quelques essais de caractérisation de biomarqueurs moléculaires. Une tentative de reconstitution des variations de la production primaire dans la zone photique et des fluctuations des conditions rédox au cours de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ sera réalisée.

I. PRÉSENTATION DES CONSTITUANTS CARBONATÉS DES SÉDIMENTS ÉTUDIÉS

Dans les sédiments marins, la fraction carbonatée fine est généralement constituée d'un mélange de particules ayant des origines différentes (production pélagique, cristallisation diagenétique, exportation à partir d'environnements proximaux, ...). Les analyses géochimiques effectuées sur carbonate total sont complexes à interpréter du fait de la superposition d'enregistrements géochimiques différents. Il est donc important de définir le plus précisément possible la nature de l'assemblage en **estimant** la contribution de chaque constituant carbonaté au carbonate total (*bulk carbonate*).

Dans le contexte dysoxique voire anoxique du Toarcien inférieur, la dégradation de la matière organique peut ainsi modifier le signal isotopique du carbonate total par réprécipitation de carbonates isotopiquement très négatifs (Muller et Suess, 1979). Cet effet diagenétique induit un biais du fait que ces carbonates précipitent à partir de fluides interstitiels non représentatifs des paramètres isotopiques de l'eau de mer.

Établir une typologie des grains carbonatés d'un échantillon permet de mieux caractériser l'assemblage carbonaté et donc de comprendre la signification de l'analyse géochimique. Nous présentons ici de manière exhaustive, et dans l'ordre de leur importance dans la phase carbonatée des échantillons traités au cours de ce travail, les particules en s'attachant à la signification du signal géochimique qu'elles portent.

I. 1. Les particules biogènes

Ces particules possèdent des structures univoques indiquant leur appartenance à un groupe biologique donné. Les nannofossiles calcaires sont les particules les plus fréquemment observées et composent la majeure partie de la fraction calcitique des sédiments sur tout l'intervalle considéré. Les particules biogéniques ont cristallisé à partir de fluides modifiés par rapport à l'eau de mer. Ces modifications (isotopiques et élémentaires) s'expliquent par les processus biochimiques mis en jeu depuis le transport des molécules (traversées membranaires) jusqu'aux processus de cristallisation de la calcite. L'ensemble de ces phénomènes, qui induisent une différence entre la signature géochimique des calcites biogènes et celle de l'eau de mer, est repris sous la notion d'effet vital.

I. 1. 1. Les nannofossiles calcaires

Les nannofossiles calcaires sont produits par des algues photosynthétiques unicellulaires se développant dans la zone photique. Les analyses géochimiques sur ces nannofossiles reflètent donc les variations de la physico-chimie de la zone photique de l'eau de mer. Précisons que pour les taxons du Jurassique inférieur, les habitats (étagement dans la zone photique), la paléocéologie des espèces et l'intensité des processus de biofractionnement ne sont connus avec certitude.

Le groupe des coccolithophoridés

Étant autotrophes, ces algues unicellulaires se développent uniquement dans la zone photique et minéralisent, par comparaison avec les formes actuelles, de la calcite à partir du milieu intracellulaire (Paasche, 1962). Cette calcite n'est donc pas en équilibre avec la composition physico-chimique de l'eau de mer puisque les voies d'acquisition du carbone nécessaire à la photosynthèse engagent des réactions fractionnantes. C'est la notion de biofractionnement ou d'effet vital sur lesquels nous reviendrons amplement.

Durant la vie de l'organisme, la calcite produite sous forme monocristalline est agencée en coccolithe dans le coccolithosome (élément figuré du cytoplasme et dérivé de l'appareil de Golgi) ; les coccolithes sont expulsés du cytoplasme pour former un exosquelette entourant toute la cellule, c'est la coccosphère dont le rôle reste mal défini (voir la synthèse de Young, 1994 sur cette question).

Ainsi, les coccolithes que l'on retrouve dans les sédiments proviennent du démantèlement de la coccosphère après la mort de l'algue. Pour la structure, rappelons brièvement qu'un coccolithe est constitué par un bouclier formé de l'agencement des articles monocristallins (lithes). Ce bouclier définit un espace vide au centre du coccolithe, l'aire centrale. Cette dernière peut être occupée par des structures calcifiées (pont, hampe). Dans le cas des muralithes (comme le genre *Crepidolithus*,

Figure 2 - 1), les boucliers sont très peu développés ; le corps du coccolithe est formé par un bord d'aire centrale épaissi ("*rim*").



Figure 2 - 1 : Microphotographie MEB d'un coccolithe du genre *Crepidolithus* du Toarcien inférieur.

(sondage de Sancerre, cote 342,01 mètres).

Les espèces rencontrées dans les sédiments du Toarcien seront illustrées au fil de la présentation des sites.

Le groupe des dinoflagellés calcaires

Pour le Jurassique inférieur, un groupe joue un rôle important dans la sédimentation carbonatée de cette période : les schizosphères (Noël et Busson, 1991 ; Claps, 1995 ; Cobianchi et Picotti, 2001 ; Mattioli et Pittet, 2002). Le représentant unique est l'espèce *Schizosphaerella punctulata*. Cet organisme est composé de deux valves hémisphériques emboîtées selon différents modes d'agencement. Ces formes ont été rapprochées du groupe des dinoflagellés calcaires (Kälin et Bernoulli, 1984) et seraient des calcisphères, c'est-à-dire minéralisées tout au long du cycle de vie végétatif des dinoflagellés.



Figure 2 - 2 : Microphotographie au MEB de *Schizosphaerella punctulata* dans les Schistes à Posidonies, SW Allemagne, in Röhl et al. (2001).

Barre d'échelle : 4 microns

Ce taxon apparaît à la base de l'Hettangien et fait partie des nouvelles espèces reconquérant le milieu marin après la crise Trias - Lias. Les schizosphères sont pour l'intervalle Hettangien - Plienbaschien, le principal nannofossile calcaire sédimenté dans les séries NW européennes. Pour cette raison, Noël et Busson, 1991 prêtent à ces nannofossiles calcaires un rôle "lithoconstructeur", c'est-à-dire responsable de la formation de faciès carbonatés.

Le groupe des incertae sedis : les nannolithes

Parmi les autres nannofossiles calcaires présents dans les séries toarciennes, *Orthogonoides hamiltoniae* est un fossile dont l'affinité biologique est incertaine ; il n'existe pas d'équivalent morphologique dans l'actuel (*incertae sedis*). Ce taxon a une extension stratigraphique qui se limite au Toarcien inférieur (Bown et al., 2004). Leur abondance n'est jamais très importante dans l'assemblage des nannofossiles, et leur extension stratigraphique est cantonnée aux niveaux anoxiques du Toarcien

inférieur (*ibid.*). Ces organismes sont constitués de six branches non ornementées, réunies orthogonalement pour former le corps central. Ils ont été comparés par Wiegand (1984) au genre *Imperiaster* trouvé à la limite Paléocène - Éocène (Martini, 1970).

Remarque sur la sédimentation des nannofossiles

Les mécanismes de sédimentation du nannoplancton calcaire restent mal définis pour les temps anciens. Il peut s'agir d'une décantation directe dans la tranche d'eau (pluie pélagique) mais un autre phénomène rend la sédimentation plus efficace : la prédation par les copépodes, les tuniciers (Honjo et Roman, 1978 ; Steinmetz, 1994) ou d'autres organismes équivalents. Ce mécanisme permet aux tests calcaires de traverser la colonne d'eau sans être exposés à la dissolution par la protection du gangue organique entourant la pelote fécale. Dans les sédiments, ces amas se retrouvent sous forme d'amygdales blanchâtres de petite taille (0,1 mm environ). L'observation de ces amas de coccolithes, qui livrent parfois des coccophères entières et bien préservées, a été abondamment décrite dans le Toarcien inférieur du Bassin de Paris (Goy, 1979).

I. 1. 2. Les microfossiles

Une partie bien plus faible (<1 %) des constituants carbonatés biogéniques des sédiments correspond aux microfossiles (essentiellement les foraminifères benthiques et les ostracodes). Ces derniers sont reconnaissables aux différentes échelles d'observation depuis les organismes entiers (> 60 microns) jusqu'à des cristaux de tailles réduites (< 20 microns) présentant des structures biologiques (perforations de foraminifères par exemple).

Dans le Toarcien inférieur, les foraminifères planctoniques sont absents et les formes benthiques ainsi que les ostracodes disparaissent lorsque se mettent en place les conditions anoxiques. Il n'est donc pas possible d'établir un enregistrement géochimique parallèle entre le carbonate total et les microfossiles sur cet intervalle.

I. 1. 3. Les bélemnites

Pour de nombreuses séries mésozoïques, des analyses géochimiques sont faites sur la calcite des rostrés de bélemnites (mollusque céphalopode). Ce type d'analyse est censé s'affranchir des perturbations diagénétiques et refléter un signal primaire de l'eau de mer dans laquelle ces organismes évoluent. Cependant, nous verrons qu'il existe de fortes incertitudes sur le mode de vie et la biogéochimie des organismes nageurs.

Les rostrés sont abondants dans le Domérien. Leur accumulation dans des niveaux condensés est fréquente et constitue souvent un repère stratigraphique (limite Domérien - Toarcien). Toutefois,

dans les séries toarciennes, ces macrofossiles deviennent rares et leur récolte est exceptionnelle dans les faciès anoxiques.

Comme nous le verrons, les analyses isotopiques faites sur rostrales de bélemnites constituent un enjeu de première importance dans la problématique de ce travail.

I. 2. Les particules non biogènes ou d'affinité incertaine

I. 2. 1. Les monocristaux calcitiques

Des cristaux calcitiques sont fréquemment observés dans les sédiments étudiés. Il s'agit principalement de monocristaux de taille supérieure à 8 microns (**macrocristaux calcitiques**). À l'observation optique, les caractéristiques communes de ces cristaux sont i) une épaisseur souvent modeste supposée par des teintes de biréfringence élevées et un zonage concentrique fréquent des monocristaux.

Les particules de taille plus réduites, inférieures à 5 microns et appelés *micarb* (Erba, 1992 ; Bellanca *et al.*, 1996 ; Mattioli et Pittet, 2002 ; Minoletti, 2002 ; Beltran, 2005 ; Turpin, 2006), mais sans connotation génétique, sont plus difficiles à caractériser en raison des limites de l'observation optique. Leur origine est actuellement l'objet de nombreuses controverses : précipitation physico-chimique à partir de l'eau de mer, fragmentation de particules biogènes, exportation d'environnements proximaux, diagenèse, *etc...* (Schlager et Chermak, 1979 ; Mattioli et Pittet, 2002 ; Turpin, 2007).

I. 2. 2. Les monocristaux dolomitiques

Des particules dolomitiques sont souvent associées aux environnements confinés (Jenkyns, 1988 ; Mélières, 1991 ; Hanzo *et al.*, 1994). Il s'agit de rhomboédres automorphes dont la gamme de taille est comprise entre 5 et 30 microns (**macrocristaux dolomitiques**). À l'observation microscopique en frottis, ces monocristaux présentent de forts reliefs et des teintes de polarisation beiges à verdâtres et ne sont jamais zonés (Figure 2 - 3).

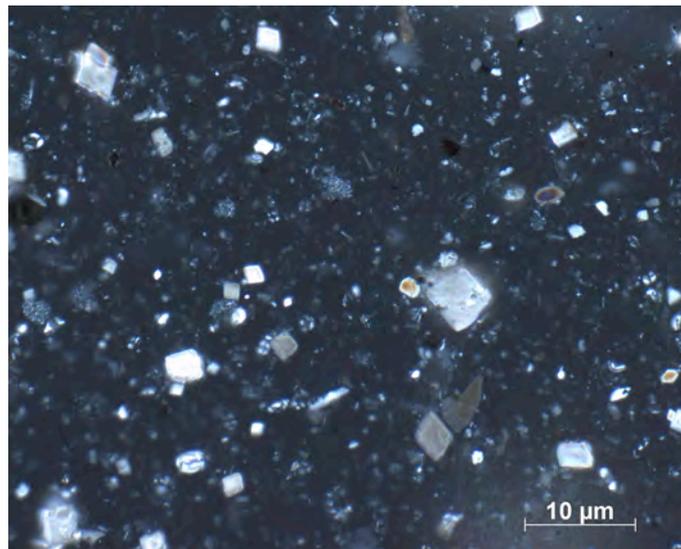


Figure 2 - 3 : Observation en microscopie optique (LPA) de l'échantillon 349,22 (Toarcien du sondage de Sancerre). Échantillon brut.

on note la forte abondance des rhomboèdres automorphes (dolomite) et d'une pâte de fond difficilement reconnaissable.

I. 3. Méthodes d'observation des particules et estimation de leur préservation

Les particules sédimentaires des échantillons bruts et des fractions isolées ont été observées en microscopie optique à haute résolution (grossissement x 1500). Ces observations sont effectuées à partir de préparation de frottis. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un système de diffraction des rayons X permet des observations à l'échelle des ultrastructures, mais également des analyses élémentaires ponctuelles sur ces particules. Ces techniques permettent de connaître la nature de l'assemblage des particules sédimentaires composant un sédiment : quartz, pyrite, carbonates, matière organique, etc...

I. 3. 1. Figures de dissolutions des grains carbonatés

La dissolution des particules biogéniques et notamment des coccolithes affecte prioritairement l'aire centrale, pouvant aller jusqu'à sa dissolution totale du fait d'une plus grande sensibilité à un environnement agressif acide. À très fort grossissement, une corrosion du pourtour du coccolithe peut également être observée avec des arêtes cristallines qui deviennent saillantes.

Sur les monocristaux, il est très difficile de faire la part entre défauts de croissance et dissolution partielle.

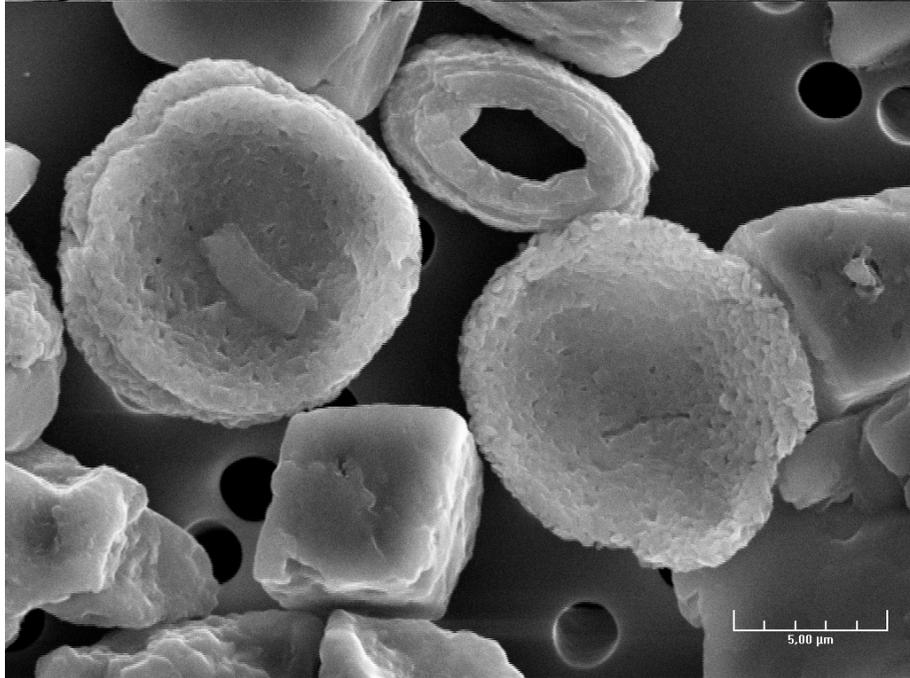


Figure 2 - 4 : Microphotographie au MEB de particules d'un échantillon du Toarcien du sondage de Sancerre, Cher (cote 345,50 m). Fraction 5 à 8 microns.

Les quatre grains centraux de la Figure 2 - 4 sont des particules carbonatées : deux valves de *Schizosphaerella* à gauche et à droite, un rhomboèdre automorphe, légèrement dissout, de dolomite en bas et une vue proximale d'un coccolithe du genre *Crepidolithus* en haut.

I. 3. 2. Figures de recristallisations

La connaissance de la structure primaire des particules biogéniques permet également de mettre en évidence des croissances cristallines diagénétiques apposées à la calcite primaire (remplissage des loges des foraminifères, de l'aire centrale des coccolithes, excroissance par apposition de cristaux diagénétiques, ...).

Dans le groupe des nanfossiles calcaires, signalons l'existence d'un phénomène diagénétique affectant les schizosphères en raison de la structure de leurs tests. Ce phénomène a été décrit par Noël et Busson (1991) et consiste en un remplissage par des monocristaux calcitiques à croissance syntaxiale de très petites tailles.

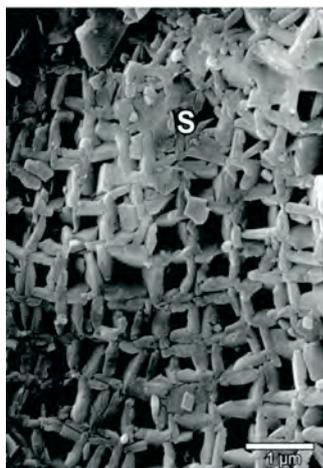


Figure 2 - 5 : Microphotographie au MEB à très fort grossissement du test d'une schizosphère *in Bour et al. (2007)*

On note une partie inférieure exempte de remplissage secondaire et à gauche du « S », l'apposition de rhomboèdres.

II. TECHNIQUES DE SÉPARATIONS DES CONSTITUANTS D'UN ÉCHANTILLON

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux tentent de s'affranchir des problèmes liés à la conservation du signal géochimique dans le carbonate total. Par exemple, le piquage et l'analyse de foraminifères isolés a permis de reconstituer d'une manière plus fiable l'évolution de la composition physicochimique de l'eau de mer à différentes époques et de mettre en évidence, par exemple, des découplages entre l'évolution des tranches d'eaux superficielle et profonde par l'analyse comparée des formes planctoniques et benthiques. Or, cette approche n'était, jusqu'à peu, pas applicable aux particules de petites dimensions (nannofossiles calcaires) qui représentent pourtant l'essentiel de la fraction carbonatée des sédiments.

De plus, pour les dépôts du Toarcien inférieur et notamment dans les faciès *Black Shales*, les microfossiles ne permettent pas une étude géochimique sur foraminifères car ceux-ci y sont très rares du fait des extinctions biologiques qui les affectent à cette période (voir plus haut).

La vérification de la validité de l'enregistrement obtenu par analyse sur carbonate total passe donc par l'analyse spécifique d'autres producteurs carbonatés présents dans ces échantillons comme la nannoflore calcaire. Ceci a été rendu possible par l'utilisation d'une technique novatrice (Minoletti *et al.*, 2001 ; Minoletti, 2002) mise au point afin de pouvoir séparer physiquement des particules de tailles inférieures à 20 microns et comprenant donc le spectre de taille des nannofossiles calcaires et des grains carbonatés monocristallins. Des adaptations et des nouveaux traitements ont été développés au cours de ce travail, notamment pour pouvoir traiter des sédiments dans lesquels la fraction terrigène est le composant majeur, et dépasser l'utilisation du seul critère granulométrique pour concentrer sélectivement les constituants sédimentaires (Minoletti *et al.*, 2006 ; Minoletti *et al.*, *in prep*).

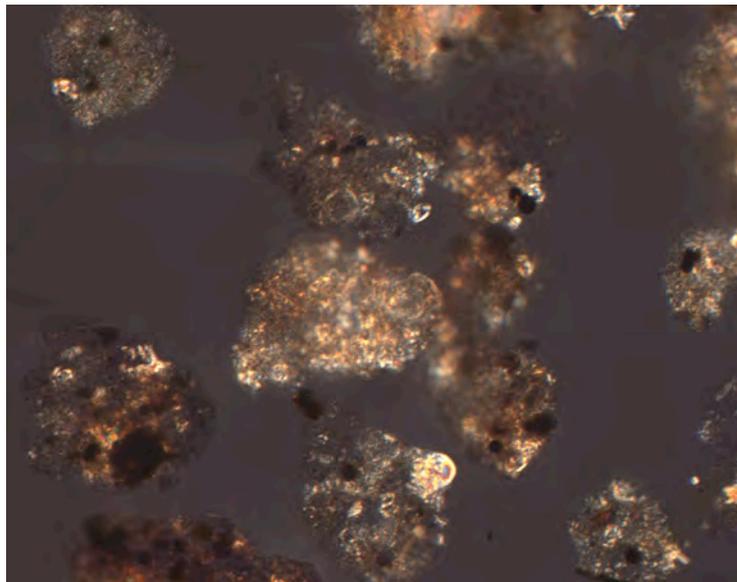
II. 1. Étapes de prétraitement des échantillons

Les techniques d'études sur fractions séparées permettent de séparer les différents constituants du sédiment des particules grossières (foraminifères, concrétions inframillimétriques, ...) aux particules les plus fines de l'ordre de quelques micromètres (nannofossiles, *micarb*). Les traitements classiques pour réaliser cette désagrégation consistent à concasser, voire broyer l'échantillon brut et de le soumettre aux ultrasons pendant parfois plusieurs heures. L'inconvénient de ce prétraitement est triple : il est souvent inefficace, il modifie la granulométrie originale de l'échantillon et il endommage les particules les plus fragiles, comme les structures fines, creuses et délicates des foraminifères, par exemple.

Pour ces raisons, le **Chlorure de Benzalkonium (BKC)** a été utilisé pour l'étape de désagrégation ménagée des échantillons argileux et marneux. Ce produit organique possède des propriétés détergentes puissantes qui permettent de séparer plus facilement les particules dans ce type de sédiment, soit en vue de leur tamisage (extraction des foraminifères ou des éléments grossiers en général), soit pour mettre en oeuvre les microséparations sur membrane. L'utilisation de tels détergents (savons, Calgon) est classique et déjà ancienne, notamment pour isoler les foraminifères d'un échantillon. Toutefois, il s'imposait de trouver un produit à la fois efficace, approprié (homogénéisation avec la suspension contenant l'échantillon, facilité de rinçage) et compatible avec des analyses géochimiques de précision en aval des traitements.

L'échantillon à traiter est grossièrement effrité (prétamisage < 0,5 millimètres) puis immergé dans une solution à 5% de BKC. Après deux jours de contact de l'échantillon concassé avec la solution, on obtient une suspension fine de l'échantillon dans laquelle les éléments sont séparés. Les techniques de double décantation (Eshet, 1996) visant à éliminer les argiles deviennent d'autant plus efficaces que les argiles sont dispersées.

Des agrégats irréductibles peuvent persister malgré ce traitement. Des analyses par DRX ont montré que pour dans les échantillons marneux et organiques, les agrégats étaient systématiquement composés d'une forte proportion de pyrite (Figure 2 - 6) qui à un rôle de liant.



**Figure 2 - 6 : Agrégats liés par la matière organique et la pyrite.
Coupe de Bascharage (400 cm).**

*On observe des nannofossiles (coccolithes et schizosphères)
pris dans ces agrégats (fraction > 20 microns ; CaCO₃ ~ 45%)*

II. 2. Protocole de microséparation des particules

Ces traitements concernent l'intégralité des composants sédimentaires qui entrent dans la composition des sédiments. Or, dans ce travail, nous ne nous intéresserons qu'au contenu carbonaté des échantillons en vue d'en effectuer l'analyse géochimique. Le but de cette méthodologie est de séparer physiquement les constituants carbonatés à partir de l'échantillon brut. Ceci permet, en combinant différentes approches basées sur la granulométrie des particules et sur d'autres traitements, d'effectuer des analyses géochimiques sur des assemblages génétiquement homogènes, c'est-à-dire marquant des environnements sédimentaires spécifiques.

II. 2. 1. Séparations granulométriques

Cette technique permet de séparer les différents constituants sédimentaires en fonction de leur granulométrie (Figure 2 - 7). Elle comprend deux étapes : un tamisage par voie humide sur tamis (500 à 50 microns) ou colonnes (60 à 10 microns). Un dispositif de filtration sur membranes en polycarbonate, couplé à un dispositif d'émission d'ultrasons permet de séparer les particules jusqu'à de très petites dimensions (quelques microns). Cette technique couvre donc la gamme de taille des particules carbonatées rencontrées classiquement dans les sédiments pélagiques et hémipélagiques (microfossiles, nannofossiles calcaires, macrocristaux, *micarb*). La masse initiale d'essai est généralement d'environ 10 grammes ; ceci permet une très bonne représentativité des séparations vu la très petite taille des nannofossiles calcaires.

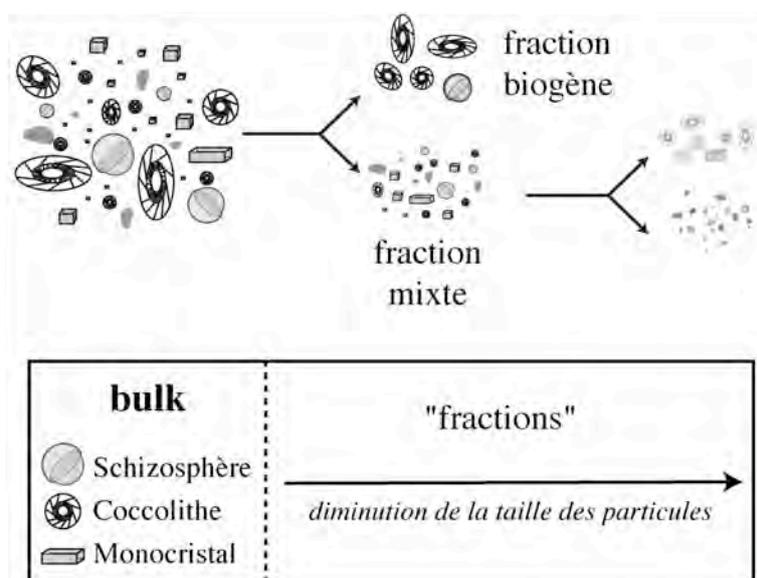


Figure 2 - 7 : Schématisation du principe de microséparation granulométrique

À partir d'un assemblage polypécifique, cette technique permet d'obtenir des fractions oligo- voire monospécifiques permettant de cibler l'analyse géochimique.

Les paliers de filtrations sont choisis à partir de l'observation de l'assemblage de la dernière fraction obtenue de manière à obtenir les fractions les plus pures possible, c'est-à-dire de même nature.

Une description détaillée de cette méthode (Minoletti *et al.*, 2001 ; Minoletti, 2002) fournit les informations techniques nécessaires à sa mise en œuvre.

Après les étapes de prétraitement et de tamisage classique sur tamis, la fraction fine correspond aux constituants sédimentaires dont la granulométrie est inférieure à 12 microns. Elle est ensuite séparée grâce à un montage de membranes en polycarbonate (Figure 2 - 8). Les étapes de séparations microgranulométriques de filtration se font sur membranes d'ouvertures nominales : 12 - 10 - 8 - 5 - 3 - 2 micromètres. Ce dispositif est placé dans un bain à ultrasons de faible puissance afin d'éviter le colmatage des membranes et faciliter le passage des particules.

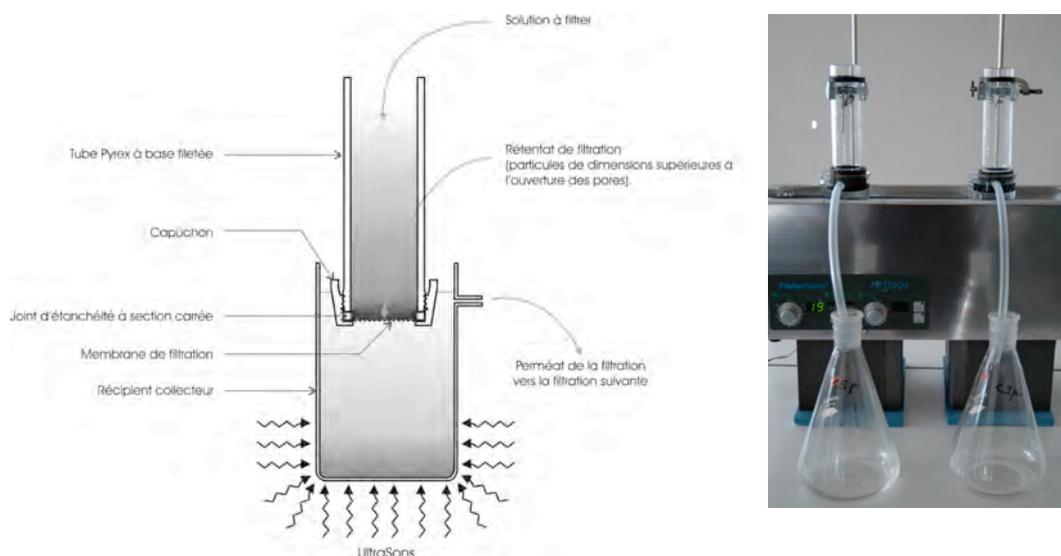


Figure 2 - 8 : Dispositif de microséparation et mise en oeuvre (d'après Minoletti *et al.*, 2006)

Au terme du traitement d'un échantillon, chacune de ces fractions est séchée, pesée et géochimiquement analysée.

Par ailleurs, avant le séchage, le surnageant qui peut contenir des ions HCO_3^- est systématiquement retiré car il pourrait conduire à la reprécipitation de calcite. Des tests intermédiaires ont permis de quantifier l'intensité du phénomène de dissolution des carbonates qui accompagne leur mise en contact avec une eau sous-saturée en calcium. Ainsi, ce sont environ 5% des particules carbonatées qui sont dissoutes et ce, malgré la correction du pH par ajout d'ammoniac. Il apparaît illusoire de vouloir corriger ce problème méthodologique dans l'interprétation des résultats. Nous postulons que cette perte de matière est homogène sur l'ensemble des types de particules.

Ensuite, il est vérifié qu'aucune perte significative (dissolution intense, fuite, pollution, ...) n'ait pu intervenir. Ceci est vérifié de deux manières :

- la somme des masses des fractions doit être égale à la masse de l'échantillon originellement traité (seuil de tolérance : 5%) et
- la somme des signatures isotopiques des fractions, pondérées par leurs masses de carbonates respectives doit être égale à celles du carbonate total (seuil de tolérance : $\pm 0,1 \text{ ‰ PDB}$).

Enfin, la composition en termes d'assemblage des particules carbonatées est contrôlée par observation en microscopie optique et par DRX. Les fractions ainsi obtenues ont différents degrés de pureté. Si l'assemblage est pur, c'est-à-dire constitué d'un seul type de particules carbonatées, on peut alors avoir accès directement à sa signature géochimique en procédant directement à son analyse. Cependant, ce cas idéal n'est que rarement atteint en raison de la complexité de la composition de l'assemblage initial. Pour purifier les fractions obtenues, deux méthodes, l'une physique, l'autre chimique ont été mises en œuvre.

II. 2. 2. Mise au point de séparations différentielles

Lorsque la taille n'est plus un paramètre pouvant discriminer granulométriquement les particules différentes d'un assemblage, il est possible de modifier, par traitements physique et chimique appropriés, la composition de cet assemblage. La finalité de ces deux traitements complémentaires est de concentrer ou d'éliminer d'un échantillon brut ou d'une fraction granulométrique donné un constituant afin d'obtenir plus spécifiquement sa signature géochimique.

1^{er} traitement par fragmentation des particules

Les traitements aux ultrasons de faible puissance utilisés pour désagréger les constituants sédimentaires ne provoquent généralement pas de fragmentation des particules. En revanche, des passages aux ultrasons plus puissants (cuve à ultrasons ou sonotrode de puissance supérieur à 100 watts) provoquent des fragmentations selon la taille et la structure des particules. Cette susceptibilité à la fragmentation a été utilisée en s'appuyant sur une échelle empirique de résistances différentielles des grains carbonatés aux ultrasons.

Les particules monocristallines sont pourvues d'une résistance forte en raison de l'absence de plans de fragilité et de rupture de ces grains. Les particules polycristallines correspondent à l'assemblage de monocristaux élémentaires, c'est le cas notamment des coccolithes ou des

schizosphères. Ces structures sont donc potentiellement fragiles aux ultrasons puissants en raison de cet agencement de sous-unités.

Des essais probants ont été réalisés sur des échantillons-tests : boues océaniques d'âge miocène du Leg 121 de l'Océan Indien et repris dans Minoletti *et al.* (2006).

Dans le cadre de notre problématique, cette différence de propriété a été utilisée pour obtenir soit des assemblages monocristallins (Figure 2 - 9), soit des sous-fractions ne contenant que les coccolithes les plus résistants à ce traitement à partir d'un assemblage mixte.

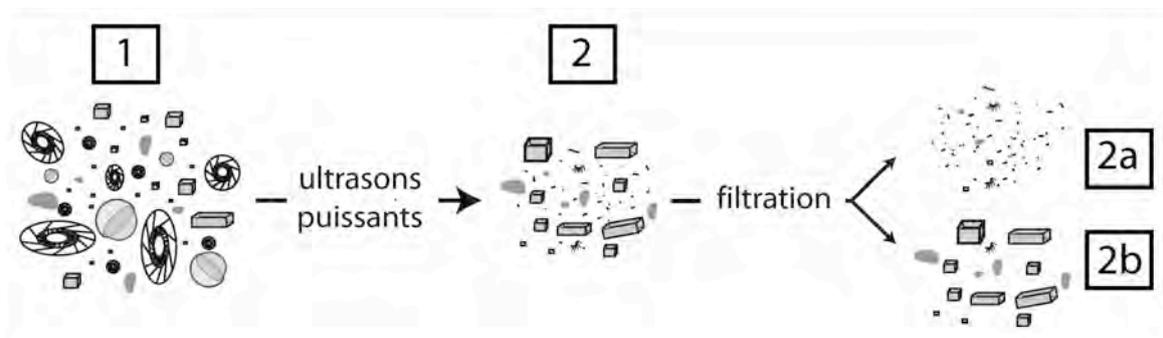


Figure 2 - 9 : Schématisation du principe de séparation en utilisant les propriétés physiques différentielles (ultrasons puissants) des particules.

Pour illustrer ce traitement, voici l'évolution de la nature des assemblages de la Figure 2 - 9 :

1 : coccolithes (*fragiles*), schizosphères (*fragiles*) et monocristaux (*résistants*)

- traitement aux ultrasons = bris des particules polycristallines -

2 : idem 1. mais coccolithes et schizosphères brisés (diminution de leurs tailles)

- filtration = séparation des monocristaux intacts -

2a : débris de coccolithes et schizosphères

2b : fraction pure à monocristaux

2^{ème} traitement par attaque chimique ménagée et en défaut

La connaissance de la minéralogie et la morphométrie des particules carbonatées d'un échantillon permet de mettre au point des attaques acides différentielles sélectives :

- en fonction de la minéralogie (calcite – dolomite)

Cette technique est plus classique et utilise l'attaque sélective d'un carbonate par rapport à l'autre (principalement calcite / dolomite). Connaissant la masse de carbonate de la prise d'essai, il s'agit d'ajouter une quantité d'acide en défaut, à température ambiante et à très faible concentration (0,1 N). Le résidu d'attaque ne contenant que l'espèce minérale la plus résistante est ensuite rincé. La pureté du résultat est ensuite vérifiée par observation optique et par diffraction aux rayons X.

- en fonction de leur morphologie

Le principe est toujours de travailler en défaut d'acide, mais la sélectivité de l'attaque ne repose pas sur une solubilité différentielle mais sur le rapport surface / volume. Par exemple, cette technique permet d'isoler les formes trapues de coccolithes au détriment des formes plus petites. La validité de ces résultats exige que les coccolithes soient chimiquement homogènes, c'est-à-dire que la partie superficielle du bouclier qui a été attaquée soit chimiquement identique avec le reste du coccolithe. Cette hypothèse semble acceptable au vu des vitesses de croissances des espèces actuelles, avec une durée de l'ordre de l'heure pour former un coccolithe (Paasche, 2002).

II. 3. Conclusions

De l'application de ces techniques, on a donc accès pour chaque échantillon à la répartition granulométrique de l'ensemble des particules sédimentaires de l'échantillon. L'observation optique et les techniques de quantification par DRX permettent de connaître la composition au sein d'une fraction de l'assemblage des particules carbonatées. Les signatures géochimiques obtenues pour chacune des fractions du carbonate total permettent de connaître l'évolution des environnements de calcification associés. L'intégration de l'ensemble des données permet donc de mieux approcher la quantification de la production et de la sédimentation carbonatée dans un dépôt. Elle permet aussi d'estimer l'intensité de la diagenèse (à l'échelle de l'assemblage de particules).

Des techniques de "sur-purification" des assemblages, allant au-delà de leur simple discrimination granulométrique permettent ponctuellement d'accéder à des signaux géochimiques plus ciblés.

III. QUANTIFICATION D'ABONDANCE DES PHASES MINÉRALES

III. 1. Évaluation des assemblages de particules carbonatées

III. 1. 1. Objectifs

Comme nous l'avons déjà mentionné dans ce chapitre, la quantification des assemblages carbonatés des sédiments passe par un travail de typologie et de quantification rigoureuses à partir d'observations de frottis et de clichés MEB sur carbonate total ou fractions séparées. Il doit permettre à terme de connaître pour chaque assemblage géochimiquement analysé la **proportion massique** de chaque type de particules afin de i) mieux comprendre la signification des signatures géochimiques obtenues (porteurs du signal et environnements de minéralisations associés) et ii) d'évaluer l'évolution de la production pélagique sédimentée et celle de l'empreinte diagénétique au cours d'un intervalle de temps donné.

III. 1. 2. Limitations méthodologiques

Préparation des frottis et comptages des particules

Ceux-ci doivent être préparés de manière strictement identique et de manière quantitative (même charge, volume et mode de dépôt sur lame). À l'observation optique, il est nécessaire de procéder à des comptages sur un nombre de grains carbonatés suffisants, généralement 300 (Patterson et Fishbein, 1989 ; Revets, 2004) répartis sur des champs d'observation également suffisants (au moins 20 couvrant toute la surface de la lame). Ce dernier point permet d'éviter un biais puisque les particules ne se déposent pas de manière homogène sur la lame.

Restitution des masses de carbonates à partir des comptages

Cette étape constitue **la** difficulté méthodologique majeure. Classiquement, dans les études de ce type, les dimensions moyennes de chaque type de grains ont été estimées par une quantification d'abord surfacique puis volumique et en introduisant la variabilité de ces mesures pour chaque classe de particules. Or, ce point est une source d'erreur considérable malgré le soin que l'on peut apporter à ces techniques et traitements mathématiques. Young et Ziveri (2000) ont montré une erreur d'environ 50% entre le passage du comptage des nannofossiles calcaires en nombre à leur abondance massique en utilisant un traitement d'image tridimensionnel.

Enfin, le problème de la masse volumique des carbonates se pose enfin dans le cas d'assemblages minéralogiques calcite / dolomite. En effet, il est difficile d'accéder à ce paramètre pour la dolomite puisque cette phase carbonatée constitue une solution solide $2\text{Ca} \leftrightarrow \text{Ca},\text{Mg}$.

III. 1. 3. Spécificité des assemblages du Toarcien et méthode quantitative retenue

Les particules carbonatées du Toarcien observées au cours de cette étude présentent de fortes disparités morphologiques et structurales :

- coccolithes massifs sans aire centrale (*C. crassus*),
- coccolithes dont l'aire centrale est plus développée (*L. hauffii*),
- calcisphères caractérisées par une structure sphérique, creuse et un test poreux (*Schizosphaerella punctulata*),
- monocristaux calcitiques et dolomitiques avec des morphologies plus ou moins trapues (rhomboèdres de dolomite, macrocristaux calcitiques, *micarb*),
- fragments parfois abondants, reconnaissables ou non.

En raison de cette forte hétérogénéité à l'échelle des particules et de la difficulté de prendre en compte la fragmentation, la dissolution et la production carbonatée la plus fine (*micarb*), j'ai préféré dans mon travail tenir compte de ces réserves et présenter des quantifications qui mettent en avant essentiellement les particules dominantes vs. accessoires dans les fractions et sédiments traités.

Un travail de quantification minéralogique a également été développé. Couplé aux techniques de sur-purification des assemblages présentés plus haut, il permet de quantifier précisément les phases carbonatées en termes de minéralogie (abondances respectives de calcite et de dolomite dans les assemblages) mais aussi d'en préciser la cristallographie (*cf. infra*).

Les évaluations ainsi proposées sont néanmoins exploitables car elles permettent de confronter le contenu carbonaté d'un assemblage à sa signature géochimique et de suivre l'évolution des pourcentages des grands types de particules (coccolithes, schizosphères, monocristaux) dans l'intervalle étudié.

III. 2. Méthodes quantitatives par diffraction aux rayons X

Deux méthodes de minéralogie quantitative ont été utilisées et permettent pour un échantillon de connaître les proportions massiques de chaque minéral significativement présent (> 1%). Généralement, il s'agit de la calcite, de la dolomite, du quartz et de la pyrite pour les séries toarciennes

étudiées. La partie "non dosée" comprend les minéraux insolubles, principalement argileux. Précisons que la détermination de la nature des cortèges argileux n'a pas été entreprise dans le cadre de notre travail.

III. 2. 1. Abaques de dosage de la calcite, dolomite, du quartz et de la pyrite

La quantification des abondances en masse des carbonates (calcite et dolomite), du quartz et de la pyrite des échantillons a été effectuée par la construction de gamme d'étalonnage à partir de mélanges synthétiques contenant des concentrations massiques connues du minéral considéré.

Le postulat de cette méthode est que le rapport des intensités diffractées par deux composants d'un même mélange est proportionnel au rapport de leur concentration (Mélières, 1979). Elle nécessite l'ajout dans chaque préparation d'un étalon interne en proportion rigoureusement connue et fixe. L'étalon interne choisi est le fluorure de sodium (NaF) en raison de l'absence d'interférence avec la diffraction des minéraux naturels, et de son intensité de diffraction proches de ces derniers.

La formule donnant le pourcentage massique des minéraux est simple puisqu'on connaît pour chaque mélange le pourcentage massique de NaF (20%) et les intensités de diffraction. La relation s'écrit pour un mélange 80% échantillon / 20% NaF :

$$\% \text{ wt min mélange} = \frac{i_{\text{min}}}{i_{\text{NaF}}} \cdot f$$

où f est un facteur qui intègre la pente de la droite de calibration. Le Tableau 2 - 1 donne ce facteur pour chaque espèce minérale étudiée. Les mesures des échantillons-étalons et les abaques de dosage sont consignées en Annexe 1 et 2.

Espèces minérales	Raies utilisées	Coefficient « f »
calcite	(104)	0,0089
dolomite	(104)	0,0141
quartz	(101)	0,0751
pyrite	(200)	0,0334

Tableau 2 - 1 : Coefficients " f " pour chaque minéral dosé calculé à partir des droites d'étalonnages (consultables en Annexe 2)

III. 2. 2. Quantification des phases carbonatées par correction d'intensités de diffraction

La quantification des phases carbonatées reste délicate en dépit de coefficients de détermination corrects des courbes étalons. Une autre technique a été utilisée, celle de la semi-quantification.

Les intensités de diffraction **corrigées** ont alors été utilisées pour connaître les **proportions respectives de calcite et de dolomite**. À partir des intensités des raies majeures (104) de chaque espèce de carbonate, les intensités corrigées sont obtenues en utilisant les rapports "*i/icorr*" correspondants. Ces rapports sont donnés par l'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD) via la base de données *Powder Diffraction Files* (PDF).

Le "*i/icorr*" de la calcite est de 2,00 (PDF 05-0586). Pour la dolomite qui constitue une solution solide entre le calcium et le magnésium (avec des substitutions possibles $Fe \leftrightarrow Mg$), ce facteur varie considérablement. Pour la dolomite des dépôts du Toarcien inférieur du Bassin de Paris ou du Bassin lusitanien, les "*i/icorr*" retenus, selon les sites sont de 2,35 (PDF 73-2444) et de 2,89 (PDF 41-0586). Les proportions respectives de calcite et de dolomite sont enfin corrigées en fonction de leurs masses moléculaires (notées M) respectives.

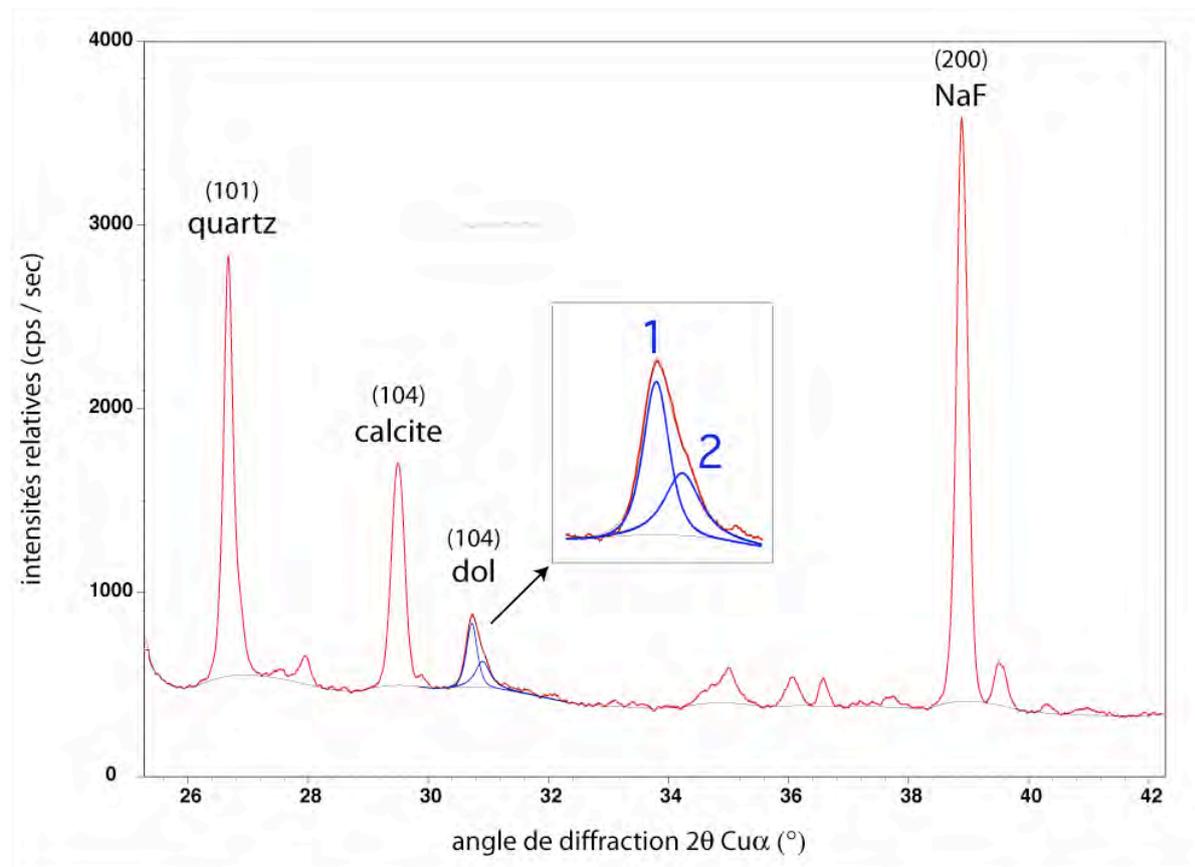


Figure 2 - 10 : Diffractogramme d'un échantillon du sondage de Sancerre (cote 352,20 m) avec un ajout de 20%wt. NaF.

On note la présence à 31° (2θ) d'un pic correspondant à la dolomite. Cependant, celui-ci présente une forte asymétrie (*résiduum* 16%) suggérant un mélange de deux espèces minéralogiques dolomitiques distinctes (notées 1 et 2, Figure 2 - 10). La déconvolution de ce pic permet de déterminer deux pics (intensités et positions de diffraction relatives : Tableau 2 - 2). Comme ces deux espèces ont des masses molaires identiques, on a accès, après correction des "*i/icorr*", à leurs proportions relatives, ici : 64% et 46% respectivement pour D1 et D2. Ces deux espèces de dolomite pourraient correspondre à deux types de rhomboèdres dans les échantillons (Figure 2 - 3) avec deux teintes de biréfringence distinctes : D1 de couleur beige-verdâtre et D2 beige clair. Dans l'optique de quantifier la production carbonatée, cette correction est importante car, en travaillant en intensité de diffraction, la somme des intensités de diffraction des deux espèces de dolomite est significativement inférieure à l'intensité de diffraction du pic non déconvolué.

	Calcite	Dolomites (D)		
		D1+D2	D1	D2
Intensité (cps)	1252	386	295	151
distance (Å)	3,035	2,906	2,910	2,884
N° fiche PDF	05-0586		73-2444	73-2324
i / icorr	2,00		2,35	2,51
icorr (cps)	2504		693	379
M (g/mol)	100,09		184,40	184,40

Tableau 2 - 2 : Relevé des paramètres DRX (Figure 2 - précédente) des phases carbonatées

Calculs d'abondances calcite / dolomite (semi-quantification) :

Pour simplifier, on ne considérera dans la suite qu'une dolomite dont les caractéristiques sont une intensité 446 cps, M.M. = 184,40 g·mol⁻¹. La calcite a quant à elle une parfaite symétrie et on mesure (Tableau 2 - 2) une intensité de 386 cps avec une masse molaire de 100 g·mol⁻¹.

La relation donnant le rapport massique calcite / dolomite est :

$$\frac{\% \text{ calcite}}{\% \text{ dolomite}} = \frac{icorr_{cal} / M_{cal}}{icorr_{dol} / M_{dol}}$$

Dans l'exemple présent, ce rapport est d'environ 4, ce qui veut dire que le carbonate total est constitué de 80 % de calcite et 20 % de dolomite.

Le pourcentage massique de la phase soluble d'un échantillon par les données de chimie (% *solubles*) correspond à la somme en poids de la calcite et de la dolomite. Les autres phases solubles des échantillons principalement le gypse peuvent en effet être négligées, après contrôle par DRX, vue

leur faible abondance (< 1). Il est alors possible de connaître les abondances massiques absolues de ces deux constituants carbonatés.

III. 3. Cristallographie de la calcite : le "%Mg mol"

L'incorporation de magnésium dans le réseau de la calcite entraîne une diminution des distances entre les plans réticulaires, puisque l'atome de magnésium est plus petit que le calcium. La réponse cristallographique est donc une augmentation de l'angle de diffraction sur une solution solide entre un pôle calcique CaCO_3 jusqu'à un pôle 50% Ca - 50% Mg (dolomite calcique). Une relation linéaire (loi de Vegard) existe avec l'angle de diffraction (Figure 2 - 11). Le contenu en magnésium a ainsi été estimé par Chave (1952a, 1952b) pour des calcites contenant jusqu'à 15% de MgCO_3 . Après cette proportion, la relation n'est plus linéaire (Figure 2 - 11).

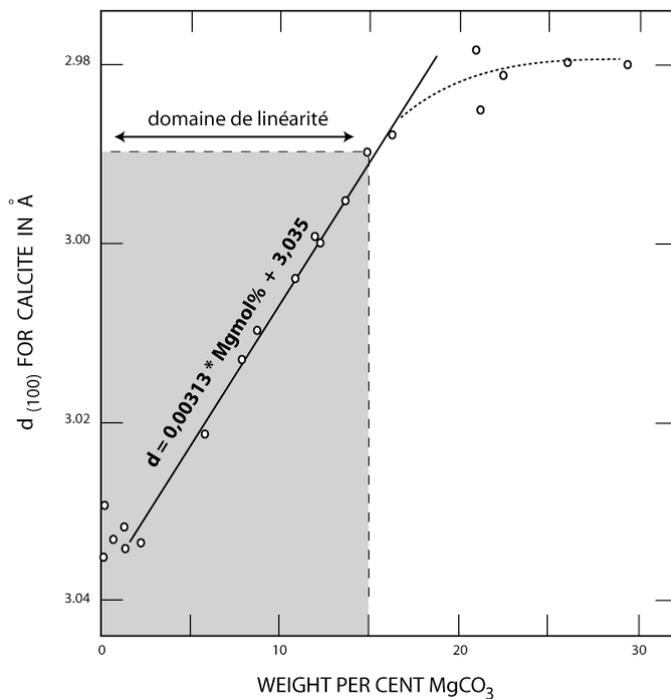


Figure 2 - 11 : Relation linéaire (<15% Mgmol) reliant le "d" de la calcite au pourcentage de substitution de magnésium (d'après Chave, 1952b)

Il est ainsi possible de quantifier le nombre (%) de moles de magnésium substitué au calcium dans le réseau d'une calcite grâce à la loi suivante (Chave, 1952 a, 1952 b; Goldschmith et Graf, 1958)

:

$$\text{Mg (mol (\%))}_{\text{CALCITE}} = 100 \times (3,035 - d) \times 3,356$$

où :

3,035 Å est la distance interréticulaire d'une calcite CaCO_3

d (Å) est celui de la calcite mesurée

3,356 Å est un coefficient de correction dérivé de la pente

IV. GÉOCHIMIE DES CARBONATES

IV. 1. Dosages élémentaires

La mise en solution de la phase carbonatée des échantillons permet le dosage par techniques spectrophotométriques des teneurs en éléments majeurs et traces de cette fraction. Les résultats sont toujours exprimés par rapport à la masse de carbonate des échantillons pour les rendre comparables.

IV. 1. 1. Protocoles de mise en solution

La masse d'essai initiale (poudre finement broyée et sèche) est d'environ un gramme pour les analyses sur carbonate total et variable de 50 à 250 microgrammes pour les fractions granulométriques pour lesquelles peu de matériel est disponible.

La solution d'attaque est un excès d'acide acétique normal (carbonate total) ou d'acide chlorhydrique normal de qualité "suprapur" (poudres en microquantités¹). L'attaque se fait à température ambiante et en agitation pendant une heure, permettant une dissolution ménagée de l'échantillon. Les solutions sont ensuite filtrées puis dosées. Le standard interne utilisé est une craie du Bassin de Paris (coupe de Douvrend), calibrée sur le standard international JLS.

IV. 1. 2. Détermination du taux de carbonates des échantillons

Le taux de la fraction soluble d'un échantillon est majoritairement lié à la proportion massique de sa phase carbonatée. Celle-ci correspond donc au complément à 100% de la phase insoluble qui est donnée par le rapport de masse du résidu de l'attaque sur la masse initiale de l'échantillon. Ainsi, en connaissant précisément ces deux mesures en masses sèches, on a :

$$\% \text{ Carbonates (échantillon)} = 100 \times \frac{m_i - m_{\text{rés}}}{m_i}$$

m_i est la masse de la prise d'essai

$m_{\text{rés}}$ est la masse du résidu de l'attaque

$m_i - m_{\text{rés}}$ exprime la masse de la fraction soluble de l'essai

IV. 1. 3. Dosage par spectrophotométrie

¹ Les attaques classiquement effectuées sur microquantités à l'acide nitrique concentré et chaud sont proscrites pour les échantillons argileux et pyriteux. Ce protocole entraîne en effet un lessivage voire une attaque de ces deux phases conduisant à des pollutions considérables en fer et magnésium.

Les dosages sont effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (FAAS, *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*). Les éléments cationiques analysés sont : **Ca, Mg, Fe, Mn, Sr**. Les ions sulfates ont été quantifiés par colorimétrie (néphélométrie).

Les solutions sont dosées après des dilutions propres à chaque élément et en tenant compte des effets de matrice en calcium. Les résultats, pour chaque échantillon, exprimés en ppm sont rapportés par rapport à la masse de la fraction soluble de celui-ci. La précision des mesures est de $\pm 10\%$ pour le calcium et d'environ $\pm 5\%$ pour les autres éléments.

Les sulfates des solutions précipitent grâce à l'ajout d'une solution de BaCl_2 stabilisée. Ce précipité blanc est dosé en absorbance par colorimétrie ($\lambda = 650 \text{ nm}$). Les déterminations des teneurs en SO_4^{2-} sont obtenues grâce à la construction une courbe d'étalonnage "absorbance / concentration".

IV. 2. Rapports isotopiques des carbonates

IV. 2. 1. Définition et notation

La mesure des abondances relatives des isotopes stables du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) des carbonates, respectivement notées $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, est réalisée par spectrométrie de masse. Ces proportions sont mesurées à partir du CO_2 gazeux issu de l'attaque acide du carbonate.

Les notations « δ » correspondent à une nomenclature dans laquelle les deux isotopes lourds du carbone et de l'oxygène (13 et 18) sont exprimés par rapport à leurs isotopes légers (respectivement 12 et 16). Ces rapports sont standardisés sur le PDB (rostre de *Belemnitella americana* de la *Pee Dee Formation* du Crétacé de Caroline du Sud, Etats-Unis) et exprimés en pour mille (‰ PDB).

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{éch.}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{std.}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{std.}}} \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O} [\text{‰}] = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{éch.}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{std.}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{std.}}} \times 1000$$

Schématiquement, si au cours d'un intervalle, les $\delta^{13}\text{C}$ (ou $\delta^{18}\text{O}$) augmentent, cela signifie que les carbonates des sédiments contiennent relativement de plus en plus de carbone 13 (ou oxygène 18) par rapport aux isotopes légers.

IV. 2. 2. Protocole d'attaque des carbonates et analyses

Les attaques sont réalisées par l'acide orthophosphorique anhydre (H_3PO_4 , 0 H_2O) durant une nuit (attaque à 25°C) ou 15 minutes (attaque à 50°C). Le CO_2 est séparé des autres gaz (N_2 , H_2O , ...) par piégeage cryoscopique (azote liquide et neige carbonique). Ce gaz est ensuite analysé sur un spectromètre à double injecteur et triple collecteur type SIRA 9. Un standard interne, le MILS, calibré sur le PDB est utilisé, il s'agit d'un marbre de Carrare.

Pour l'attaque à 50°C, les prises d'essai sont d'environ 5 mg pour un échantillon carbonaté à plus de 80%. Elles sont augmentées proportionnellement à leurs taux de carbonates connus pour les échantillons marneux voire argileux avec la limite détaillée ci-après.

La reproductibilité des mesures quelle que soit la température d'attaque est de $\pm 0,05\%$ pour le carbone et $\pm 0,1\%$ pour l'oxygène.

Cas des sédiments très peu carbonatés

Pour les échantillons et fractions peu carbonatés (<10%), les rapports isotopiques de l'oxygène mesurés sont systématiquement aberrants ($\delta^{18}\text{O}$ largement supérieurs aux valeurs attendues) et non reproductibles en utilisant l'extraction à 50°C. Pour cette raison, les échantillons de ce type ont été ré-analysés en utilisant la ligne à 25°C (prise d'essai de 50 à 200 mg).

Des tests ont néanmoins permis de montrer que la dilution du carbonate dans un échantillon par du quartz ou des argiles ne perturbait pas les mesures isotopiques du carbone et de l'oxygène. Pour ce faire, le standard interne a été mélangé avec du quartz synthétique (1 : 9) et des argiles décarbonatées (1 : 9 également). Les résultats à l'extraction à 50°C de ces standards carbonatés artificiellement à 10% sont identiques aux résultats du standard en augmentant la prise d'essai à 30 mg (Annexe 3).

Cas des carbonates dolomitiques

Les mesures isotopiques d'échantillons dont le carbonate est constitué uniquement de calcite ne pose pas de problème, ni en termes de temps de réaction, ni pour la correction du coefficient de fractionnement (McCrea, 1950). En revanche, lorsqu'une seconde phase carbonatée entre en proportion non négligeable dans la composition du sédiment, comme la dolomite par exemple, un certain nombre de problèmes analytiques se posent : le temps de réaction, plus long pour les carbonates magnésiens et la correction du coefficient de fractionnement qui implique de connaître précisément les proportions respectives de calcite et de dolomite. Pour les sédiments analysés dans cette étude, la composante dolomitique peut s'avérer forte voire dépasser la quantité de calcite.

Toutefois, il s'agit de dolomite dont la solubilité est importante. Elles sont en effet attaquées par un traitement extrêmement dilué d'acide acétique à 0,1N à température ambiante.

La correction du fractionnement de l'oxygène lors de la réaction est négligée puisque l'application des coefficients proposés par Fritz et Smith (1970) ou Rosenbaum et Sheppard (1986) a montré une faible influence par rapport aux résultats sur carbonate double calcite-dolomite corrigés du seul fractionnement de la calcite. Par exemple, pour une dolomite ($\text{Ca}_{0,99}, \text{Mg}_{0,90}, \text{Fe}_{0,10}, \text{Mn}_{0,01}$) $(\text{CO}_3)_2$ attaquée à 50°C, ce coefficient (noté α) est :

$$\alpha = 0,101039 = \frac{1000 + \delta^{18}\text{O}_{(\text{CO}_2)}}{1000 + \delta^{18}\text{O}_{(\text{carbonate})}}$$

Cas des sédiments fortement organiques

Des tests ont été réalisés au cours de cette étude afin de vérifier si l'analyse isotopique de sédiments riches en matière organique étaient biaisés par un mélange de signaux provenant des carbonates et de la matière organique.

Dix échantillons (COT environ 10%) ont été analysés en comparant leurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ avant et après une étape d'élimination du kérogène. Cette dernière a été effectuée par trois techniques différentes : 1) bain d'eau oxygéné 10 vol. durant une nuit + rinçage, 2) bain d'eau de Javel 11 vol. (solution commerciale) durant une nuit + rinçage et 3) cycle de distillation à 400°C + oxydation sous flux d' O_2 durant quatre heures. Les résultats comparatifs ont montré qu'il n'y avait pas d'influence de la fraction organique sur le signal isotopique du carbonate. Ces résultats sont consignés en Annexe 3.

V. GÉOCHIMIE ORGANIQUE ET MOLÉCULAIRE

La matière organique des sédiments a été analysée quantitativement par pyrolyse *Rock-Eval*. Des informations sur la qualité (origine, maturité) de celle-ci sont ainsi fournies par l'analyseur *Rock-Eval*. Dans un second temps, une étude de biomarqueurs organiques a été menée.

V. 1. Pyrolyse Rock-Eval

Ces analyses ont été effectuées grâce à l'aide de François Baudin et Florence Savignac (UPMC – Département de Géologie Sédimentaire) en utilisant un analyseur Rock-Eval de deuxième génération (Espitalié *et al.*, 1986). Les paramètres fournis après analyses de 100 milligrammes de poudre broyée finement sont :

Le Carbone Organique Total (**COT**) qui donne la proportion pondérale de la matière organique totale par rapport à un gramme d'échantillon. L'intensité du **pic S1** est obtenue lors de la phase de thermovaporisation qui donne la quantité d'hydrocarbures libres dans la roche. L'intensité du **pic S2** correspond à la quantité d'hydrocarbures de la roche obtenue par craquage thermique. La température de pyrolyse pour laquelle un maximum de matière organique est craquée thermiquement (correspondant au maximum d'intensité du pic S2) est appelée **Tmax**. Ce paramètre permet d'estimer le degré de maturité thermique de la matière organique et donc les conditions d'enfouissement des sédiments.

Des paramètres dérivés peuvent être calculés à partir de ces données brutes comme l'**index d'hydrogène (IH)** qui est le rapport du pic S2 sur le COT. Ce paramètre se corrèle avec le rapport atomique hydrogène / carbone du kérogène.

La typologie des kérogènes a été établie en utilisant des exemples-types de dépôts sédimentaires organiques. Ils sont replacés dans un graphique IO (indice d'oxygène) en fonction de l'IH dénommé communément "diagramme de Van Krevelen" (Van Krevelen, 1981) où sont précisés les chemins de maturation thermique, témoignant de l'enfouissement de la série. Comme l'analyseur Rock-Eval utilisé ne donne pas accès au pic S3 (CO₂ dégagé lors du craquage par pyrolyse), il n'est pas possible de recalculer l'indice d'oxygène et donc d'utiliser la représentation dite Van Krevelen.

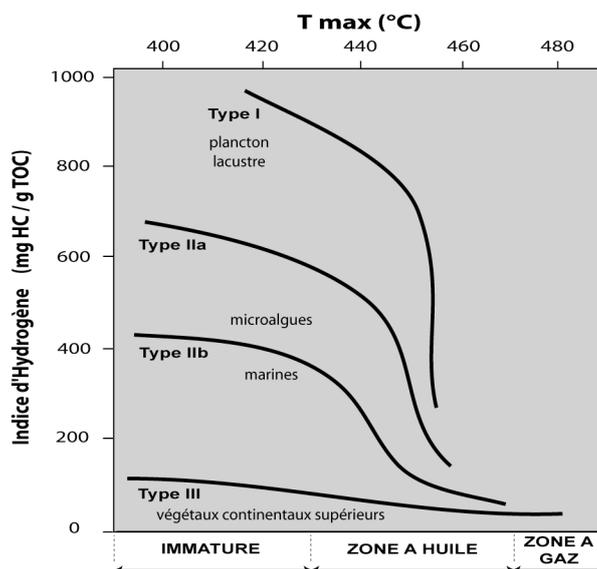


Figure 2 - 12 : Diagramme "Tmax - IH" et typologie de la matière organique.

Le diagramme Tmax en fonction de IH (Figure 2 - 12) permet néanmoins d'accéder à la même représentation typologique que le diagramme de Van Krevelen.

Le **type I** représente la matière organique produite par le plancton lacustre et a été défini dans les Green River Shales (Etats-Unis).

Le **type II** correspond à une production de microalgues marines comme celle des coccolithophoridés de la Formation des Schistes carton du Bassin de Paris qui sert de référence pour ce type (Tissot *et al.*, 1971).

Le **type III** correspond à des dépôts organiques riches en débris de végétaux supérieurs continentaux. La Formation de référence est celle du Crétacé supérieur de Logbaba au Cameroun.

V. 2. Étude des faciès moléculaires par *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS)

Des essais de caractérisation des biomarqueurs moléculaires de la matière organique ont été réalisés sur quelques échantillons provenant du Bassin de Paris par Yann Hautevelle à l'Université Henri Poincaré de Nancy 1. La géochimie moléculaire est une discipline qui repose largement sur le principe d'actualisme et qui associe certains composés organiques aux êtres vivants actuels et donc aux environnements dans lesquels ils se développent. Les biomarqueurs sont des molécules organiques synthétisées uniquement par des organismes vivants. La diagenèse peut en modifier la structure moléculaire initiale ou être responsable de la synthèse d'autres composés organiques qui auront également une signification paléoenvironnementale.

Techniquement, cette méthode consiste, après une étape d'extraction de la matière organique, à coupler une méthode chromatographique en phase gazeuse et une méthode spectrométrique pour séparer et identifier les différents composés. Le résultat apparaît sous la forme d'un chromatogramme sur lequel l'abscisse correspond au temps de rétention du composé dans la colonne chromatographique et l'ordonnée à l'intensité de détection de celui-ci. Une description complète de cette technique peut être consultée *in* Hautevelle (2005).

L'identification des composés se base essentiellement sur le temps de rétention dans la colonne chromatographique et sur leurs caractéristiques spectrométriques. Au niveau de l'échantillon, l'ensemble des composés identifiés et leurs proportions relatives définissent un faciès moléculaire. Dans notre étude, nous nous intéresserons à l'évolution de ce paramètre (Figure 2 - 13) qui est contraint par des changements paléoenvironnementaux (assemblages de producteurs organiques) et locaux (conditions rédox).

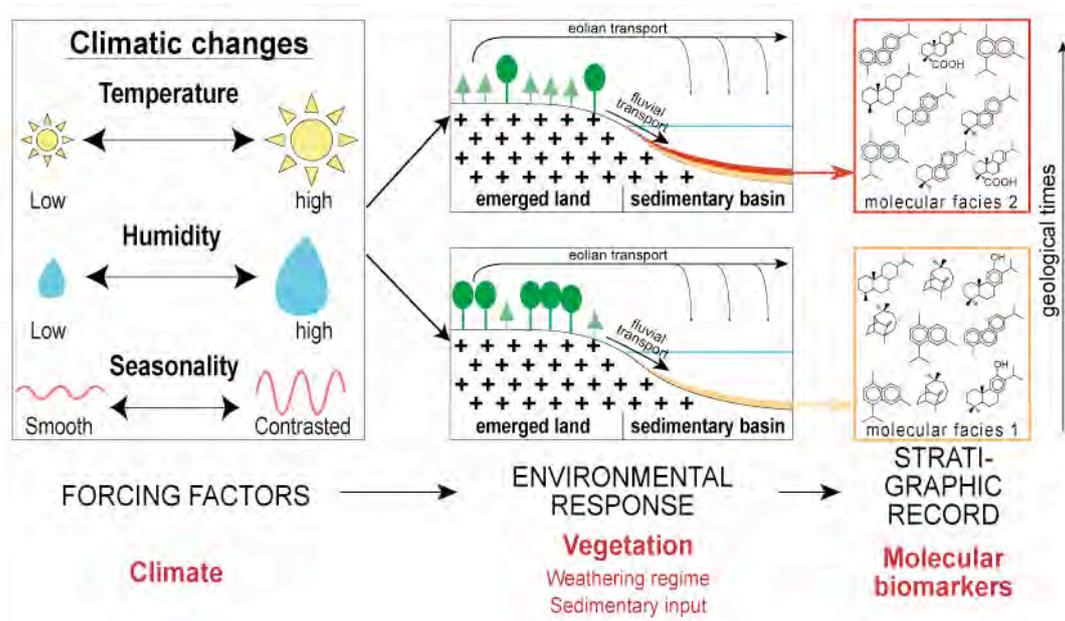


Figure 2 - 13 : Schématisation des réponses des faciès moléculaires aux changements climatiques (*in* Hautevelle *et al.*, 2006).

Nous présentons ci-après les principaux facteurs et marqueurs utilisés lors de cette étude de géochimie moléculaire en distinguant les informations obtenues par l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

V. 2. 1. La fraction aliphatique

*Les n-alcane*s

Les *n*-alcane (chaînes carbonées non ramifiées) ne sont pas à proprement parlé des biomarqueurs moléculaires car ils peuvent être synthétisés de manière abiotique. La matière organique phytoplanctonique et bactérienne est principalement composée de chaînes de *n*-alcane légers (< 22 carbones) alors que les végétaux supérieurs synthétisent plutôt des chaînes longues (29-31 carbones) via leurs cires cuticulaires. L'affiliation des *n*-alcane à chaînes longues aux plantes terrestres peut être vérifiée par le *CPI* (*Carbon Preference Index*) qui reflète l'imparité des *n*-alcane lourds (< 24 carbones) qui est caractéristique des cires cuticulaires de végétaux supérieurs. En résumé, cet indice se calcule par le rapport des chaînes à nombre de carbones impair (*n*-C27, *n*-C29, *n*-C31 et *n*-C33) sur celui des paires (*n*-C26, *n*-C28, *n*-C30 et *n*-C32). Un *CPI* supérieur à 1,5 indique que les *n*-alcane lourds sont d'origine continentale.

À partir des chromatogrammes et pour des *CPI* > 1,5, le rapport $\frac{n-C24+}{n-C24-}$ permet de discriminer la contribution de la production organique marine par les algues photosynthétiques (chaînes aliphatiques légères < C₂₉) de la contribution continentale (cires cuticulaires à *n*-alcane lourds > C₂₄ avec une imparité du nombre de carbone des chaînes).

Le rapport Pr / Ph

Le pristane (Pr) et le phytane (Ph) dérivent essentiellement de la chaîne phytol de la chlorophylle. Ces deux composés organiques sont des isoprénoïdes.

Le rapport **Pr/Ph** permet d'estimer le chemin de dégradation de la chaîne phytol. Il est dégradé en acide phyténique puis transformé en **pristane** en milieu oxydant ou en **phytane** si le milieu est réducteur (Tissot et Welte, 1984). Il dépend donc à la fois des conditions rédox du sédiment, de la maturité de la matière organique et également de son origine. L'interprétation de ce rapport est donc fonction d'autres marqueurs qui renseignent sur chacun des paramètres influant sur le rapport Pr/Ph. En résumé, des rapports inférieurs à 1 indiquent un milieu réducteur et anoxique, des rapports supérieurs indiquent un milieu oxydant.

Les stéroïdes

Les stéroïdes proviennent des stérols. Ils entrent dans la constitution des parois cellulaires des eucaryotes. Dans la fraction aliphatique, les stéroïdes sont soit des stéranes par défonctionnalisation des stérols, soit des stéroïdes réarrangés par transformation en diastéranes via des réactions

catalytiques sur certaines argiles comme les smectites. La sélection des fragments ayant des rapport masse sur charge = 217, 231, 257 et 271 sur les chromatogrammes permet de visualiser respectivement sur les chromatogrammes les stéranes, méthyl-stéranes, diastérènes et les méthyl-diastérènes.

Le **dinostérane** (méthyls-stérane) est un marqueur dérivé du dinostérol qui est produit par les dinoflagellés. Il sera utilisé pour évaluer la contribution de la production organique des dinoflagellés par rapport à celles des coccolithophoridés (Figure 2 - 14).

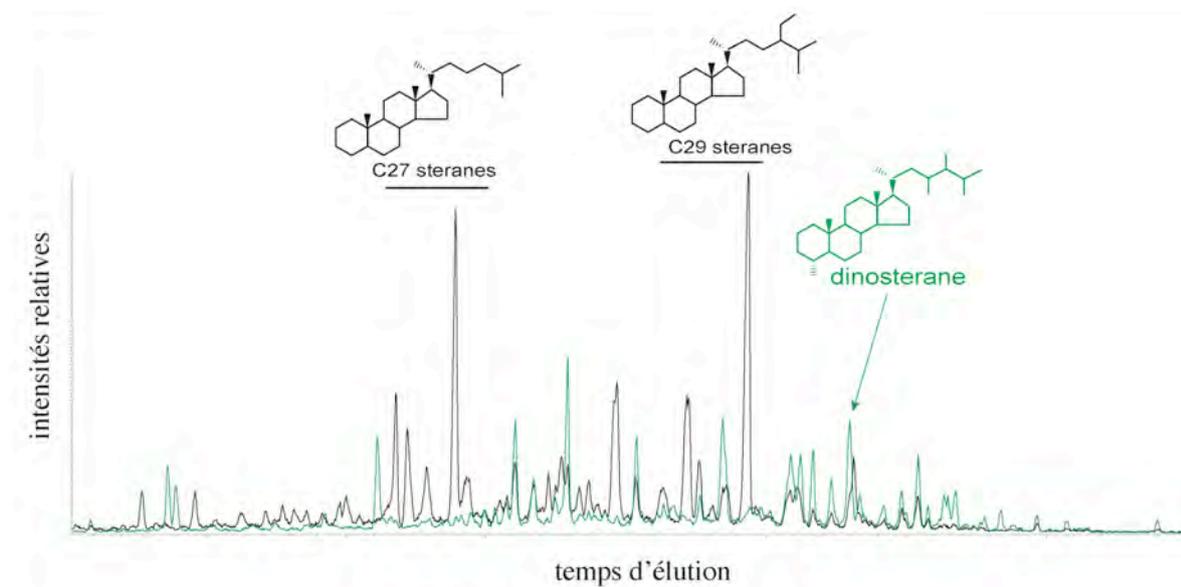


Figure 2 - 14 : Distribution des stéranes (noir) et des méthyls-stéranes (vert) de l'échantillon du sondage de Sancerre (346,13 m).

Les hopanes

Les hopanes sont des triterpanes pentacycliques (molécules saturées formées de 4 cycles à 6 carbones, d'un cycle à 5 carbones et d'une chaîne aliphatique rattachée sur ce dernier cycle) qui dérivent des biohopanépolyols produits par les bactéries.

Les hopènes sont des intermédiaires réactionnels de la transformation des biohopanépolyols en hopanes. Leur présence indique donc une diagenèse thermique limitée.

Les hopanes en configuration biologique sont thermodynamiquement instables et se transforment en configuration géologique stable lors de la maturation de la matière organique.

Si la présence d'hopanes lourds et notamment les C₃₅-hopanes est notable, cela indique un milieu interstitiel anoxique.

V. 2. 1. La fraction aromatique

Les **triméthyl-alkylbenzènes** (aryl-isoprénoïdes) dérivent de caroténoïdes produits par les Chlorobiaceae (bactéries vertes sulfureuses ou *green sulphur bacteria*). Classiquement, ces composés permettent de déduire une zone photique anoxique puisque ces organismes prolifèrent dans la zone euphotique de la colonne d'eau.

Toutefois, ces bactéries ont aussi été découvertes dans des environnements océaniques particuliers et plus profonds comme ceux d'événements hydrothermaux (Beatty *et al.*, 2005). De plus, Koopmans *et al.* (1996) notent que les isoprénoïdes peuvent également dériver de la transformation de carotène, composé ubiquiste des organismes photosynthétiques.

En déterminant le nombre de carbones des différents triméthyl-alkylbenzènes, on peut calculer le rapport des chaînes courtes (≤ 17 carbones) sur les chaînes longues (> 17 carbones). Ce rapport ("AIR") donne une indication sur le temps durant lequel la zone photique a été anoxique (à l'échelle de la saison ou sur plusieurs dizaines d'années).

Le **pérylène** est un hydrocarbure aromatique polycyclique penta-aromatique. Ce composé a une origine post-sédimentaire et ses précurseurs biologiques sont inconnus dans l'état actuel de l'art ; ils peuvent dériver des pigments du genre pérylènequinone que l'on trouve dans les plantes et les insectes (Jiang *et al.*, 2000). Le diagnostic environnemental que permet de faire ce composé quand il est présent, est celui d'un milieu interstitiel anoxique du sédiment.

Le **squalane** (isoprénoïde acyclique) est un marqueur d'archaebactéries halophiles (*e.g.*, *Halobacterium cutirubrum*), caractéristiques d'environnements de fortes salinités (Tornabene, 1978 ; ten Haven *et al.*, 1988 ; Grice *et al.*, 1998).

CONCLUSIONS

La sédimentation du Toarcien est de type hémipélagique, fortement influencée par les apports continentaux. Ceci a pour conséquence directe que la fraction carbonatée est généralement modeste, fortement diluée par les minéraux terrigènes et la matière organique.

Les résultats des analyses géochimiques présentés dans ce travail ont donc souvent nécessité en amont des adaptations méthodologiques tenant compte de cet assemblage minéralogique complexe qui pouvait potentiellement représenter une source de pollution dans le dosage des éléments chimiques.

L'application et le développement des techniques de microséparation ont été importants dans ce travail puisqu'ils ont permis d'affiner les analyses en accédant à des signaux oligospécifiques voire spécifiques de particules carbonatées. L'utilisation et l'amélioration des techniques de minéralogie quantitative aident également à mieux caractériser ces assemblages carbonatés en complément des observations microscopiques. Par ailleurs, la quantification des minéraux comme la dolomite, le quartz, la pyrite et les phyllosilicates a permis de mieux appréhender les variations des apports continentaux et de la production pélagique sédimentée ainsi que les conditions diagénétiques du sédiment lors de l'enfouissement.

Enfin, l'étude qualitative et quantitative de la matière organique permettra de mettre en évidence des fluctuations rédox de la colonne d'eau et des fluides interstitiels du sédiment tout au long de cet intervalle critique, fondamentalement marquée par des dépôts fortement organiques.

CHAPITRE

3

ÉTUDE DES SITES D'EUROPE DU NORD-OUEST

Introduction

Dans le domaine Nord-Ouest européen, un transect Nord-Sud a été tenté (Figure 3 - 1). La coupe de **Bascharage** (Grand-Duché de Luxembourg), les sondages de **Tranqueville** (Lorraine centrale) et de **Sancerre-Couy** (Cher) ont ainsi été étudiés dans ce travail et leur étude permettra de mettre en évidence des différences sédimentologiques géochimiques ou environnementales qui obéiraient à une logique paléolatitudinale. Pour les points les plus septentrionaux, une comparaison sera tentée avec les coupes de référence d'Angleterre et du Sud-Ouest de l'Allemagne. L'étude de ce domaine est complétée par la coupe de **Penne** (Emmanuel, 1988 ; Emmanuel *et al.*, 2006) appartenant au Bassin du Quercy qui correspond à une latitude plus méridionale et servira d'intermédiaire avec les sites méditerranéens (Figure 3 - 1).

Ce chapitre présente, site par site, et selon la logique présentée ci-dessus, l'ensemble des résultats minéralogiques, sédimentologiques et géochimiques acquis au cours de ce travail.

Une synthèse terminera ce chapitre en essayant de mettre en avant les points communs des gisements de ce domaine. Nous discuterons des caractéristiques sédimentaires communes de chaque site, de leurs enregistrements géochimiques en les comparant aux coupes de référence. Les modalités de l'enregistrement de l'excursion négative du rapport isotopique du carbone et notamment son lien avec la mise en place de l'anoxie des mers épicontinentales NW européennes seront enfin discutées.

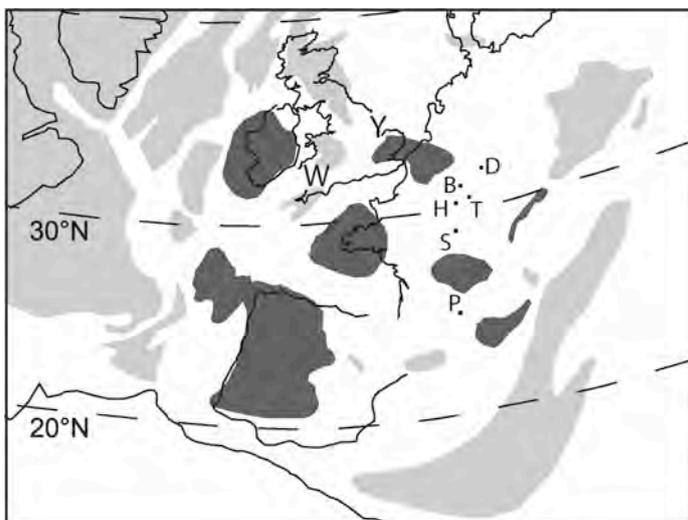


Figure 3 - 1 : Carte de localisation des sites étudiés et des coupes de référence au sein du domaine NW européen (simplifiée d'après van de Schootbrugge et al., 2005a).

Gris foncé : terres émergées, gris plus clair : plates-formes fragmentées

- Y : coupes du Yorkshire (Hawsker Bottoms)*
- W : coupe du Pays de Galles (Mochras)*
- D : coupe de Dotternhausen (SW Allemagne)*
- B : coupe de Bascharage (SW Luxembourg)*
- T : sondage de Tranqueville (Vosges)*
- H : sondage HTM 102 (Haute-Marne)*
- S : sondage de Sancerre (Cher)*
- P : coupe de Penne (Tarn)*

I. LES COUPES DU BASSIN DE PARIS

I. 1. La coupe de Bascharage

Cette coupe est située sur la commune luxembourgeoise de Bascharage, en bordure de la voie de chemin de fer "Prince Henri" reliant Pétange à Hollerich. L'accès à la coupe se fait en empruntant la route de la zone industrielle du *Bommelscheuer* menant aux usines Luxguard et TDK et en continuant jusqu'au pont surmontant la voie ferrée. L'affleurement se situe à 200 mètres, au bout de la voie borgne, direction Luxembourg (Figure 3 - 2). Cette coupe se situe stratigraphiquement à quelques mètres au-dessus de la coupe décrite par Henrotay *et al.* (1998) dégagée à l'occasion du creusement des fondations de l'usine TDK sur ce même site et remblayée depuis.

Elle a fait l'objet d'une description géotechnique succincte lors du creusement de la tranchée ferroviaire (Faber et de Muysen, 1935). Pour notre étude, la coupe a été rafraîchie avant son échantillonnage en prenant soin d'éliminer les 20 premiers centimètres de sédiment affleurant. La partie basale de la coupe a été prélevée après avoir creusé une tranchée profonde d'environ 50 centimètres.



Figure 3 - 2 : Vue d'ensemble de la coupe de Bascharage exposant les Schistes bitumineux luxembourgeois.

Le cadre biostratigraphique de cette coupe a été obtenu après récolte de trois spécimens d'ammonites aux cotes 65, 310 et 630 centimètres. Les déterminations ont été effectuées par Simone Guérin-Franiatte (communication personnelle). Le premier niveau a livré *Eleganticeras elegantulum* {Young et Bird, 1828}, le deuxième et troisième *Harpoceras falciferum* {Sowerby, 1820}. Ces espèces index indiquent respectivement les sous-zones à *Elegantulum* et *Falciferum* de la zone à *Falciferum*. Précisons que la sous-zone à *Elegantulum* définie ici correspond bien à celle proposée par Macchioni dans son travail de synthèse biostratigraphique (cf. chapitre 1 – § II. 3. 1.).

I. 1. 1. Lithologie et évolution minéralogique

Les faciès sont monotones, essentiellement argileux à marneux avec un fort contenu organique et pyriteux. Les laminations caractéristiques des Schistes carton sont visibles sur toute la série.

Deux types de concrétions centimétriques sont observées à quelques niveaux : les nodules à patine noire et à remplissage blanc extrêmement induré (cote 22 cm) et des nodules de pyrite à base plane (Figure 3 - 3). Autour de ces deux types de nodules, les plans de stratification des marnes encaissantes sont déformés et contournent ces objets, comme cela a été décrit dans la coupe de Bettembourg (20 kilomètres à l'Est) ce qui montre une origine diagénétique relativement précoce de ces nodules. Les nodules carbonatés de plus grandes dimensions décrits par Hanzo (1979) et Henrotay *et al.* (1998) servant de repères stratigraphiques régionaux n'ont pas été observés sur la coupe de Bascharage.

Deux passées plus indurées (cotes 40 à 60 cm et 260 à 300 cm) rompent la monotonie des dépôts. Les laminations, bien que moins marquées, y restent toutefois visibles. Le sommet de la coupe, les 80 derniers centimètres, est altéré (patine de couleur ocre). Sur cette partie, les dépôts se débitent très facilement selon la stratification en plaquettes rigides (faciès "carton").

Sur l'ensemble de l'intervalle, le contenu en macrofossiles est relativement pauvre à l'exception de la présence d'empreintes de posidonies (*Bositra* sp.) relativement fréquentes sur tout l'intervalle.

La fraction soluble à l'acide acétique dans les échantillons analysés (Figure 3 - 3) fluctuent entre 15 et 60% ; la valeur moyenne est de 32%. Cette fraction se rapporte majoritairement aux carbonates.

La partie basale de la coupe présente des teneurs d'environ 25%. Les nodules intercalés à la cote 22 centimètres montrent un pourcentage plus fort avec des valeurs de 32%. Cependant, une forte proportion d'apatite entre dans la composition de la fraction soluble de ces concrétions. Elles s'apparentent aux nodules phosphatés décrits dans le Lias lorrain ayant une origine diagénétique

(Allouc et Hanzo, 1977). Le banc plus massif (entre 40 et 60 centimètres) montre une augmentation des taux de carbonates avec des teneurs de 45% à ce niveau. Ensuite, les sédiments contiennent les teneurs les plus basses de la coupe, entre 15 et 20% de carbonate. Une augmentation progressive jusqu'à un maximum de 60% à la cote 265 cm est observée. Ces points hauts de la courbe correspondent au faciès calcaire marneux gris décrit entre 260 et 300 centimètres. Le retour au faciès marneux s'accompagne d'une chute des taux de carbonate jusqu'à des valeurs de 25% vers 350 mètres.

Les teneurs en dolomite sont très faibles (< 1%) sur l'ensemble de la coupe. Son extrême base montre des valeurs un peu plus fortes avec 2,2% pour le premier point d'analyse.

Les teneurs en quartz (Figure 3 - 3) sont comprises entre 5 et 12% environ avec une moyenne autour de 8%. L'évolution des teneurs en quartz et en argiles sont globalement inversées par rapport à celle des taux de carbonates. Toutefois, il est difficile d'en déduire les co-évolutions précises de la production carbonatée et de l'intensité de l'érosion continentale. En effet, une chute du taux de calcite sur un intervalle peut à la fois s'expliquer par une plus forte dilution détritique à productivité carbonatée constante ou bien par une diminution de la productivité à flux détritique constant.

L'abondance moyenne de la pyrite est de 1,3%. La partie basale de la coupe, correspondant aux échantillons frais, dégagés par creusement montre les plus fortes teneurs, avec une décroissance de 3,1 à 1,2% en remontant vers le plancher de la coupe (0 à 30 cm).

Les quantités de pyrite sont ensuite moins fluctuantes autour de 1%. L'intervalle compris entre 170 et 190 cm montre cependant des valeurs doubles.

La pyrite s'exprime sous deux formes : macroscopique dans des nodules centimétriques de forme arrondie à base plane et microscopique sous forme de framboïdes d'un diamètre moyen de 5 microns.

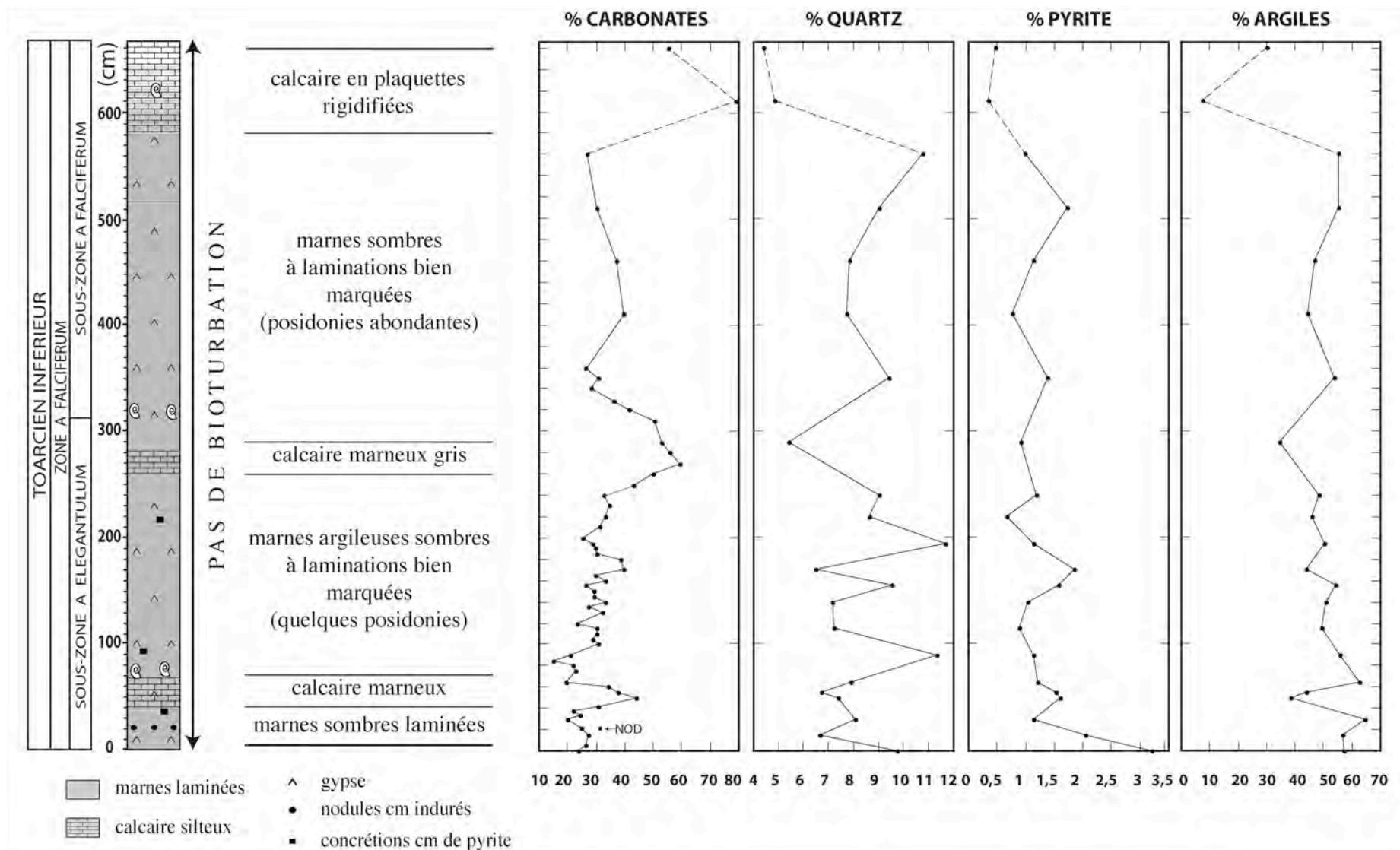


Figure 3 - 3 : Log lithologique, biostratigraphie (ammonites) et évolution minéralogique de la coupe de Bascharage.

I. 1. 2. Évolution des assemblages de particules carbonatées

Aucun foraminifère benthique n'a été observé sur tout l'intervalle. Cette absence de vie sur le fond de la colonne d'eau est en accord avec l'aspect constamment laminé du sédiment.

L'observation en microscopie des frottis réalisés à partir d'échantillon total et sur fractions séparées montre que la fraction calcitique des sédiments toarciens de la coupe de Bascharage est constituée majoritairement par les **nannofossiles calcaires** à plus de 80% en moyenne. La teneur en magnésium de la calcite (exprimée par le "% *Mgmol*" de la Figure 3 - 4) montre une calcite très faiblement magnésienne (< 2% MgCO₃) compatible avec une calcite d'origine biogénique de type coccolithe (Chave, 1952b). Cette observation réfute l'idée d'un environnement proche de l'émersion proposée par Henrotay *et al.* (1998) puisque la nannoflore calcaire (type coccolithe) ne fleurit quasiment pas ou avec des morphologies spécifiques dans les environnements très proximaux (*e.g.*, littoraux).

La présence de rhomboèdres de tailles comprises entre 5 et 8 microns est cantonnée à la partie basale de la coupe (deux premiers points d'analyse) en bon accord avec la quantification en DRX de la dolomite.

Dans les Schistes bitum(in)eux luxembourgeois, il existe une organisation microséquentielle des dépôts avec l'alternance de lamines claires et sombres (Goy, 1979 ; Röhl *et al.*, 2001 ; Bour *et al.*, 2007 ; *cf.* chapitre 1 - § V. 1. 2.), parfois assimilée à un varvage. Toutefois, une hétérogénéité est très fréquente dans ces faciès : les amygdales blanchâtres (*sensu* Goy, 1979), que cet auteur assimile à des coprolithes. En isolant par microprelèvement ces amygdales et en comparant l'assemblage du carbonate total (moyennant le carbonate des lamines claires et des coprolithes), on s'aperçoit que le nannofossile calcaire le plus abondant dans ces marnes, le genre *Crepidolithus* (Figure 2 - 3), est quasiment absent des pellets et se trouve presque exclusivement associés aux lamines claires. Cette observation se rapproche de celle de Goy (1979) qui notait que *Crepidolithus crassus* était une des seules espèces qu'on retrouvait disséminée dans les Schistes carton du Bassin de Paris que nous confirmons et précisons ici. Cette observation micropaléontologique appellerait deux hypothèses :

- Soit elle suggère une différence d'habitat entre *C. crassus* et les autres nannofossiles calcaires puisque *C. crassus* fleurirait dans un milieu qui l'abriterait de la prédation par les copépodes (corps d'eau différencié par la salinité ou l'anoxie).
- Soit il peut aussi bien s'agir d'un artefact de diagenèse puisque la forme extrêmement trapue de ce taxon le rend plus résistant à la dissolution par rapport aux schizosphères. Ainsi, l'abondance relative de *Crepidolithus* augmenterait dans les marnes par chute de l'abondance des autres nannofossiles.

Nous reviendrons sur cette observation en envisageant l'évolution de la production et la sédimentation carbonatées au cours de cet intervalle.

I. 1. 3. Géochimie isotopique des carbonates

Rapport isotopique du carbone

La valeur moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates de la coupe de Bascharage (Figure 3 - 4) se situe autour de +0,68‰. Toutefois, cette valeur moyenne intègre une évolution à long-terme, positive du $\delta^{13}\text{C}$ sur l'ensemble de la coupe et une excursion négative (entre les cotes 55 et 180 centimètres). Les moyennes respectives de ces deux groupes sont 1,76 et -0,90‰.

- Évolution à long terme du $\delta^{13}\text{C}$

Sur l'ensemble de l'intervalle étudié (sans les niveaux altérés sommitaux), l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ montre une tendance positive d'environ +0,75‰. Celle-ci est particulièrement nette dans la partie basale de la coupe, de 0 à 50 cm avec des rapports qui passent de 0,58 à 1,68‰. Après l'excursion négative qui interrompt brutalement cette tendance, la reprise de l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ est plus discrète dans la partie supérieure de la coupe (185 - 560 cm) avec des valeurs allant de 1,05 à 1,33‰. Les valeurs encadrant l'intervalle plus négatif sont donc décalées de -0,63‰ entre 50 et 185 centimètres.

Les rapports isotopiques élevés du carbone mesurés sur la coupe de Bascharage confirment un contexte de forte productivité de surface associée à une fossilisation importante de matière organique qui piège de grandes quantités de carbone 12. Dans le même temps, l'eau de mer s'alourdit en isotopes 13, ce qui est bien retranscrit dans l'évolution géochimique de la coupe de Bascharage avec des carbonates de plus en plus riches en carbone 13. Cette forte productivité peut être, au moins localement, associée à de fortes teneurs en éléments nutritifs pour le plancton dans l'eau de mer, en relation avec le contexte très détritique de la sédimentation observé à Bascharage.

- L'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$

Elle s'initie lors de la chute des taux de carbonates dans le niveau de marnes calcaires, à la cote 50 cm. Son amplitude totale est de -6‰ (écart entre la valeur à 170 cm, point le plus négatif, et à 50 cm, dernier point de la tendance positive). Cet accident s'enregistre sur 1,30 mètres d'épaisseur. Sa position biostratigraphique est située dans la **zone à Falciferum**, sous-zone à **Elegantulum**. Aucune

modification lithologique n'est visible sur cet intervalle ; après le premier niveau plus calcaire, le taux de carbonate augmente progressivement de 20% à 40%.

L'excursion négative peut être décomposée en quatre paliers présentant des amplitudes respectives de : -3,16‰ ; -0,6‰ ; -3,63‰ et -3,67‰ (Figure 3 - 4).

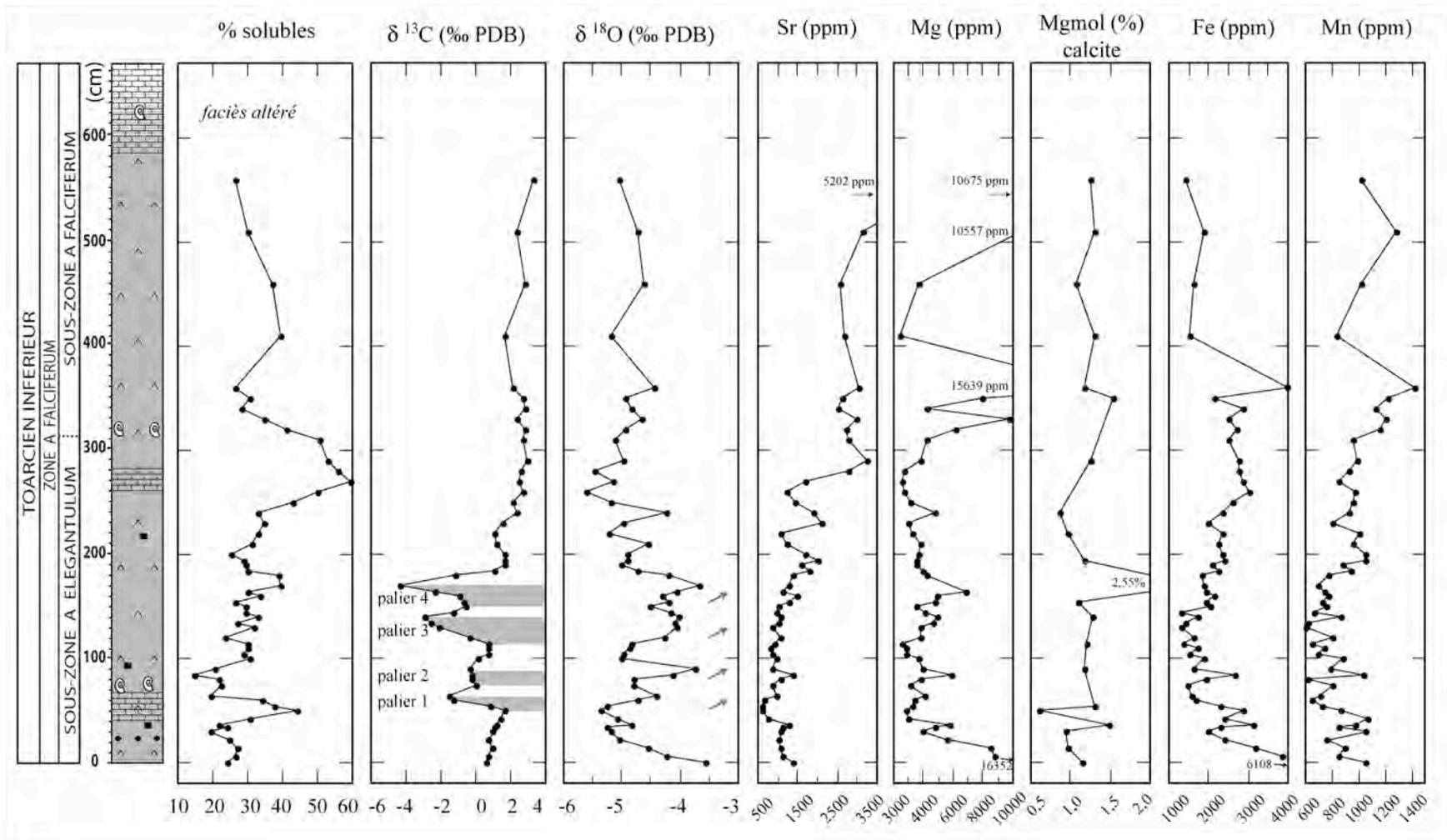


Figure 3 - 4 : Évolution des $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et des teneurs en éléments traces de la phase soluble (carbonatée) de la coupe de Bascharage.

Rapport isotopique de l'oxygène

Le rapport moyen est de l'ordre de -4,67‰. La gamme de variation est de 2‰, comprise entre -3,5‰ et -5,5‰ (Figure 3 - 4). La partie basale de la coupe, jusqu'à 50 centimètres est marquée par une nette décroissance du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de -1,79‰ d'amplitude. Cette décroissance correspond à l'intervalle situé sous le premier banc plus carbonaté marqué par une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$. Après ce niveau, les rapports isotopiques sont extrêmement fluctuants. Dans le détail, une augmentation des rapports moyens peut être décrite jusqu'à 170 centimètres ($\delta^{18}\text{O} = -3,67\text{‰}$), ce niveau correspond aux plus faibles rapports du $\delta^{13}\text{C}$ atteints durant le quatrième palier. Elle est suivie d'une diminution d'environ -2‰ jusqu'à 260 centimètres. Le sommet de la coupe montre des valeurs plus stables comprises autour de -5‰. L'excursion positive du $\delta^{18}\text{O}$ déborde donc l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

En considérant un rapport isotopique moyen de la calcite mesuré à -5‰ et un $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer toarcienne sur les surfaces épicontinentales de -1‰ PDB (Röhl *et al.*, 2001), les équations de paléotempératures classiques¹ (*e.g.*, Epstein *et al.*, 1953) indiqueraient une température des eaux de surface de l'ordre de +36°C. Cette valeur irréaliste suggère une forte influence de la salinité comme cela a déjà été démontré pour le Toarcien inférieur du domaine NW européen (Farrimond *et al.*, 1989 ; Röhl *et al.*, 2001 ; Bailey *et al.*, 2003). Toutefois, cette valeur de -1‰ s'applique uniquement si considère l'absence de glace aux pôles sur d'englacement sur les continents, ce qui n'a jamais été montré pour le Jurassique inférieur (*confer* chapitre 1 - § I. 2.).

Covariations $\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}$

Pour l'ensemble des mesures effectuées sur carbonates, on observe une anti-corrélation ($r = -0,68$) des rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène des carbonates (Figure 3 - 5).

Dans le détail, cette co-variation ne s'exprime réellement qu'au cours de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ ($r = -0,77$). Les points en dehors de cet intervalle, moins nombreux, présentent un lien statistique non significatif ($r = 0,27$). Ceci s'observe facilement sur les deux courbes isotopiques puisque chaque point bas en $\delta^{13}\text{C}$ se corrèle avec un point haut en $\delta^{18}\text{O}$.

Pour l'intervalle de chute du $\delta^{13}\text{C}$, l'observation d'une telle corrélation entre l'évolution des isotopes du carbone et de l'oxygène a été utilisé par certains auteurs (*e.g.*, Marshall, 1992) pour avancer une hypothèse diagénétique des carbonates. L'observation de cette corrélation à l'échelle de nombreux sites, ainsi que la validation des mesures du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates par une courbe parallèle du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique a conduit Jenkyns (2003) à repousser cette hypothèse.

¹ $T (\text{°C}) = 16,5 - 4,3 \times (\delta^{18}\text{C}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,14 \times (\delta^{18}\text{C}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_w)^2$

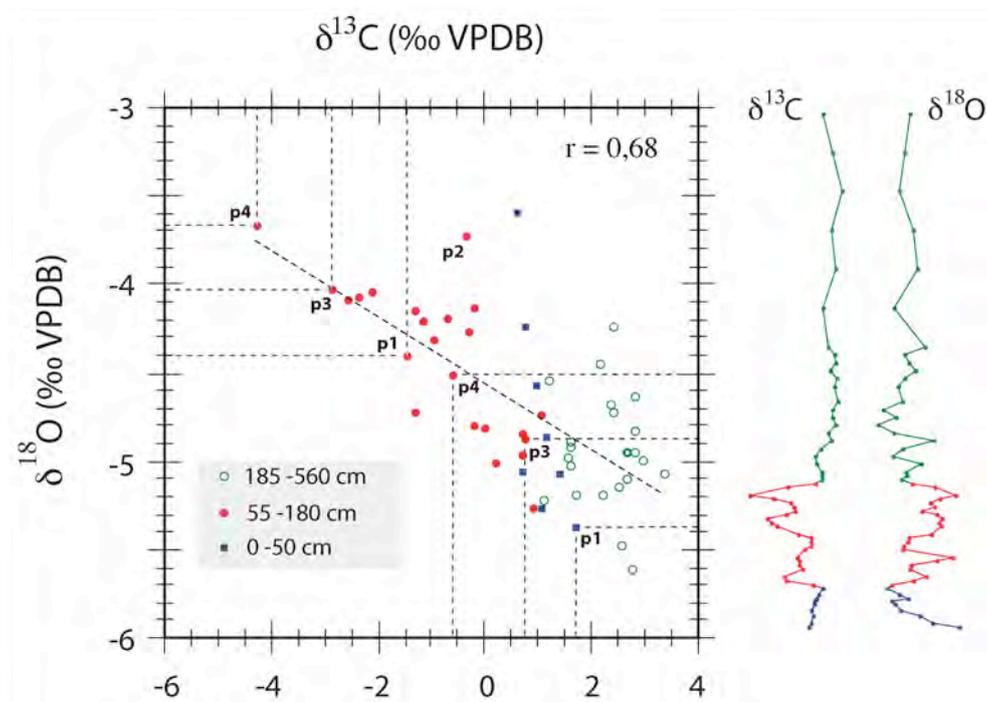


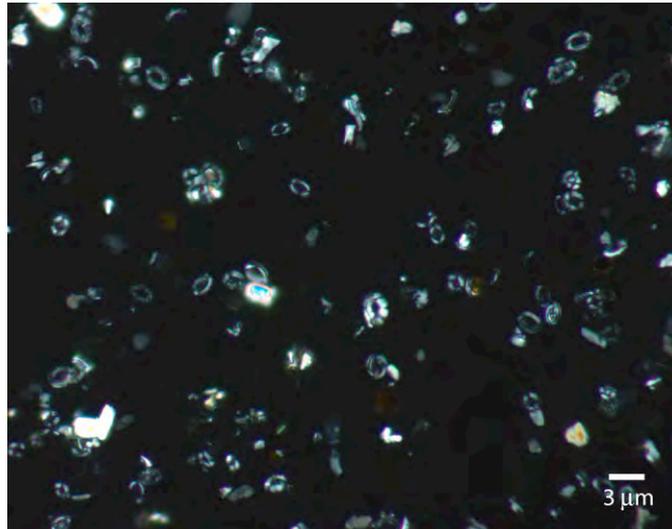
Figure 3 - 5 : Corrélation $\delta^{13}\text{C}$ / $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de la coupe de Bascharage.

les lettres "p" correspondent aux valeurs minimales du $\delta^{13}\text{C}$ des quatre paliers.

Rapports isotopiques C et O des carbonates des fractions séparées

Les fractions les plus grossières (> 12 microns) sont généralement inexploitables car il est difficile de caractériser leurs assemblages. Une forte proportion d'agrégats de roches se retrouve dans cette gamme granulométrique et il convient d'ajouter que ces agrégats n'ont pas une signature de carbonate total. Ceci pose la question d'une phase carbonatée qui lierait ces agrégats qui serait une signature isotopique distincte des autres constituants carbonatés.

En revanche, des fractions très enrichies en particules biogènes (> de 80% de nanfofossiles calcaires) ont été obtenues entre 2 et 8 microns (*e.g.*, Figure 3 - 6). Les fractions fines (< 2 microns) sont difficiles à caractériser morphologiquement et minéralogiquement. On y retrouve des petits hétérococcolithes, mais également des *micarb* en quantités variables, mais jamais négligeables. Les schizosphères sont relativement rares et souvent de taille modeste dans les assemblages.



**Figure 3 - 6 : Microphotographie en lumière analysée.
Échantillon BAS 4 de la coupe de Bascharage (fraction 2 à 5 microns).**

On observe un assemblage clairement dominé par les coccolithes

L'analyse isotopique des fractions biogènes (Figure 3 - 7) montre toujours des rapports très proches de ceux enregistrés par le carbonate total à la fois pour le carbone et l'oxygène. Dans le détail, les différentiels entre les fractions et le carbonate total d'un même niveau sont plus marquées pour le rapport isotopique de l'oxygène. Les évolutions observées dans les rapports isotopiques du carbonate total sont néanmoins bien retranscrites dans les fractions biogènes.

Ceci signifie que les recristallisations carbonatées diagénétiques n'ont qu'une influence modeste sur le signal géochimique porté par le carbonate total.

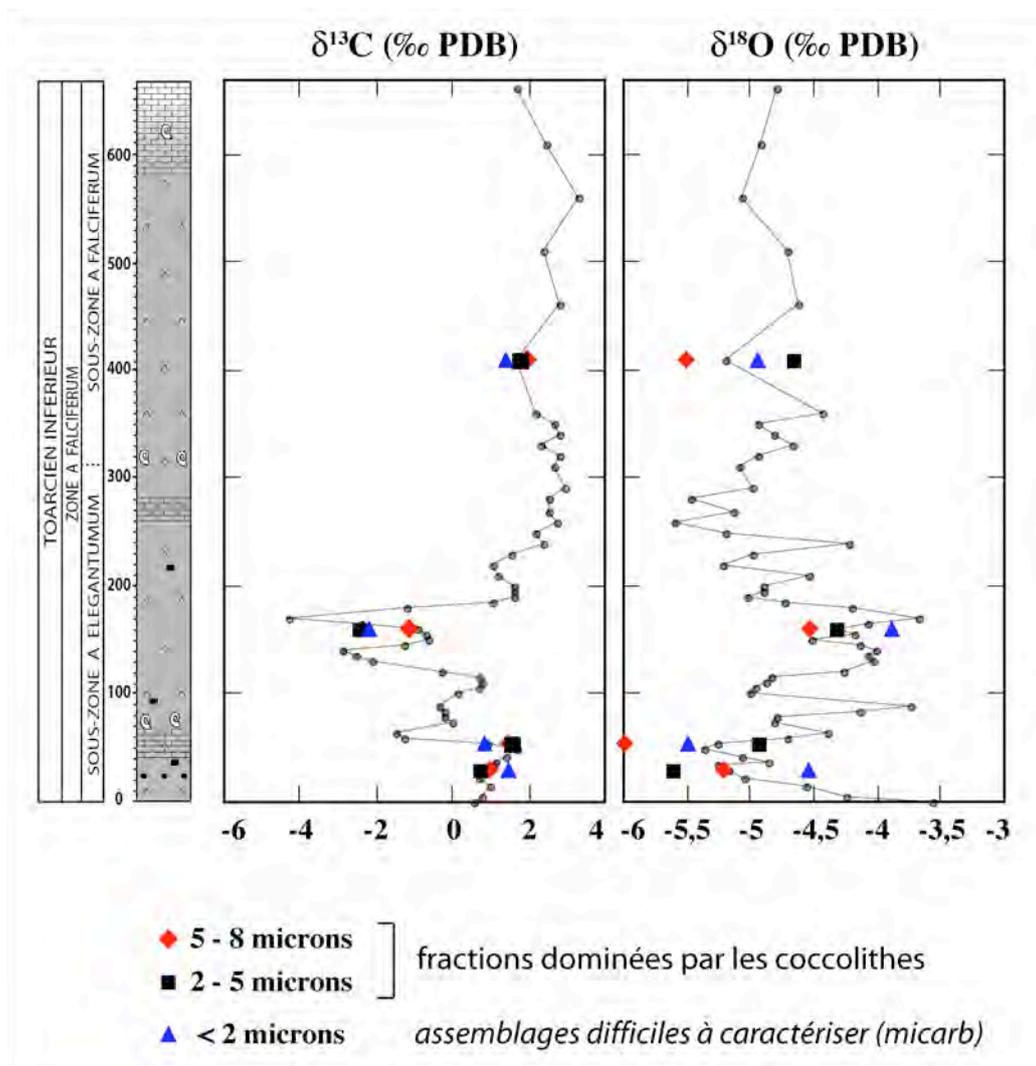


Figure 3 - 7 : Géochimie isotopique $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates des fractions séparées

(cotes : 30 cm, 55 cm, 160 cm et 410cm)

La fraction la plus fine du sédiment, constituée par des grains inférieurs à 2 microns, présente des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ également proches de ceux de leurs carbonate total correspondants. La fraction concentrant les *micarb* a constamment des signatures isotopiques dans le même ordre de grandeur que les particules biogéniques comme les coccolithes, ce qui pourrait laisser supposer une forte contribution de fragments biogènes dans cet assemblage ou bien encore que ces carbonates cristallisent lors d'une diagenèse très précoce.

Les coccolithophoridés enregistrent donc des rapports isotopiques en oxygène particulièrement négatifs. Ces organismes jurassiques n'ont plus de descendants dans la nature actuelle, et il n'est donc pas possible d'estimer le fractionnement isotopique induit par effet vital comme cela s'applique sous la forme de corrections pour les espèces actuelles (e.g., Stoll et Ziveri, 2004). À titre d'exemple, le fractionnement en isotopes de l'oxygène le plus important pour les coccolithophoridés actuels est de

-2,4‰ pour l'espèce *Calcidiscus leptoporus* (Dudley *et al.*, 1986). Ceci montrerait que les très faibles $\delta^{18}\text{O}$ mesurés sur les coccolithes du Toarcien inférieur dans cet environnement ne peuvent pas être la conséquence unique d'effets vitaux extraordinairement importants (-5 à -6‰), mais qu'ils ont dus à un $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer probablement surestimé (-1‰) et à la sous-salure de la zone photique de l'eau de mer, milieu à partir duquel ces algues photosynthétiques se développent. Toujours à partir des données sur l'écologie et la physiologie des espèces actuelles de coccolithophoridés, la salinité minimale pour le taxon *Emiliana huxleyi* est de 11‰ dans les eaux superficielles de la Mer Noire (Paasche et Klaveness, 1970 ; Paasche, 2002).

I. 1. 4. Géochimie élémentaire des carbonates

Pour tout l'intervalle, les teneurs moyennes et la variabilité des éléments traces présents dans le réseau des carbonates sont données dans le Tableau 3 - 1 et la Figure 3 - 4.

(56 analyses)	Strontium	Magnésium	Fer	Manganèse
variations	618-5202 <i>m</i> = 2910	2389-16352 <i>m</i> = 9371	1310-7194 <i>m</i> = 4252	601-3675 <i>m</i> = 2138
moyenne	1613	5000	2355	946
médiane	1265	3911	2135	876

Tableau 3 - 1 : Gamme de variations des éléments traces contenus dans les carbonates de la coupe de Bascharage

La très forte variabilité observée sur les concentrations élémentaires reflète une minéralogique complexe malgré une relative homogénéité des faciès de la série étudiée.

Strontium

Les teneurs montrent une évolution positive progressive sur tout l'intervalle considéré. Une augmentation plus marquée s'observe à partir de 180 centimètres, c'est-à-dire au sortir de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ (augmentation de 1500 à 3000 ppm). À partir de 280 centimètres, les teneurs se stabilisent autour de 3000 ppm.

Ces très fortes teneurs sont incompatibles avec des calcites marines (Kinsman, 1969 ; Katz, 1972 ; Renard, 1985a ; Renard, 1986). Cela peut laisser penser à la présence de phase strontique comme la célestine, mais le dosage des ions sulfates SO_4^{2-} réalisé sur cette coupe (*cf.* Annexe) ne montre aucune co-variation avec les teneurs en strontium ($r = 0,09$), notamment dans la partie supérieure de la coupe. Les sulfates présents proviennent du gypse, minéral formé lors de l'exhumation de la série en réponse à l'oxydation de la pyrite. Les teneurs en ions sulfates dosés dans les

échantillons suivent d'ailleurs plutôt bien la quantité de pyrite ; les teneurs ne sont pas plus élevées dans le sommet de la coupe, plus riche en strontium.

Si l'on prend une valeur moyenne (Tableau 3 - 1) des teneurs en strontium des sédiments de Bascharage à 2910 ppm et un coefficient de partage de cet élément dans la calcite $K_{Sr}^{calcite} = 0,13$ (Renard, 1986), ceci signifierait que le rapport Sr/Ca de l'eau de mer aurait été d'environ 0,33. Pour la plus forte teneur mesurée (5202 ppm), ce rapport s'élève à 0,6. L'augmentation du $K_{Sr}^{calcite}$ par i) l'effet de la température (Dodd, 1965), ii) l'effet d'une forte salinité (Renard, 1984) ou bien encore iii) la vitesse de croissance cristalline de la calcite (Lorens, 1980 ; Stoll et Ziveri, 2004) n'est pas susceptible de rendre ces résultats réalistes.

Magnésium

Sous le premier banc de calcaire marneux, les teneurs en magnésium sont élevées, supérieures de quatre fois aux teneurs du reste de la coupe et s'expliquent par la présence de dolomite détectable par DRX. Ces teneurs présentent ensuite une diminution progressive très nette.

Ces teneurs se stabilisent ensuite dans la passée plus carbonatée (50cm) autour de 3500 ppm jusqu'à 145 centimètres. Elles sont ensuite fortes, autour de 7000 ppm. Une diminution s'observe entre 190 et 280 centimètres conduisant à des teneurs de 3000 ppm. À partir de la cote 300 cm, les teneurs en magnésium sont beaucoup plus fortes et variables. Elles suivent assez bien les taux de carbonates.

Au vu des teneurs mesurées, il existe donc un fond plus ou moins continu de dolomite sur la coupe en dessous de la limite de détection en DRX avec des plus fortes proportions à l'extrême base de la coupe.

La mesure du pourcentage de magnésium contenu dans le réseau de la calcite (Figure 3 - 4) permet de s'affranchir des variations de teneurs de cet élément imputables à ses différentes sources possibles (calcite, dolomite, lessivage des argiles). Le % *Mgmol* montre une bonne corrélation avec l'évolution des teneurs mesurés sur la fraction solubilisée à l'acide acétique normal à l'exception des trois points haut de la courbe de dosage avec des teneurs supérieurs à 10000 ppm qui suggère la participation des argiles à ces mesures chimiques.

Fer

La même décroissance dans la partie basale décrite pour le magnésium s'observe pour le fer. Les valeurs présentent ensuite une légère augmentation jusqu'à 360 centimètres. À ce niveau, enrichi en magnésium, le fer atteint des teneurs de 2500 à 4000 ppm. Elles chutent ensuite sur toute la partie sommitale de la coupe (1500 ppm).

Le fer dosé dans les échantillons peut avoir trois origine dont seule la première a une signification primaire. Cet élément provient de l'attaque de la calcite à l'acide acétique, mais aussi du lessivage partiel de la pyrite, qui après attaque présente bien une auréole périphérique rougeâtre en microscopie optique ou encore des argiles (cation interfoliaire). Toutefois, la co-variation du fer avec le magnésium suggère l'incorporation de ces deux éléments dans la même phase, en l'occurrence la dolomite.

Manganèse

Les teneurs sont de l'ordre de 1000 ppm sous le premier banc induré (40 cm). Durant tout l'intervalle de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, les teneurs sont légèrement plus faibles (740 ppm en moyenne). Après l'accident isotopique, les teneurs augmentent ensuite jusqu'à 360 centimètres où les carbonates connaissent un enrichissement conjoint du magnésium, du fer et du manganèse (1430 ppm). Le sommet de la coupe, avant les faciès altérés, montrent des teneurs qui fluctuent autour de 1000 ppm de manganèse dans les carbonates.

Les teneurs en manganèse suivent bien la tendance décrite pour le magnésium et surtout pour le fer. Ceci suggère la présence d'un fond continu de dolomite contenant du fer également du manganèse.

Dans les sédiments réducteurs comme les Schistes bitumineux, le manganèse est principalement incorporé dans les carbonates, puisque les oxydes de Mn détritiques arrivant sous forme particulaire du continent (environnement proximal et restreint) ne sont pas conservés. En effet, les conditions réductrices entraînent un déplacement de la valence du manganèse de l'état oxydé à l'état réduit. Ce mécanisme a été avancé par Huckriede et Meischer (1996) pour expliquer de fortes teneurs en manganèse dans les séries anoxiques du Jurassique inférieur pouvant montrer de la rhodochrosite (MnCO_3). À Bascharage, cette phase n'a pas été mise en évidence. Il apparaît donc vraisemblable que cet élément soit porté par la calcite ; les teneurs mesurés restent compatibles avec la gamme des coefficient d'incorporation de cet élément dans la calcite.

I. 1. 5. Géochimie organique : paramètres *Rock-Eval*

Les analyses quantitatives et qualitatives moyennes de la matière organique (Figure 3 - 8) montrent des teneurs relativement élevées de COT fluctuant entre 4 et 13% avec une moyenne de 8%. Sur sa qualité, les paramètres *Rock-Eval* montrent i) une faible maturité thermique ($T_{\text{max}} \sim 416^\circ\text{C}$) de la matière organique et ii) une origine clairement phytoplanctonique marine, sans contribution continentale significative ($\text{IH} \approx 600$) en accord avec la série de définition du type II du kérogène. Il y a un bon accord entre la production organique et la production carbonatée qui, dans le cas du Toarcien sont assurées principalement par les mêmes organismes, les coccolithophoridés et les schizosphères.

L'évolution des teneurs de carbone organique total montre une augmentation de 6 à 13% à la base de la coupe. À partir du troisième palier de décroissance 3 et 4 du $\delta^{13}\text{C}$, une diminution progressive du COT est ensuite observée sur l'ensemble de la partie supérieure de la coupe (Figure 3 - 4 ; Figure 3 - 8). Dans cet intervalle, les teneurs en COT enregistrent une nette diminution (4%) au niveau de la seconde passée carbonatée de la coupe (dilution ?).

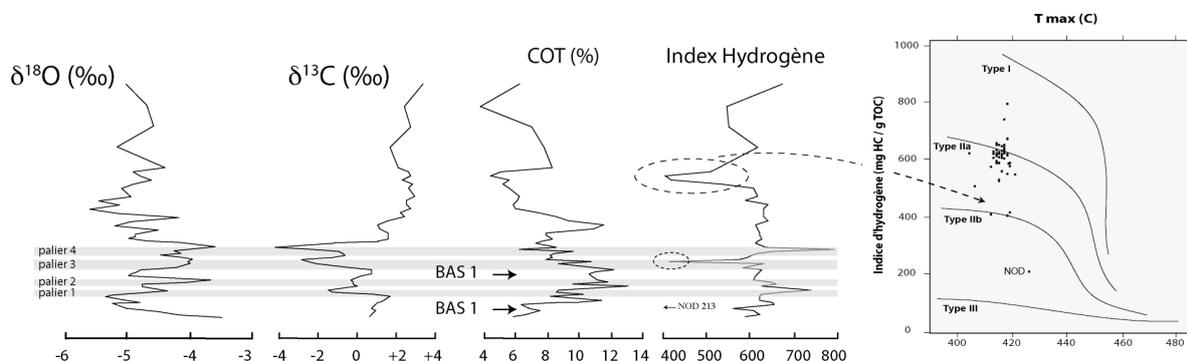


Figure 3 - 8 : Co-évolution du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et des paramètres *Rock-Eval* des Schistes bitumineux de la coupe de Bascharage

Il est important de préciser la co-évolution des $\delta^{13}\text{C}$ et du % de COT sur cet intervalle de manière à envisager un lien entre ces deux paramètres tous deux impliqués dans le cycle du carbone et probablement "produits" par les mêmes organismes (Huc, 1976 ; cf. *infra* - § I. 3. 7. et 8.). Ainsi, dans un premier temps, le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et la teneur en carbone organique croissent tous deux. Durant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, les COT continuent à augmenter jusqu'au palier 3 (Figure 3 - 8). La diminution de ces deux marqueurs est commune jusqu'à la fin de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ (palier 4 et remontée). La courbe de COT poursuit une diminution relativement constante et probablement modulée par le taux de carbone alors que le $\delta^{13}\text{C}$ reprend sa tendance à long terme, c'est-à-dire une augmentation progressive. En résumé, il n'existe pas de lien évident entre la production de surface et sa sédimentation sur l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite des coccolithes.

L'évolution des $\delta^{13}\text{C}$ et des $\delta^{18}\text{O}$ et du pourcentage de COT (Figure 3 - 8) montre une ouverture du micro-bassin dans lequel se dépose les sédiments de Bascharage. L'évolution positive du $\delta^{13}\text{C}$ s'explique par l'augmentation de la productivité primaire en accord avec le cadre séquentiel qui montre une augmentation du niveau marin, jusqu'à l'ennoiement maximal de la plate-forme terrigène NW européenne (séquence Toa 2 sensu Hardenbol *et al.*, 1998). Les isotopes de l'oxygène montrent quant à eux une ouverture de plus importante vers les eaux téthysiennes associées à des salinités normales. Ainsi, l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ correspondrait à la surface d'inondation maximale de la

séquence Toa 2 et à l'acmé des conditions anoxiques, c'est-à-dire l'Événement Anoxique Océanique du Toarcien inférieur.

L'index d'hydrogène moyen est situé autour de 600. Cependant, trois niveaux connaissent une nette diminution de ce paramètre : c'est le cas du nodule d'apatite de la base de la coupe (IH \approx 200) qui a pu être le siège de réactions de dégradation vis-à-vis de la matière organique lié à un microenvironnement de diagenèse différent par rapport aux marnes encaissantes. Un échantillon (135 cm) montre un IH autour de 400, tout comme un niveau 330 à 340 centimètres (Figure 3 - 8). Ceci signifie soit que la matière organique a subi une dégradation lors d'une phase d'oxygénation de la colonne d'eau, soit que la contribution relative de matière organique de type III (continentale) ait augmentée. Il apparaît difficile d'interpréter *a priori* ce changement géochimique de la matière organique à ce niveau : phase d'oxygénation de la colonne d'eau, augmentation du couvert végétal sur le continent, augmentation de l'altération continentale, chute de la productivité marine, régression, ...

I. 1. 6. Géochimie moléculaire : faciès moléculaires

Les marqueurs moléculaires organiques de la matière organique de deux échantillons ont été analysés. Le premier est situé sous l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ (éch. BAS 1 ; 30 cm) et le deuxième au niveau du quatrième palier (éch. BAS 4 ; 160 cm). Les faciès moléculaires sont très proches sur les deux niveaux ce qui signifierait que le type de kérogène et les environnements de dépôt sont proches avant et pendant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

Fractions aliphatiques

Les deux chromatogrammes montrent des *n*-alcanes légers ($< \text{C}_{29}$). Les *Carbon Preference index (CPI)* sont de 1,79 pour BAS 1 et 1,68 pour BAS 4. Comme les alcanes lourds ont une origine continentale, il est possible de quantifier les contributions de MO marines vs. continentales par le rapport des $n\text{-C}_{24+} / n\text{-C}_{24-}$ puisque les *CPI* sont supérieurs à 3. Ceci donne 0,60 pour BAS 1 et 0,56 pour BAS 4. Ces rapports confirment les paramètres *Rock-Eval* qui montraient déjà que la matière organique était dominée par la production phytoplanctonique marine. La contribution de matière organique continentale n'est toutefois pas négligeable avec un biomarqueur d'Angiospermes², le cadalène.

Les rapports **Pristane / Phytane** sont respectivement de 0,69 et 0,87 pour BAS 1 et BAS 4. Ceci indique des conditions réductrices et anoxiques du sédiment.

² Ceci pose un problème taxonomique puisque les Angiospermes ne sont apparus qu'au Crétacé.

La distribution chromatographique des hopanes est identique pour les deux échantillons analysés. Leurs configurations biologiques et géologiques sont en quantités comparables. Les hopènes sont présents en quantité non négligeable. La présence d'hopanes lourds et notamment les C₃₅-hopanes est remarquable. Il y a prédominance des C₃₅-hopanes sur les C₃₄-hopane. Les rapports C₃₅/C₃₄-hopanes sont respectivement de 1,22 pour BAS 1 et 1,44 pour BAS 4. Ceci vient corroborer des conditions anoxiques et réductrices des eaux interstitielles au sein du sédiment. Cet environnement très confiné ne semble pas être affecté par d'éventuels épisodes de réoxygénation des eaux de fond. Ils auraient pour conséquence une oxydation accrue de la matière organique qui serait retranscrite dans les paramètres présentés précédemment.

Fractions aromatiques

Les aryl-isoprénoïdes (triméthyl-alkylbenzènes) sont présents et marquent une zone photique anoxique (PZA). Les rapports des chaînes courtes (≤ 17 carbones) sur les chaînes longues (> 17 carbones) sont de 1,91 pour BAS 1 et 1,30 pour BAS 4. Cette configuration de la tranche d'eau est similaire avant et pendant l'accident isotopique du carbone. En outre, la persistance de la PZA est avérée en replaçant les deux échantillons dans le diagramme Aryl-isoprenoid Ratio fo Pr/Ph proposé pour les kérogènes des Schistes à Posidonies du Sud-Ouest de l'Allemagne (Schwark et Frimmel, 2004). Comparés à la coupe de référence allemande de Dotternhausen, les marqueurs moléculaires présents dans les kérogènes de Bascharage montrent des conditions réductrices à la fois dans la zone photique et dans les eaux de fond (

Figure 3 - 9).

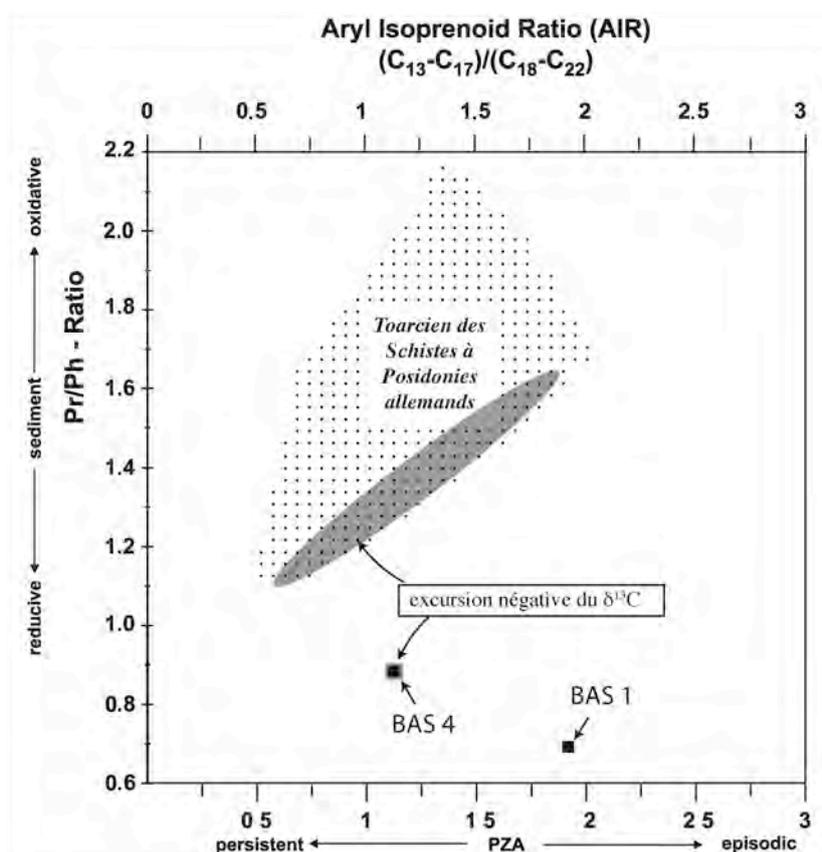


Figure 3 - 9 : Diagramme AIR – Pr/Ph. Répartition des mesures du Toarcien des Schistes à Posidonies allemands (simplifiée d'après Schwark et Frimmel, 2004) et position des kérogènes des deux analyses de Bascharage.

les eaux de fond seraient plus réductrices à Bascharage qu'à Dotternhausen

la PZA serait plus permanente lors des excursions négatives du δ¹³C à Bascharage

Même si on ne dispose que d'un seul point d'analyse situé dans la chute des δ¹³C des carbonates (BAS 4), celui-ci vient confirmer des conditions réductrices plus permanentes de la zone photique, comme cela a été montré dans le Schistes à Posidonies (

Figure 3 - 9). De plus, ces analyses montrent que les sédiments sont associés à des conditions fortement réductrices dans le milieu interstitiel. L'intervalle dans lequel on observe une chute concomitante du δ¹³C et du COT ne correspondrait dès lors pas non plus à un épisode de réoxygénation de la colonne d'eau superficielle.

Ce dernier point est confirmé par le **pérylène** qui est présent en quantité importante dans les deux niveaux étudiés. Les autres pics des HAP du même poids moléculaires (benzofluoranthène et

benzopyrènes) sont très peu marqués par rapport à lui. Ceci confirme bien des conditions réductrices dans le sédiment durant l'enfouissement de cette matière organique.

I. 1. 7. Conclusions sur l'étude de la coupe de Bascharage

La coupe de Bascharage expose les Schistes bitumineux caractéristiques de la zone à Falciferum dans l'aire de sédimentation luxembourgeoise. Cette série consiste en des dépôts riches en matériel terrigène et en matière organique phytoplanctonique marine dont les teneurs évoluent entre 4 et 13%. Pour la base de la coupe, l'environnement associé est caractérisé par une anoxie complète et durable de la zone photique et des fluides interstitiels également réducteurs. Ce caractère confiné illustre bien les micro-bassins restreints qui forment le Bassin de Paris à cette époque.

En dépit du caractère terrigène de la sédimentation, la fraction carbonatée des sédiments est principalement constituée de calcite biogène (coccolithophoridés) permettant d'affirmer que les analyses géochimiques effectuées sur carbonate total reflètent en première approximation l'évolution des paramètres physico-chimiques de la zone photique.

Dans la sous-zone à *Elegantulum*, les augmentations conjointes du taux de carbonate, de celui du COT et du $\delta^{13}\text{C}$ répondent à l'augmentation de productivité connue au Toarcien inférieur (Jenkyns, 2003) qui intervient dans une phase d'ouverture et d'approfondissement du bassin. **Un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ se marque par paliers successifs qui conduisent à un accident d'amplitude totale d'environ -6‰.** Son enregistrement par le carbonate total dominé par les coccolithes et dans les fractions granulométriques où nous avons concentré des particules biogènes avec des amplitudes très proches infirme l'interprétation en termes de diagenèse des carbonates de cet événement isotopique. De plus, il atteste que la zone photique, au moins, a été affectée par un flux de carbone isotopiquement allégé.

Au cours de cet événement, les teneurs en COT enregistrent d'abord une augmentation puis une diminution alors que les teneurs en calcite biogène (coccolithes et schizosphères) continuent leur augmentation. Il est difficile d'établir s'il s'agit là d'une diminution de la productivité primaire, d'une moins bonne conservation de la matière organique ou d'une dilution par le carbonate. En tout état de cause, on observe une chute du $\delta^{13}\text{C}$ dans les deux configurations liant % COT et % CaCO_3 .

Durant cet intervalle, aucune modification significative du faciès n'est observée, mais la quantité de matière organique fossilisée présente une diminution conjointe à l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Parallèlement, les isotopes de l'oxygène (-5‰ en moyenne sur la coupe) sont plus positifs pendant l'accident des isotopes du carbone avec une excellente anti-corrélation de ces deux marqueurs. À titre de comparaison, les rapports isotopiques du carbone des carbonates de la coupe de Dotterhausen (SW Allemagne) sont très proches de ceux décrits pour Bascharage alors que ceux de l'oxygène sont légèrement plus négatif, autour de -6‰ (Röhl *et al.*, 2001).

Tout ceci permet de mettre en évidence l'approfondissement du bassin (*i.e.*, élévation du niveau marin) au cours du Toarcien inférieur en bon accord avec le cadre séquentiel établi par Hardenbol *et al.* (1998) et les données isotopiques de cette coupe.

L'évolution des teneurs en éléments traces montre une augmentation progressive des teneurs en strontium sur l'ensemble de l'intervalle. Les teneurs sont particulièrement fortes, atteignant 5000 ppm et ne peuvent s'expliquer à partir des coefficients d'incorporation connus pour cet élément dans le réseau de la calcite. Pourtant, aucune phase soluble contenant du strontium (strontianite, célestite) n'a pu être mise en évidence malgré les différentes méthodes mises en œuvre. Sur la coupe de Bascharage, le porteur du strontium reste donc mal connu.

Un fond de dolomite existe sur l'ensemble de la série avec des teneurs plus fortes avant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, cette phase minérale est fréquemment associée aux environnements restreints comme le soulignent Hanzo *et al.* (2000) pour le Lias lorrain.

I. 2. Le sondage de Tranqueville

Ce sondage a été foré en 1979 par la compagnie pétrolière ESSO pour des essais de pyrolyse des Schistes carton. Implanté en Lorraine centrale (département des Vosges), il couvre l'intervalle Domérien - Toarcien et a fait l'objet d'une étude multidisciplinaire inédite, coordonnée par Micheline Hanzo (Université Henri Poincaré, Nancy 1). Quelques échantillons ont pu être récupérés sous forme de poudres dans le Domérien et le Toarcien inférieur à moyen. La biostratigraphie a été établie à partir des espèces index d'ammonites par Simone Guérin-Franiatte. Christiane Ruget a déterminé le reste de la macrofaune dans ces niveaux.

I. 2. 1. Lithostratigraphie et contenu paléontologique

La Formation des **Grès médioliasiques** (Figure 3 - 10) s'observe entre 240 et 233,50 mètres. Contrairement au nom de la formation, il s'agit ici d'un calcaire coquillier silteux présentant une forte proportion de micas. De nombreuses passées lumachelliques livrant des rostrés de bélemnites, des entroques et des lamellibranches sont décrites. La fraction argileuse est constituée d'illite, kaolinite et chlorite. Cette formation se termine par un banc plus carbonaté très riche en macrofossiles, scellé à son toit par un joint sec ondulé (repère stratigraphique).

La formation des **Schistes carton** s'exprime entre 233,50 et 213,50 mètres et montre une sédimentation à nette tendance argileuse. Par rapport aux Grès médioliasiques, on note la disparition de la kaolinite du point de vue minéralogique et des spores et des acritarches dans le contenu micropaléontologique. La macrofaune s'y trouve fortement réduite (avec quelques passées lumachelliques néanmoins, *e.g.*, 228 m). L'extension du faciès organique : fortes teneurs de COT (8 à 10%), éléments pyriteux et lamination du sédiment, se marque sous la forme d'argilites grises à noires. La monotonie de ces argilites est rompue entre 226,70 et 225,50 mètres avec : un niveau de calcaire gréseux de 30 centimètres, surmonté par des argilites silteuses noires et ocre puis enfin un niveau de calcaire silteux à lentilles calcaires de formes floues (225,90 à 225,50 mètres). Au-dessus de cet intervalle, le faciès "carton" s'observe avec quelques niveaux d'accumulation d'ammonites (220,30 – 218,50 – 216,40 mètres). Le sommet de la formation, à partir de 215,50 mètres constitue un ensemble complexe souvent alternant et globalement plus carbonaté.

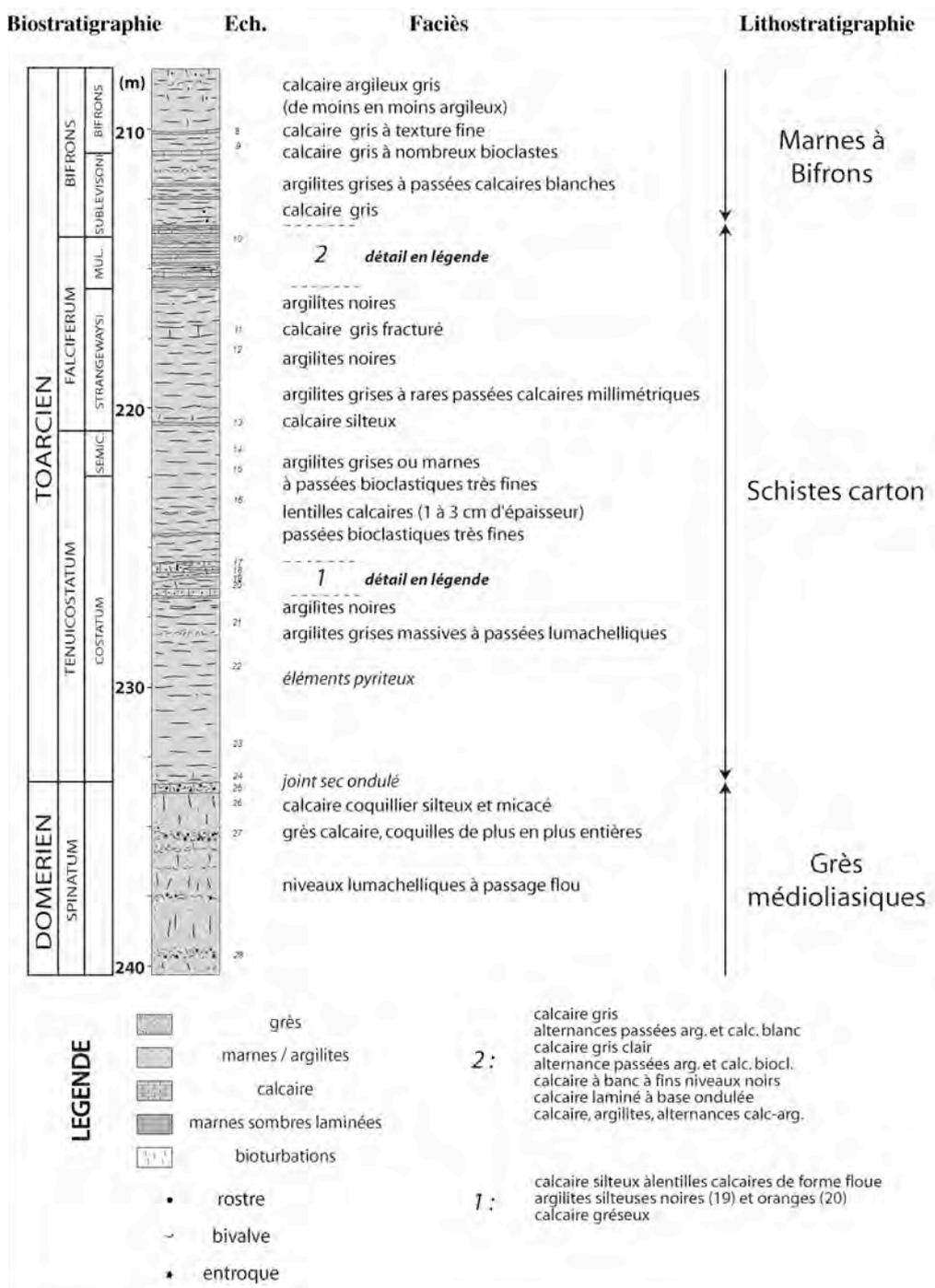


Figure 3 - 10 : Évolution des faciès, lithostratigraphie et biostratigraphie du sondage de Tranqueville (d'après Hanzo, inédit)

Le passage aux **Marnes à Bifrons** (à environ 213,50 mètres) est progressif, il s'accompagne d'une chute des teneurs en COT et de dépôts massifs bioturbés de calcaire gris fin. Cette formation est surmontée par les **Couches à Crassum** et les **Marnes à Voltzi**.

I. 2. 2. Biostratigraphie

La détermination des ammonites a été faite en 1979, c'est-à-dire avant les synthèses proposées par le Groupe Français d'Étude du Jurassique (Elmi *et al.*, 1997). La nomenclature utilisée est actuellement surannée. Un nouveau cadre biostratigraphique comparable à celui proposé par Macchioni (2002) en cours de construction.

On observe une très bonne cohérence entre les données lithostratigraphiques et biostratigraphiques. Il convient de signaler la présence de la zone à Paltus, rare au niveau des bassins Ouest européens. Ceci suggère que le hiatus sédimentaire (matérialisé par un joint sec) de la limite Domérien-Toarcien a dû être limité dans ce secteur de la Lorraine centrale.

Pour le Toarcien inférieur, il n'y a pas de cadre biostratigraphique précis, dû à la rareté de la récolte de spécimen index dans ce sondage. *Dactylioceras semicelatum* marquerait le sommet de la zone à Tenuicostatum à environ 222 mètres. Le début de la zone à Bifrons est positionnée avec plus de certitude à 213 mètres.

I. 2. 3. Évolution des teneurs en carbonates

L'évolution des taux de carbonates du Lias supérieur du sondage de Tranqueville (Figure 3 - 11) montre une tendance légèrement positive : en moyenne 15% dans la formation des Grès médioliasiques (fraction insoluble dominée par le quartz) et 35% dans les Schistes carton (fraction insoluble dominée par les argiles).

Cette évolution moyenne est perturbée par intercalations de faciès plus carbonatés, comme les lumachelles et les lentilles calcaires qui augmentent notablement la fraction soluble à l'acide acétique des échantillons ou comme le niveau fracturé TRQ 11 qui enregistre la plus forte valeur du taux de carbonate. Notons toutefois, un niveau marqué par de faibles teneurs de carbonates (10%) pour TRQ 20 qui correspond aux argilites de couleur ocre.

N'ayant pas eu accès aux échantillons bruts mais seulement aux poudres finement broyées, il n'a pas été possible de caractériser optiquement ni de tenter de séparer granulométriquement les constituants carbonatés des échantillons.

I. 2. 4. Isotopes stables du carbone et de l'oxygène des carbonates

Rapport isotopique du carbone

Les données isotopiques du carbone du Lias du sondage de Tranqueville (Figure 3 - 11) montrent des valeurs fluctuant entre -3,62 et +1,20‰. Au Domérien terminal, les rapports isotopiques du carbone montrent une tendance à la diminution (de 0,26‰ pour TRQ 28 à 0,06 ‰ pour TRQ26). Dès la base du Toarcien, une inversion de tendance s'observe avec des rapports qui augmentent constamment jusqu'à TRQ 22 (0,77‰). Un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ se marque entre les cotes 227,5 à 226 mètres ; il est défini par deux points d'analyses seulement avec des rapports minimaux dans le niveau argileux TRQ 20. L'amplitude de **cet accident est d'environ -4,4‰**. Les points les plus négatifs en $\delta^{13}\text{C}$ ont été mesurés dans des faciès très disparates (argilites à calcaire silteux et gréseux). Les rapports isotopiques sont ensuite relativement stables dans la zone à Falciferum. Une diminution plus progressive s'observe au sommet de l'intervalle d'étude et notamment au passage des biozones Falciferum à Bifrons.

Rapport isotopique de l'oxygène

Les rapports isotopiques de l'oxygène sont compris entre -8,02 (niveau fracturé, TRQ 11) et -4,31‰. Ce très faible rapport dans le niveau fracturé peut s'expliquer par des rapports diagénétiques typiques d'une calcite tardive en remplissage d'une fracturation.

Une légère tendance négative (Figure 3 - 11) s'observe du premier point d'analyse dans le Domérien jusque dans la zone à Falciferum (éch. TRQ 11). Le passage Domérien - Toarcien (TRQ 26 à 25) montre un décalage positif des valeurs d'environ +1,6‰. Au niveau de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, les rapports isotopiques et de l'oxygène présentent des variations similaires. Le $\delta^{18}\text{O}$ présente ainsi un accident négatif de -3‰. Cette évolution des rapports isotopiques de l'oxygène s'oppose à celle de Bascharage qui marquait une anti-corrélation avec le $\delta^{13}\text{C}$ dans son accident négatif. À Tranqueville, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates réaugmentent ensuite de manière progressive jusque TRQ 14 (-5,10‰) puis reprennent leur tendance négative jusque TRQ11 (-7,88‰), niveau caractérisé par un fort taux de carbonates (89%). Le sommet de l'intervalle montre enfin une augmentation significative (+ 2,8‰) jusqu'à la sous-zone à Bifrons.

Tout comme à Bascharage, le rapport moyen des marnes (-6‰) indiquerait des températures peu vraisemblables de l'ordre de 41°C à Tranqueville en utilisant l'équation de thermo-dépendance de cet outil isotopique proposée par Epstein *et al.* (1953).

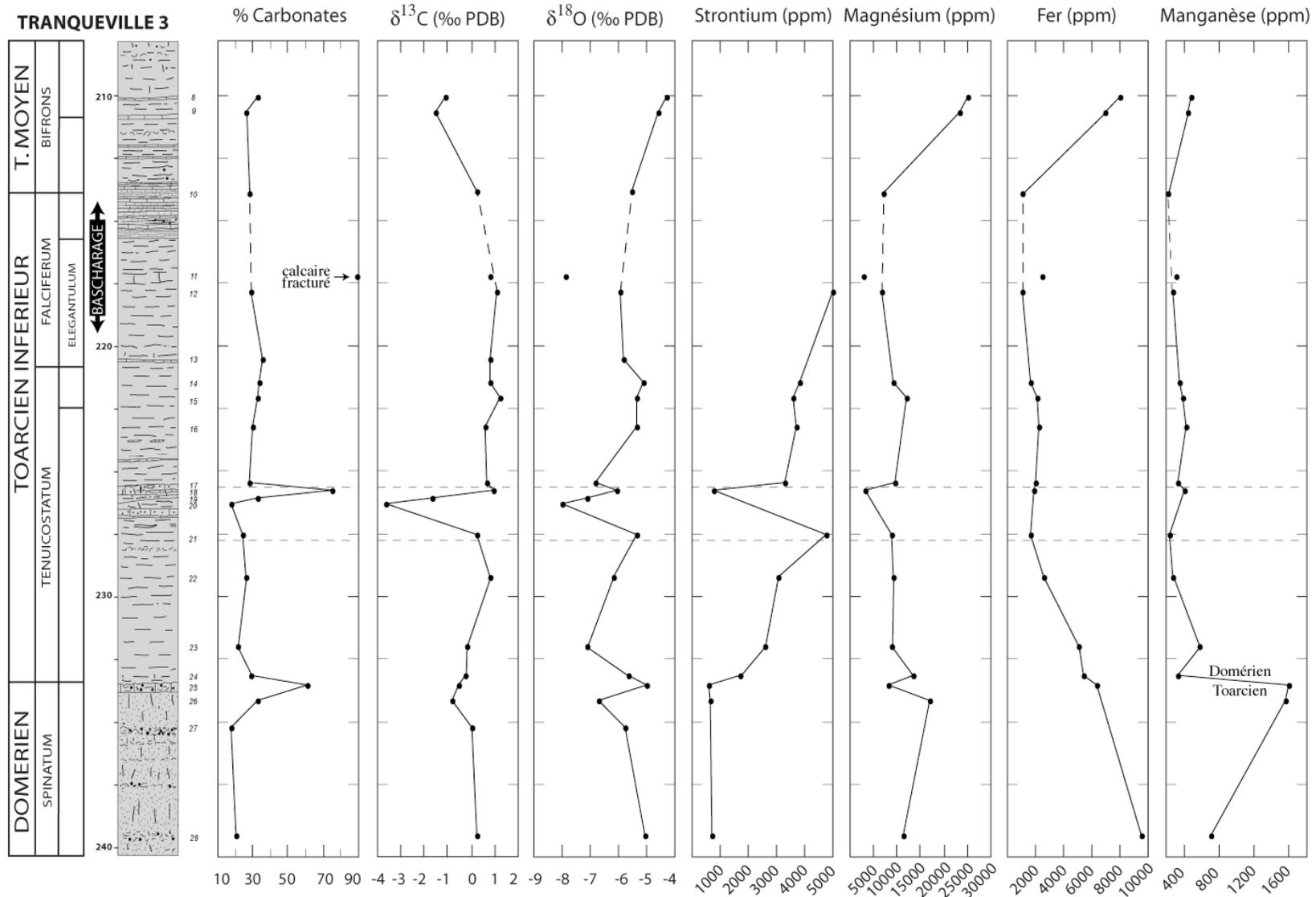


Figure 3 - 11 : Évolution géochimique (isotopes stables et éléments traces) des carbonates du sondage de Tranqueville

I. 2. 5. Eléments traces des carbonates

Les teneurs moyennes et les variabilités des éléments traces présents dans les carbonates sont données dans le Tableau 3 - 2 et la Figure 3 - 11.

(16 analyses)	Strontium	Magnésium	Fer	Manganèse
variations	455-4981 <i>m</i> = 2718	2792-25206 <i>m</i> = 14000	1095-9521 <i>m</i> = 5308	226-1603 <i>m</i> = 915
moyenne	2474	10763	3701	554
médiane	2815	9050	2430	398

Tableau 3 - 2 : Gamme de variabilité des teneurs en éléments traces des carbonates du sondage de Tranqueville

Strontium

Les teneurs en strontium sont fondamentalement différentes entre les Grès médioliasiques (< 1000 ppm) et les Schistes carton (jusqu'à 5000 ppm). Au Domérien, les teneurs sont donc faibles alors qu'au Toarcien, elles montrent une nette tendance positive et progressive de 600 à 4981 ppm. Lors de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, les teneurs s'effondrent (un point) à moins de 1000 ppm avant d'augmenter plus progressivement jusqu'à 5000 ppm dans la partie supérieure des Schistes carton.

Si ces teneurs sont compatibles avec l'analyse stricte de calcites dans la partie domérienne du sondage, les valeurs particulièrement élevées dans le Toarcien ne peuvent *a priori* pas s'expliquer par le contenu de la calcite, tout comme à Bascharage. Les gammes de valeurs sont par ailleurs très comparables dans les deux sites de l'Est du Bassin de Paris.

Magnésium

Les teneurs en magnésium des carbonates évoluent positivement au cours du Domérien entre 11000 et 14000 ppm. Le Toarcien basal enregistre quant à lui une diminution jusqu'à TRQ 18 (3201 ppm). Les valeurs sont ensuite relativement constantes (~ 7500 ppm), elles réaugmentent dans la zone à Bifrons (25000 ppm).

La dolomite n'a pas été quantifiée par DRX, mais il est vraisemblable au vu des très fortes teneurs en magnésium que la phase carbonatée soit principalement constituée de calcite avec un fond de dolomite.

Fer

Les teneurs en fer peuvent être décrites selon trois tendances coïncidant aux trois formations lithostratigraphiques. Une baisse est enregistrée entre TRQ 28 et TRQ 21 avec des mesures respectives de 9521 et 1698 ppm. Les valeurs sont ensuite stables (2000 ppm) jusqu'à TRQ 10. Dans les Marnes à Bifrons, une augmentation est observée avec des valeurs de près de 8000 ppm pour le dernier point d'analyse.

La courbe du fer et celle du magnésium montrant une relativement bonne corrélation, ceci peut signifier une même source de ces deux éléments ou bien que montrer un lessivage des argiles lors de l'attaque acide des échantillons.

Manganèse

L'évolution des teneurs en manganèse est nettement interrompue à la limite Domérien-Toarcien. En effet, au Domérien, ses teneurs augmentent d'une manière importante de 700 à 1600 ppm. La première analyse effectuée dans les Schistes carton toarciens montre une concentration de 326 ppm de Mn, soit un appauvrissement d'un cinquième des teneurs. Dans le Toarcien, les teneurs sont stables (400 ppm) et inférieures à celles mesurées dans la calcite de Bascharage. Une augmentation s'enregistre dans les Marnes à Bifrons (valeur maximale : 481 ppm pour TRQ 8).

Les fortes valeurs en manganèse autour de la limite Domérien-Toarcien (entraînant une condensation sédimentaire) est en bon accord avec le découpage séquentiel de troisième ordre. La corrélation entre l'évolution des teneurs en manganèse et les variations du niveau marin a été démontrée dans le Crétacé du Bassin Vocontien par Emmanuel (1993). Ainsi, la surface d'inondation maximale de la séquence Pl8 de troisième ordre (Hardenbol *et al.*, 1998) se marque lithologiquement (accumulation de rostrés de bélemnites, joint sec ondulé) et géochimiquement (pic de manganèse).

I. 2. 6. Conclusions sur l'étude du sondage de Tranqueville

Les Schistes carton du sondage de Tranqueville dans l'Est du Bassin de Paris enregistrent l'évolution positive du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Toarcien inférieur (zones à *Tenuicostatum* et *Falciferum*) qui s'étend sur une vingtaine de 20 mètres en Lorraine centrale. On y reconnaît **un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ avec une amplitude d'environ -4,5‰**. Il est accompagné d'une excursion négative du $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre -4‰ s'opposant aux observations de Bascharage. Le faible nombre de points d'analyses rend la précision de ces valeurs incertaine, mais indique néanmoins une valeur minimale. La position biostratigraphique de ces accidents isotopiques est située dans la zone à *Tenuicostatum*.

Par corrélation biostratigraphique, l'intervalle portant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ sur la coupe de Bascharage correspondrait à Tranqueville à l'intervalle compris approximativement entre les cotes

220 et 214 mètres. Entre ces deux niveaux, un seul un point d'analyse valide (TRQ 12) est disponible, le second point étant un niveau de calcaire fracturé (TRQ 11). Cette mesure unique ne permet pas d'identifier une chute des $\delta^{13}\text{C}$ dans la sous-zone à *Elegantulum*.

Sur ce sondage, la limite Domérien-Toarcien est accompagnée par un point haut de la courbe du manganèse; ce niveau correspondrait à la surface d'inondation maximale de la séquence P18 (*sensu* Hardenbol *et al.*, 1998) marquant une condensation matérialisée par une surface de discontinuité riche en bélemnites. Ce niveau est repérable à l'échelle de la plupart des Bassins Ouest-téthysiens.

Les teneurs en strontium sont relativement faibles dans le Domérien, mais montrent ensuite une très nette augmentation dans le Toarcien avec des teneurs maximales comparables à celles des Schistes bitumineux de Bascharage.

I. 3. Le sondage de Sancerre

Le sondage de Sancerre a été réalisé dans le cadre du programme "Géologie Profonde de la France" mené par le *Bureau des Recherches Géologiques et Minières* en 1986 sur la commune de Couy. Le but de cette campagne était d'étudier l'anomalie magnétique du Bassin de Paris. Il traverse toutes les formations sédimentaires de la bordure méridionale du Bassin de Paris jusqu'au socle métamorphique. Le sondage a ainsi permis de carotter, avec un taux de récupération exceptionnel, les sédiments d'âges Permien à Bathonien de cette région (Lorentz, 1987).

Le Toarcien présente un taux de récupération proche de 100%. Il s'étend de 355,50 mètres (limite Domérien-Toarcien) à environ 200 mètres (base de l'Aalénien), soit une épaisseur de près de 150 mètres comprenant 50 mètres de Toarcien inférieur. Quelques études sédimentologiques de cet intervalle ont été réalisées (Lorentz, 1987 ; Lorentz *et al.*, 1988 ; Delavenna *et al.*, 1989 ; Delavenna et Steinberg, 1990 ; Gély *et al.*, 1996 ; Huret, 2003 ; Clémence, 2005).

I. 3. 1. Description lithologique générale

Les sédiments de l'intervalle Domérien terminal – Toarcien inférieur montrent des faciès dans lesquels la fraction détritique représente souvent plus de la moitié en masse des échantillons. Dans le Domérien, cette fraction détritique est plus grossière (quartz) que dans le Toarcien (argiles). La bioturbation des sédiments est permanente sur l'intervalle domérien alors qu'au cours du Toarcien, l'indice de bioturbation est extrêmement fluctuant, en relation avec la couleur des sédiments. Ainsi, la corrélation entre l'aspect sombre des marnes et leurs laminations (absence de bioturbation) est forte.

L'occurrence de faciès organiques (Figure 3 - 12) correspondant à l'enregistrement de l'OAE est clairement définie à sa base (348,32 mètres). Les dépôts organiques ne se limitent pas à un seul

intervalle, mais se retrouvent sur trois intervalles séparés par des niveaux de marnes grises bioturbées. Le premier, noté FSC1 (Figure 3 - 12), correspondant lithologiquement à des argilites pyriteuses est le plus riche en contenu organique (~ 10%), il s'étend entre 348,32 et 345,50 mètres. L'intervalle FSC2 s'étend entre 342,50 et 341,50 mètres (COT max 4%). Enfin, le FSC3 (340,50 – 336,80 m) présente des teneurs en carbone organique maximaux de 7% (Clémence, 2005). Ces trois intervalles montrent des sédiments macroscopiquement laminés. Précisons que les faciès organiques du Toarcien dans le sondage de Sancerre sont décrits jusqu'à la cote de 328 mètres (Gély *et al.*, 1996).

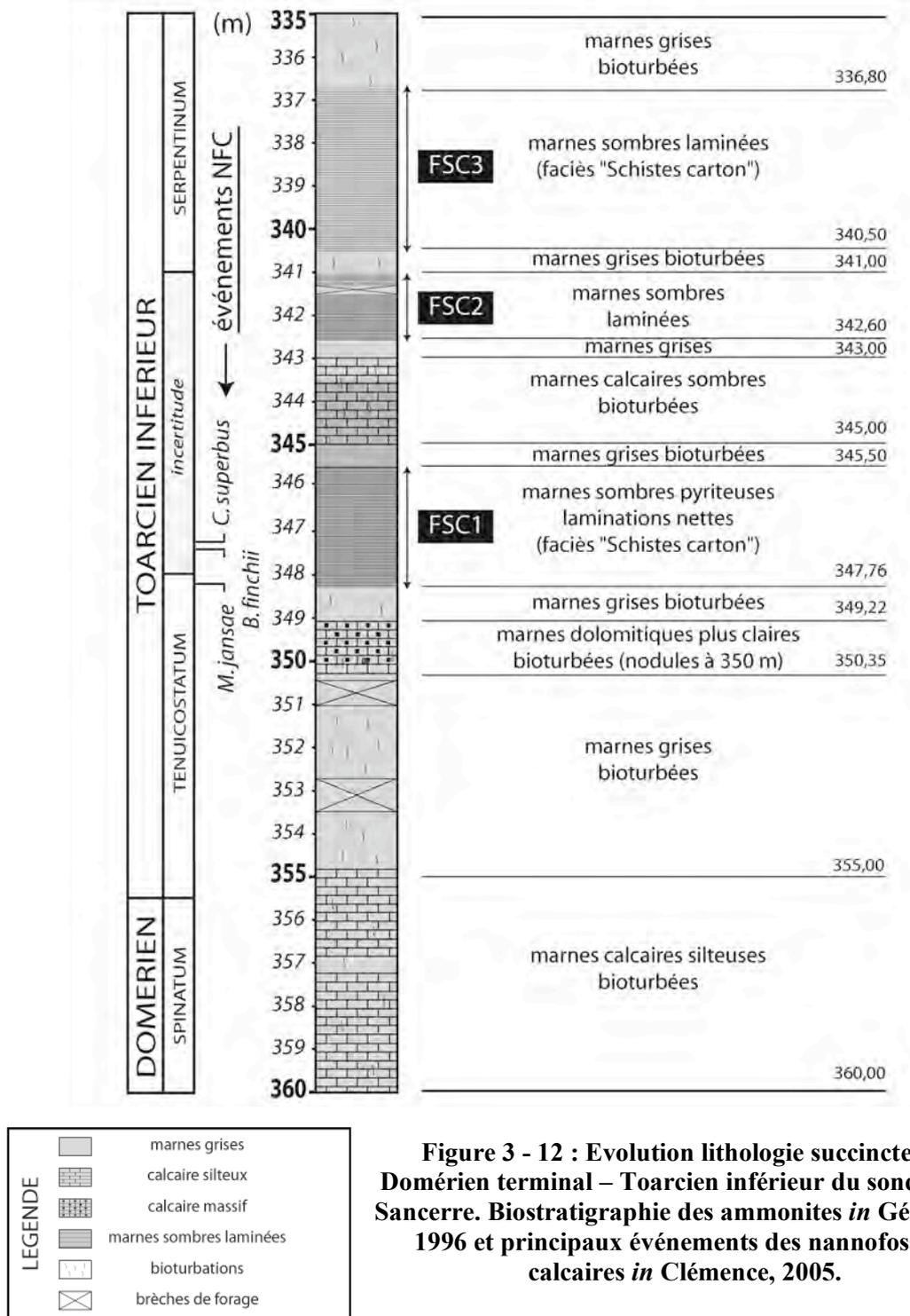


Figure 3 - 12 : Evolution lithologique succincte du Domérien terminal – Toarcien inférieur du sondage de Sancerre. Biostratigraphie des ammonites in Gély *et al.*, 1996 et principaux événements des nanfossiles calcaires in Clémence, 2005.

I. 3. 2. Biostratigraphie

Le cadre biostratigraphique (Figure 3 - 12) a été établi par la succession des spécimens d'ammonites récoltés dans le sondage (Lorentz, 1987 ; Gély *et al.*, 1996). La limite entre le Domérien et le Toarcien est placée avec certitude à 355,50 mètres. Toutefois, il convient de souligner l'importance de la zone d'incertitude sur la position de la limite entre la zone à *Tenuicostatum* et *Falciferum* (comprise entre 348 et 341 mètres). Elle est due à un nombre limité de spécimens et à des problèmes d'identification.

Une biozonation des nannofossiles calcaires a été établie par Clémence (2005) qui attribue l'ensemble de l'intervalle étudié (360 à 335 mètres) à la zone à *L. hauffi* (NJB 5 *sensu* Bown, 1998). Néanmoins, cet auteur signale à différent niveau du FSC 1 (347,12 ; 346,212 mètres) la présence l'espèce *Carinolithus superbis* qui indiquerait la NJB 6 (Bown, 1998). Dans ce cas, le cadre biostratigraphique de Sancerre serait en bon accord avec les observations faites à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens (Mattioli *et al.*, 2004a ; Mailliot *et al.*, 2006) qui situe l'anoxie dans la NJ 6, correspondant *pro parte* à la sous-zone à ammonites à *Elegantulum*.

I. 3. 3. Évolution des faciès et de la minéralogie

Taux de carbonates

Sur l'intervalle étudié, allant du Domérien terminal au Toarcien inférieur, les sédiments présentent des taux de carbonates très fluctuants, de 15 à 60% (Figure 3 - 13). Dans le Domérien (360 à 355,50 mètres), la teneur en carbonate diminue progressivement de 60% à 25%. Dans le détail, un niveau plus faiblement carbonaté (20%) se marque à environ 357 mètres. Les teneurs en carbonates dans les dépôts du Toarcien basal sont stables, entre 25 et 30% jusqu'à la cote 350,35 mètres.

Un banc plus induré de marnes dolomitiques (350,35 à 349,22 m) présente une fraction soluble à l'acide acétique double par rapport aux marnes sous-jacentes. Le contact entre ces deux lithologies est net. Les valeurs maximales atteintes de taux de carbonates dans ce niveau sont de 50%.

À partir de 349,22 mètres, la fraction soluble des échantillons décroît de façon importante (teneurs comprises entre 15 à 20%).

L'apparition du faciès Schistes carton à 348,50 mètres environ est accompagnée de très faibles contenus en carbonates. Aucune trace de bioturbation n'est visible et le sédiment devient macroscopiquement laminé. Ces faibles teneurs, autour de 15%, se maintiennent jusqu'à la cote 347 mètres environ. Ensuite, elles augmentent à nouveau au sein du FSC1. Cette augmentation s'observe jusqu'à la cote 344,30 mètres (60%). La fin du FCS1 (345,50 mètres) correspond à une fraction soluble des échantillons de l'ordre de 30%.

Les marnes grises bioturbées (345,50 à 345,00 mètres) et les marnes calcaires sombres jusqu'à 343 mètres s'inscrivent toutes deux dans cette tendance positive des teneurs en carbonates.

Le sommet de la coupe (343 à 337 mètres) montre enfin une diminution progressive du carbonate dans les échantillons de 60 à 30%. Il convient de souligner que les faciès organiques FSC2 et FSC3 ne présentent pas de chute significative de la fraction carbonatée comme cela est observé pour FSC1.

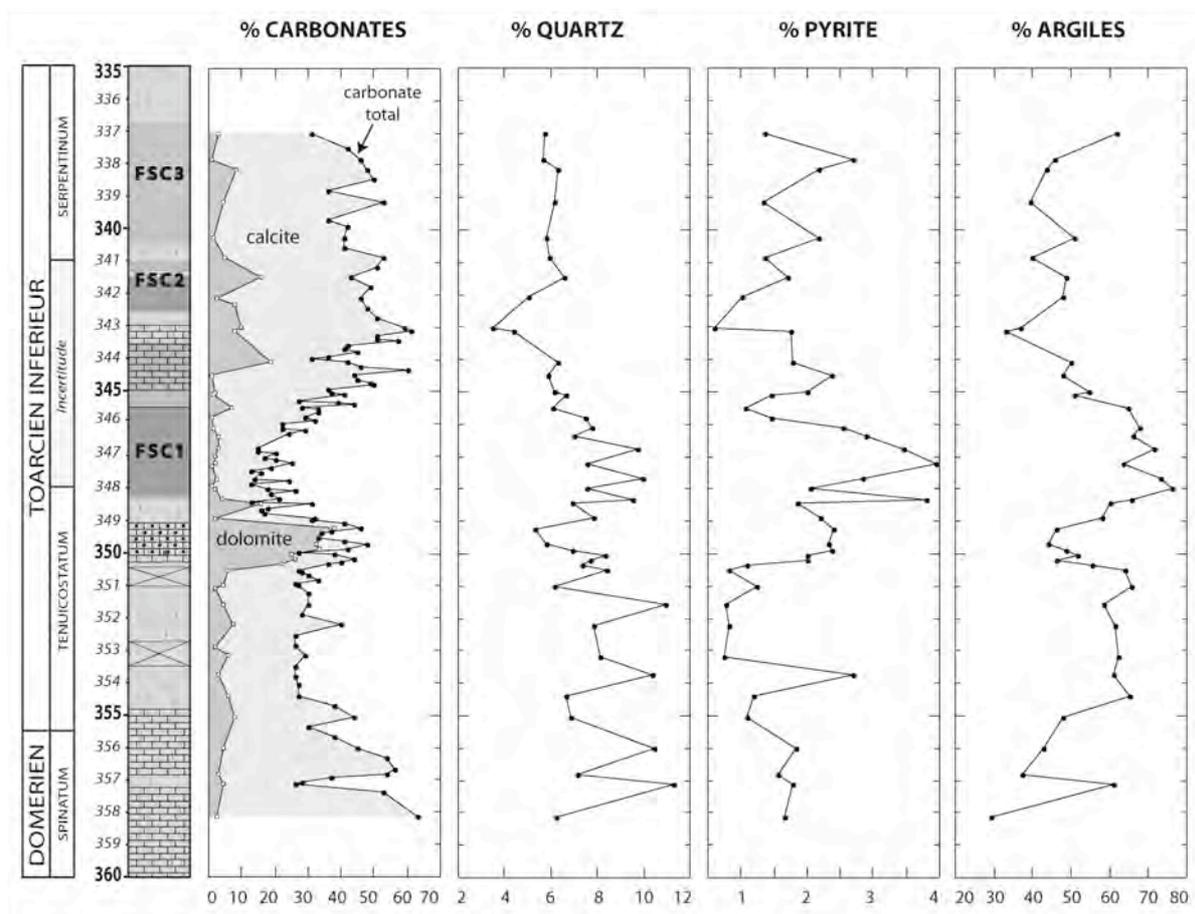


Figure 3 - 13 : Évolution minéralogique du Domérien terminal et du Toarcien inférieur du sondage de Sancerre. [Carbonates : dolomite en gris foncé, calcite en gris plus clair].

Quartz et argiles

Sur l'ensemble de l'intervalle, les teneurs en quartz sont comprises entre 3 et 11%. La courbe des teneurs en quartz des échantillons peut être décrite en cinq parties (Figure 3 - 13) :

1) De 360 à 350,35 mètres, les teneurs en quartz montrent des fluctuations importantes (de 6 à 11%) mais elles sont en moyenne stables autour de 9%.

2) De 350 à 349 mètres, intervalle correspondant au niveau dolomitique, les teneurs en quartz chutent considérablement jusqu'à 5% au sommet de cet intervalle.

3) De 349 à 347 mètres, les teneurs sont à nouveau fortes et semblables à celles observées dans la partie basale de la coupe avec 10% environ (faibles taux de carbonates).

4) De 347 à 343 mètres, le quartz présente une décroissance. À 343 mètres, les plus forts taux de carbonates (60%) des sédiments pour toute la série étudiée correspondent aux plus faibles concentrations de quartz (3,5%).

5) De 343 à 337 mètres, à partir de l'intervalle FSC2, les sédiments s'enrichissent en quartz jusqu'à 6,5% pour rester relativement stables.

L'évolution des teneurs en minéraux argileux montre trois tendances distinctes. Du Toarcien basal et jusqu'à la cote 347 mètres environ, le taux de phyllosilicates augmente progressivement de 40 à 75%, exception faite du niveau dolomitique. La seconde moitié de la coupe enregistre une diminution jusqu'à 343 mètres (30%). Enfin, les teneurs augmentent discrètement jusqu'au dernier échantillon analysé.

La corrélation liant les deux principaux éléments détritiques que sont les argiles et le quartz n'est pas significative au sein de la série étudiée. Le rapport $\frac{\% \text{ quartz}}{\% \text{ quartz} + \% \text{ argiles}}$ est en moyenne de 14% sur l'ensemble de l'intervalle. Il est significativement plus important pour la partie domérienne (17%) que pour la partie toarcienne (11%).

De plus, il existe une anti-corrélation assez bonne ($r = 0,62$) entre les évolutions des teneurs en quartz et de carbonates. Tout comme pour la coupe de Bascharage, ces deux paramètres pouvant varier indépendamment, il n'est pas possible de cerner la part de l'évolution de la production carbonatée et celle de la dilution par le détritique dans l'évolution comparée du pourcentage de carbonate et des minéraux continentaux.

Pyrite

Les observations optiques ont permis de montrer que la pyrite est disséminée dans les sédiments principalement sous forme de framboïdes de diamètres de 5 microns environ (Figure 3 - 14). Toutefois, un habitus euhédral (bipyramidal) avec des cristaux de grandes tailles (jusqu'à 12 microns) est présent dans l'intervalle dolomitique (350 à 349 mètres).

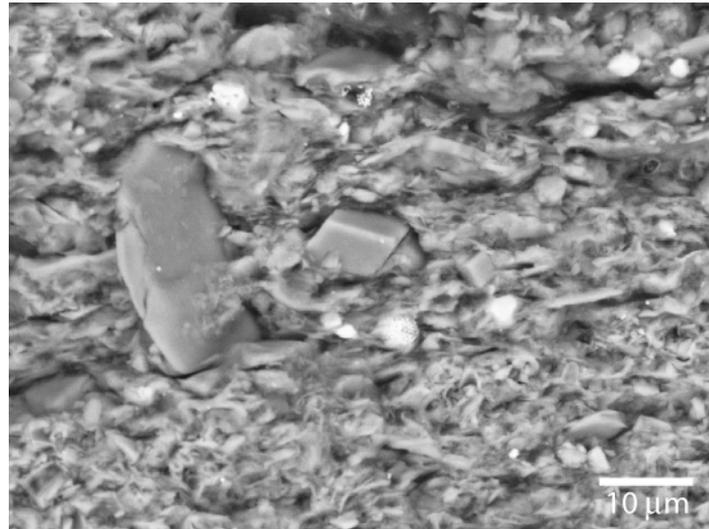


Figure 3 - 14 : Microphotographie au MEB sur cassure fraîche (éch. 347,68 m)

la pyrite framboïdale apparaît en blanc, au centre : rhomboèdre dolomitique, à gauche : le minéral orienté verticalement est un silicate, la pâte de fond est une association argilo-organique montrant quelques coccolithes.

La gamme de variations des teneurs en pyrite est de moins de 0,5% (limite de détection en DRX) à près de 4%.

La partie inférieure de la coupe montre une diminution progressive de 1,6 à 0,8% de la quantité de pyrite avec cependant un niveau plus enrichi (2,7%) à 353,75 mètres (un point d'analyse). Le banc de dolomitique correspond ensuite une forte augmentation.

Dans ce banc, la pyrite s'exprime par des cristaux euhédraux de grande taille avec de proportions maximales de l'ordre de 2,4%.

Le niveau marneux sus-jacent enregistre un point haut remarquable dans la courbe des teneurs en sulfure de fer (38% à 348,22 mètres) encadré par deux valeurs plus faibles. Dans FSC1, les teneurs sont les plus fortes pour tout l'intervalle d'étude. Le point maximal montre une valeur de 4% (347,76 mètres).

Après ce point, la fin de FSC1 montre une décroissance progressive. Les valeurs sont plus fortes dans les marnes calcaires sombres sus-jacentes (2% en moyenne). À partir de 343 mètres, la courbe d'évolution des teneurs en pyrite présente une augmentation progressive jusqu'au sommet de l'intervalle (2,7%) à l'exception du dernier point d'analyse (1,4%). Notons que cette tendance positive est renforcée dans les niveaux FSC2 et FSC 3.

I. 3. 4. Caractérisation et évolution des assemblages de particules carbonatées

Évolution des proportions relatives de calcite et de dolomite dans la fraction carbonatée totale

L'abondance des particules carbonatées (calcite et dolomite) présente une très forte variabilité. La préservation des nannofossiles calcaires est relativement bonne (Clémence, 2005) avec peu de recristallisation, notamment pour le groupe des schizosphères. Les hétérococolithes et *Schizosphaerella* dominent presque constamment l'assemblage carbonaté des sédiments.

La fraction carbonatée totale des sédiments est en moyenne constituée à 80% de calcite et 20% de dolomite (Figure 3 - 13). Pour tout l'intervalle Toarcien, la quantité de calcite dans les sédiments est en constante évolution, y compris dans les faciès carton FSC1, 2 et 3 (à l'exception d'une rupture de cette tendance observée à 348,40 mètres et avec le dernier point d'analyse). Dans le niveau dolomitique, la fraction calcitique décroît, mais ceci est imputable à une dilution par la cristallisation diagénétique de dolomite.

Sous le niveau à 350,35 mètres, marquant la base du niveau dolomitique, les proportions pondérales absolues de la dolomite sont stables (5%) et sont indépendantes de la décroissance du carbonate total, qui est donc expliquée par la seule chute de la fraction calcite (première exception précitée).

Au-dessus de ce niveau, et pour tout l'intervalle plus induré (350,35 à 349,22 mètres), la proportion de dolomite est très importante (30 - 40%) dépassant les teneurs en calcite. Les rhomboèdres, avec des gammes de taille bien plus grande que la moyenne de l'ensemble de l'intervalle, dominent l'assemblage carbonaté. La fraction calcitique est néanmoins dominée par les nannofossiles avec un assemblage qui reste proche de celui des marnes sous-jacentes. Rappelons que les teneurs en calcite de ces sédiments sont très faibles (10 à 15%). Il convient de souligner qu'une chute très significative et brutale des teneurs en calcite de 20% à 8% intervient à la cote 350,50 mètres.

Entre le niveau dolomitique et l'apparition du faciès Schistes carton, les marnes grises montrent une nette diminution de la teneur en dolomite, le cortège des particules calcitiques n'évoluant pas significativement, ni en abondance, ni en types de constituants.

À la cote 348,32 mètres, l'apparition des laminations macroscopiques du sédiment ne s'accompagne pas d'une évolution notable de la fraction calcitique. En revanche, la proportion de dolomite devient minime (1 à 2%). L'assemblage des nannofossiles calcaires évolue avec une augmentation de l'abondance relative du nannolithe *Orthogonoides hamiltoniae*.

À partir de 347 mètres environ, les teneurs en calcite augmentent d'une manière importante alors que la part de dolomite reste faible. Cette progression s'observe de manière régulière jusqu'à 344 mètres. Dans cet intervalle, les nannofossiles redeviennent le constituant carbonaté principal, avec notamment le genre *Crepidolithus*.

Cette augmentation culmine vers 343 mètres ($\text{CaCO}_3 \sim 50\%$). Ce point représente les plus fortes teneurs en calcite pour tout l'intervalle considéré. Une diminution progressive s'observe enfin jusqu'au dernier point d'analyse conduisant à des valeurs de l'ordre de 30%.

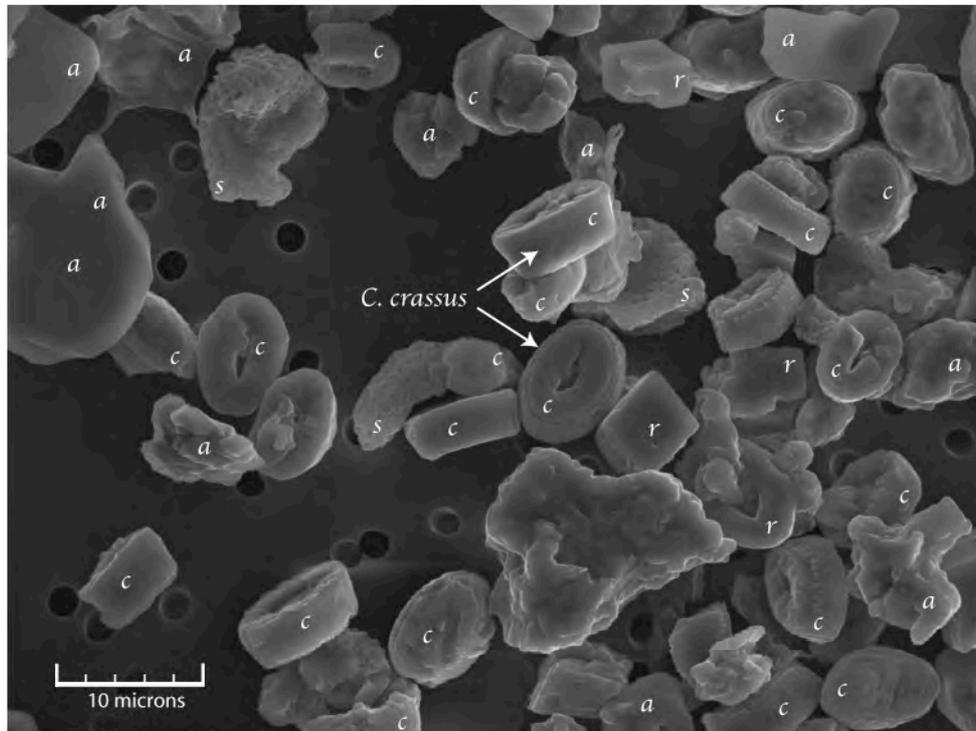


Figure 3 - 15 : Microphotographie au MEB (éch. 339,00 m, 5–8 microns).

Annotations : c = coccolithes (not. *Crepidolithus* sp.), r = rhomboèdres,
s = schizosphères , a = argiles.

D'un point de vue cristallographique et cristallochimique, la dolomite observée possède des caractéristiques relativement similaires sur le Toarcien inférieur du sondage de Sancerre :

$$d = 3,031 \text{ \AA} \text{ soit } 30,757^\circ 2\theta \text{ Cu}\alpha ; L/2 = 0,22^\circ 2\theta \text{ Cu}\alpha \rightarrow I/I_{\text{corr}} = 2,00$$

Il s'agit d'une calcite stoechiométrique avec des paramètres de réseau classiques et contenant de faibles teneurs en magnésium (*Mgmol* moyen $\sim 1,8\%$).

La fraction calcitique correspond à un assemblage complexe de particules biogéniques et de particules d'origine incertaine. Sur l'ensemble de l'intervalle étudié, la nanflore calcaire est le principal composant calcitique. Les schizosphères dominent dans la partie inférieure, jusqu'au banc dolomitique. Après 346 mètres, et jusqu'au sommet de l'intervalle d'étude, l'abondance des coccolithes du genre *Crepidolithus* explose ; ils constituent, de très loin, le premier producteur de carbonate. Ceci s'explique à la fois par sa forte abondance par rapport à l'ensemble des particules calcitiques, mais aussi par sa morphologie extrêmement trapue (Figure 3 - 15).

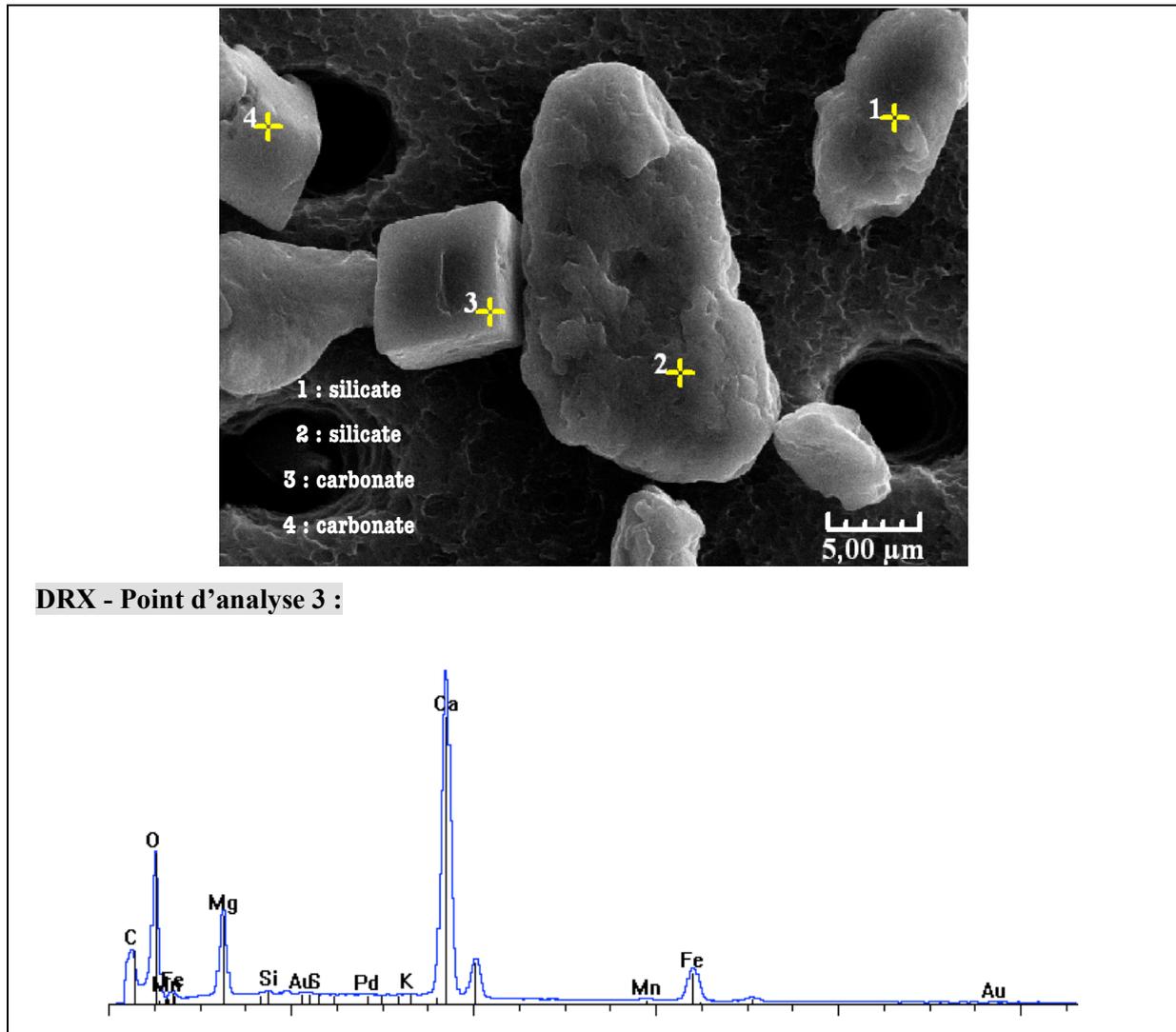
Les monocristaux calcitiques ne sont jamais très abondants par rapport au carbonate total des échantillons ; ils sont d'ailleurs complètement absents de l'assemblage de la Figure 3 - 15. Quand ils sont présents, ils le sont sous la forme de grains souvent xénomorphes, plus rarement sub-automorphes.

La dolomite observée sur le Toarcien inférieur du sondage de Sancerre possède des caractéristiques cristallographiques constantes :

$$\mathbf{d = 2,907 \text{ \AA} \text{ soit } 30,757^\circ 2\theta \text{ Cu}\alpha ; L/2 = 0,3^\circ 2\theta \text{ Cu}\alpha \rightarrow I/I_{\text{corr}} = 2,89}$$

Il s'agit d'une dolomite ferreuse rhomboédrique et de tailles comprises entre 5 à 20 microns (observations optiques et électroniques, Figure 3 - 16). Ces cristallisations sont très solubles par rapport à un carbonate magnésien issu d'une dolomitisation tardive puisque des essais ont montré qu'une attaque acide à 0,1N (*i.e.*, très diluée) suffit pour la solubiliser.

Dans quelques niveaux sporadiques, une dolomite plus calcique se surimpose à la dolomite ferreuse (Figure 2 - 9).



DRX - Point d'analyse 3 :

Élément	KRatio	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%	Net (cps)
Ca	0,3772	39,45	25,47	CaO	55,20	1830,2
Fe	0,0932	11,03	5,11	FeO	14,19	238,6
Mg	0,0681	17,24	18,34	MgO	28,57	381,3
S	0,0004	0,04	0,04	SO3	0,11	2,1
K	0,0000	0,00	0,00	K2O	0,00	0,0
Mn	0,0055	0,67	0,31	MnO	0,86	15,5
Si	0,0030	0,50	0,46	SiO2	1,06	18,8
O	0,0000	31,07	50,26			486,9
Total	0,5474	100,00	100,00	Total	100,00	

Figure 3 - 16 : Analyse chimique ponctuelle sur un rhomboédre carbonaté (spot #3). Le spot #4 présente le même spectre d'analyse, les autres cristaux sont des silicates (cote 351,08 m).

En recalculant, la formule empirique de cette dolomite, on obtient : $\text{Ca}, (\text{Mg}_{0,783}, \text{Fe}_{0,217}) (\text{CO}_3)_2$.

Hypothèses de formation de la dolomite du Toarcien inférieur de Sancerre

Une origine primaire de cette phase carbonatée paraît peu vraisemblable. En effet, la formation de dolomite directement dans l'eau de mer n'a été décrite que dans des environnements sédimentaires très particuliers (voir *e.g.*, Tucker et Wright, 1990). Cela est dû au fait que i) les sulfates contenus dans l'eau de mer sont des inhibiteurs de la co-précipitation de magnésium dans les carbonates et que ii) l'ion Mg^{2+} est hydraté dans l'eau de mer à cause de son petit rayon ionique ($r = 0.66 \text{ \AA}$ vs. 0.99 \AA pour Ca^{2+}) et de son rapport charge - masse important. Cette configuration de la répartition des charges autour de cet ion entraîne donc l'hydratation de ce cation. Ces deux points empêchent l'incorporation du magnésium dans le réseau des carbonates dans les conditions physico-chimiques de l'eau de mer.

Deux hypothèses de formations diagénétiques doivent être proposées pour ce carbonate :

- *Une origine diagénétique relativement précoce (syndiagenèse)*

Durant l'évolution précoce du sédiment, les fluides interstitiels vont subir une désulfatation par réduction des sulfates (S^{+VI}) en sulfures (S^0) incorporés principalement dans la pyrite FeS_2 . Ce processus se déroule dans la zone de sulfatogenèse. La formation de carbonates riches en magnésium est alors désinhibée. À la base de la zone de sulfatogenèse (*SMI* : *sulphato-methanogenesis interface*), les fluides sont donc appauvris en ions sulfates SO_4^{2-} et débute le processus de méthanogenèse qui correspond à une phase de dégradation de la matière organique. La formation de dolomite peu ordonnée cristallographiquement a été décrite dans ces environnements appauvris en sulfates (Irwin *et al.*, 1977) et dans des environnements à sédimentation lente et riche en matière organique (Baker et Burns, 1985).

Il a été récemment montré par des expérimentations en laboratoire (Deelman, 2003 ; Kenward *et al.*, 2006) dans lesquelles étaient cultivées des bactéries méthanogènes (Archeae), qu'il était possible de former de la dolomite dans des conditions de température normale et à partir de fluides ayant des rapports Mg/Ca inférieurs à l'unité. Les cristallisations obtenues présentent des caractéristiques comparables à celles de Sancerre (taille, automorphie, co-incorporation de fer). Les rapports isotopiques en carbone mesurés sur ces cristaux dont la formation est contrôlée par des bactéries méthanogènes ne sont pas très négatifs contrairement à ce qu'on pourrait attendre.

- *Une origine tardive (épidiagenèse)*

Elle peut s'expliquer par le contexte très argileux du milieu d'enfouissement. En effet, à partir d'une certaine profondeur, les feuillets des argiles sont compactés et expulsent des cations et notamment du magnésium et du fer. Ces fluides peuvent donc conduire à la minéralisation de

carbonates enrichis en ces deux éléments chimiques, c'est-à-dire à une dolomite plus ou moins ferreuse. La distribution de la dolomite devrait alors être plus homogène sur une série où le taux d'argiles est élevé et relativement constant (porosité constante). Elles devraient de plus présenter des signatures isotopiques très négatives et constantes en oxygène (fortes températures liées à l'enfouissement). En outre, ces carbonates seraient en déséquilibre total avec la composition isotopique de l'eau de mer et ne suivraient donc pas son évolution.

Enfin, ces cristaux devraient se développer en remplissage et moulage de microcavités dans un sédiment fortement compacté dans le cas d'une origine épidiagénétique.

✓ *Formation de la dolomite du sondage de Sancerre*

La description minéralogique et géochimique de la dolomite ferreuse observée à Sancerre, la constance de ces caractéristiques et sa répartition stratigraphique plaident pour une formation relativement précoce (hypothèse 1) de ce carbonate qui intervient après la minéralisation de la pyrite.

Cette conclusion rejoint celles de Mélières (1991) décrivant ces minéralisations dolomitiques dans le Bajocien du même sondage de Sancerre-Couy et Hollander *et al.* (1991) pour un site non mentionné du Toarcien inférieur du Bassin de Paris.

Composition de la fraction carbonatée des sédiments en fonction de la granulométrie

Une description commune des assemblages des constituants carbonatés peut être faite pour l'ensemble de l'intervalle étudié (Figure 3 - 17):

- **supérieure à 20 microns :** on y retrouve des microfossiles (entiers et en débris), des rhomboèdres dolomitiques (limité dans cette gamme de taille au niveau dolomitique) et des agrégats de roches souvent très fortement liés à la pyrite.
- **supérieure à 10 microns :** ces fractions livrent systématiquement des valves souvent entières et articulées de *Schizosphaerella punctulata*, ainsi que des monocristaux carbonatés.
- **8 à 10 microns :** on y observe toujours des *Schizosphaerella* et les plus gros coccolithes du genre *Crepidolithus*.
- **5 à 8 microns :** ces fractions sont dominées par les genres *Crepidolithus*, *Biscutum* et *Schizosphaerella* (valves entières et débris). *Orthogonoides hamiltoniae* se retrouve également dans cette gamme de taille. La majorité des rhomboèdres dolomitiques se situent dans cette fraction.
- **2 à 5 microns:** il s'agit le plus souvent d'associations de coccolithes appartenant aux genres *Lotharingius*, *Biscutum*, *Sollasites*. La part des rhomboèdres dolomitiques devient très faible à l'exception des échantillons du banc dolomitique.

- **inférieure à 2 microns** : Les déterminations génériques des nannofossiles sont rendues difficiles vu la petite taille des particules et de la surabondance des argiles dans cette fraction. Néanmoins, les coccolithes du genre *Lotharingius*, des débris de coccolithes non déterminables ainsi que des *Schizosphaerella* dominent l'assemblage micropaléontologique. La dolomite ne s'exprime quasiment pas dans cette gamme granulométrique. Les *micarb* sont par contre concentrés dans cette fraction, mais ne sont jamais dominant, mis à part dans un mince niveau du FSC 1.

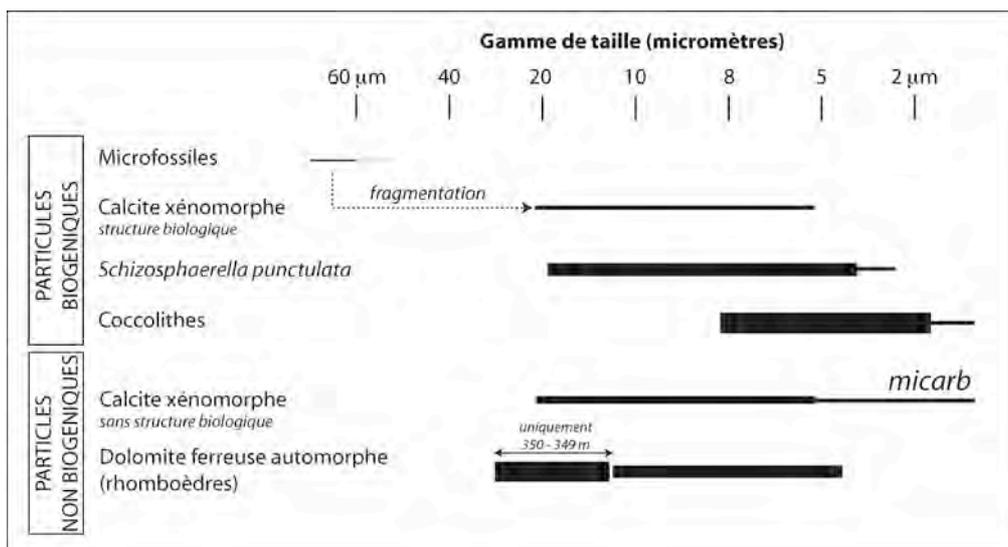


Figure 3 - 17 : Gamme granulométrique et spectre des tailles des particules carbonatées du sondage de Sancerre

Comme les carbonates du sondage de Sancerre-Couy sont majoritairement constitués de nannofossiles (> 60% en moyenne), les mesures isotopiques et les analyses élémentaires sur carbonate total donneront ainsi une bonne approximation des paramètres physico-chimiques de la zone photique.

Toutefois, deux intervalles stratigraphiques ne donneront pas de signal primaire, car ils ne sont pas dominés par le nannoplancton calcaire mais par des particules diagénétiques : il s'agit du banc dolomitique dans lequel les rhomboèdres dominent et d'un mince niveau au sein du FSC1 autour de 347,50 mètres dont l'assemblage est dominé par des particules de type *micarb*.

I. 3. 5. Géochimie isotopique des carbonates

I. 3. 5. 1. Données sur le carbonate total

Rapport isotopique du carbone

Les sédiments du Toarcien inférieur du sondage de Sancerre-Couy enregistrent une évolution positive des rapports isotopiques du carbone des carbonates dans le Domérien sommital et du Toarcien

inférieur. Cette augmentation est d'environ +3‰ au cours du Toarcien inférieur (0,44‰ à 355,7 m vs. 3,64‰ à 341,67 m). Au niveau de la zone à *Tenuicostatum*, cette tendance est brutalement interrompue par **une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ d'amplitude de l'ordre de -6‰**. Après cette excursion, les rapports isotopiques reprennent leur tendance positive qui culmine dans le FSC 2.

Dans le détail, de la base de l'intervalle d'étude jusqu'à 350,50 mètres, une augmentation progressive de 0‰ à 2‰ est observée. Le niveau riche en dolomite enregistre des rapports légèrement plus faibles avec un décalage de -1,5‰ en moyenne par rapport aux marnes sous-jacentes.

L'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ qui s'étend entre 348,90 à 345,40 mètres (soit 3,5 m) s'initie juste au-dessus de ce niveau dolomitique dans la zone à *Tenuicostatum*. La partie descendante de l'excursion peut être décomposée en quatre paliers qui accusent chacun une chute de -2‰ et séparés par de légères remontées des rapports isotopiques (+0,5 à +1‰). Les positions des débuts de paliers sont respectivement situées à 348,90 ; 348,22 ; 347,99 et 347,35 mètres. Après la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ la plus négative (-3,43‰ à 347,20 m), la tendance positive décrite pour l'ensemble de la section est rétablie sur un court intervalle stratigraphique (347,20 à 345,40 m, soit 1,6 mètres). Dans cette partie ascendante de l'excursion, la remontée des rapports isotopiques est plus prononcée qu'elle ne l'est dans son évolution à long terme du $\delta^{13}\text{C}$. À partir de 345,40 mètres, les rapports isotopiques du carbone sont très comparables à ceux des marnes situées sous le niveau dolomitique (2‰).

L'évolution à long terme guide à nouveau la courbe $\delta^{13}\text{C}$ jusqu'à la cote 341,77 mètres avec un $\delta^{13}\text{C} = 3,64‰$ (rapport le plus élevée pour toute la coupe). Toutefois, un décalage des valeurs absolues de +1,5‰ existe entre la partie suivant l'excursion négative par rapport à la partie inférieure de la courbe. Ceci montre que la perturbation isotopique n'a pas d'effet à long terme sur l'enregistrement géochimique et suggère même que la productivité primaire est continûment élevée tout au long de l'intervalle.

Après 341 mètres environ, les marnes de la zone à *Falciferum* accusent une légère diminution de leurs rapports isotopiques du carbone avec une chute d'environ -2‰ jusqu'au dernier point d'analyse à 337 mètres. Le relais de flore qui existe entre les schizosphères et les coccolithes *Crepidolithus* n'est pas accompagné d'un changement significatif de tendance du $\delta^{13}\text{C}$, ce qui laisse à penser qu'il n'existe pas de fractionnement isotopique différentiel sur le carbone entre ces deux organismes photosynthétiques.

Rapport isotopique de l'oxygène

Le Domérien enregistre à son sommet des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de -4‰ en moyenne. La passée moins carbonatée décrite autour de 357 mètres voit une augmentation nette des rapports isotopiques de l'oxygène (pic positif de +1,5‰).

La partie inférieure du Toarcien du sondage ne montre pas d'évolution significative des $\delta^{18}\text{O}$ et ce, jusque sous le niveau dolomitique à 350,35 mètres. Les valeurs sont relativement constantes autour de -4‰, ce qui correspond aux plus forts rapports pour tout l'intervalle étudié. Dans le faciès dolomitique, les $\delta^{18}\text{O}$ connaissent une légère diminution qui les conduit à -4,5‰ environ. Les marnes sus-jacentes (au-dessus de la cote 349 mètres) enregistrent rapidement le retour à des valeurs de -4‰. Entre 349 et 346 mètres, c'est-à-dire pendant l'accident négatif observé sur le $\delta^{13}\text{C}$, l'évolution de la courbe du $\delta^{18}\text{O}$ est marquée par une importante baisse de -2‰ d'amplitude. Dans le détail, chaque palier de diminution du $\delta^{13}\text{C}$ est accompagné par de légères remontées du $\delta^{18}\text{O}$. Le décalage moyen des valeurs isotopiques de l'oxygène de part et d'autres de l'accident négatif du carbone est ainsi de **-1,5‰**.

Le porteur géochimique sur cet intervalle étant produit dans la zone photique (coccolithophoridés) – avec l'hypothèse d'une bathymétrie d'une centaine de mètre (*cf.* chapitre 1 - § V. 1. 1.), la majeure partie de la colonne d'eau doit être euphotique - ce marqueur reflète les fluctuations de l'eau de "surface". Cet écart de valeurs avec un enrichissement de l'incorporation de l'isotope léger ^{16}O peut être interprété soit comme :

- un réchauffement des eaux de surface. Les équations de paléotempératures (*e.g.*, Epstein *et al.*, 1953) permettent d'estimer cet effet thermique à environ +7°C.
- ou bien une diminution de la salinité de l'eau de mer. Nous reviendrons sur ce point en discutant des teneurs en strontium dans les carbonates.

Sur le sommet de l'intervalle étudié, une augmentation discrète du rapport isotopique de l'oxygène (+0,5‰) se marque. Cette dernière coïncide également aux légères baisses du $\delta^{13}\text{C}$ décrites précédemment pour cette partie du sondage.

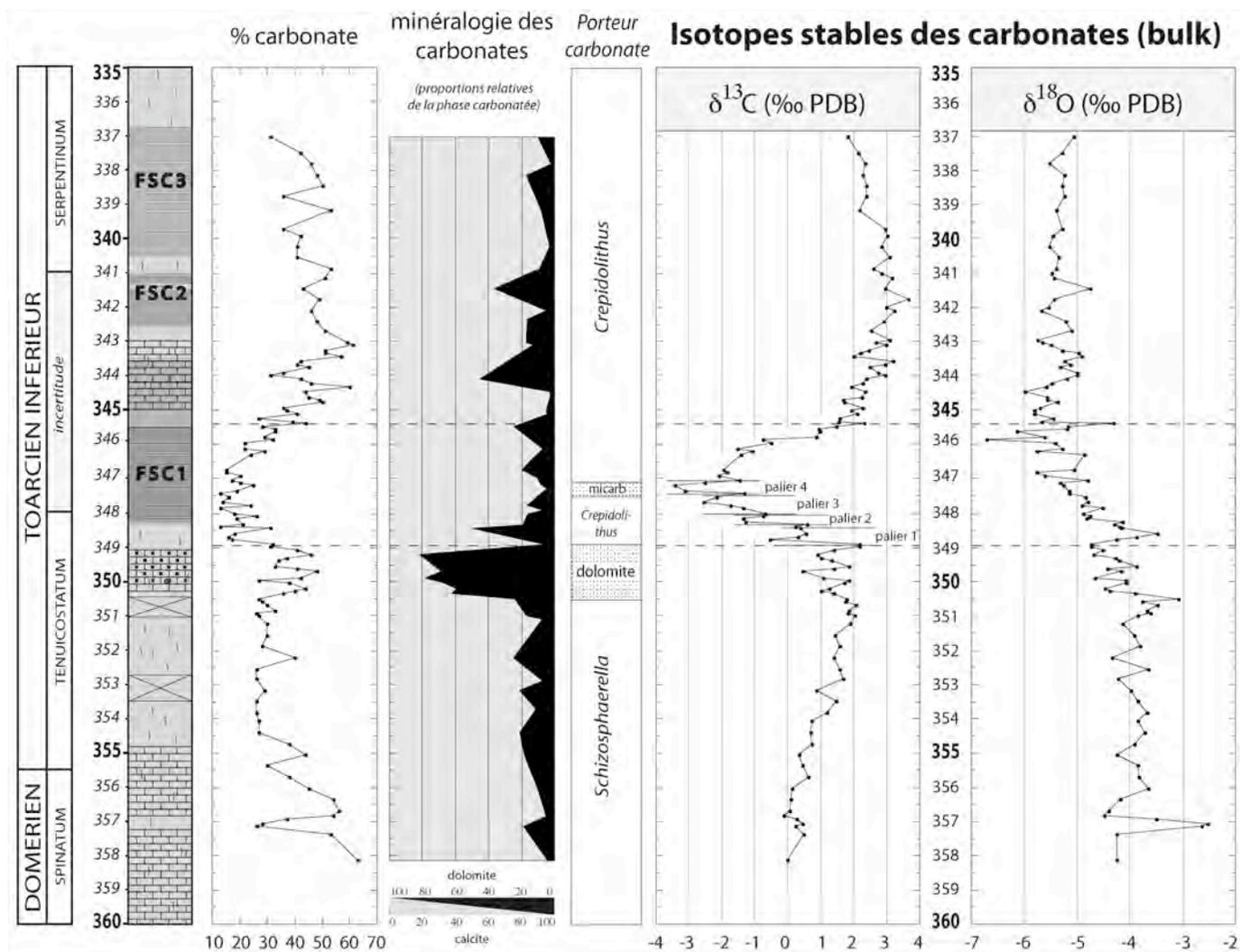


Figure 3 - 18 : Évolution de la minéralogie des carbonates, porteurs géochimiques et $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de Sancerre

I. 3. 5. 2. Analyses isotopiques ciblées sur fractions dominées par les nannofossiles calcaires

L'évolution des conditions physico-chimiques de l'eau de mer est accessible par la géochimie des fractions biogènes, c'est-à-dire les fractions comprises entre 2 et 5 microns et entre 5 et 8 microns (Figure 3 - 17), ceci à l'exception des niveaux mentionnés plus haut pour lesquels ces fractions sont dominées par des particules d'origine indéterminée (349,22 et 346,90 mètres). Les signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ainsi que les constituants dominants des fractions analysées sont décrits (Figure 3 - 19). Sur cette figure, on trouvera :

- 1) la minéralogie des carbonates (proportion relative calcite vs. dolomite). Ce rapport donne une première approximation du pourcentage de particules biogènes (calcite) par rapport aux cristallisations diagénétiques (dolomite),
- 2) les particules dominantes dans les assemblages 2 – 5 et 5 – 8 microns. Rappelons que les monocristaux (*micarb* pour les cristaux de tailles les plus réduites) ont une origine indéterminée dans ces dépôts.

Les rapports isotopiques des fractions de granulométrie inférieure à 2 microns sont également présentés. Comme nous l'avons déjà discuté (*cf.* chapitre 2 - § III. 1. 2.), la caractérisation de leur contenu carbonaté est difficile. Leurs taux de carbonates sont faibles puisque ces fractions concentrent les argiles qui, de plus, gênent l'observation optique par frottis.

D'une manière générale, les rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène mesurés sur carbonate total sont proches de ceux des fractions biogènes. On peut ainsi observer pour les particules biogènes, l'évolution positive à long terme du $\delta^{13}\text{C}$ et l'excursion négative avec une amplitude comparable à celle enregistrée par le carbonate total. De même, le décalage du $\delta^{18}\text{O}$ de part et d'autre de l'accident négatif du rapport isotopique du carbone est présent pour toutes les fractions.

Ceci signifie que les analyses faites sur carbonate total à Sancerre ont bien, comme le laissent supposer la typologie et l'évaluation des abondances relatives des grains carbonatés, une signification primaire. Les mesures géochimiques sur carbonate total représentent donc une approximation correcte des conditions physico-chimiques de l'eau de mer dans la zone photique. Ces analyses spécifiques sur fractions purifiées permettent donc de réfuter l'idée d'un artefact lié à la diagenèse des carbonates pour expliquer l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

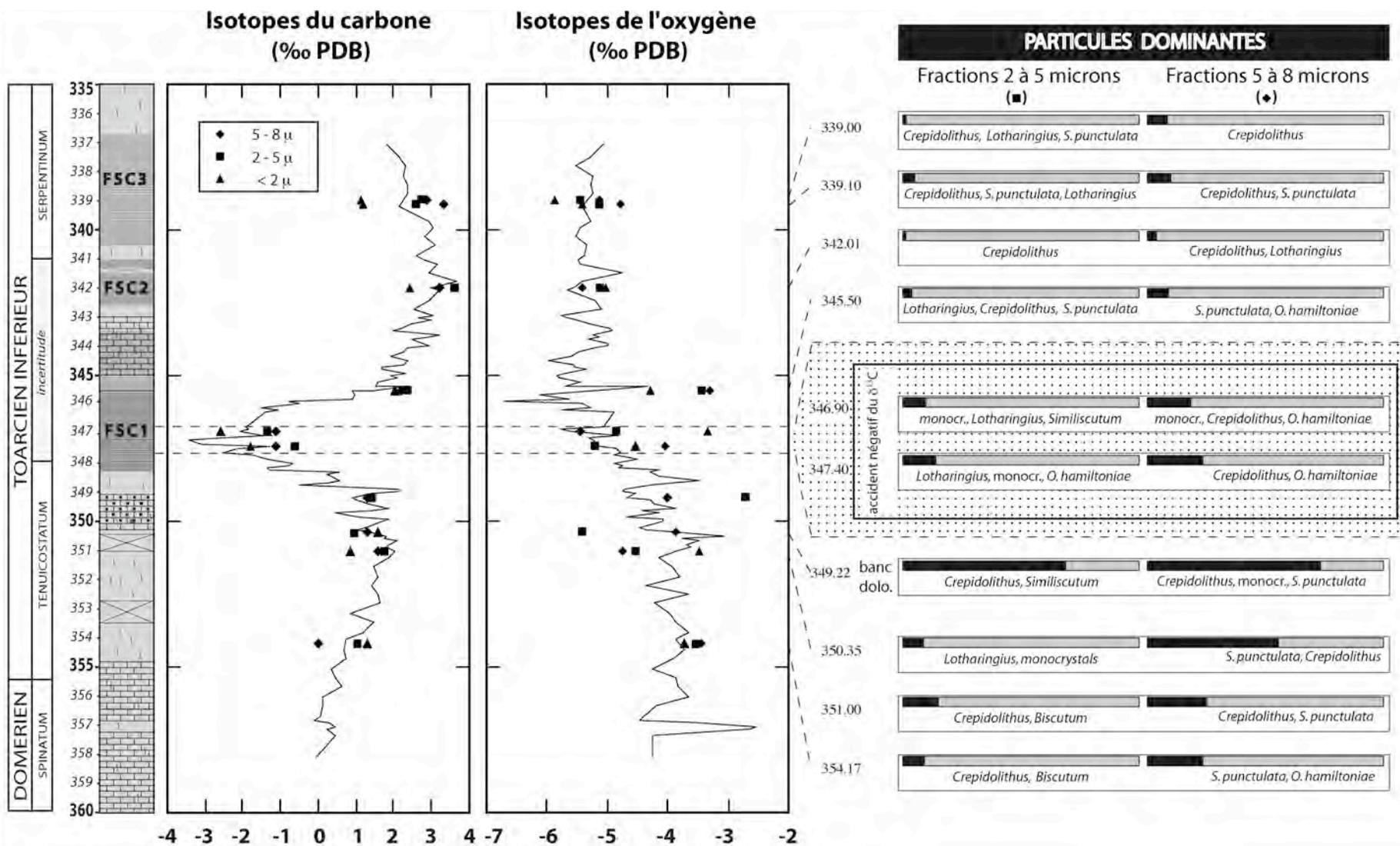
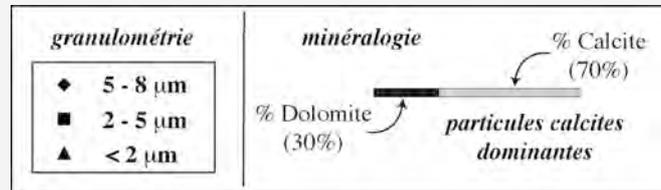


Figure 3 - 19 : Évolutions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ et particules carbonatées dominantes des assemblages des fractions du sondage de Sancerre (légende page suivante)

Légende Figure 3 - 19 (page précédente) :

Gammes de taille des particules



Caractérisations des assemblages de particules carbonatées

NB : les fractions inférieures à 2 microns ne sont pas quantifiées

Dans le détail, il existe toutefois, pour un même niveau, des différences de signatures isotopiques entre les fractions et le carbonate total. Mais cette variabilité est toujours en deçà des amplitudes des évolutions et des événements isotopiques du carbone et de l'oxygène.

Si aux différences de compositions des assemblages carbonatés correspondent des écarts isotopiques (Figure 3 - 19) ; il apparaît que ces différences sont très limitées malgré de fortes disparités dans les assemblages (hétérococcolithes vs. dinoflagellés calcaires) ou même dans la minéralogie (calcite vs. dolomite, cf. *infra*). Pour le $\delta^{13}\text{C}$, la variabilité est inférieure à 0,5‰. Par exemple, la différence de rapports entre un assemblage dominé par les coccolithes du genre *Crepidolithus* (339,00 m) avec un mélange de ces coccolithes avec les schizosphères (éch. 339,10 m) est peu marquée et se situe dans l'erreur analytique. Ceci plaiderait pour l'absence d'effet vitaux différentiels significatifs entre ces deux groupes pourtant taxonomiquement différents.

Les écarts existants sur le $\delta^{18}\text{O}$ sont en revanche plus marqués. Toutefois, aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre l'abondance d'un type de grain carbonaté donné (coccolithe, nannolithe, monocristal) et une signature isotopique plus lourde ou plus légère. Cette conclusion suggérerait que les changements d'assemblages carbonatés, à l'échelle taxonomique, n'influent pas significativement sur l'évolution des signatures isotopiques par le biais d'effets vitaux différentiels. Ceci rejoint nos observations sur la coupe de Bascharage. Une telle démonstration a été déjà faite pour des fractions biogènes de compositions différentes à partir d'échantillons de la limite Paléocène-Eocène (Stoll, 2005).

I. 3. 5. 3. Analyses isotopiques des monocristaux carbonatés

Les monocristaux carbonatés (dolomite + calcite), extraits grâce à leur résistance aux ultrasons de forte puissance, ont été récupérés par filtration granulométrique à 5 microns (cf. chapitre II - § II. 2. 2.). Cependant, quelques nannofossiles très résistants à ce traitement, comme le taxon *Crepidolithus* entrent également dans la composition du résidu final, mais en faible proportion (< 10%).

Si l'origine des macrocristaux calcitiques reste incertaine sur l'intervalle étudié, celle des rhomboèdres de protodolomite est mieux cernée. Comme l'assemblage obtenu dans ces fractions est toujours dominé par la dolomite et que cette phase cristallise à partir de fluides du sédiment interstitiel (cf. I. 3. 4.), on peut affirmer en première approximation que les $\delta^{13}\text{C}_{\text{MAC}}$ mesurés ici reflètent une composition isotopique proche de celle des eaux de fond. Par ce biais, il est alors possible de comparer les évolutions des eaux de la zone photique (nannofossiles) avec celles des eaux de fond (monocristaux dolomitiques).

Rapports isotopiques du carbone

Sur l'ensemble de l'intervalle étudié, hormis l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ (349 à 345,50 mètres), les rapports isotopiques des monocristaux (Figure 3 - 20) sont globalement plus allégés en carbone 12 par rapport aux carbonates totaux correspondants. Ce décalage constant est de l'ordre de -0,5‰ à -1‰. Dans le niveau dolomitique, ce différentiel devient négligeable puisque ce sont les rhomboèdres qui forment la plus grande part du carbonate total (mesure du signal dolomite pure à 349,22 mètres, Figure 3 - 13).

Dans l'accident négatif du carbone, les rapports s'homogénéisent entre le carbonate total et les monocristaux carbonatés qui enregistrent également une décroissance en paliers. Ainsi, l'amplitude totale de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}_{\text{mac}}$ est très proche de celle du carbonate total (-6‰). Toutefois, le point le plus négatif sur carbonate total (347,20 m ; $\delta^{13}\text{C} = -3,43\text{‰}$) contient des monocristaux isotopiquement plus allégés (347,28 m ; $\delta^{13}\text{C} = -3,96\text{‰}$) confirmant à ce niveau le décalage isotopique entre ces deux types d'assemblages carbonatés.

Lors de la remontée des $\delta^{13}\text{C}$, il existe une forte similitude sur les mesures des monocristaux par rapport au carbonate total. Dans le détail, même si l'enregistrement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{MAC}}$ est discontinu par rapport à la courbe de carbonate total, l'évolution d'abord croissante puis décroissante observée sur carbonate total entre 345 et 337 mètres ne semblerait pas être retranscrite dans les monocristaux.

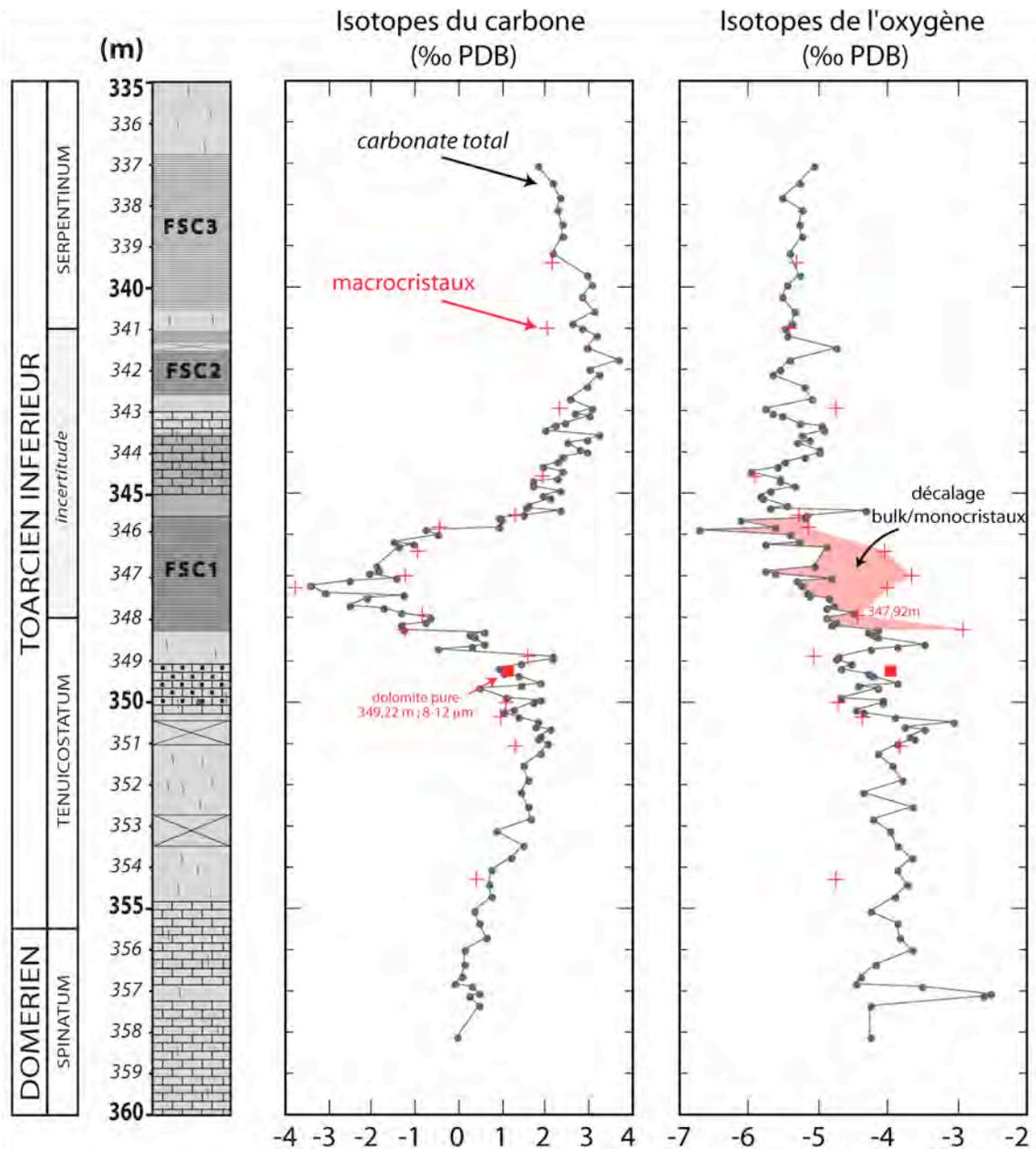


Figure 3 - 20 : Évolution isotopique C et O des fractions à monocristaux
carbonate total : traits continus reliant les points noirs
monocristaux : croix rouges (carré rouge 349,22m : dolomite pure)

Rapports isotopiques de l'oxygène

Il existe une plus grande disparité sur l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des monocristaux carbonatés par rapport à leurs tendances comparées à celles du carbonate total notamment au niveau du FCS1.

Le premier point d'analyse (354,32 mètres) présente un décalage important vers des rapports plus légers du $\delta^{18}\text{O}$, l'écart par rapport au carbonate total est d'environ -1‰. À partir de 351 mètres, les

rappports sont comparables et suivent notamment la même diminution jusqu'au toit du niveau dolomitique (349 mètres environ).

L'analyse des monocristaux à 348,24 mètres montre une composition isotopique plus lourde en oxygène que le carbonate total avec un écart de +2‰, le point suivant se réaligne sur le carbonate total.

Dans le faciès organique et laminé, et surtout au niveau des plus faibles taux de carbonates (347,28 ; 346,99 et 346,37 m), les $\delta^{18}\text{O}_{\text{MAC}}$ enregistrent une excursion positive conduisant à des écarts maximaux de l'ordre de +1,5‰ à +2‰ avec le carbonate total. Le différentiel des rapports $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate total et $\delta^{18}\text{O}$ des monocristaux est alors maximal (1,5‰), à l'exception du point 347,92 m qui montre une bonne cohérence des deux rapports. Sur l'évolution isotopique du $\delta^{18}\text{O}_{\text{MAC}}$ au cours du FSC1, on peut noter une diminution parallèle à celle observée sur le carbonate total, à l'exception du point 347,92 mètres.

La partie supérieure des deux courbes montre une bonne cohérence entre les deux types de mesures qui suivent les mêmes tendances.

Discussion du découplage $\delta^{18}\text{O}$ (eaux de surface - eaux de fond) durant le dépôt du FSC 1

Si les tendances isotopiques générales entre ces deux environnements se suivent relativement bien sur l'ensemble de l'intervalle, le premier niveau de Black Shales montre un fort écart sur les isotopes de l'oxygène pendant lequel les eaux de fond seraient isotopiquement plus lourdes que les eaux de surface. Une stratification thermique avec la mise en place d'un corps d'eau profond plus froid peut être envisagée. Celle-ci s'expliquerait par une stratification haline de la colonne d'eau en liaison avec l'arrivée d'eau douce, donc moins dense dans le bassin. Ceci implique que durant l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, on ne pourrait pas envisager un brassage de la colonne d'eau liés à des courants advectifs par exemple. Nous reviendrons sur ce point plus amplement lors de la discussion des causes possibles de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, notamment pour le recyclage du carbone inorganique dissous dans la zone photique.

I. 3. 5. 4. Données sur rostrés de bélemnites

Préservation de la calcite des rostrés

Quatre niveaux : 354,00 m ; 350,50 m (niveau dolomitique) ; 343,90 m et 341,42 mètres ont livré des rostrés de bélemnites. Malheureusement, aucun spécimen n'a pu être trouvé et donc analysé dans l'intervalle FSC1, siège de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, pour permettre une étude comparative par

rapport au carbonate total, comme l'ont réalisée van de Shootbrugge *et al.* (2005a) pour la coupe de Dotternhausen en Allemagne.

Des analyses élémentaires et isotopiques ont été effectuées sur les rostre après micro-prélèvements dans des zones exemptes de diagenèse. Pour ceci, des sections radiales et transversales ont été effectuées sur ces rostre et des lames épaisses ont été confectionnées. Ces lames ont été observées par cathodoluminescence (CL) pour contrôler la distribution du manganèse de la calcite au sein du rostre (Rafélis *et al.*, 2000). Classiquement, ce contrôle minéralogique s'appuie sur le fait qu'une calcite de mollusque est très faiblement manganifère (Saelen *et al.*, 1996 ; Langlet, 2002 ; Lartaud, 2004 ; Lartaud *et al.*, 2006) et possède donc une faible luminescence naturelle. Si des fluides ont percolé depuis l'encaissant et ont conduit à des reprécipitations, cette calcite diagenétique présenterait des teneurs nettement plus élevées en manganèse qui la rendraient plus lumineuse à l'image du sédiment encaissant (Figure 3 - 21). Van de Shootbrugge *et al.* (2000) proposent une limite supérieure à 30 ppm de teneur en manganèse d'une telle calcite biogénique non affectée par la diagenèse.

L'observation des clichés de CL³ pour les quatre spécimens, et les dosages en manganèse de leurs calcites montrent que i) les stries de croissance sont préservées et donc la structure originelle du rostre, sans plages totalement diagenétiques (*i.e.* très lumineuses) et que ii) ces rostre présentent une très faible luminescence et de faibles teneurs en manganèse (16 ppm) par rapport à l'encaissant (1632 ppm) et qui plaide pour une non contamination de la calcite biogénique par des phénomènes de recristallisations *post mortem*, à l'exception de minces fissures remplies par une calcite légèrement plus manganifère (Figure 3 - 21).

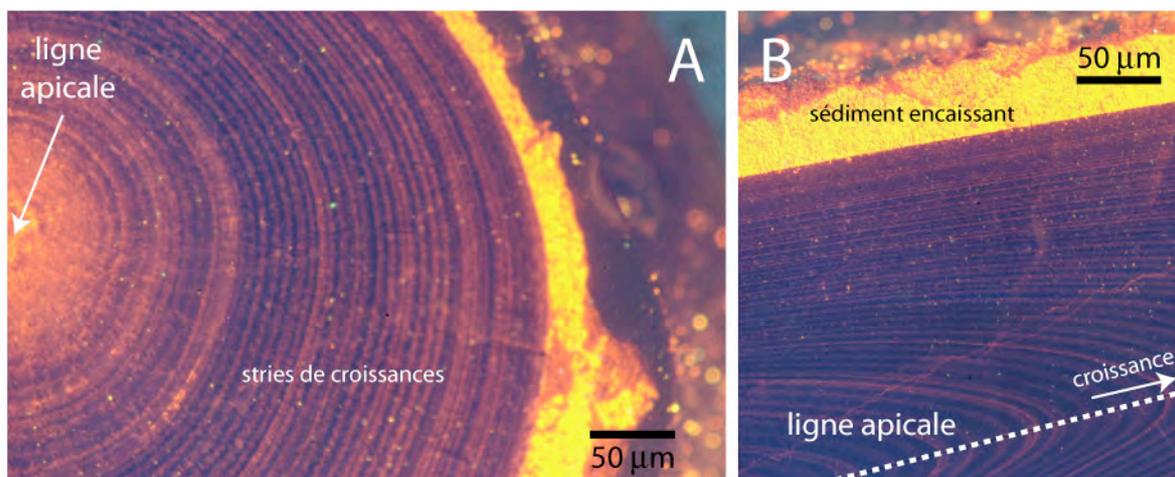


Figure 3 - 21 : Cliché en cathodoluminescence d'un rostre de bélemnite

³ réalisés par Franck Lartaud

(Sancerre, cote 341,42 m)

A : vue radiale ; B : vue transversale

on note une grande différence de luminescence entre le rostre et le sédiment encaissant

L'état de préservation des rostres analysés permet d'affirmer que les analyses isotopiques présentées reflètent les variations primaires. Ces organismes calcifient leur rostre, à partir du fluide extra-palléal (?). L'écart isotopique absolu entre la calcite d'un rostre et l'eau de mer au moment de la minéralisation est modulé par l'effet vital spécifique, inconnu pour les bélemnites tant pour les isotopes du carbone que de l'oxygène.

Mesures des $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$

Pour les isotopes du carbone (Figure 3 - 22), les deux premiers niveaux analysés montrent des rapports très proches (1,85‰ et 1,88‰). Ces rapports sont sensiblement plus positifs que leurs sédiments encaissants (0,74‰ et 1,45‰). Les deux analyses dans la partie supérieure de l'intervalle indiquent des rapports qui augmentent et suivent fidèlement l'enregistrement du carbonate total : 2,19‰ et 3,84‰ contre respectivement 2,74‰ et 2,94‰ pour le carbonate total. En résumé, la tendance positive enregistrée sur le long terme se retrouve également enregistrée dans les calcites primaires des rostres de bélemnites, de part et d'autre de l'accident isotopique.

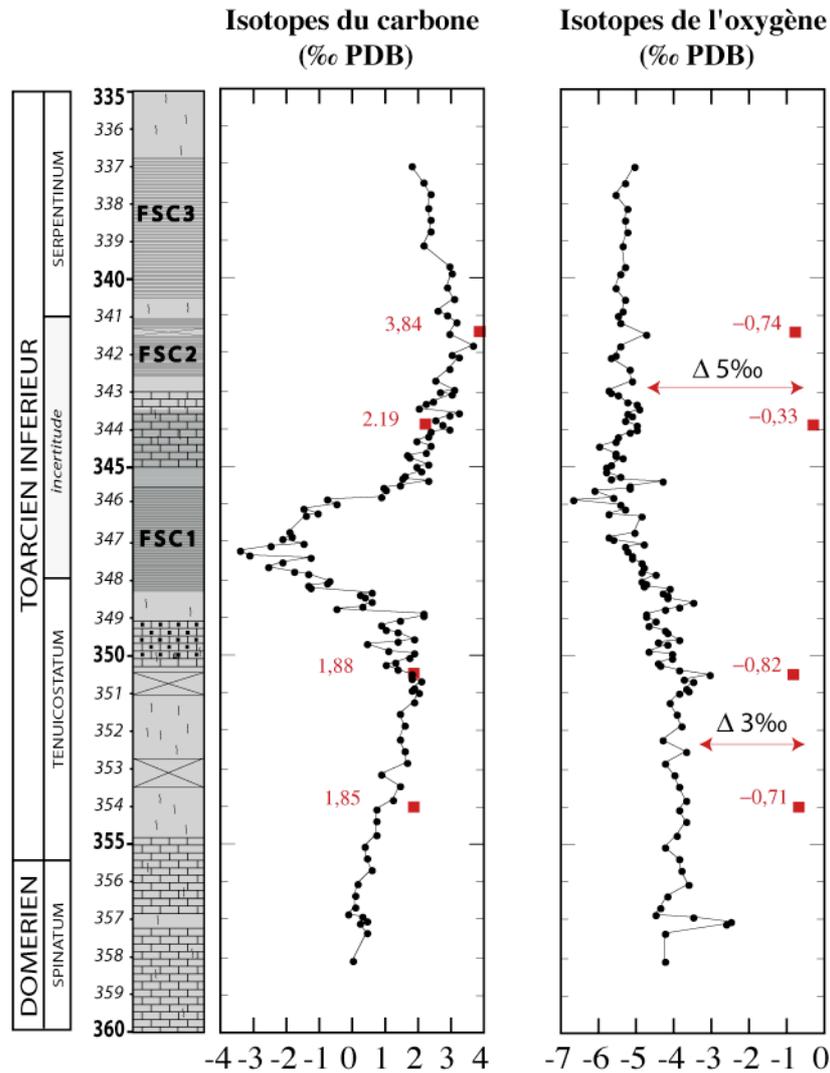


Figure 3 - 22 : Enregistrement isotopiques C et O sur carbonate total et sur rosters de bélemnites du Toarcien du sondage de Sancerre
ronds noirs : carbonate total – carrés rouges : rosters

Les $\delta^{18}\text{O}_{\text{bélemnites}}$ sur les quatre niveaux d'analyses montrent des rapports relativement constants ($\sim -0,75\text{‰}$), à l'exception du niveau 343,90 mètres pour lequel le rapport est légèrement plus fort ($-0,33\text{‰}$). En négligeant un éventuel effet vital, ces mesures indiqueraient des températures d'environ 13 à 15°C (avec $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer à 0,1‰) en négligeant l'effet de la salinité.

Les mesures effectuées sur le sondage de Sancerre paraissent cohérentes par rapport aux données isotopiques des bélemnites de la côte du Yorkshire (Figure 1 – 15) où McArthur *et al.* (2000) et Jenkyns (2003) obtiennent des $\delta^{18}\text{O}$ sur bélemnites de l'ordre de -1 à 0 ‰ (mesures sur carbonate total inconnues) avant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. En revanche, une différence de taille existe entre ces deux bassins puisqu'au cours de l'événement isotopique du carbone, les $\delta^{18}\text{O}_{\text{bélemnites}}$ enregistrent un

décalage très important, de -4 à -5‰ dans le Yorkshire⁴ et qui se maintient, alors que rien de tel ne se marque au Sud du Bassin de Paris sur les analyses faites sur l'intervalle suivant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

Comparaison avec l'enregistrement géochimique de la nannoflore calcaire

Sur l'oxygène, on observe des rapports relativement constants, bien plus positifs que ceux enregistrés par la nannoflore calcaire dans la zone photique. De plus, alors que cette dernière montre un décalage de -1,5‰ de part et d'autre de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, les $\delta^{18}\text{O}$ des bélemnites ne montrent pas cette tendance. Ainsi, les écarts de rapports isotopiques de l'oxygène sont respectivement de +3‰ et de +5‰ entre les bélemnites et le carbonate total avant et après l'accident.

La comparaison des rapports isotopiques d'un rostre par rapport à ceux du sédiment encaissant peut être biaisée par l'incertitude sur le mode de vie des bélemnites. En effet, l'écologie de ces organismes nectoniques reste mal comprise (profondeurs de vie et de calcification, mouvements horizontaux sur de grandes distances, variabilités inter- et intra-individuelles, effets vitaux). Ainsi, pour les $\delta^{18}\text{O}$, il est difficile d'expliquer la différence absolue des rapports (3‰ et 5‰ selon l'intervalle). De même, ces deux différences distinctes pourraient à la fois signifier que le milieu de vie des coccolithophoridés et des bélemnites étaient chimiquement très différents de part et d'autre de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ mais il pourrait également s'agir d'un effet vital différentiel sur l'oxygène.

Cependant, ces différences peuvent être expliquées par deux configurations biogéochimiques et environnementales différentes :

- Il existe un effet vital différentiel entre l'ensemble des nannofossiles calcaires et les bélemnites qui n'est pas constant sur tout l'intervalle. Précisons qu'il n'y a pas de détermination paléontologique des bélemnites analysées à Sancerre. Ce biofractionnement différentiel sur le $\delta^{18}\text{O}$ serait compris entre 3 et 5‰, de part et d'autre de l'accident négatif du rapport isotopique du carbone.
- Les environnements de calcification (*i.e.*, la composition isotopique de l'eau de mer à partir de laquelle minéralisent ces calcites) sont différents. Si l'on sait avec certitude que les nannofossiles ont été produits dans la zone photique, il existe une incertitude sur

⁴ Ceci s'accompagne également d'un décalage des rapports Mg/Ca suggérant que l'écart du $\delta^{18}\text{O}$ ne peut pas se résumer au seul effet d'un changement de salinité.

l'écologie des bélemnites (profondeur de vie et mouvements horizontaux). En résumé, on pourrait envisager que les coccolithes ont fleuri dans un corps d'eau superficiel, plus chaud avec une dessalure pendant et après l'accident du $\delta^{13}\text{C}$, par rapport aux bélemnites qui ont évolué dans des eaux plus profondes, froides et à salinité constante. Ceci indiquerait une stratification des eaux plus marquée à Sancerre comparé aux environnements plus septentrionaux du Yorkshire.

Nous discuterons dans le dernier chapitre de la signification des analyses faites sur ces organismes, notamment en comparant leur mode de vie et de leur physiologie aux seiches actuels comme proposé par Rexfort et Mutterlose (2006).

I. 3. 6. Géochimie élémentaire des carbonates (carbonate total)

Les teneurs moyennes en éléments traces des carbonates⁵ et leurs variabilités sont reprises sur le Tableau 3 - 3 et la Figure 3 - 23 :

<i>(114 analyses)</i>	Strontium	Magnésium	Fer	Manganèse
variations	392-9275 <i>m = 4834</i>	3922-65078 <i>m = 34500</i>	2187-40449 <i>m = 21318</i>	362-5482 <i>m = 2922</i>
moyenne	2426	20694	10512	1620
médiane	1894	17695	7537	1316

Tableau 3 - 3 : Gamme de variabilités des teneurs en éléments traces des carbonates du sondage de Sancerre

⁵ Les attaques acides mise en œuvre ont solubilisé à la fois la calcite et la dolomite des échantillons (contrôles DRX des résidus d'attaques). Les teneurs présentées doivent être comprises comme la somme de ces deux phases. Pour cette raison, la proportion calcite – dolomite est rappelée en regard des courbes de teneurs en éléments traces.

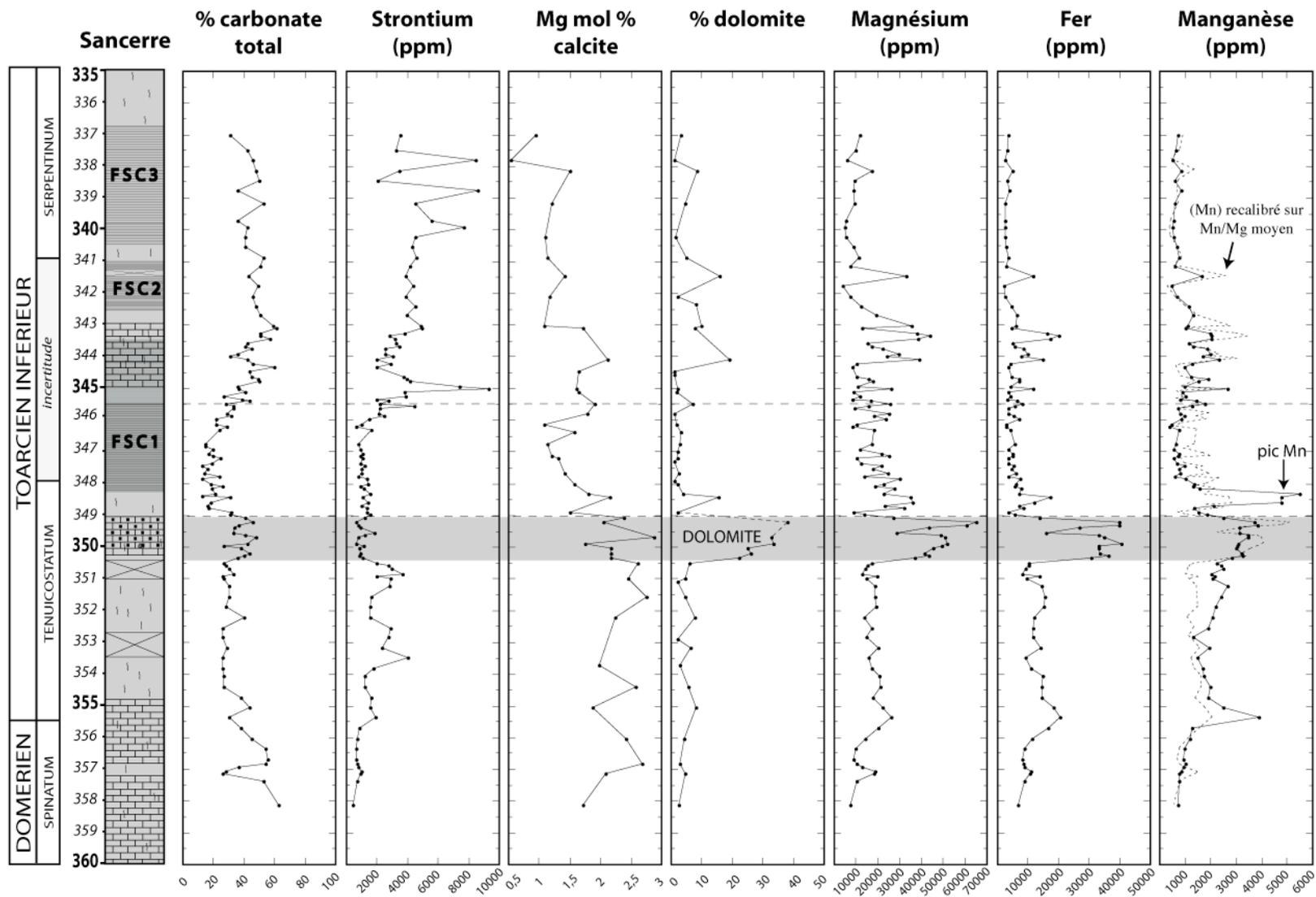


Figure 3 - 23 : Évolution des teneurs en éléments traces (Sr, Mg, Fe Mn) des carbonates et du *Mgmol* de la calcite (sondage de Sancerre).

Strontium

Les teneurs en strontium augmentent de 400 à 8500 ppm sur l'intervalle d'étude. Ces fortes teneurs en strontium dans la phase soluble des sédiments appellent les mêmes commentaires que pour celles de la coupe de Bascharage et Tranqueville et posent le problème du porteur géochimique de cet élément (*cf. infra*).

L'augmentation des concentrations est interrompue durant le dépôt du niveau de dolomite (exclusion Sr - Mg) et des argilites du FSC 1 (chute des taux de CaCO₃). L'évolution des teneurs en strontium est marquée par une nette augmentation après l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ et la reprise de faciès plus carbonaté avec des valeurs évoluant de 2000 à 8000 ppm en strontium. À partir de 340 mètres, les teneurs sont extrêmement fluctuantes et notamment au niveau de FCS2.

Ainsi, il est plausible que durant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, des apports d'eaux douces aient entraîné une stratification de la colonne d'eau, déjà mise en évidence par les isotopes de l'oxygène. En effet, ceci serait en bon accord avec l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates produits dans la zone photique pendant cet épisode (carbonate total et fractions à nanfossiles) et le découplage qu'enregistrent les particules formées en équilibre avec les eaux de fond (monocristaux). Les teneurs sont alors comparables à celles mesurées dans le Toarcien inférieur de Bascharage ; les deux sites enregistrant tous deux une nette remontée des teneurs après l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

Porteurs du strontium

Les très fortes teneurs observées notamment dans la partie supérieure de l'intervalle sont incompatibles avec des calcites dans les domaines des coefficients d'incorporation de cet élément et difficilement compatibles avec des dolomites puisque les $K_{\text{Sr}}^{\text{dolomite}}$ sont très faibles, de l'ordre de 0,07 (Jacobson et Usdowski, 1975). La sédimentation aragonitique dans les environnements proximaux n'est pas envisagée durant cette période (Claps *et al.*, 1995).

Ces teneurs peuvent résulter d'une contamination du signal carbonate par des sulfates : baryte ou célestine qui incorporent de grandes quantités de strontium. Ni l'identification de sulfates par DRX, ni le dosage du baryum (50 ppm en moyenne) ou des sulfates ne peuvent soutenir cette hypothèse.

À l'échelle de l'intervalle étudié, il semble exister un bon accord entre le relais de la nanflore observée dans la seconde partie de l'intervalle étudié, marqué par la forte abondance de *Crepidolithus* et l'augmentation nette des teneurs en strontium dans le carbonate total (Figure 3 - 18, Figure 3 - 23). Précisons que cette évolution élémentaire du strontium coïncide avec l'évolution isotopique (Figure 1 - 2) de cet élément. C'est en effet dans ce même intervalle que les isotopes du strontium et de l'osmium recyclés de la croûte marquent l'intensification de l'érosion continentale (McArthur *et al.*, 2000 ; Jones

et Jenkyns, 2001 ; Bailey *et al.*, 2003 ; Cohen *et al.*, 2004) qui peut être accompagnée par un apport d'eau douce dans le bassin par accélération du cycle hydrologique sur le continent (Kump *et al.*, 2000).

À l'échelle des particules, les microanalyses ponctuelles au MEB indiquent une proportion massique en poids d'oxydes d'environ 20% de strontium⁶ sur les coccolithes *Crepidolithus* (Figure 3 - 24). Cette analyse correspond à un rapport Sr/Ca de l'ordre de 130 mmol/mol et à une formule empirique de carbonate qui ne peut pas être une calcite classique : $(Ca_{0,88}, Sr_{0,12}) CO_3$. Dans le même temps, les autres particules de carbonates (biogéniques ou non) ne présentent pas de strontium sur les spectres d'analyses.

Les mesures sont confirmées par l'analyse élémentaire de fractions enrichies en ce coccolithe. Ainsi, autour de la cote 339 mètres, les fractions comprises entre 5 et 8 microns (Figure 3 - 15, Figure 3 - 24) montrent des teneurs extraordinairement élevées en strontium: 16000 ppm (soit un rapport Sr/Ca de 112 mmol/mol). Le carbonate total déjà dominé par *Crepidolithus* a été mesuré à 5292 ppm. L'enrichissement est de l'ordre 300%.

Les données cristallographiques (intensités relatives des raies, indice de cristallinité) montrent une calcite stoechiométrique de type biogénique (Chave, 1952b). Toutefois, cette calcite présente un *Mgmol* proche de zéro par rapport aux valeurs de 2 à 3% mesurées sur le carbonate total (Figure 3 - 23). Ce paramètre montre d'ailleurs une diminution significative sur toute la partie supérieure de l'intervalle. Deux hypothèses permettent d'expliquer l'évolution de la cristallographie de la calcite : une diminution réelle de la substitution $Mg \leftrightarrow Ca$ (qui ne se vérifie pas par l'évolution des teneurs en Mg dans les carbonates, Figure 3 - 23) ou bien une augmentation de l'angle de diffraction de la calcite vers la strontianite (Figure 3 - 24) du fait de la grande taille de l'atome de strontium qui modifierait la distance inter-réticulaire de la calcite.

Enfin, il convient de préciser trois points d'ordre micropaléontologique:

- il existe dans la nature actuelle des espèces de coccolithophoridés qui minéralisent leur test en aragonite, comme *Alisphaera, incertae sedis* (Billard et Inouye, 2004). Dans le cas des *Crepidolithus*, leur nature calcitique est indubitable (DRX) et il est difficile d'imaginer une transformation aragonite → calcite vu la très bonne préservation de la structure de ce coccolithe. De plus, lors de la diagenèse, il y aurait eu une perte de ce strontium.
- Dans les assemblages observés sur cet intervalle et dans les taxons significativement

⁶ Par précaution, différents traitements (Figure 3 - 24) ont permis de confirmer que cet élément était bien contenu dans le réseau de la calcite.

abondants dans les séries étudiées, *Crepidolithus* est le seul muralithe. Il existe ainsi une différence dans la croissance cristalline et dans l'agencement des cristaux de ces coccolithes à morphologie très trapue par rapport aux autres coccolithes, les placolithes.

- Dans leurs études de biogéochimie métallique sur des cultures de coccolithophoridés, Rickaby *et al.* (2002) ; Stoll *et al.* (2002a, 2002b) ont montré que l'incorporation maximale de strontium par *Emiliana huxleyi* plafonnait à un rapport Sr/Ca environ 30 mmol/mol ; cet élément reflétant le taux de division cellulaire des coccolithophoridés.

Il est difficile de transposer les données biogéochimiques des cultures avec des formes éteintes de coccolithophoridés. Néanmoins, elles pourraient indiquer que *Crepidolithus* est un taxon calcifiant avec des vitesses de croissance extrêmement élevées. Nous reviendrons plus loin sur la place particulière de ce genre sur la production carbonatée après l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$.

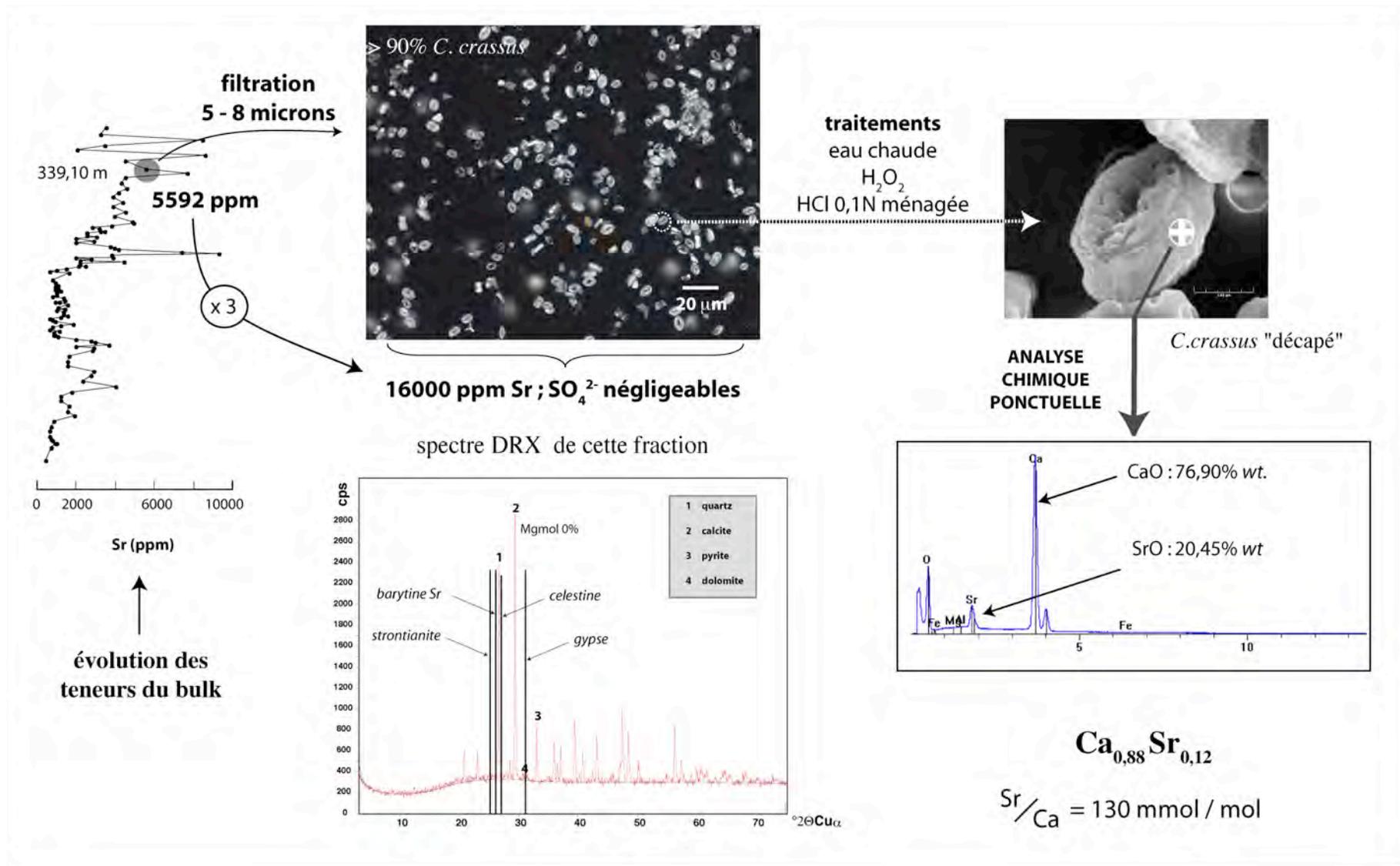


Figure 3 - 24 : Teneurs différentielles en strontium des coccolithes *Crepidolithus* : de l'assemblage à la particule.

Magnésium et fer

Les analyses chimiques effectuées au MEB montrent que ces deux éléments sont principalement portés par les rhomboédres de dolomite. Les particules calcitiques, biogènes ou non, en contenant généralement moins de 3% (% *Mgmol* et analyses chimiques ponctuelles au MEB). Cette observation est confortée par la bonne corrélation entre le taux de dolomite mesuré par DRX et les dosages chimiques de magnésium et fer sur carbonate total.

L'évolution du magnésium et du fer des carbonates montre une augmentation du premier point d'analyse jusqu'à la limite Domérien-Toarcien (355,50 m). La limite d'étage est alors marquée par de fortes teneurs, respectivement 26000 et 20000 ppm. Au cours du Toarcien inférieur, ces teneurs sont stables autour de 20000 ppm pour le magnésium et 13000 ppm pour le fer. Le niveau dolomitique enregistre les plus fortes concentrations de ces deux éléments pour tout l'intervalle étudié (Mg = 60000 ppm et Fe = 40000 ppm). Les analyses ponctuelles au MEB montre une homogénéité chimique des rhomboédres quelles que soient leurs tailles. Les marnes recouvrant ce niveau plus carbonaté et qui enregistre la décroissance du $\delta^{13}\text{C}$ connaissent une diminution brutale des teneurs. À la cote 348,76 mètres, un niveau fortement enrichi en magnésium et fer interrompt cette diminution des teneurs qui se rétablit après 348,22 mètres et qui conduit aux plus faibles teneurs de l'intervalle à la cote 344,31 mètres (Mg = 8238 et Fe = 3668 ppm). La partie la plus négative de l'accident du $\delta^{13}\text{C}$, associée à un fort contenu organique et en pyrite est donc marquée par des teneurs relativement faibles en ces deux éléments. Au-dessus de 345 mètres, les teneurs en magnésium et fer sont relativement stables jusqu'au sommet de l'intervalle excepté dans les niveaux plus dolomitiques où les teneurs augmentent sensiblement.

Manganèse

Du Domérien à la limite avec le Toarcien, les teneurs en manganèse évoluent positivement autour de 1000 ppm. Cette limite d'étage est caractérisée par de très fortes teneurs en manganèse des carbonates (4000 ppm). Les premiers dépôts toarciens enregistrés montrent ensuite une diminution jusqu'à 352,82 mètres (1319 ppm). Les teneurs augmentent progressivement jusqu'au mur du banc de dolomite calcaire. Dans celui-ci, les teneurs sont significativement plus fortes (3100 ppm en moyenne) mais la tendance positive connue dans les marnes sous-jacentes semble s'y poursuivre. Au cours des chutes de rapports des isotopes du carbone, les teneurs en manganèse chutent brutalement mais le niveau enrichi en magnésium et fer présente également une forte teneur en manganèse. La valeur maximale est située à 348,32 mètres (5482 ppm) contre 348,76 mètres pour Mg et Fe. Ce point haut de la courbe des teneurs en manganèse souligne un changement lithologique avec l'apparition des faciès organiques et forte teneur en pyrite). Il convient de rappeler que ce niveau contient une faible quantité

de dolomite (4%). En effet, les rapports Mn/Mg enregistrés dans cet intervalle sont largement supérieurs aux rapports moyens (Figure 3 - 23). Cette évolution géochimique du manganèse est donc indépendante de l'évolution générale liée à la présence de dolomite. Les teneurs en manganèse connaissent ensuite les plus faibles valeurs de l'intervalle (800 ppm en moyenne) jusqu'à 346,21 mètres (362 ppm). Les valeurs augmentent ensuite jusqu'à 343,35 mètres (2015 ppm). Enfin, le sommet de l'intervalle enregistre une diminution relative des teneurs en manganèse.

Les fluctuations des teneurs en manganèse peuvent être rapportées au découpage séquentiel de troisième ordre. Le principe de ce modèle (Emmanuel, 1993) repose sur le fait que l'évolution des teneurs en manganèse de l'eau de mer suit les variations eustatiques de troisième ordre par le biais de l'activité hydrothermale sous-marine, liée elle-même au fonctionnement des dorsales via au lessivage des basaltes (de Rafélis, 1998 ; de Rafélis *et al.*, 2001). Dans ce modèle, on interpréterait le pic des teneurs de manganèse autour de la limite Domérien-Toarcien comme l'enregistrement de la SIM de la séquence P18 (Hardenbol *et al.*, 1998) qui est d'ailleurs soulignée par une accumulation de rostrés de bélemnites, tout comme à Tranqueville. Le Toarcien basal enregistrerait alors la tendance transgressive par l'augmentation des teneurs en manganèse. Dès lors, le pic des teneurs en cet élément apparaîtrait comme l'enregistrement de la SIM de Toa2 (*ibid.*). La SIM de la séquence Toa 1 (*ibid.*) qui est une surface mineure à l'échelle du Toarcien inférieure serait difficilement repérable.

Ce cadre séquentiel basé sur la chemostratigraphie rejoindrait les propositions de fluctuations eustatiques établies pour les Schistes à Posidonies allemandes basées sur l'évolution paléocéologique des communautés benthiques (Röhl *et al.*, 2001).

L'application de ce modèle est rendue délicate pour les dépôts de la coupe de Sancerre et plus largement pour cette période en raison :

- d'une minéralogie complexe. Le manganèse pouvant se trouver soit dans les carbonates (calcite, dolomite), soit dans des phases d'oxydes ou d'hydroxydes soit encore faire partie des cations interfoliaires de certaines argiles.
- du milieu confiné que constitue les environnements du Bassin de Paris à cette époque. La restriction des circulations marines et l'isolement avec le milieu océanique ouvert d'où proviendrait le manganèse font qu'il est difficile d'imaginer la diffusion de cet élément jusqu'aux sites proximaux du domaine NW européen.
- des conditions rédox. Les changements des conditions oxydo-réductrices de la colonne d'eau et notamment celles des eaux de fond complexifient l'incorporation de cet élément dans les phases minérales suivant la valence de ce cation ; ceci rejoindrait le premier point évoqué.

Covariations entre éléments traces

Le strontium ne montre aucune co-variation avec les autres éléments dosés. Dans ces tendances, il semble toutefois bien suivre l'évolution des teneurs en calcite par rapport au carbonate total (Figure 3 - 23, Tableau 3 - 4). Dans les teneurs et dans la tendance, le strontium semble bien exclu des niveaux riches en dolomite, conformément à la très faible incorporation de cet élément dans ce carbonate (Jacobson et Usdowski, 1975).

	dolomite	Ca	Sr	Mg	Fe	Mn
calcite	0,41	0,7	0,51	0,60	0,55	0,54
dolomite		0,78	-0,32	0,91	0,93	0,61
Ca			0,44	-0,57	-0,50	-0,41
Sr				-0,33	-0,36	-0,24
Mg					0,86	0,70
Fe						0,73

Tableau 3 - 4 : Matrice de corrélation phases minéralogiques analysées et éléments dosés dans les carbonates des sédiments de Sancerre

En revanche, les trois éléments magnésium, fer et manganèse montrent d'excellentes corrélations (Tableau 3 - 4, Figure 3 - 25). Ils sont d'autant plus abondants dans les carbonates que la proportion relative de dolomite est forte. Il s'agit d'un contrôle minéralogique qui masque les fluctuations physico-chimiques de l'environnement primaire.

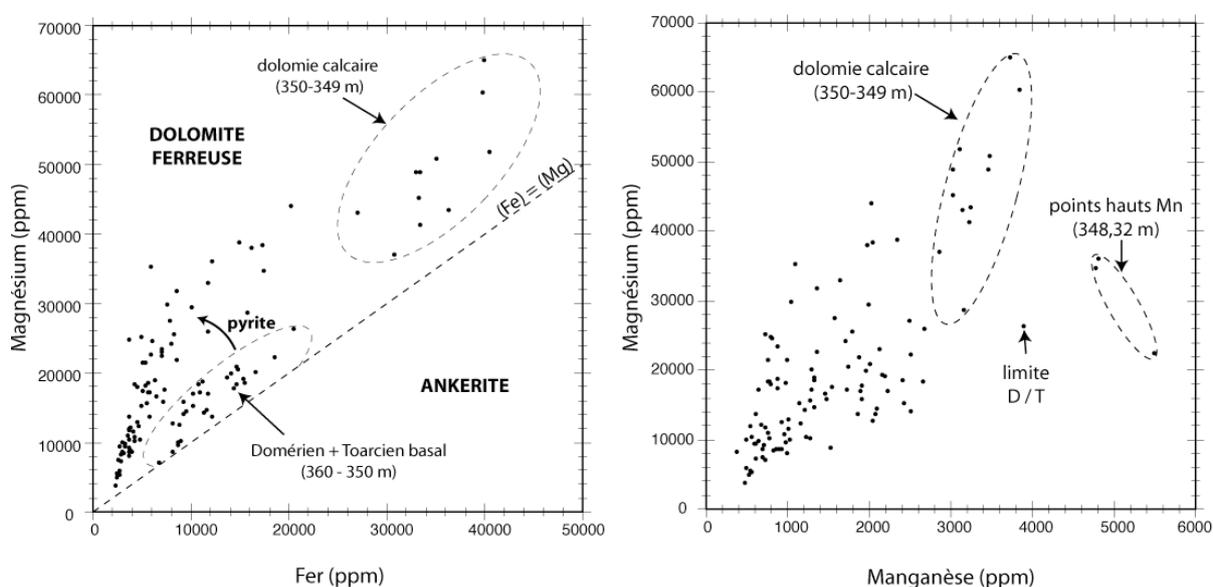


Figure 3 - 25 : Diagrammes de corrélations Fe/Mg et Mn/Mg

L'apparition de FSC 1 : une rupture dans l'évolution géochimique des carbonates

On note que la corrélation entre les teneurs en fer et en magnésium du carbonate total peut être décrite en trois groupe (Figure 3 - 25). L'intervalle situé sous le niveau dolomitique avec des points proches de l'ankérite (*i.e.*, où les teneurs en fer atteignent presque celles du magnésium). Le banc dolomitique lui-même, surmonté par des argilites et marnes qui s'enrichissent relativement en magnésium par rapport au fer. Ceci peut s'expliquer par le piégeage précoce du fer réactif libre dans la formation de la pyrite.

Dans l'évolution comparée Mg/Mn, deux niveaux se démarquent : il s'agit de la limite Domérien-Toarcien (355,50 mètres) et des points hauts de la courbe du manganèse décrits précédemment. Ceci confirme que ces points autour de 5000 ppm de Mn sortent de l'évolution globale liée à la dolomite. Ce "surplus" de manganèse peut se trouver dans la calcite ou bien dans des oxydes ou hydroxydes de manganèse. Toutefois, comme ce niveau comporte de la matière organique et des sulfures de fer, il semble plus vraisemblable que le manganèse soit dans la calcite.

La comparaison des intensités relatives de cathodoluminescence de deux échantillons, l'un très dolomitique, l'autre situé dans ce pic de manganèse (Figure 3 - 26) permet de mettre en évidence semi-quantitativement une forte teneur de Mn dans le réseau de la calcite (de Rafélis, *comm. pers.*), alors qu'on observe davantage un mélange de signaux calcite + dolomite dans l'échantillon du niveau dolomitique.

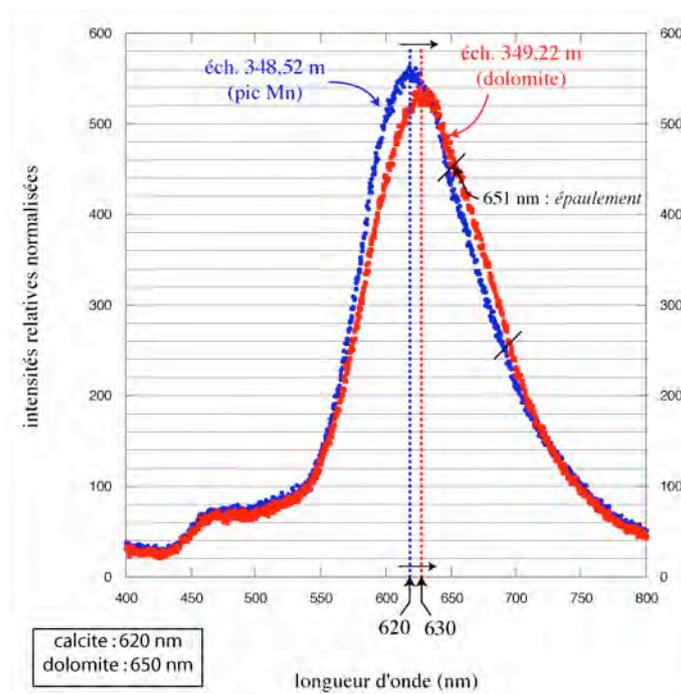


Figure 3 - 26 : Comparaison des intensités de cathodoluminescence normalisées de l'échantillon 349,22 m (niveau dolomitique) en rouge et 348,52 m (pic de Mn) en bleu.

On observe que le pic de Mn (éch. 348,52 m) a une réponse de cathodoluminescence à la longueur d'onde correspondant à la calcite (620 nm) alors que le niveau dolomitique montre un épaulement sur son "flanc droit" qui montre une luminescence dans le réseau de la dolomite (650 nm).

Ces points hauts des teneurs en Mn marquent un changement net des conditions de l'état d'oxydo-réduction des sédiments du sondage de Sancerre (FSC 1). Pour expliquer ceci, il convient de rappeler la réponse de cet élément à variations rédox. En conditions oxydantes, le manganèse se présente sous les états de valence +IV et +VI et est donc incorporé dans les oxydes et hydroxydes. En conditions réductrices, il y a un déplacement de l'état d'oxydo-réduction de cet élément vers une forme +II, réduite, qui est incorporée dans les carbonates (voir de Rafélis, 1998). Ainsi, dans les dépôts de Sancerre, l'augmentation soudaine du Mn peut être interprétée comme une réponse environnementale où les oxydes des premiers centimètres des sédiments sont déstabilisés par un flux réducteur (dont nous envisagerons l'origine plus loin). Le manganèse réduit est réincorporé dans les carbonates. Un tel scénario rendant compte de l'évolution du Mn vis-à-vis des conditions réductrices à déjà été proposé par Vetö *et al.* (1997) ; Renard *et al.* (2005) ; Emmanuel *et al.*, (2006). Après avoir mobilisé le "stock d'oxyde" disponible dans la colonne d'eau et sur l'interface eau-sédiment, les teneurs en manganèse se réalignent sur un bruit de fond uniquement lié aux apports de cet élément.

À partir de ce niveau, le changement des rapports Mg/Fe (Figure 3 - 23) qui se maintient sur l'intervalle supérieur du sondage, est également interprété par un changement des conditions rédox des sédiments. En effet, la formation de sulfure de fer, précédente à la cristallisation de dolomite appauvrit les fluides interstitiels en fer. Il s'ensuit que cette phase dolomitique sera relativement enrichie en

magnésium. C'est ce qui est observé à partir de ce niveau et pour tout l'intervalle supérieur étudié du sondage.

I. 3. 7. Évolution du carbone organique total et paramètres *Rock-Eval*

Aspects qualitatifs et quantitatifs sur l'intervalle

D'une manière générale, il existe une bonne corrélation entre les teneurs en carbone organique total (COT) et la pyrite, excepté dans le banc dolomitique où nous avons décrit un habitus euhédral de ce sulfure de fer.

La base de la coupe montre une quantité relativement faible (<0,5%) de COT (Figure 3 - 27) avec une signature géochimique montrant une contribution continentale importante avec des IH de l'ordre de 50.

L'apparition du FSC1 est accompagnée autour de 348 mètres par de fortes teneurs en COT (7,4%) alors que les IH augmentent notablement (IH \approx 600) montrant une matière organique franchement marine. Ce niveau coïncide avec le troisième palier de chute des $\delta^{13}\text{C}$. Les teneurs maximales dans FSC1 (10,8% COT) sont atteintes autour de 346,13 mètres, c'est-à-dire avec les rapports isotopiques minimaux du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates. On observe ensuite une remontée conjointe du taux de carbonates et des $\delta^{13}\text{C}$, et une chute des teneurs en matière organique jusqu'au sortir du FSC 1. Dans la partie supérieure de la coupe, une tendance générale positive, mais très fluctuante, s'observe entre des teneurs en COT comprises entre 2 et 4%. Les teneurs mesurées dans FSC2 et FSC3 sont respectivement de 4,1 et 6,4% avec des IH autour de 600.

La signature géochimique de la matière organique des FSC est phytoplanctonique marine (type II), géochimiquement très proche de celle de Bascharage avec une maturation thermique légèrement plus poussée à Sancerre que dans l'Est du Bassin de Paris. Après l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, on observe une chute prononcée des indices d'hydrogène qui pourrait évoquer, comme cela a été décrit à Bascharage une augmentation des apports de matière organique continentale. Ceci mériterait d'être corroboré par l'étude des palynofaciès.

Cette observation corrobore une intensification des arrivées d'eaux douces dans le domaine NW européen à cette période.

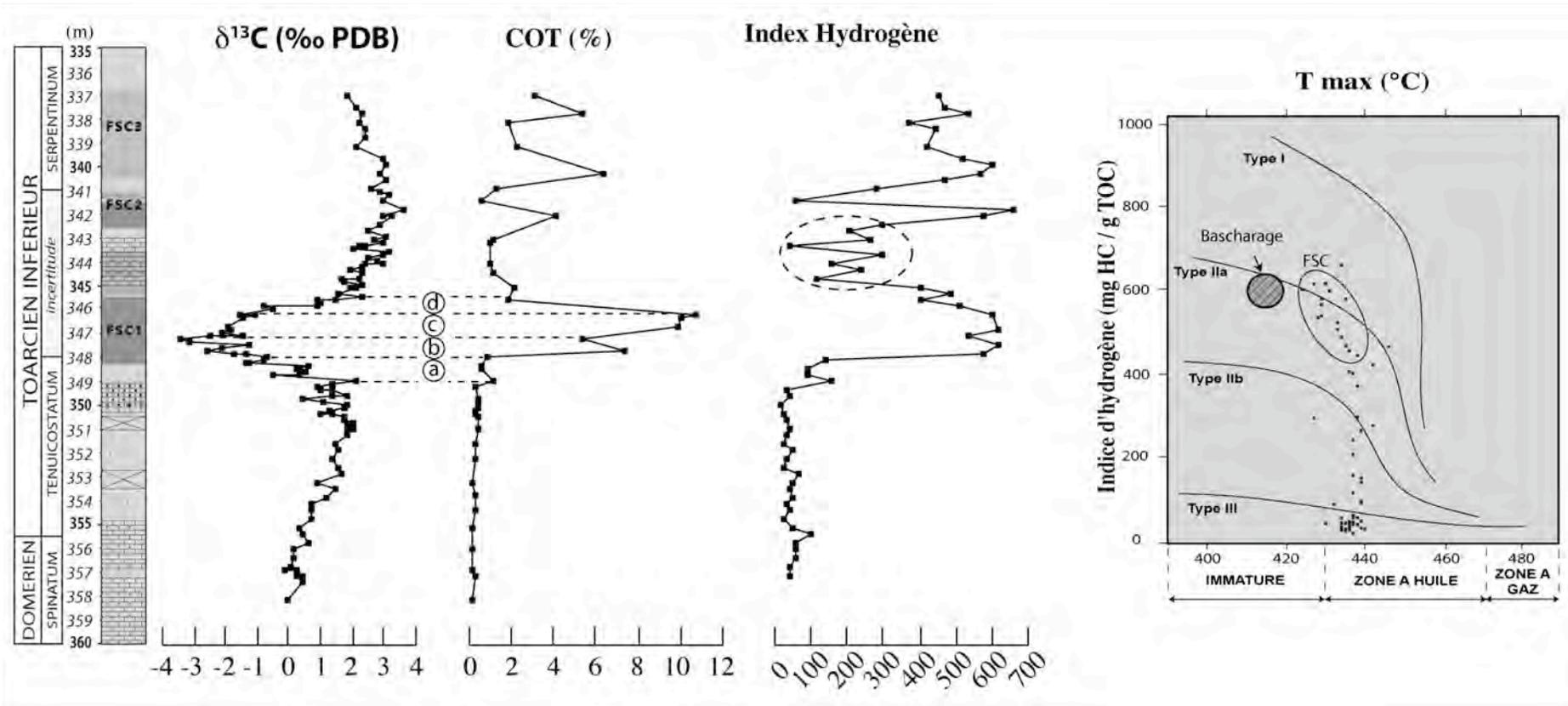


Figure 3 - 27 : Co-évolution $\delta^{13}\text{C}$ et COT / IH (à gauche) et diagramme Tmax / IH de la matière organique (à droite) sur l'intervalle Domérien terminal – Toarcien inférieur du sondage de Sancerre-Couy

(données Rock-Eval in Clémence, 2005 ; les lettres a, b, c et d renvoient au texte)

Lien entre la quantité de matière organique et le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates

Globalement, l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ s'enregistre durant le dépôt des faciès laminés riches en contenu organique. Toutefois dans le détail, il existe des décalages qui font que ces deux paramètres liés au cycle du carbone ne coïncident pas totalement. On peut ainsi définir quatre étapes dans cette co-évolution, reportées sur la Figure 3 - 27 :

- (a) Chute des $\delta^{13}\text{C}$ sans augmentation significative du %COT
- (b) Chute des $\delta^{13}\text{C}$ et forte augmentation du %COT
- (c) Remontée des $\delta^{13}\text{C}$ et valeurs les plus fortes des %COT
- (d) Remontée des $\delta^{13}\text{C}$ et chute du %COT

Ainsi, la quantité de matière organique sédimentée ne paraît pas directement liée à l'évolution des rapports isotopiques. Il convient de rappeler que selon les modèles du cycle isotopique du carbone (*e.g.*, Broecker, 1982), il devrait exister une relation inverse entre ces deux paramètres par rapport à ce qui est observé à Sancerre. La matière organique étant isotopiquement très négative, sa fossilisation accrue doit conduire à un "alourdissement" du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates. Ceci plaide bien pour l'injection d'un flux de carbone 12 durant cette période dont nous envisagerons la nature plus loin.

I. 3. 8. Géochimie moléculaire et biomarqueurs organiques

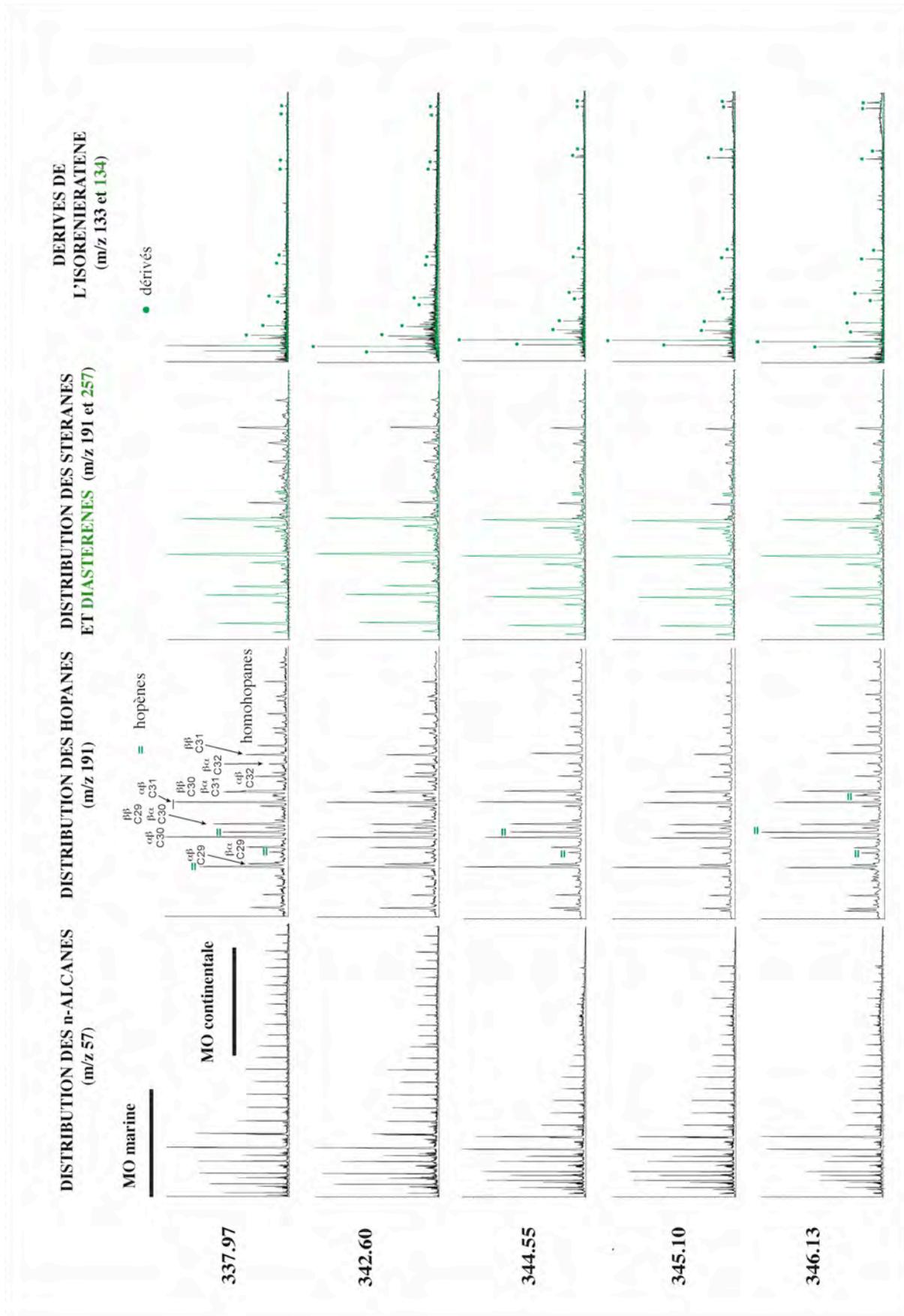
La matière organique de douze échantillons a été extraite afin d'en analyser les marqueurs moléculaires. Différents niveaux ont été choisis avant, pendant et après l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ de manière à mieux cerner les variations environnementales associées à cet événement isotopique.

Fractions aliphatiques

La distribution des *n*-alcanes montre que la contribution de la matière organique continentale est forte pendant le Domérien et le Toarcien basal. Ensuite, sa proportion décroît très progressivement au sein du Toarcien inférieur. Le rapport $\frac{n\text{-C24}^+}{n\text{-C24}^-}$ diminue significativement de 1,8 à 0,4. Au niveau du FSC1, la matière organique est alors essentiellement dérivée de la production phytoplanctonique marine, ce qui est conforme aux données *Rock-Eval*.

Fractions aromatiques

Les stéroïdes sont dominés par les diastérènes formés par réarrangement de stéranes, lié à la présence d'argiles qui catalysent cette réaction. Ceci ne s'observe pas dans la matière organique du banc dolomitique. De plus, dans ce niveau, on note moins de hopènes et de hopanes en configuration biologique. Ces deux points attestent d'une oxydation de la MO peu après le dépôt. Ceci peut s'expliquer par un moindre effet de protection de la MO par les argiles dans ce niveau ou par un milieu plus oxydant.



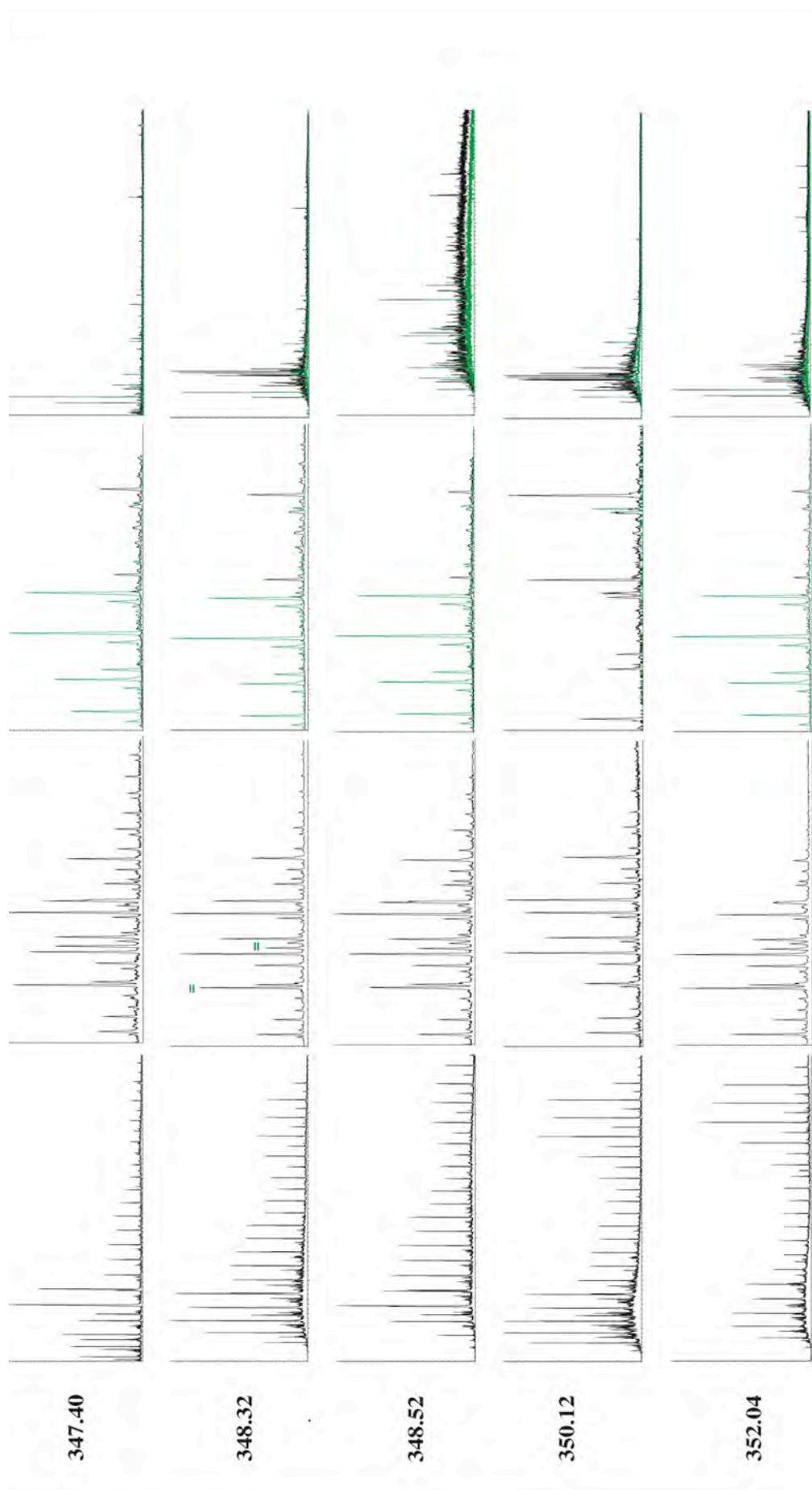


Figure 3 - 28 : Chromatogrammes obtenus par GC-MS des kérogènes des sédiments du Toarcien inférieur du sondage de Sancerre (intensités relatives en ordonnées, temps d'élution en abscisses).

Les proportions de **dinostérane**, traduisant la part de MO produite par les dinoflagellés reste constante par rapport à l'ensemble des stéranes.

Une zone photique anoxique, diagnostiquée par les **aryl-isoprénoïdes**, se met en place à partir de 347,40, mais la proportion de ces molécules et dérivés devient significative à partir de 346,13 mètres. On ne trouve plus dans les sédiments le biomarqueur original (isorenieratane) produit par les bactéries vertes sulfureuses. Le rapport AIR indique que ce biomarqueur a été dégradé lors d'épisodes d'oxygénation, ce qui est traduit par un rapport des chaînes légères sur les chaînes lourdes relativement élevé des aryl-isoprénoïdes (Figure 3 - 29).

La présence notable de **squalane** atteste d'un environnement hypersalin qui affecte très probablement les eaux de fond puisqu'on sait que la tolérance des coccolithophoridés actuels aux variations de salinité est relativement limitée (Bukry, 1974 ; Winter *et al.*, 1994) avec un seuil maximal de l'ordre de 41 ‰ pour *Emiliana huxleyi*. Ceci ne permet pas d'envisager une sursalure de la zone photique comme dans l'exemple de la Mer Morte où Grice *et al.* (1998) mettent en parallèle le squalane avec des salinités de 200 à 250‰ au cours du Mio-Pliocène. Signalons néanmoins que Tappan (1980) a noté le développement du taxon *Coccolithus pelagicus* dans une eau de salinité à 250‰ en Mer Morte.

La quantification de la concentration de sel dans l'eau de mer est difficilement estimable par ce marqueur puisqu'il n'existe aucune relation empirique entre l'abondance de cette molécule avec la concentration en sels de l'eau de mer.

La distribution de cette molécule reste limitée à la partie inférieure du Toarcien (éch. 353,50 ; 352,04 et 349,54).

Le milieu de dépôt est oxydant comme le montrent les rapports Pr/Ph supérieurs à 1. Deux points (346,13 et 337,97mètres) présentant les rapports Pr/Ph les plus faibles (1,00 et 1,10) dans les dépôts FSC1 et FSC 3 sont associés aux plus fortes teneurs en COT. Ils correspondent à des épisodes plus réducteurs. Ceci est également attesté par de faibles quantités de C35-hopanes dans ces niveaux. A l'inverse, le niveau 348,52 mètres présente un rapport Pr/Ph maximal (2,30) avec un AIR très faible (1,50) plaçant cette mesure dans la gamme des valeurs des Schistes à posidonies allemands (Figure 3 - 30).

On peut relier ce niveau particulier avec l'épisode de déstabilisation des oxydes évoqué plus haut et signé par un pic de teneurs en manganèse. En effet, dans le sédiment, la libération d'oxygène provenant de la réduction des oxydes et hydroxydes de manganèse conduit à une altération passagère de la matière organique avec l'augmentation relative du pristane. Ainsi, ce niveau correspondrait bien à un retour provisoire du système vers des conditions oxydantes, lié à une période de basculement des conditions rédox du milieu de la dysoxie à l'anoxie.

En outre, on ne retrouve pas de **pérylène** dans les échantillons analysés qui indiquerait un milieu réducteur dans le sédiment. Ceci paraît contradictoire avec les fortes concentrations en pyrite observées et mesurés sur cet intervalle. Toutefois, l'absence de cette molécule organique peut être due à l'absence dans le milieu de dépôt du précurseur (*e.g.*, les pérylènequinones) ; l'absence de pérylène ne marque donc pas nécessairement l'absence de conditions réductrices du milieu de sédimentation.

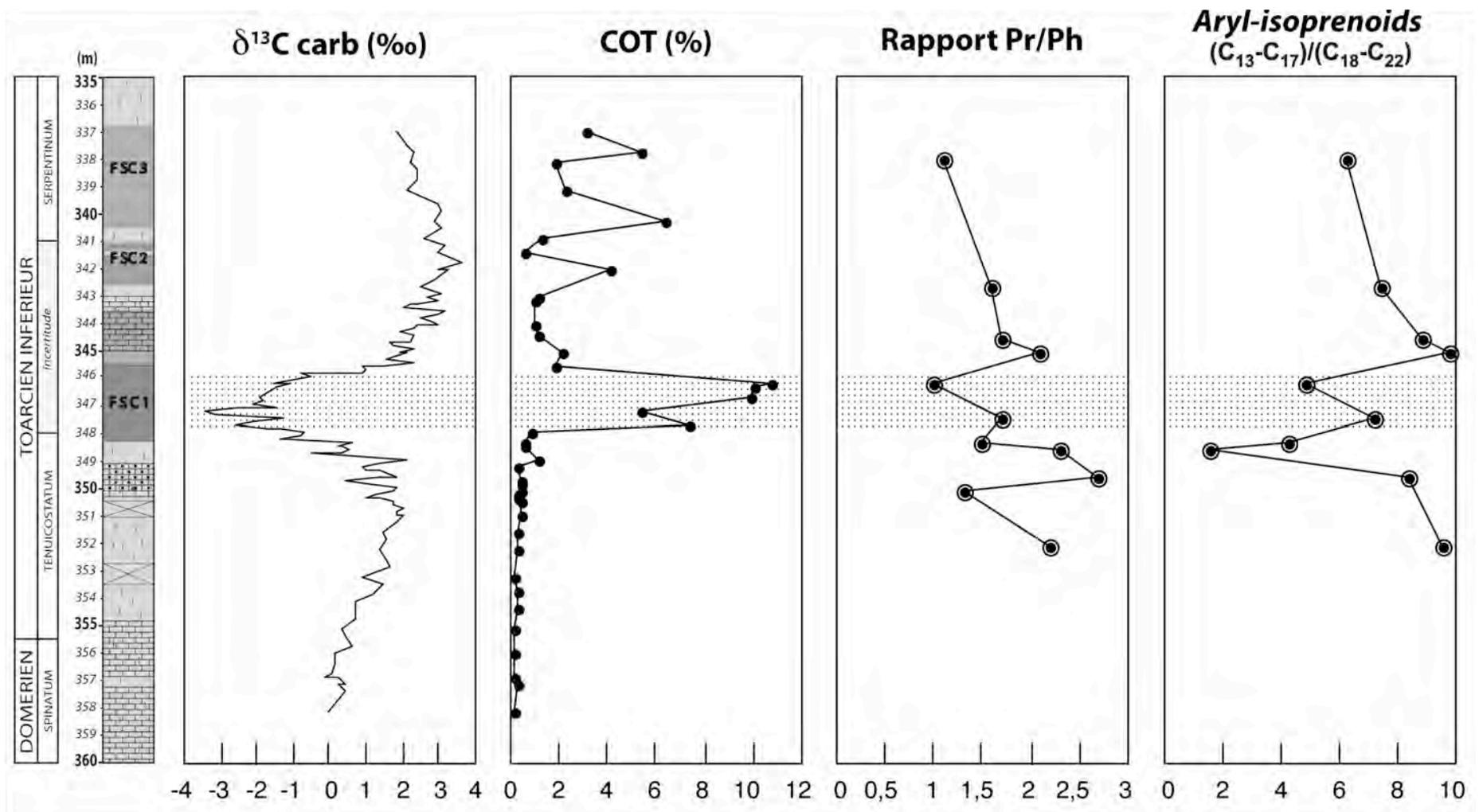


Figure 3 - 29 : Évolution du $\delta^{13}C$, du COT (Clémence, 2005), du rapport Pristane / Phytane et du rapport AIR du sondage de Sancerre

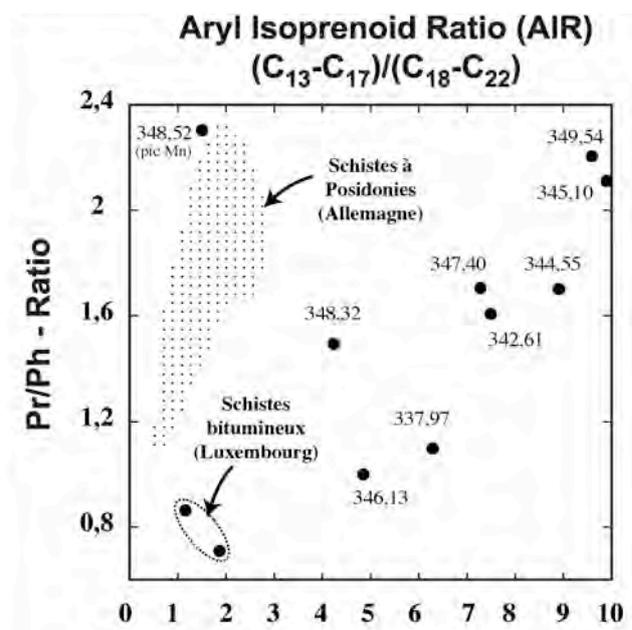


Figure 3 - 30 : Diagramme AIR en fonction du rapport Pristane/Phytane

Schistes bitumineux = Bascharage S. à Posidonies (Schwark et Frimmel, 2004).
On note une forte dispersion des conditions rédox de la colonne et du sédiment sur du Toarcien inférieur du sondage de Sancerre

I. 3. 9. Mise en place de l'anoxie à Sancerre

L'intégration des données sédimentologiques, minéralogiques et géochimiques du Toarcien inférieur du sondage de Sancerre permet de proposer une série d'événements paléocéanographiques sur l'intervalle étudié, jusqu'à l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Ces bouleversements de la composition chimique ainsi que des conditions rédox de la tranche d'eau sont reconnus par des changements nets des différents marqueurs étudiés. Une synthèse de ce scénario, rapportée à l'évolution des faciès, est décrite sur la Figure 3 - 31.

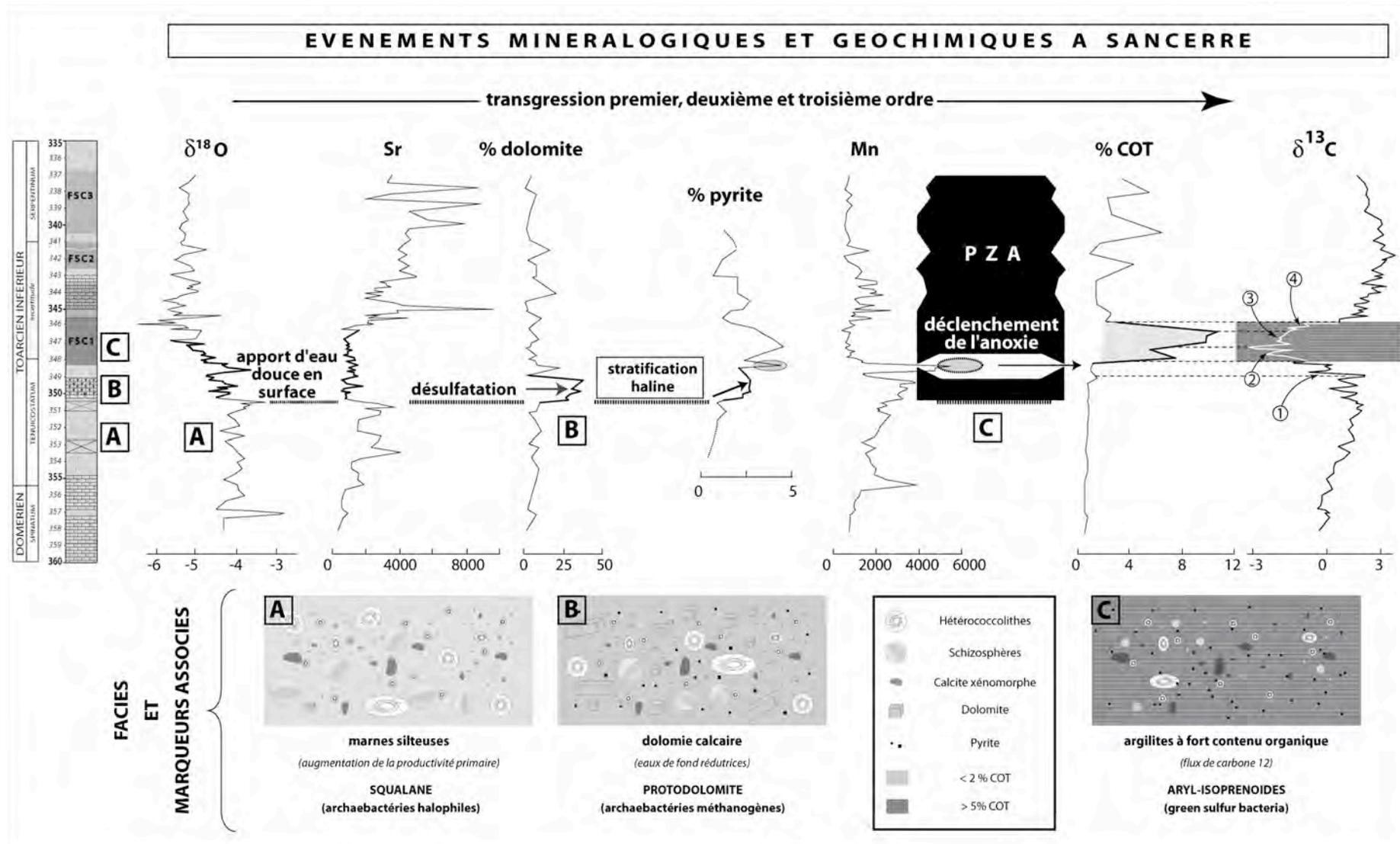


Figure 3 - 31 : Scénario proposé pour la mise en place de l'anoxie à partir de l'évolution minéralogique et géochimique des dépôts du sondage de Sancerre (données COT : Clémence, 2005).

I. 3. 10. Conclusions sur l'étude du sondage de Sancerre

L'environnement de dépôt à Sancerre est marqué par une tranche d'eau peu profonde, un milieu restreint et influencé par la proximité du continent, notamment à la base du Toarcien. Cette faible profondeur et les fortes températures connues à cette période pourraient entraîner des conditions de fortes salinité des eaux de fond, ce qui serait confirmé par le développement de bactéries halophiles.

Au sommet de la zone à *Tenuicostatum* qui enregistre l'approfondissement du milieu (évolution séquentielle, évolution des faciès moléculaire, ...), le rapport isotopique de l'oxygène et les teneurs en strontium accusent une diminution nette qui plaident pour des apports d'eaux douces durant cet épisode. À ce niveau, la désulfatation de l'eau de mer a pour conséquence l'expression d'un niveau dolomitique qui minéralise très précocement. Cet intervalle correspondrait à la phase de renforcement de la période de *greenhouse* suggéré par les isotopes de l'osmium (Cohen *et al.*, 2004)). Cet apport d'eau douce conduit à la mise en place d'une stratification haline de la masse d'eau qui peut faire évoluer le système vers l'anoxie.

Un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ intervient dans ce contexte, son amplitude est de -6%. Il interrompt la tendance positive à long terme qui signe l'augmentation de la productivité primaire. L'enregistrement géochimique à haute-résolution permet de mettre en évidence une chute du $\delta^{13}\text{C}$ décomposée en quatre paliers successifs marquant chacun une chute de -2%.

Au niveau du troisième palier, une anoxie complète du milieu, attestée par le diagnostic d'une zone photique anoxique basée sur les dérivés de l'isorenieratène, s'installe et permet la conservation de grandes quantités de matière organique. L'enregistrement de cet accident isotopique à la fois dans la zone photique (nanofossiles calcaires) et dans les eaux de fond (monocristaux dolomitiques) invalide l'interprétation en termes de diagenèse des carbonates de cet événement géochimique et montre qu'un flux de carbone léger a affecté l'ensemble de la tranche d'eau.

Au-dessus de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, dans la partie supérieure de l'intervalle d'étude, la conservation des faciès organiques se maintient jusqu'au sommet de la zone à *Falciferum*. Ces récurrences de Black Shales ne sont pas associés à des dérives négatives du $\delta^{13}\text{C}$.

Parallèlement, les teneurs en strontium deviennent alors extrêmement fortes avec des enrichissements supérieurs à ceux expliqués par les coefficients d'incorporation dans la calcite connus. Cet élément semble être incorporé différenciellement par les coccolithes du genre *Crepidolithus*.

II. LE BASSIN DU QUERCY

II. 1. Présentation de la coupe de Penne

Cette coupe est un affleurement de la bordure orientale du Bassin d'Aquitaine. Elle appartient au Bassin du Quercy. Ce site se situe donc sur la plate-forme terrigène NW européenne (Figure 3 - 1), avec des environnements de dépôt des faciès semblables à ceux décrits pour le Bassin de Paris.

La coupe de Penne permet toutefois l'étude d'un site plus méridional qui constitue un intermédiaire, paléogéographiquement plus proches des sites téthysiens. Sa paléolatitude en fait un site à mi-distance entre les coupes les plus septentrionales de ce travail et celles de la Téthys méditerranéenne qui seront présentées dans le chapitre suivant. Toutefois, les faunes et les flores restent dominées par des formes d'affinité boréale dans le bassin quercynois (Cubaynes, 1986 ; Gardin et Manivit, 1994).

II. 2. Lithostratigraphie, faciès et biostratigraphie

La succession lithostratigraphique (Figure 3 - 32) a été détaillée par Cubaynes (1986) et Andreu *et al.* (1995). La Formation de la Barre à Pecten, d'âge domérien est surmontée, après une surface durcie et microkarstifiée, par la Formation de Penne dont les Schistes carton (5 à 7 mètres d'épaisseur) en sont le premier membre. Le membre des Marnes et Calcaires à *Hildoceras* (20 à 30 mètres) est datés du Toarcien inférieur et moyen. Puis, le membre supérieur, les Marnes noires à *Pseudogrammoceras* correspondent du Toarcien supérieur avec une épaisseur de 15 à 20 mètres.

Emmanuel (1988) puis Emmanuel *et al.* (2006) ont effectué une analyse sédimentologique et géochimique (carbonates) sur l'intervalle Domérien terminal - Toarcien moyen. La particularité et l'intérêt de cette coupe est l'épaisseur très modeste du Toarcien basal. La zone à *Tenuicostatum* a une épaisseur totale de moins d'un mètre. Dans le même temps, la lacune stratigraphique accompagnant la limite Domérien-Toarcien semble limitée. En effet, dans le premier banc daté du Toarcien appartenant à la Barre à Pecten, des ammonites marquant la sous-zone à Paltus (première sous-zone du Toarcien) ont été identifiées. Gardin et Manivit (1994) y trouvent le nannofossile calcaire *Carinolithus superbis* qui marquerait la nannozone éponyme (NJ6B). On retrouve un Toarcien tout à fait basal (horizon à Paltus) se présentant par un calcaire grumeleux. Ceci laisse à penser que ces dépôts sont ailleurs érodés et notamment dans les coupes présentées dans le Bassin de Paris. L'aspect grumeleux indique toutefois des phénomènes de bioturbations des sédiments avant leur lithification durant une phase d'arrêt de sédimentation. Ceci est confirmé par une surface microkarstifiée qui souligne la limite d'étage. Dans les Causses, Morard *et al.* 2003, expliquent la couleur rousse de ce banc par un environnement proche de l'émersion.

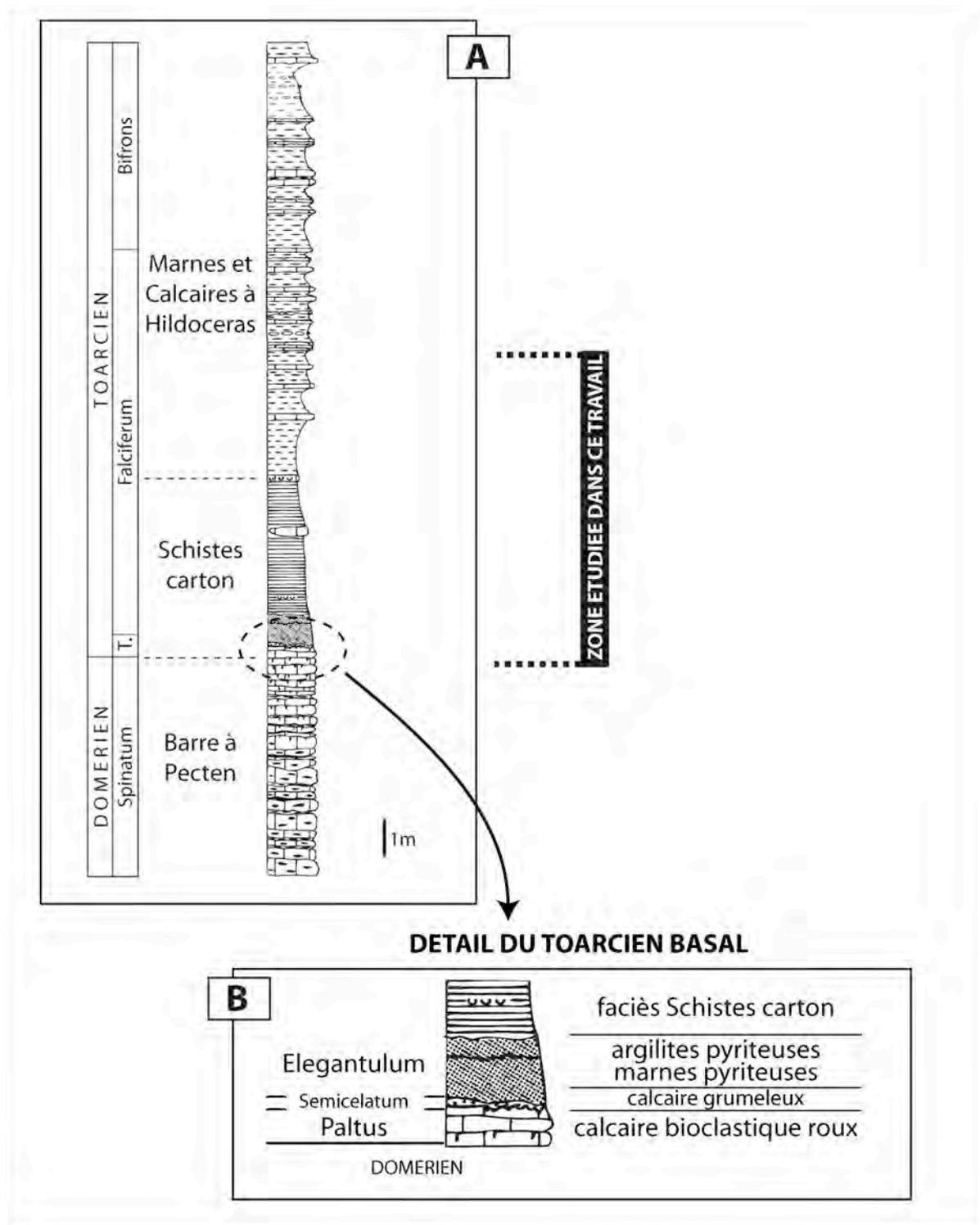


Figure 3 - 32 : A. Log lithologique, lithostratigraphie et biostratigraphie de la coupe de Penne.

B. détail du Toarcien basal (modifiée d'après Cubaynes, 1986)

II. 3. Évolution du taux de carbonates

Les bancs de la Barre à Pecten sont fortement carbonatés (90%, Figure 3 - 33). La base du faciès de transition à la cote 50 centimètres (éch. P71F) enregistre des teneurs basses autour de 35%. Dans ce faciès correspondant à la zone à *Tenuicostatum*, les valeurs décroissent considérablement par rapport à celles décrites pour le Domérien (de 90 à 40%). L'échantillon P73 correspondant à des argilites pyriteuses montre un effondrement du taux de carbonate (8%).

Dans les Schistes carton, le taux de carbonate moyen est de l'ordre de 20%, ce qui est comparable aux teneurs des Schistes bitumineux et carton du Bassin de Paris. Le nodule d'origine diagénétique (3,10 m) présente un enrichissement significatif avec une pourcentage de près de 90% de carbonate. Au sommet de l'intervalle étudié, les Marnes et Calcaires à *Hildoceras* enregistrent une augmentation progressive pour atteindre 80% au dernier point de mesure dans la sous-zone à *Falciferum*.

II. 4. Géochimie isotopique des carbonates

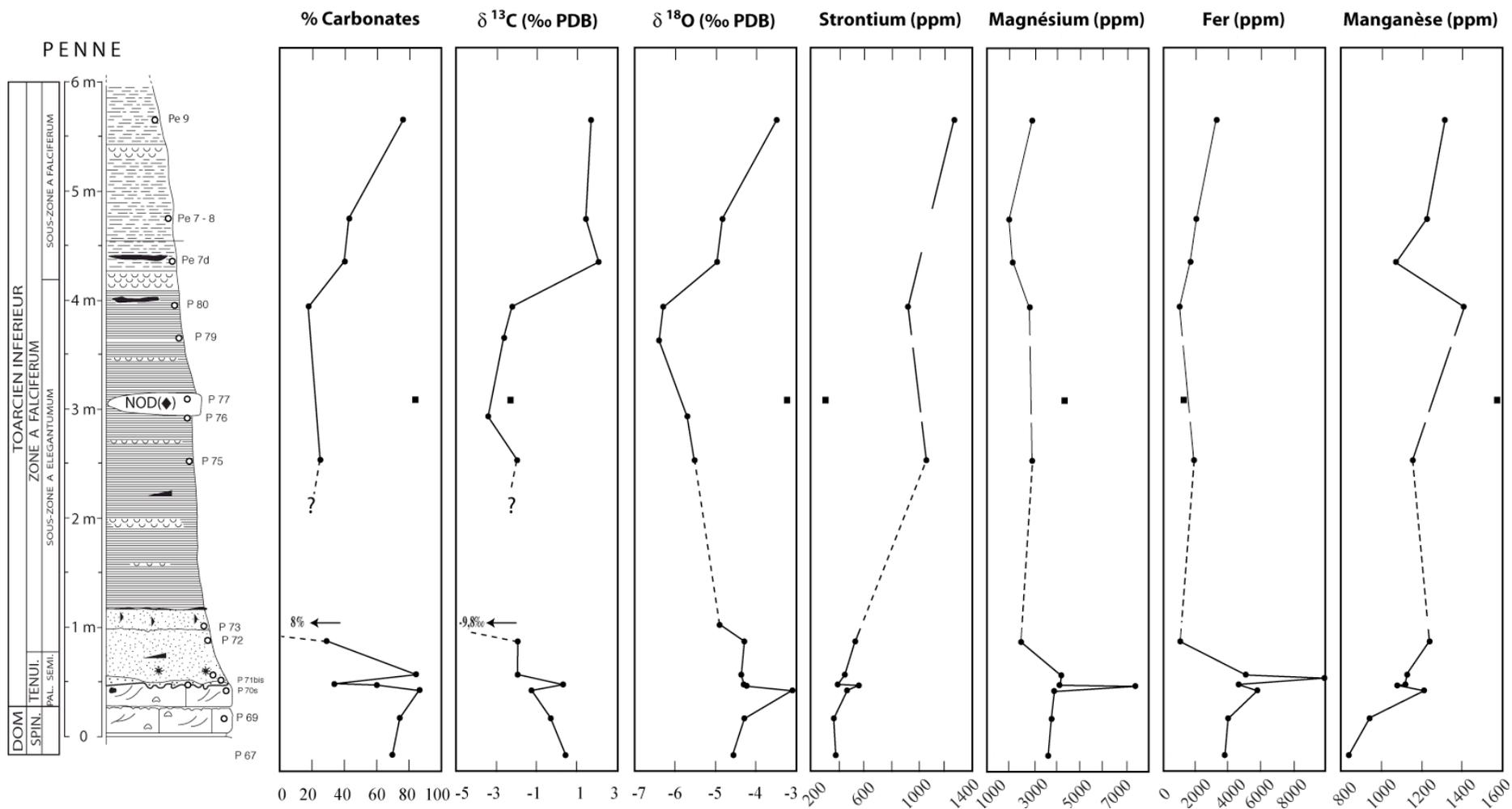
Depuis le Domérien jusqu'aux sédiments du Toarcien basal, l'évolution des $\delta^{13}\text{C}$ montre une décroissance nette et passent de +0,6‰ à -2‰ (Figure 3 - 33). À la base de la sous-zone à *Elegantulum*, le niveau d'argilites pauvres en carbonates (échantillon P73) enregistre un rapport isotopique extrêmement négatif (-9,8‰). Ce niveau ne contient pas de quantité significative de matière organique (< 0,25%, Baudin, 1989). N'ayant pas pu avoir accès aux échantillons de cette coupe, il n'a pas été possible de vérifier le porteur de carbonate pour cette coupe. Précisons néanmoins qu'une valeur du $\delta^{13}\text{C}$ si négative n'a jamais été documentée dans le Toarcien inférieur du Bassin de Paris ni dans les Causses, mis à part dans un banc carbonaté (*Unterer Stein*) des Schistes à *Posidonies* allemands dont la formation est diagénétique (Röhl *et al.*, 2001). Le point suivant analysé dans les Schistes carton (P75 à 2,5 mètres) présente un $\delta^{13}\text{C}$ de -1,96‰, c'est-à-dire très proche à la valeur mesurée sous l'anomalie négative (P72 ; -1,94‰). Cette dernière n'est donc enregistrée que sur un seul point et est encadrée par des valeurs proches.

Dans la partie supérieure des Schistes carton, les rapports isotopiques du carbone sont relativement constants, de l'ordre de -3‰. Après le nodule carbonaté diagénétique (P77 ; $\delta^{13}\text{C} = -2,31‰$), on observe une remontée des $\delta^{13}\text{C}$ qui se stabilisent à +1,5‰ dans la sous-zone à *Falciferum*.

Dans les Schistes carton, la courbe du rapport isotopique de l'oxygène des carbonates décrit une tendance négative constante (de -5‰ à -6‰) interprétée par Emmanuel *et al.* (2006) comme un réchauffement. Cette dérive du $\delta^{18}\text{O}$ pourrait également s'expliquer par l'augmentation progressif de l'apport d'eau douce, ce qui rejoindrait les observations de Sancerre.

Le point très négatif en $\delta^{13}\text{C}$ enregistre un rapport isotopique en oxygène (-4,90‰) dans la même gamme de valeurs que le niveau sous-jacent ne plaidant, cette fois-ci, pas pour un carbonate d'origine diagénétique tel qu'observé dans le nodule P77. Ce dernier est quant à lui marqué par un $\delta^{18}\text{O}$ bien plus positif que celui de ses marnes encaissantes (-3,22‰).

On observe ensuite une remontée de ces rapports concomitante à celle du taux de carbonate et du $\delta^{13}\text{C}$ dans la sous-zone à Falciferum. L'augmentation y est là aussi constante conduisant à des $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de -3 à -4‰.



**Figure 3 - 33 : Données géochimiques du Domérien terminal – Toarcien inférieur de la coupe de Penne
(d'après Emmanuel *et al.*, 2006 et Emmanuel, inédit)**

II. 5. Géochimie élémentaire des carbonates

La variabilité des teneurs en éléments traces des carbonates dans les sédiments de la coupe de Penne (Tableau 3 - 5 et Figure 3 - 33) est principalement liée aux changements de lithologie.

(13 analyses)	Strontium	Magnésium	Fer	Manganèse
gamme var.	400-1300	2000-8000	800-1000	820-1450
moyenne	800	4000	3000	1200

Tableau 3 - 5 : Gamme de variations des éléments traces contenus dans les carbonates de la coupe de Penne (Emmanuel *et al.*, 2006 et Emmanuel, inédit).

Strontium

On observe une augmentation constante des teneurs en strontium sur tout l'intervalle étudié. Dans le détail, les teneurs dans le Domérien sont situées autour de 400 ppm. Les calcaires grumeleux (éch. P71) montrent des teneurs plus fortes (548 ppm). Après une légère chute, les teneurs augmentent ensuite progressivement au cours du dépôt des Schistes carton et des Marnes et Calcaires à Hildoceras conduisant à des teneurs élevées avec un maximum mesuré à environ 1300 ppm.

Comparée aux teneurs en strontium du Bassin de Paris, la coupe de Penne enregistre des teneurs plus faibles (autour de 1000 ppm dans les Schistes carton). Cette dernière valeur reste toutefois relativement élevée pour une calcite (*cf.* § I. 3. 6.). Il n'a toutefois pas été possible de caractériser l'abondance des coccolithes *Crepidolithus*, taxon présent dans l'assemblage (Gardin et Manivit, 1994), ni d'en faire l'analyse géochimique ciblée.

Magnésium

Les teneurs en magnésium laisse à penser à un faible fond de dolomite pour la partie domérienne et du Toarcien basal de la coupe. Les faciès grumeleux (7387 ppm) montre cependant des teneurs plus élevées. Dans les Schistes carton (un seul point de mesure ; éch. P75), les teneurs sont plus faibles que celles de la Barre à Pecten.

Ces teneurs sont également plus faibles que pour les autres sites présentées dans le Bassin de Paris et laissent à penser à un fond plus ou moins continu de dolomite dans les Schistes carton du Quercy.

Fer

Dans le Domérien, la concentration en fer augmente légèrement jusqu'au banc de calcaire grumeleux. Ensuite, la teneur est élevée à la base du Membre des Schistes carton (zone à *Tenuicostatum*) pour l'échantillon P71F (9832 ppm).

Pour tout l'intervalle toarcién, les teneurs sont relativement constantes (1000 ppm) avec une légère augmentation dans la sous-zone à *Falciferum*.

Manganèse

Les teneurs en manganèse augmentent régulièrement du Domérien jusqu'au sommet des Schistes carton de 820 à 1400 ppm. Dans la partie supérieure de la série étudiée, les teneurs reprennent une nette augmentation après une chute de près de 400 ppm à la transition entre la Barre à *Pecten* et les Schistes carton.

L'analyse de l'évolution de cet élément a permis à Emmanuel *et al.*, (2006) de proposer un cadre chimostratigraphique correspondant aux fluctuations eustatiques de troisième ordre (Emmanuel, 1993).

Toutefois, l'interprétation des fortes teneurs de manganèse concomitantes aux rapports isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ plus négatif dans les Schistes carton repose sur un autre phénomène qui n'est, pour ces auteurs, ni imputable à un changement de lithologie, ni aux fluctuations de l'activité de l'hydrothermalisme sous-marin qui guide l'évolution des teneurs en manganèse dans l'eau de mer (de Raféllis, 1998). La forte incorporation du manganèse dans les carbonates reflète un changement des conditions oxydo-réductrices des eaux de fond lors de cette période comme cela a été décrit pour le Toarcién inférieur de Sancerre. Toutefois, il est à noter que la tendance positive de l'évolution de cet élément s'observe dès le Domérien sommital.

II. 6. Conclusions sur la coupe de Penne

Les dépôts toarciens, très condensés, de la bordure méridionale du Massif central enregistrent un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ dont le porteur du signal géochimique resterait à contrôler. Nous retiendrons pour ce site **un accident d'amplitude de -5%**, en ne tenant pas compte de l'enregistrement du niveau condensé qui indiquerait une amplitude (-11%). La position biostratigraphique de cette anomalie isotopique est située dans la sous-zone à *Elegantulum* dans des dépôts contenant le coccolithe *C. superbus* marquant la nannozone NJB 6. Les faciès qui portent cet accident en font un bon candidat avec l'événement enregistré dans le Bassin de Paris et plus généralement au niveau Ouest-téthysien.

Comme cela a été décrit à Sancerre, le basculement d'un environnement dysoxique à l'anoxie franche du milieu est géochimiquement marqué par un pic de manganèse.

Après cet accident, on ne retrouve pas les fortes teneurs en strontium mesurées dans l'Est et le Sud du Bassin de Paris sans pouvoir répondre à la question de la présence et de l'abondance des *Crepidolithus* sur la coupe de Penne. Néanmoins, on observe à Penne une augmentation de ce marqueur géochimique.

III. SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE DU DOMAINE NORD-OUEST EUROPÉEN

L'étude des coupes de ce domaine permet de comprendre la relation précise entre la mise en place de l'anoxie (exprimée par le faciès Schistes carton) et les accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ car ces deux phénomènes s'y marquent clairement.

Les coupes étudiées dans ce travail seront comparées aux coupes de référence du domaine NW européen, c'est-à-dire avec les coupes plus septentrionales anglaises et allemandes (Figure 3 - 1). Il n'existe pas dans la littérature de site de référence pour le Bassin de Paris *sensu stricto*. Comme pour toutes ces coupes, les porteurs géochimiques carbonatés sont identiques (nanfossiles calcaires) et que les cadres biostratigraphiques ont été obtenus à partir d'espèces index du domaine boréal, il est alors possible de comparer l'enregistrement isotopique de chacune et de le replacer dans un contexte environnemental et sédimentaire.

Ainsi, il est possible de caractériser l'évolution isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Toarcien inférieur, avant que ne s'enregistre l'excursion négative du rapport isotopique du carbone. Tous les sites à l'exception de la coupe de Penne montrent des rapports moyens autour de +1‰. Sur cette dernière, tout comme Hawsker Bottoms, on n'observe pas d'évolution positive progressive de ce marqueur qui caractérise pourtant tous les autres sites (Tableau 3 - 6).

Nord						Sud
Yorkshire	Écosse	Est B. Paris		Sud B. Paris		Quercy
Hawsker Bottoms	Mochras	Dotterhausen	Bascharage	Tranqueville	Sancerre	Penne
$\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}} \nearrow$	$\delta^{13}\text{C} \searrow$					
 ← de 0‰ à +2 ‰ → -1 ‰						

Tableau 3 - 6 : Évolutions isotopiques du carbone durant le Toarcien inférieur, zone à *Tenuicostatum* sur les coupes du domaine boréal (avant l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$)

(voir les références bibliographiques associées dans le texte)

Cette tendance positive est due à l'augmentation de la productivité du Toarcien inférieur. Dans le Quercy, on ne l'observe pas, ce qui peut être certainement lié au caractère condensé de la sédimentation dans ce secteur. Dans le Yorkshire, il convient de souligner que cette dérive positive n'est pas retranscrite dans l'enregistrement isotopique de la matière organique marine (Hesselbo *et al.*, 2000 ; Kemp *et al.*, 2005).

III. 1. Corrélations biostratigraphiques

La limite entre le Domérien et le Toarcien est toujours bien contrainte puisque cette transition constitue l'une des plus remarquable surface-repère du Lias supérieur dans le domaine NW européen. Parmi les marqueurs, on retiendra :

- la biostratigraphie : apparition de *Dactyloceras*,
- la sédimentologie : surface de condensation (joint sec de stratification, accumulation de rostres de bélemnites, niveau rougeâtre),
- la géochimie : pic de manganèse, déflexion positive du $\delta^{18}\text{O}$ à Sancerre, diminution de la proportion de matière organique continentale, ...

Mais l'enjeu de ce travail concerne davantage la corrélation à l'échelle de tous les sites Ouest – téthysiens de la transition des biozones à *Tenuicostatum* et à *Falciferum* autour de laquelle se marque l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$. Les incertitudes des cadres biostratigraphiques obtenues pour chaque coupe (continuité de l'enregistrement macropaléontologique en contexte de crise) et les problèmes de nomenclature énumérés précédemment (*cf.* chapitre 1 - § II. 3. 1.) ne permettent pas d'envisager comme ligne-temps l'apparition de la première occurrence de *E. elegantulum* ou *C. exaratum* (*angl.*), marquant le début de la zone à *Falciferum*.

En comparant les sites étudiée ici et ceux de la littérature (Figure 3 - 34), tous les accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ débutent au toit de la zone à *Tenuicostatum*, à l'exception de Tranqueville. Les rapports isotopiques minimaux sont toujours atteints à la base de la zone à *Falciferum*. L'absence de datation à la base de la coupe de Bascharage ne permet pas de confirmer cette observation ; et rappelons que l'enregistrement géochimique du sondage de Tranqueville reste problématique avec une excursion négative de -4,4‰ dans la zone à *Tenuicostatum* (Figure 3 - 11).

La biozonation des nannofossiles calcaires semble mieux contraindre les événements géochimiques, comme cela a été souligné par différents auteurs (*e.g.*, Mattioli *et al.*, 2004a). En effet, la biostratigraphie des nannofossiles offre un cadre temporel plus discriminant que celui des ammonites puisque les accidents du $\delta^{13}\text{C}$ se marquent à la **base de la nannozone NJB 6 à *C. superbis***. Comme les coupes de Bascharage et le sondage de Tranqueville n'ont pas été datés par les nannofossiles calcaires, il n'est pas possible de généraliser cette observation à l'ensemble des sites, ce qui aurait pu être intéressant pour Tranqueville.

En résumé, les observations faites à partir des coupes anglaises, allemandes et la coupe de Bascharage, le sondage de Sancerre et Penne sont concordantes, l'événement isotopique s'enregistrant de manière synchrone à l'échelle de ce domaine.

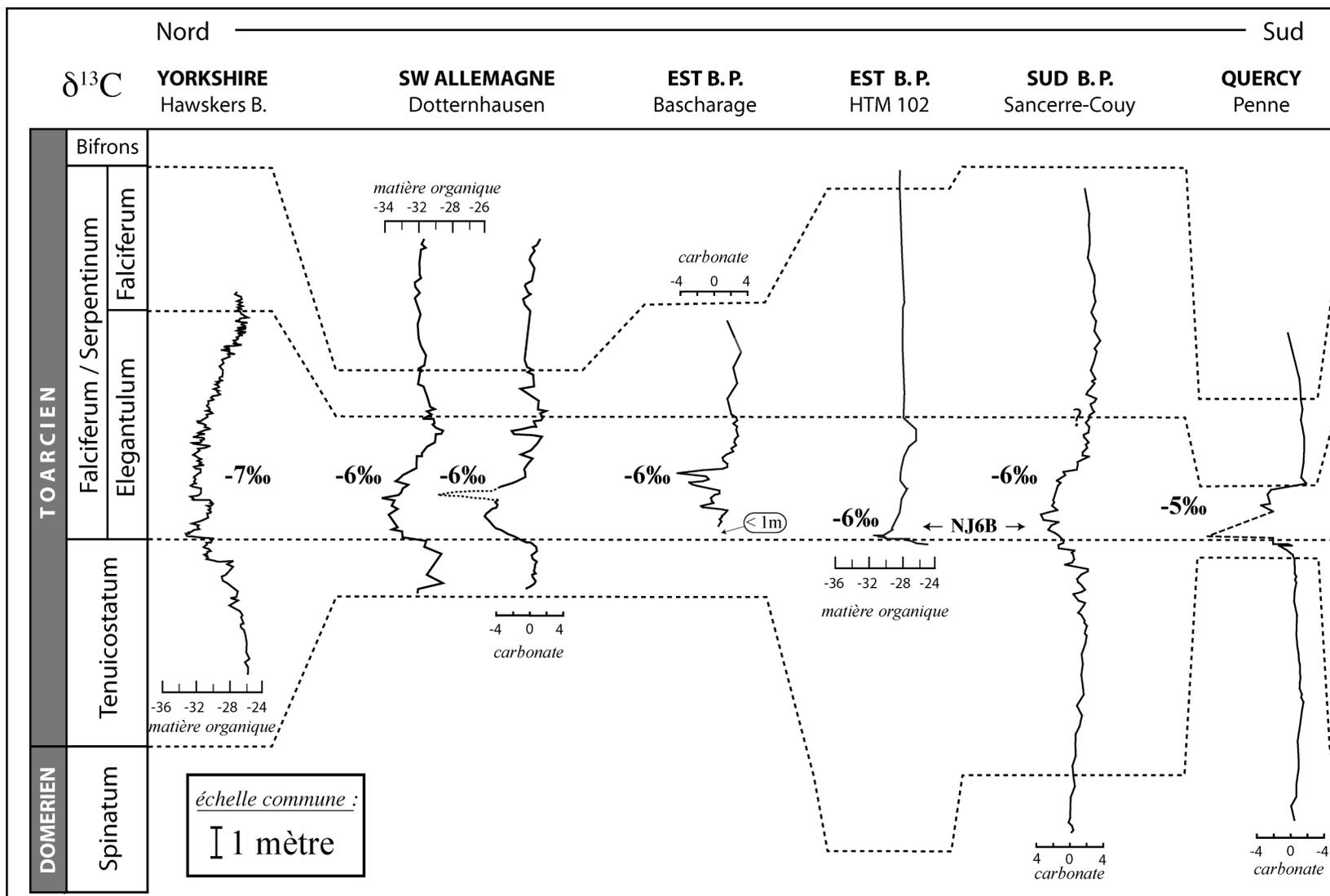


Figure 3 - 34 : Corrélations biostratigraphiques et chiostratigraphiques ($\delta^{13}\text{C}$) des coupes étudiées en Europe du Nord-Ouest

Données Yorkshire : Kemp et al. (2005) ; SW Allemagne : Röhl et al. (2001) ; HTM 102 : van Breugel et al. (2006) ; Quercy : Emmanuel et al. (2006).

III. 2. Discussion des amplitudes de l'accident du $\delta^{13}\text{C}$ en domaine NW européen

Les amplitudes respectives de ces accidents isotopiques négatifs du carbone sont relativement comparables à l'échelle de ce domaine (-7 à -6‰, Figure 3 - 34). Le sondage de Mochras en Écosse (Jenkyns et Clayton, 1997 ; Jenkyns *et al.*, 2001) n'est pas reporté sur cette figure du fait de la dilatation considérable des dépôts du Toarcien inférieur (plus de 90 mètres). Cette coupe montre un accident d'amplitude comparable dans la matière organique marine et les carbonates.

Si les rapports isotopiques sont décalés dans leurs valeurs absolues entre le carbonate et la matière organique, correspondant à un fractionnement différentiel, l'enregistrement isotopique de ces deux réservoirs sédimentaires du carbone montre des accidents parallèles avec des amplitudes également très proches. Enfin, l'enregistrement de l'évolution du rapport isotopique du carbone de l'atmosphère, déduite des $\delta^{13}\text{C}$ des fragments de bois de la côte du Yorkshire (Hesselbo *et al.*, 2000 ; 2007) montre un accident d'amplitude -6‰.

Localement à Penne et à Dotterhausen, on observe une amplitude totale plus forte tenant à un niveau de condensation (conduisant à des amplitudes totales respectives de -11‰ et -10‰). Le lien entre les faciès condensés et le comportement isotopique dans ces niveaux montrant des rapports systématiquement négatifs reste largement mal compris. Nous y reviendrons dans le dernier chapitre en comparant ces deux coupes avec les niveaux condensés du domaine méridional.

En résumé, les accidents isotopiques du carbone en domaine NW européen sont remarquablement homogènes dans leurs amplitudes si l'on fait abstraction des niveaux condensés qui induisent des "sur-accidents" de plus fortes amplitudes. En outre, aucun gradient paléolatitudinal n'est observé.

III. 3. Relation entre la mise en place de l'anoxie et l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$

Le début de la chute du $\delta^{13}\text{C}$ des différents sites est facilement repérable sur toutes les coupes. En revanche, l'anoxie se fait de manière plus progressive et donc il est plus difficile de localiser précisément sa mise en place. Nous retiendrons comme critères de début de l'anoxie d'un site (quand ces informations sont disponibles) : la lamination des sédiments, l'abondance de pyrite et de matière organique et l'évolution du manganèse comme marqueur des conditions rédox.

Dans les relations précises entre l'anoxie et la chute du $\delta^{13}\text{C}$, on observe un **diachronisme** à l'échelle du domaine boréal. Plus simplement, on peut affirmer que le déclenchement de l'OAE et la chute du $\delta^{13}\text{C}$ ne peuvent pas être tous deux synchrones car :

- si l'on considère que le début de l'OAE est synchrone, l'accident négatif interviendrait de manière diachrone, son enregistrement étant légèrement anticipé au Nord du domaine par rapport à sa bordure Sud,

- à l'inverse, en tenant l'accident isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ comme synchrone, ce que nous venons de discuter, on observerait un "flux réducteur" conduisant à l'anoxie à l'échelle du bassin qui se propagerait du Nord au Sud.

III. 3. 1. Les coupes les plus septentrionales du domaine NW européen

La bordure orientale du Bassin de Paris (Bascharage et Dotternhausen), le Yorkshire (Hawsker Bottoms) et le Pays de Galles (Mochras) montrent un environnement déjà anoxique lorsque survient la déflexion négative de la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 1 - 7 ; Figure 3 - 4 ; Figure 3 - 35). Dans les trois premiers cas, l'évolution des contenus organiques semble poursuivre son augmentation qui peut être interprétée comme un renforcement de l'anoxie. À Bascharage, nous avons vu que les teneurs en COT diminuaient à partir du troisième paliers de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$.

Aucun argument sédimentologique, géochimique ou moléculaire ne montre une matière organique moins bien préservée ou exposée à des phases de réoxygénation durant cette période qui paraît davantage être une période d'anoxie complète (zone photique anoxique et sédiment réducteur).

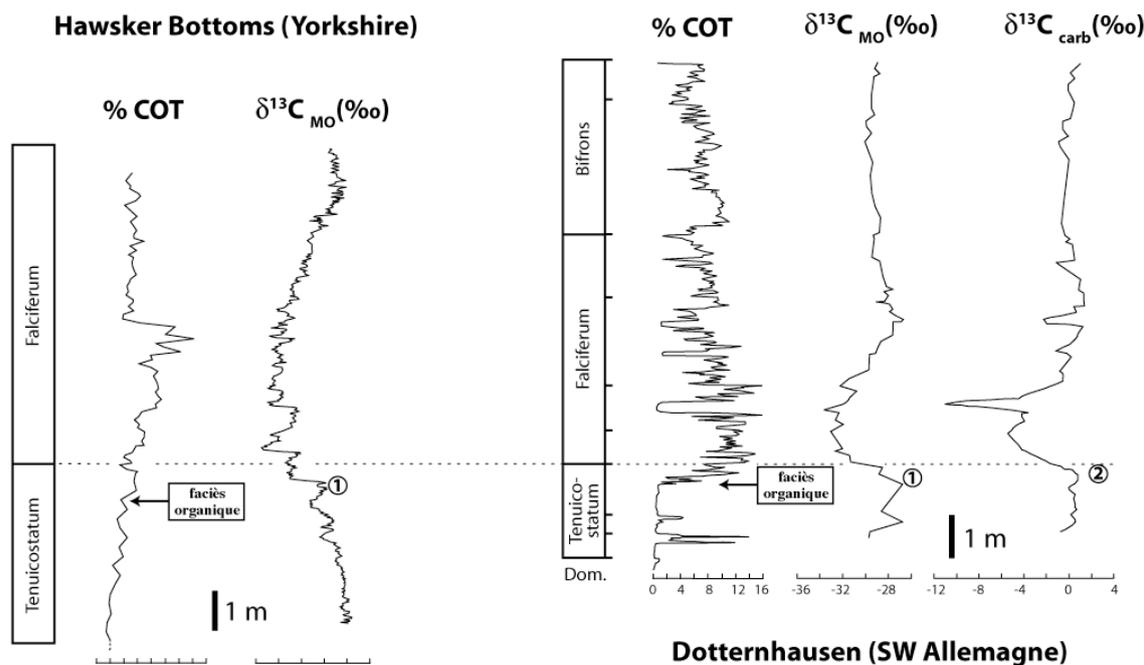


Figure 3 - 35 : Données géochimiques (%COT, $\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CARB}}$) du Toarcien inférieur de la coupe de Hawsker Bottoms (Hesselbo *et al.*, 2000 et Kemp *et al.*, 2005) et de la carrière de Dotternhausen (Röhl *et al.*, 2001).

On note que les excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ (①) et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CARB}}$ (②) surviennent après le début du dépôt des faciès organiques laminés.

Rappelons qu'un site, le sondage de Tranqueville (Figure 3 - 11), ne montre pas d'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ autour de la transition Tenuicostatum - Falciferum. Cependant, dans une étude à plus haute résolution, van Breugel *et al.* (2006) ont montré sur un site distant de 40 kilomètres à l'Ouest de Tranqueville, le sondage ANDRA HTM 102 implanté à Cirfontaines-en Ornois (Haute-Marne), que cet événement du $\delta^{13}\text{C}$ était bien enregistré avec une amplitude de -6‰ dans la matière organique (Figure 3 - 36). Ceci soulève le problème du pas d'analyse sur le sondage de Tranqueville. Aucune donnée univoque ne permet en effet d'affirmer que cette région orientale du Bassin de Paris située sous la faille de Metz (zonation géochimique *sensu* Hanzo et Espitalié, 1994) n'a pas été affectée par un flux de carbone 12.

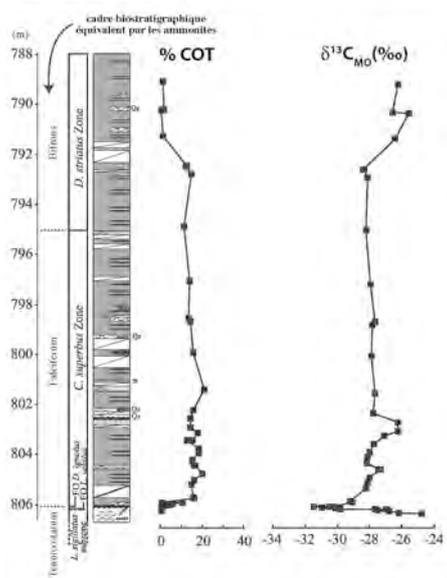


Figure 3 - 36 : Évolution des teneurs en COT et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ sur le sondage ANDRA HTM 102 (modifié d'après van Breugel *et al.*, 2006). Correspondance avec la biozonation des ammonites d'après Bown *et al.* (1998).

III. 3. 2. Les coupes plus méridionales (Sud du Bassin de Paris et Quercy)

Au Sud de ce vaste ensemble sédimentaire, les coupes de Sancerre et de Penne montrent un contexte environnemental relativement différent lors de l'occurrence de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$. En effet, l'apparition des faciès organiques laminés marquant l'anoxie (faciès Schistes carton) intervient cette fois de manière concomitante à la chute des $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 3 - 11 , Figure 3 - 33). L'enregistrement à haute-résolution du sondage de Sancerre montre que l'anoxie (pyrite, lamination du sédiment, augmentation des teneurs en COT) se met en place au niveau du troisième palier de décroissance. À ce niveau, un pic de manganèse vient souligner ce changement des conditions paléochimiques de l'eau de mer et confirmer cette séquence des événements géochimiques pouvant suggérer un lien de causalité entre la chute des $\delta^{13}\text{C}$ et l'anoxie.

CONCLUSIONS

L'enregistrement de l'accident négatif des rapports isotopiques du carbone semble être généralisé et synchrone à l'échelle des mers épicontinentales Nord-Ouest européennes.

La restriction des circulations marines dans ces microbassins bien structurés, le caractère en paliers successifs de la décroissance du $\delta^{13}\text{C}$ ainsi que l'homogénéité des amplitudes négatives (-6‰) de l'accident semblent indiquer un seul événement synchrone au cours du Toarcien inférieur daté de la sous-zone à *Elegantulum* ou de la nannozone NJ6B.

Le lien de cette perturbation généralisée du cycle isotopique du carbone avec le déclenchement de l'anoxie généralisée est complexe et semble répondre à une logique paléolatitudinale. Au Nord, la chute des $\delta^{13}\text{C}$, concomitants dans les carbonates et dans la matière organique marine intervient en contexte anoxique alors qu'au Sud, elle semble contribuer à faire basculer les conditions rédox dans l'anoxie à partir d'un environnement dysoxique. Nous discuterons dans le chapitre suivant si cette logique spatio-temporelle est également observée en domaine téthysien et si ce gradient s'exprime encore davantage.

Enfin rappelons l'enregistrement de cet événement dans les bois des coupes du Yorkshire qui plaide également pour une diffusion d'un flux de carbone isotopiquement allégé dans l'atmosphère.

La tendance à long terme de l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ du Toarcien inférieur se rétablit très vite après l'accident négatif, avec un retour dès le sommet de la zone à *Falciferum* de l'augmentation de ce rapport. Ceci suggère une perturbation transitoire grâce à une réintégration rapide du flux de ^{12}C dont nous envisagerons les modalités dans la synthèse de ce travail.

CHAPITRE

4

ÉTUDE DES SITES D'EUROPE MÉRIDIONALE

Introduction

Le domaine méridional de l'Europe sera abordé par l'étude de trois coupes situées aux confins occidentaux de la Téthys durant le Jurassique inférieur. Les faunes de ces environnements sont essentiellement téthysiennes, mais il n'est pas rare de trouver des spécimens boréaux qui faciliteront les corrélations avec la plate-forme terrigène située plus au Nord

La coupe de **Peniche** constitue un site intermédiaire, hémipélagique. L'environnement de dépôt est à la fois influencé par le domaine boréal et la Téthys. Les dépôts sont en outre relativement proches de ceux du domaine NW européen. Cette coupe a comme nous le verrons, une position très particulière car elle n'est pas ouverte sur le domaine océanique franc. Ce site permettra donc d'envisager l'influence d'un confinement par rapport aux autres coupes téthysiennes plus ouvertes, mais de même latitude.

Le Bassin d'Ombrie-Marches d'affinité franchement téthysienne. Ses dépôts présentent des caractéristiques paléocéanographiques et géochimiques d'environnements plus ouverts. Ce secteur qui correspond aux sites les plus profonds étudiés pour la période toarcienne sera illustré par l'étude de deux coupes : **Valdorbia** et **Migiana di Monte di Malbe**. Ce dernier site a été choisi pour deux raisons : i) obtenir un enregistrement géochimique en domaine de haut-fond pélagique dans des faciès condensés et ii) utiliser cette coupe comme pivot entre le domaine boréal et téthysien, puisqu'elle avait de base au travail de Macchioni (2002) qui s'attachait aux problèmes de corrélations entre ces deux provinces paléobiogéographiques (*cf.* chapitre 1 - § II. 3. 1.).

Les évolutions géochimiques des carbonates de ces trois séries seront comparées en insistant sur les différents paléoenvironnements associés à chaque site. Il sera à terme possible de préciser les modalités de l'enregistrement de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ (amplitude, position biostratigraphique) par rapport aux sites boréaux. De plus, ceci permettra d'envisager la différence des conditions rédox entre ces deux grands types d'environnements et de dire comment elle influe sur l'évolution à long terme du rapport isotopique du carbone et module l'enregistrement de cette excursion négative.

I. LE BASSIN LUSITANIEN

I. 1. Présentation de la coupe de Peniche

Cette coupe affleure sur la côte Atlantique, à environ 80 kilomètres au Nord de Lisbonne (Figure 4 - 1) Cette zone livre une succession lithostratigraphique quasi-complète du Lias (Sinémurien inférieur à Aalénien) sur quelque 450 mètres. L'intervalle qui nous intéressera du Domérien au Toarcien affleure à l'Ouest de Ponta do Trovão sur la commune de Peniche (Figure 4 - 1).

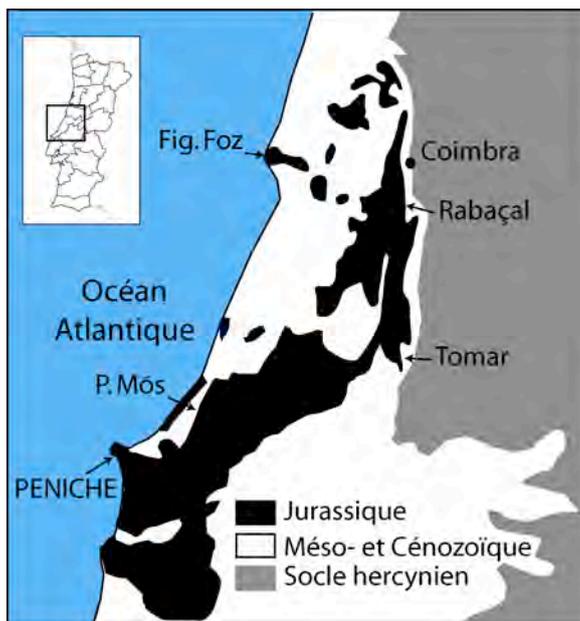


Figure 4 - 1 : Carte de localisation de la coupe de Peniche. Affleurements d'âges jurassiques au Portugal (d'après Duarte *et al.*, 2004).

Cette coupe fait l'objet d'un programme d'étude de stratigraphie intégrée dans le cadre du *Toarcian Working Group* afin de proposer la coupe de Peniche comme candidat *GSSP* du Toarcien (Elmi, 2005). Notre étude, principalement minéralogique et géochimique, s'insère dans ce travail multidisciplinaire. De nombreuses données issues du *TWG*, partiellement publiées viendront contraindre et permettront de mieux appréhender les évolutions.

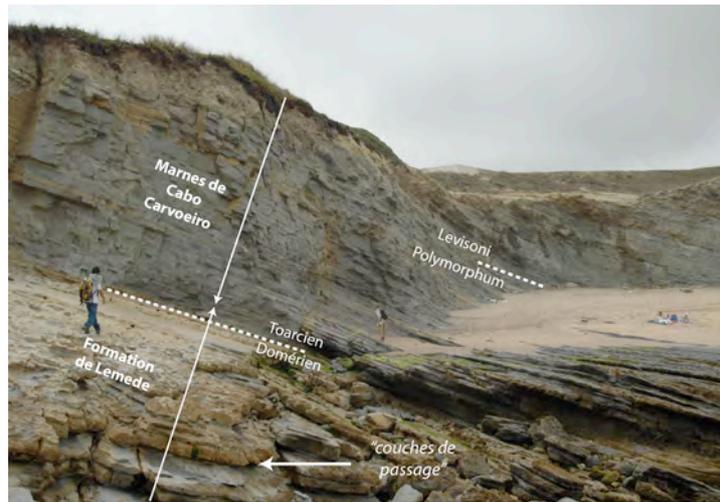


Figure 4 - 2 : Vue d'ensemble du Domérien terminal et du Toarcien inférieur de la coupe de Peniche avec la position des limites des Formations et des zones à ammonites

I. 2. Lithostratigraphie

Les couches de passages, terme proposé par Choffat, 1880 (Figure 4 - 2) correspondent au sommet de la Formation de Lemedé composée d'alternances de bancs calcaires et d'interbancs marneux. Une description lithologique et paléontologique complète de ces niveaux peut être consultée *in* Mouterde (1955).

Sur l'intervalle étudié, la **Formation de Lemedé** s'étend du banc 1 au toit du banc 25. Il existe un décalage entre les découpages lithostratigraphique et biostratigraphique, à savoir que le dernier banc de cette formation est daté du Toarcien et non de la limite Domérien – Toarcien.

Le Toarcien inférieur correspond aux Marnes de **Cabo Carvoeiro** qui débutent au banc 26 et s'étendent sur toute la partie supérieure de la coupe. La sédimentation est, dans l'ensemble, marneuse avec quelques niveaux plus calcaires et quelques bancs noduleux.

À partir de la base de la zone à Levisoni, les apports détritiques s'accroissent, (banc 47). De minces niveaux quartzo-silteux se mettent en place de manière récurrente jusqu'au banc 86. Ils sont interprétés comme des turbidites (Duarte *et al.*, 1997 ; Mailliot, 2006). Ces phénomènes gravitaires seraient en relation avec une phase tectonique d'échelle régionale (Duarte *et al.*, 2003). Cependant, nous ne donnerons pas à ce niveaux cette signification. Nous les interpréterons comme des crachées détritiques silicoclastiques d'embouchure de fleuve vu leur contenu minéralogique et leur signatures géochimiques (*cf. infra*).

Sur tout l'intervalle toarcien étudié, des fragments de bois (Figure 4 - 3), transportés depuis le continent jusqu'au bassin sont relativement abondants. Ils sont plus abondants dans la zone à Levisoni où un fragment d'écorce de tronc de 5 centimètres de long a été trouvé dans le banc 75.



Figure 4 - 3 : Fragments de bois extraits de l'échantillon PNC 96

I. 3. Biostratigraphie

Cette coupe est relativement bien contrainte par les zonations d'ammonites (Choffat, 1880 ; Mouterde, 1955 ; Elmi *et al.*, 1996 ; Elmi *et al.*, 2005 ; Figure 4 - 4) et de nanofossiles calcaires (Perilli et Duarte, 2003 ; Duarte *et al.*, 2004 ; Veiga de Oliveira *et al.*, 2005 ; Mailliot, 2005 ; 2006).

La limite Domérien – Toarcien (Figure 4 - 4) est placée au toit du banc 15E (*sensu* Choffat, 1880) correspondant au banc 25 de notre étude. La succession des horizons à ammonites laisse à penser que la lacune stratigraphique de la limite Domérien-Toarcien, commune dans le NW de l'Europe, est plus limitée voire inexistante sur la coupe de Peniche. De même, la position de la transition Polymorphum – Levisoni ne peut pas être définie avec une bonne résolution ; elle est positionnée par l'apparition de genre *Hildoceras* dans un intervalle d'appauvrissement des faunes dû à l'hypoxie du milieu. Toutefois, elle est placée au milieu du banc 47 (Elmi, 2005).

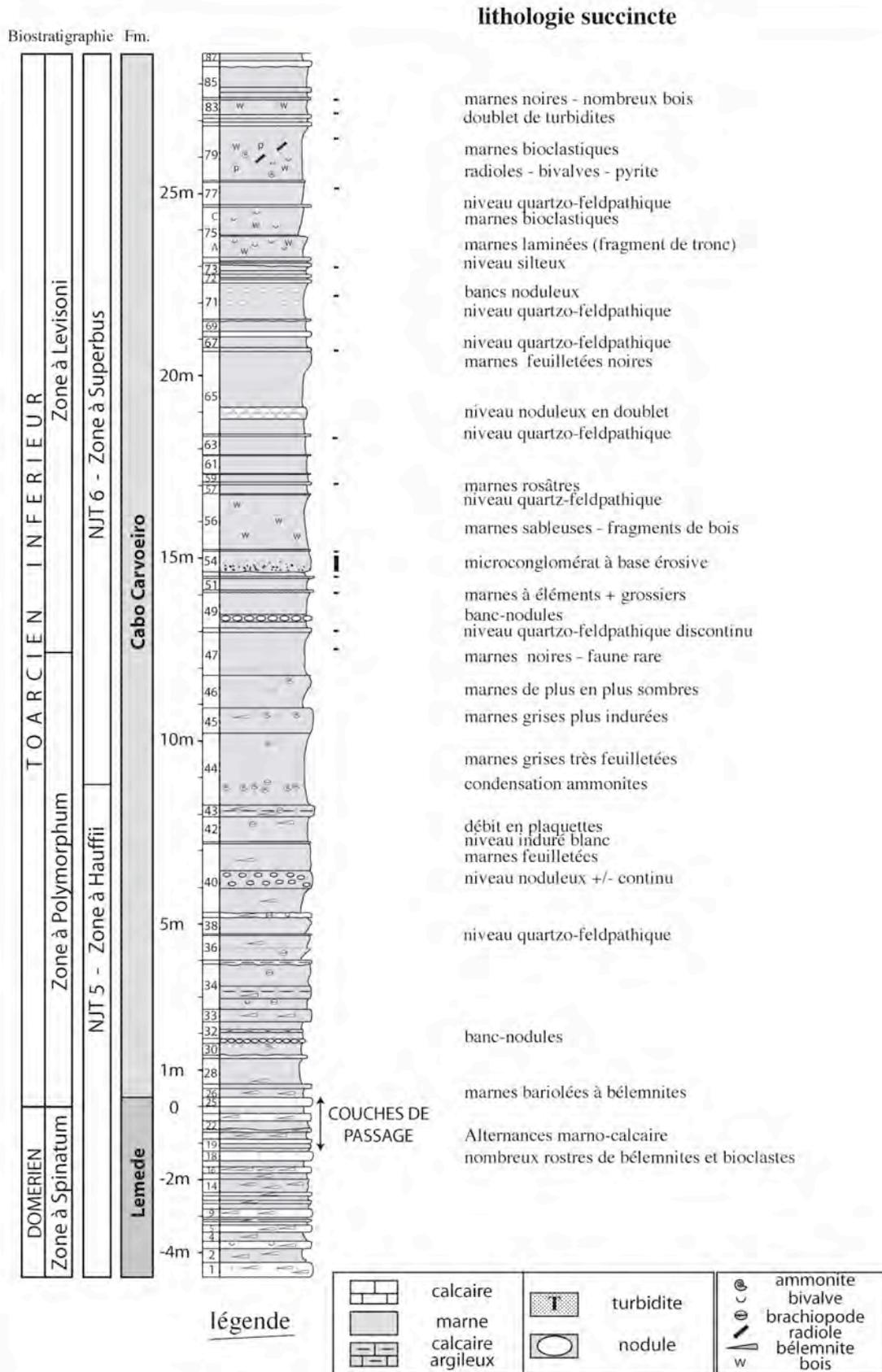


Figure 4 - 4 : Biostratigraphie, lithostratigraphie et évolution des faciès de la coupe de Peniche
Biostratigraphie : ammonites in Elmi et al. (1996) et nannofossiles calcaires in Mailliot (2006)
 les tirets à droite du log indiquent la position des niveaux siliciclastiques.

I. 4. Évolution des faciès et de la minéralogie

Taux de carbonates

Les taux de carbonates des bancs calcaires de la Formation de Lemedé sont les plus élevés pour tout l'intervalle étudié (~ 80%). Dans ces alternances marno-calcaires, les interbancs marneux situés sur la platier n'ont pas été échantillonnés à cause de leur imprégnation de sel de l'eau de mer. Les couches de passage montrent une diminution de teneurs en carbonates assez régulière. Le dernier banc (25) enregistre des teneurs de l'ordre de 55% (Figure 4 - 5).

Les premiers niveaux de marnes de la Formation de Cabo Carvoeiro poursuivent cette tendance jusqu'au banc 47 (limite Polymorphum - Levisoni). La teneur en carbonates dans ce banc qui est le moins carbonaté de l'intervalle de transition a ainsi été mesurée à 25% (éch. 26). Au cours du Toarcien inférieur, l'évolution des teneurs en carbonates des échantillons peut être décrite en trois phases :

① Une chute progressive du banc 28 à la base du banc 46. Les teneurs passent de 80% à environ 40%.

② Dans le banc 46, les teneurs chutent plus brutalement jusqu'aux valeurs les plus basses pour l'ensemble de l'intervalle (échantillon 58 ; 9%). Cette chute importante du taux de carbonate ne s'exprime pas clairement dans l'évolution lithologique, avec toutefois un assombrissement des sédiments à ce niveau. Les teneurs augmentent jusqu'à 40% environ (banc 49) et sont relativement stables jusqu'au banc 67.

Il est intéressant de noter que dans cet intervalle, la chute des teneurs en carbonates se fait par une succession de cycles.

③ Les taux de carbonates augmentent ensuite progressivement à partir du banc 67.

Les niveaux détritiques grossiers sont toujours plus carbonatés (calcarénitique) que les marnes encaissantes (de 5 à 10%), ceci indique une composante détritique carbonatée associée à la composante terrigène. Le *debris flow* (banc 54), quant à lui, montre des teneurs légèrement plus basses (dilution par le quartz et les feldspaths).

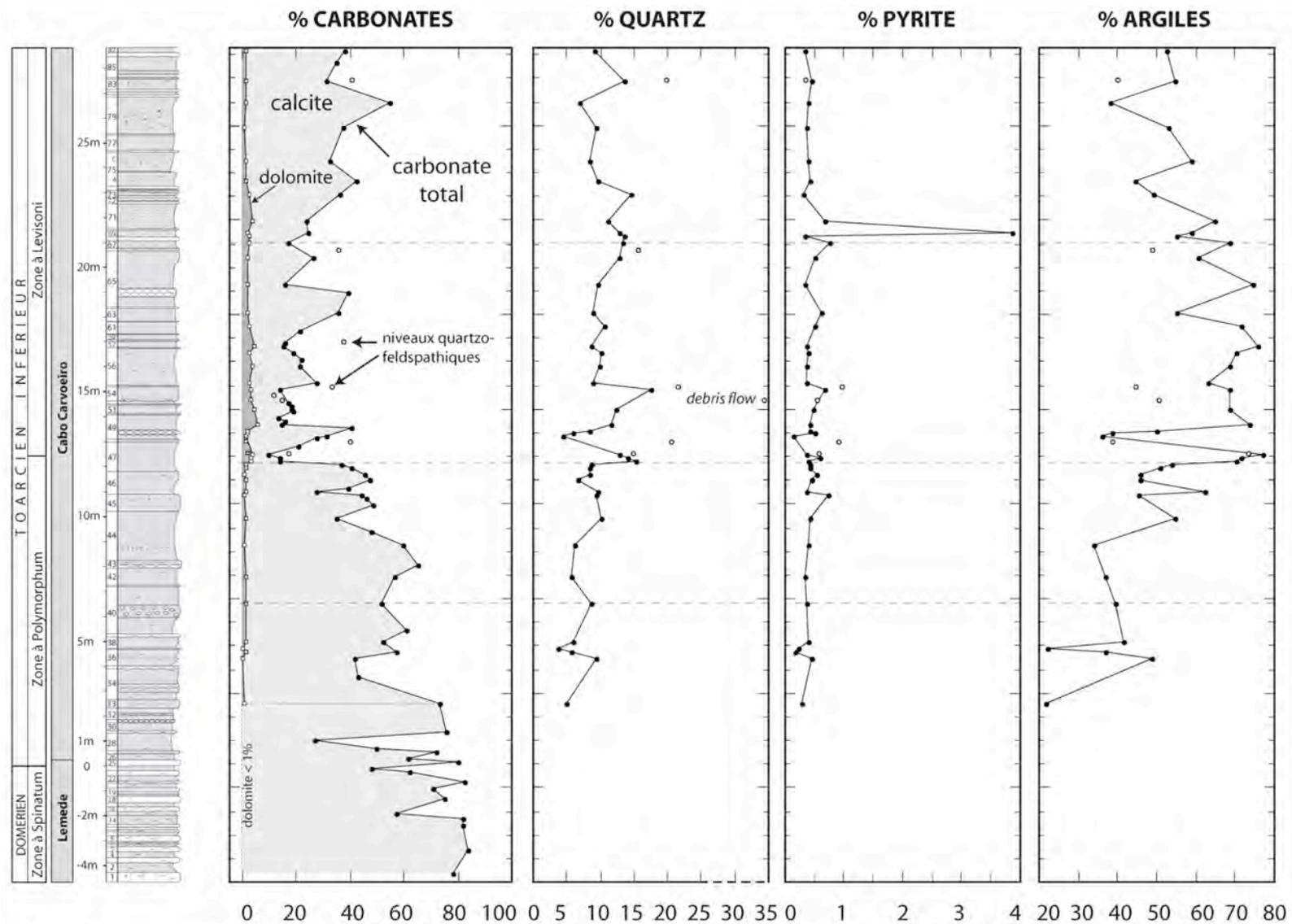


Figure 4 - 5 : Évolution de la minéralogie (carbonates, quartz, pyrite et argiles) du Toarcien inférieur la coupe de Peniche

Proportions calcite vs dolomite

Globalement, la proportion de dolomite est faible sur l'intervalle étudié (~2% soit ~6% par rapport au carbonate total des échantillons, Figure 4 - 5).

Il existe une assez bonne corrélation ($r = 0,74$) entre le taux de carbonate et celui de dolomite dans les échantillons marneux de la coupe de Peniche. Ceci suggère un fond constant de dolomite sur l'ensemble de l'intervalle étudié.

Dans les bancs calcaires des alternances de la Formation de Lemede, cette composante est négligeable. Elle se maintient à moins de 1% dans les Marnes de Cabo Carvoeiro jusqu'au banc 47 (limite Polymorphum – Levisoni).

Lorsque les taux de calcite chutent, à partir de l'échantillon 52, la proportion de dolomite devient proportionnellement significative. Ainsi, l'échantillon le moins carbonaté (n° 58 ; 9%) contient une teneur de 3,5%, de dolomite, soit 40% du carbonate total. La réaugmentation rapide du contenu en carbonate qui s'ensuit est accompagnée d'une chute relative de la proportion de dolomite.

La partie supérieure de l'intervalle, montrant un accroissement du taux de carbonate, est marquée par une chute du taux de dolomite.

Les niveaux gravitaires sont systématiquement appauvris en dolomite qui devient négligeable dans ces bancs.

Quartz et argiles

L'évolution du contenu en quartz dans la partie marneuse de cette série montre une tendance marquée par une augmentation progressive jusqu'au banc 67, suivie d'une légère diminution jusqu'au sommet de la coupe. Cette évolution est donc anti-corellée à celle des taux de carbonates ($r = 0,74$ sans les niveaux gravitaires ; 0,48 avec ceux-ci). Entre les bancs 47 et 54, le contenu en quartz fluctue toujours en fonction des teneurs en carbonates (respectivement entre 5 et 20% et 30 et 45%).

Les niveaux de calcarénites sont toujours relativement enrichis en quartz. Dans le *debris flow* à base fortement érosive (banc 54), les teneurs en quartz sont très grande avec environ 35% pour l'échantillon 76 (valeur extrapolée par rapport à la calibration). De plus, dans ces niveaux de crachées fluviales, une composante non quantifiée de feldspaths est reconnue par diffraction des rayons X.

La corrélation entre le quartz et la quantité d'argiles est bonne, mais est toujours perturbée par une surabondance relative de quartz dans les niveaux gravitaires. Le rapport $\frac{\% \text{ quartz}}{\% \text{ quartz} + \% \text{ argiles}}$ est d'environ 15% dans les marnes, ils s'élèvent à 30% dans les niveaux gravitaires, en ne tenant pas compte des autres éléments détritiques grossiers comme les feldspaths.

Durant la phase 2 de l'évolution du taux de carbonates (forte diminution des bancs 44 à 47), la décharge détritique dans le bassin s'intensifie diluant plus intensément la sédimentation carbonatée. Cet événement débute donc au sommet de la zone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*) et correspond une phase tectonique régionale décrite précédemment.

Pyrite

Les teneurs moyennes en pyrite sont de l'ordre de 0,5% et peu fluctuantes. Un point remarquablement fort à près de 4% (banc 69, éch. 105) contraste avec les autres mesures. Dans les niveaux marneux, ce sulfure s'exprime uniquement sous forme de framboïdes de 5 micromètres de diamètre en moyenne. Dans les niveaux silicoclastiques, de plus fortes teneurs en pyrite mesurées par DRX corroborent l'observation de concrétions pyriteuses millimétriques dans ces échantillons.

I. 5. Évolution des assemblages de particules carbonatées

La dolomite s'exprime sous forme de monocristaux rhomboédriques, parfois subautomorphes avec des teintes de biréfringence beiges-brunes en lumière analysée. Leur gamme de taille s'étend principalement entre 5 et 10 microns. Sur les mêmes critères morphologiques que pour les minéralisations de Sancerre (habitus, taille, teintes de biréfringence), la formation de la dolomite de la coupe de Peniche pourrait correspondre à une diagenèse relativement précoce d'environnement restreint.

Les types de particules calcitiques observées sont : i) les nannofossiles calcaires comprenant des coccolithes, généralement mal préservés sur tout l'intervalle et les schizosphères, souvent recristallisés (Figure 4 - 6) et ii) des monocristaux xénomorphes de taille très variable (du micron à la dizaine de microns).

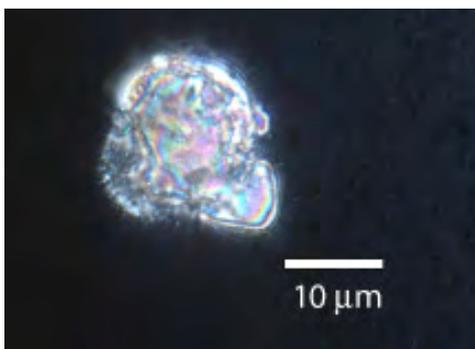


Figure 4 - 6 : Microphotographie en LPA d'une schizosphère recristallisée (éch. PNC 36)

Si les proportions de la dolomite par rapport à la calcite sont facilement quantifiables par DRX (Figure 4 - 7), en revanche, l'assemblage de particules calcitiques est plus difficilement estimable du

fait d'une grande variabilité (constituants, tailles, préservation). Mailliot (2006) a établi l'évolution d'abondance absolue des nannofossiles calcaires (en proportions massiques de carbonate) et a ainsi montré qu'ils ne composent qu'une partie généralement minimale du carbonate total (~ 15 – 20%). Cette gamme de valeur nous paraît être une estimation basse de cette abondance biogène. Les coccolithes et schizosphères entiers sont effectivement peu abondants dans les échantillons, mais une part significative de nannofossiles calcaires se présentent sous forme de débris difficilement quantifiables par cette technique (*cf.* chapitre 2 - § III. 1. 3.). Retenons que les porteurs géochimiques de carbonates sont mixtes avec des monocristaux calcitiques (dominants), des nannofossiles calcaires (second composant avec des schizosphères et des coccolithes) et dans une moindre mesure des rhomboédres dolomitiques. L'origine des monocristaux calcitiques reste indéterminée car aucun critère morphologique ne permet de leur attribuer une origine.

I. 6. Géochimie isotopique des carbonates

Hesselbo et al. (2007) ont présenté une courbe du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates tout à fait superposable à celle que nous avons obtenu et que nous présentons ci-après.

Rapport isotopique du carbone

Le Domérien terminal est marqué par une légère décroissance progressive du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates depuis des valeurs de 1‰ à 0,4‰ (Figure 4 - 7). Le banc marneux (n°9) a un rapport plus faible (-0,08‰). Dans les couches de passage, le rapport isotopique du carbone est relativement stable (~0,4‰).

Le premier banc marneux du Toarcien inférieur est marqué par une nette décroissance jusqu'à atteindre la valeur la plus basse pour tout l'intervalle étudié au niveau du banc 28 (-1,26‰ ; échantillon 26). Ce niveau est relativement peu carbonaté. Le rapport isotopique du carbone augmente ensuite jusqu'au sommet du banc 40.

Une série de décroissances s'observe ensuite sur un long intervalle (bancs 42 à 68).

- *de l'échantillon 40 à 55*

Une chute relativement progressive d'une amplitude de -1‰ s'enregistre sur cet intervalle. Dans le détail, elle peut se décomposer en trois paliers correspondant aux échantillons n° 40 à 44 ; 44 à 50 et 50 à 55. Cet intervalle qui correspond au sommet de la zone à Polymorphum est par ailleurs marqué par une chute conséquente des taux de carbonates.

- *de l'échantillon 55 à 56*

À la base de la zone à Levisoni, une chute du $\delta^{13}\text{C}$ très prononcée (-2‰) se marque sur un intervalle très court. Le taux de carbonate s'effondre passant de 36,8% à 13,6% et dans le même temps, la proportion de dolomite augmentant de 2 à 20%.

- *de l'échantillon 56 à 95*

La décroissance se maintient mais avec une amplitude moindre (-1‰). Dans les passées de crachées détritiques, les rapports ne sont pas sensiblement différents par rapport à ceux des marnes, parfois légèrement supérieurs (59 ; 74), parfois légèrement plus faibles (61 ; 70).

- *de l'échantillon 96 à 103*

Le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates se stabilise autour de -0,2‰ et enregistre une chute marquée (-1‰) entre l'échantillon 101 à 103.

Après le banc 109, le rapport isotopique du carbone des carbonates augmente nettement et progressivement de -1,29‰ à 2,46‰ au dernier point d'analyse. Ceci correspond à la reprise de l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ connue à la base de la zone de Polymorphum à Peniche.

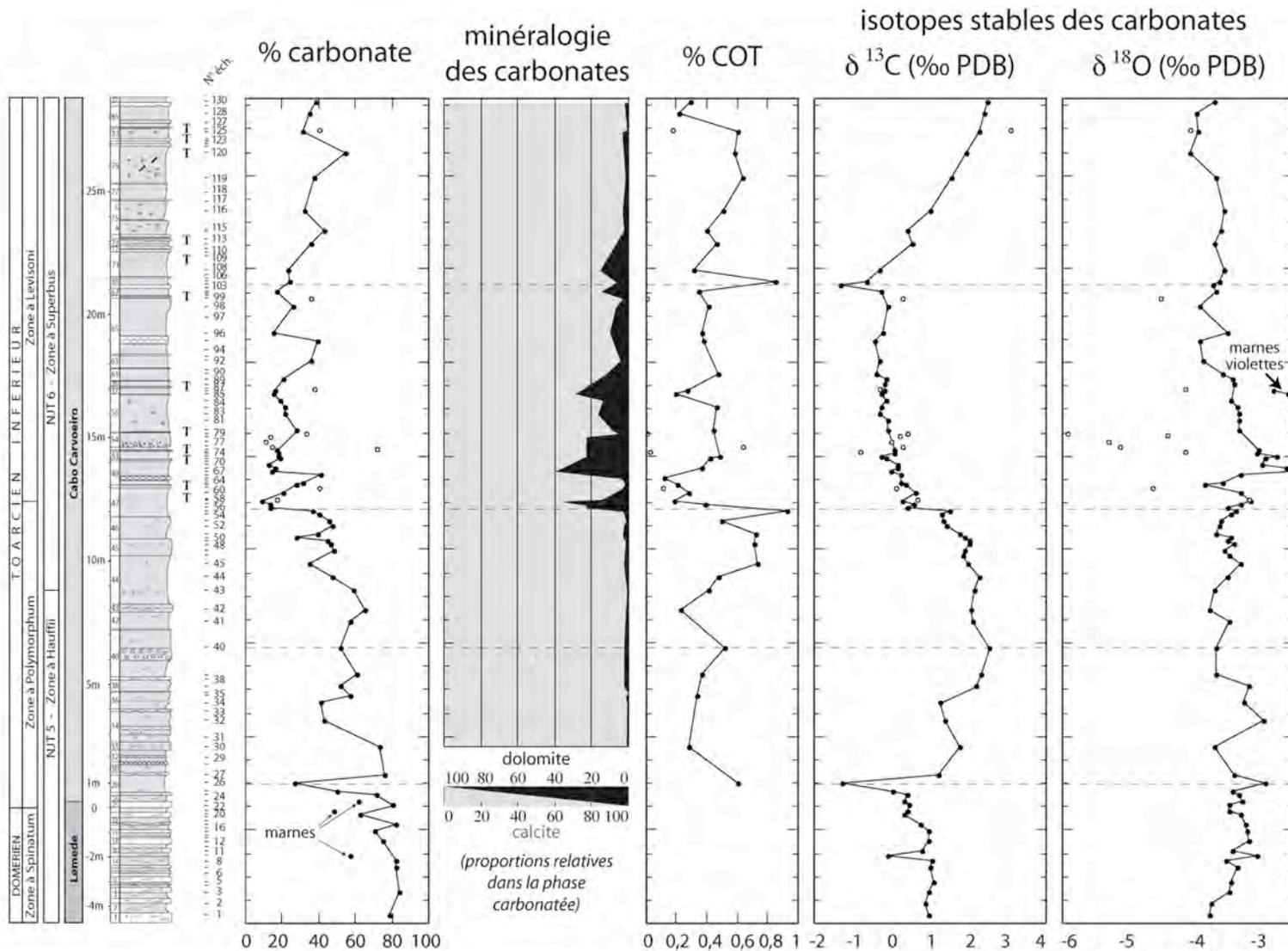


Figure 4 - 7 : Évolution des proportions de calcite et de dolomite, COT et rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène des carbonates à Peniche.
Ronds noirs : calcaires et marnes – Ronds blancs : niveaux siliciclastiques riches en quartz et en feldspaths

En résumé, on observe, comme pour les sites boréaux, une tendance d'abord positive du $\delta^{13}\text{C}$ qui est interrompue au niveau du **sommet de la zone à Polymorphum – base de Levisoni**, par un accident négatif d'amplitude totale de l'ordre de **-3,5%**. Les rapports augmentent ensuite et les mesures au sommet de la coupe montre des rapports isotopiques identiques à ceux précédant l'excursion négative.

Rapport isotopique de l'oxygène

Le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de la coupe de Peniche varie entre -6‰ et -2,5‰. La partie domérienne de la coupe montre une augmentation progressive d'environ +1‰ des $\delta^{18}\text{O}$, sauf au niveau du dernier banc des couches de passage (banc 25 ; -3,48‰) dans lequel une légère diminution est visible. Dans les marnes toarciennes, la partie basale de la Formation de Cabo Carvoeiro, une évolution positive de 1‰ jusqu'au banc 37 s'observe. Puis les rapports isotopiques de l'oxygène sont globalement stables autour de -3,5‰ à partir du banc 40. Dans la zone à Levisoni, il existe un léger décalage des $\delta^{18}\text{O}$ (-0,5 à -1‰) de part et d'autre de l'événement isotopique du carbone qui est donc associé à une discrète augmentation des $\delta^{18}\text{O}$. L'intervalle sommital de la coupe montre ensuite une diminution progressive des $\delta^{18}\text{O}$ jusqu'à des rapports minimaux de -4‰.

La très forte variabilité des $\delta^{18}\text{O}$ s'explique en premier lieu par le décalage important des signatures isotopiques de l'oxygène des crachées détritiques (Figure 4 - 7). Ces derniers sont systématiquement décalés négativement par rapport aux niveaux marneux qui les encadrent. Ces écarts sont importants : environ -1‰ pour les niveaux détritiques quartzo-feldspathiques et jusqu'à -2‰ pour le niveau conglomératique correspondant au *debris flow* (banc 54). La valeur la plus négative en $\delta^{18}\text{O}$ pour l'ensemble de l'intervalle étudié est mesurée sur l'échantillon 79, scellant le banc conglomératique (-5,93‰) ; cette valeur présente donc un décalage de -1,5‰ avec le toit du *debris flow* et de -2,88‰ par rapport au dernier niveau marneux le précédant (éch. 75).

Une explication possible de ce décalage isotopique est que cette calcite exportée depuis des environnements plus proximaux a été formée à partir d'une eau de mer plus chaude parce que moins profonde que celle du bassin. L'écart thermique maximal peut être recalculé à partir des équations de thermo-dépendance de l'incorporation des isotopes de l'oxygène ($\Delta T_{\text{max}} \sim +13^\circ\text{C}$; Epstein *et al.*, 1953). Cette valeur irréaliste montre que ce milieu proximal était moins salée, c'est-à-dire plus exposé aux arrivées d'eaux douces du continent, probablement par stratification haline de la colonne d'eau (*cf. infra* : comportement élémentaire du strontium).

Signal diagénétique dans un nodule carbonaté

Le profil isotopique $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ a été détaillé (12 prélèvements) pour un nodule carbonaté de 20cm de grand axe, provenant du banc-nodules 49. Le but de ces mesures est de connaître la gamme de valeurs et la variabilité des rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène de carbonates réputés diagénétiques (Hanzo, 1978 ; Elmi, 1981 ; Bréhéret *et al.*, 2004) par rapport aux marnes encaissantes. Ceci permet d'envisager la géochimie des particules carbonatées diagénétiques qui composent majoritairement ces objets.

Ces nodules se forme dans les premières étapes de l'enfouissement sous influence de l'activité bactérienne (Coleman, 1993). Celle-ci conduit à l'acidification du milieu par synthèse de produits de dégradation de la matière organique. Un phénomène de remobilisation de carbonates vers des germes qui peuvent être des restes de microfossiles entraîne donc la cristallisation de calcite en déséquilibre avec la composition physico-chimique de l'eau de mer.

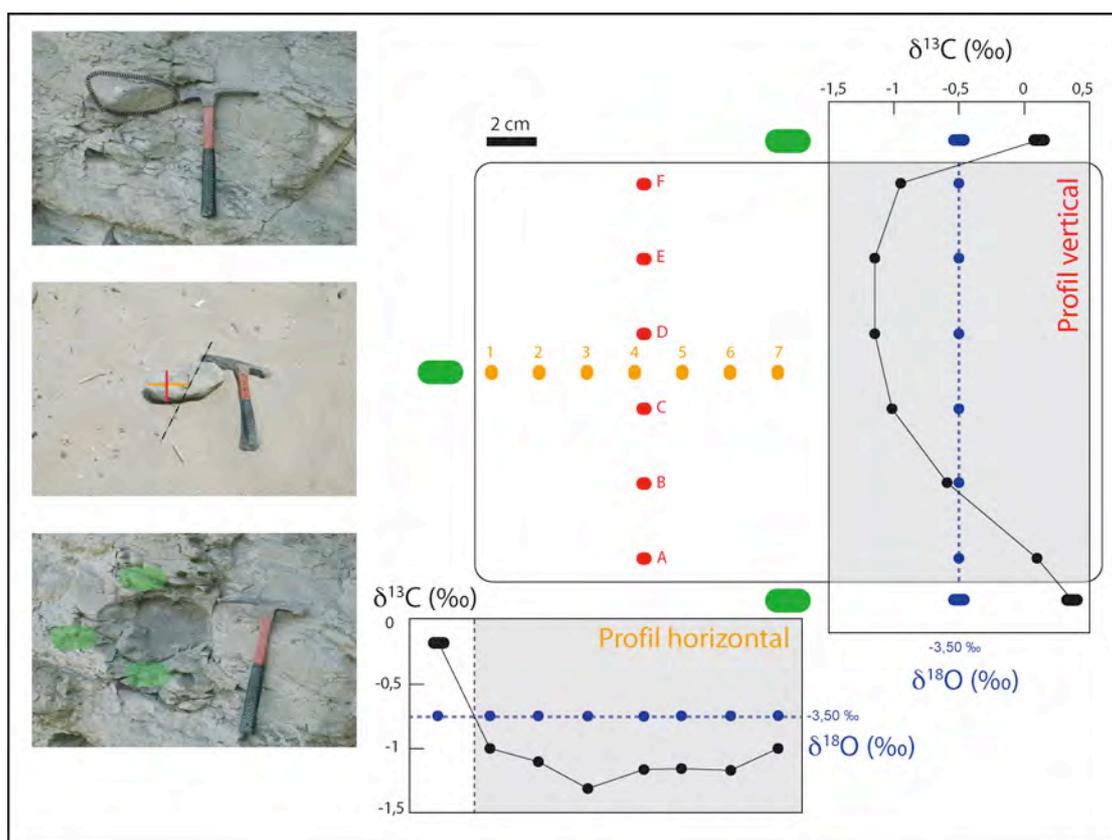


Figure 4 - 8 : Profil isotopique C et O des carbonates depuis la périphérie au centre d'un nodule du banc 49 et de ses marnes encaissantes.

Globalement, les $\delta^{13}\text{C}$ dans cette calcite se présentant sous forme de monocristaux xénomorphes (pas de trace de dolomite). Ils sont plus négatifs que les marnes encaissantes (-1,5‰) avec des rapports minimaux mesurés au centre du nodule. Ce décalage peut s'expliquer par le fait que

l'atome de carbone du carbonate provient du catabolisme de la matière organique isotopiquement très négative. Les mesures faites dans les nodules carbonatés des Schistes bitumineux de la coupe de Bettembourg (Grand-Duché de Luxembourg) montrent des $\delta^{13}\text{C}$ bien plus négatifs, de l'ordre de -22‰ (Bréhéret *et al.* 2004). Ceci est dû à un encaissement significativement plus négatif en $\delta^{13}\text{C}$ à cause de la quantité de matière organique plus forte et plus labile à Bettembourg qu'à Peniche.

Dans le même temps, les $\delta^{18}\text{O}$ sont constants et identiques aux mesures effectuées dans les marnes (-3,50‰). Les réactions bactériennes ne sont pas réputées fractionner les isotopes de l'oxygène. Ceci conforte l'idée d'une formation de ces concrétions avant la lithification du sédiment.

En résumé, l'accès au pôle diagénétique du signal isotopique de la calcite montre que la déflexion isotopique existe par rapport au bulk mais que son amplitude est inférieure à celle de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Ceci signifie que cet événement géochimique ne peut pas se résumer à une diagenèse différentielle des carbonates sur la coupe de Peniche, même s'il n'était porté que par des particules diagénétiques. De surcroît, la contribution de calcite non biogénique n'est pas supérieure dans l'intervalle de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$.

I. 7. Enregistrement isotopique du carbone des bois fossiles

Sur la coupe de Peniche, on a accès pour chaque niveau stratigraphique aux rapports isotopiques des carbonates et à ceux des débris de bois fossiles (Figure 4 - 3) provenant du continent (Hesselbo *et al.*, 2007). Il est alors possible de comparer l'évolution des deux courbes (Figure 4 - 9) qui reflètent respectivement celle du domaine marin et celle de l'atmosphère à partir de laquelle les végétaux se sont développés. Le décalage temporel qui sépare la croissance et l'incorporation du carbone par le végétal d'une part et son dépôt dans les séries proximales d'autre part est négligeable.

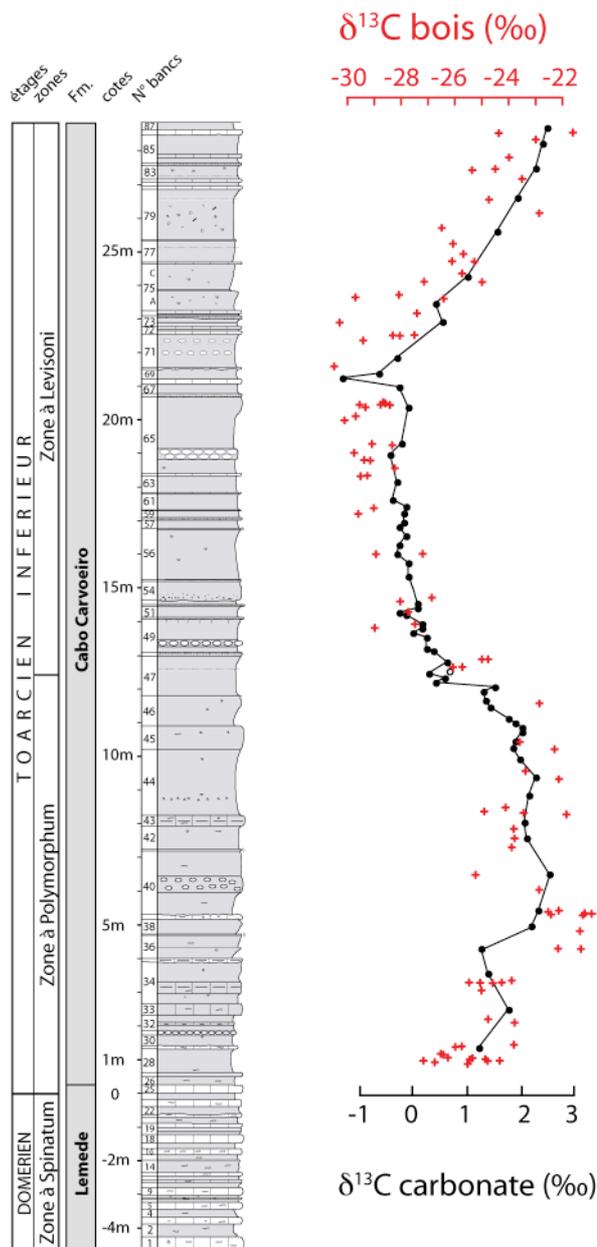


Figure 4 - 9 : Comparaison des $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates marins (ronds noirs) et des bois fossiles (croix rouges) de la coupe de Peniche (données $\delta^{13}\text{C}$ bois : Hesselbo *et al.*, 2007).

Les rapports isotopiques des bois sont très inférieurs à ceux des carbonates marins. Ceci s'explique par les processus photosynthétiques des végétaux continentaux supérieurs. En considérant ce fractionnement constant sur l'intervalle, c'est-à-dire en considérant que tous les fragments soient de la même lignée et qu'il n'y a pas de variations significatives de l'humidité durant cet intervalle, les variations des $\delta^{13}\text{C}$ des bois reflètent les variations de la composition isotopique de l'atmosphère.

Il existe un parallèle indiscutable entre les deux marqueurs isotopiques. L'accident négatif observé sur le domaine marin est enregistré dans l'atmosphère avec la même extension stratigraphique.

Malheureusement, le banc n°26 qui montraient des plus faibles rapports du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CARB}}$ ne dispose pas de mesure isotopique du bois. Pour l'accident négatif de la zone à Levisoni, il est enregistré dans l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{BOIS}}$, mais son amplitude est double (-8‰) par rapport au carbonate. L'amplitude de cette perturbation isotopique de l'atmosphère est identique à celle enregistrée dans les séries du Yorkshire (Hesselbo *et al.*, 2000 ; Hesselbo *et al.*, 2007).

I. 8. Géochimie élémentaire des carbonates

L'évolution des teneurs en éléments traces des carbonates (*i.e.* calcite plus dolomite) montre pour tous les éléments analysés (Mg, Mn, Fe et Sr) de fortes variabilités se marquant au passage Polymorphum – Levisoni et dans les niveaux de crachées détritiques.

Le Tableau 4 - 1 et la Figure 4 - 10 montrent les gammes de variations des différents éléments sur l'intervalle étudié et leurs évolutions.

Marnes (73)	Strontium	Magnésium	Fer	Manganèse
variations	413-897	2607-52646	1437-24298	176-1390
moyenne	<i>m = 650</i>	<i>m = 27626</i>	<i>m = 12867</i>	<i>m = 780</i>
médiane	627	14964	8457	637
	601	8277	6689	557
Turbidites (8)	Strontium	Magnésium	Fer	Manganèse
moyenne	344	15778	12935	870

Tableau 4 - 1: Gamme de variations des teneurs en éléments traces des carbonates de la coupe de Peniche.

On observe que les teneurs en éléments traces des niveaux de décharge détritique quartzeux sont significativement différentes des marnes de la série expliquant en partie la forte variabilité des valeurs sur l'intervalle étudié.

Strontium

Dans les bancs calcaires de la Formation de Lemedo, les teneurs en strontium fluctuent entre 536 et 756 ppm. Les derniers bancs de la Formation c'est-à-dire au passage Domérien - Toarcien une nette diminution en strontium s'enregistre alors que les premiers dépôts du Toarcien connaissent tendance à l'augmentation jusqu'à se stabiliser entre les bancs 29 et 34 à 720 ppm environ.

Les teneurs enregistrées dans les marnes de la partie sommitale de la zone à Polymorphum fluctuent entre 500 et 900 ppm.

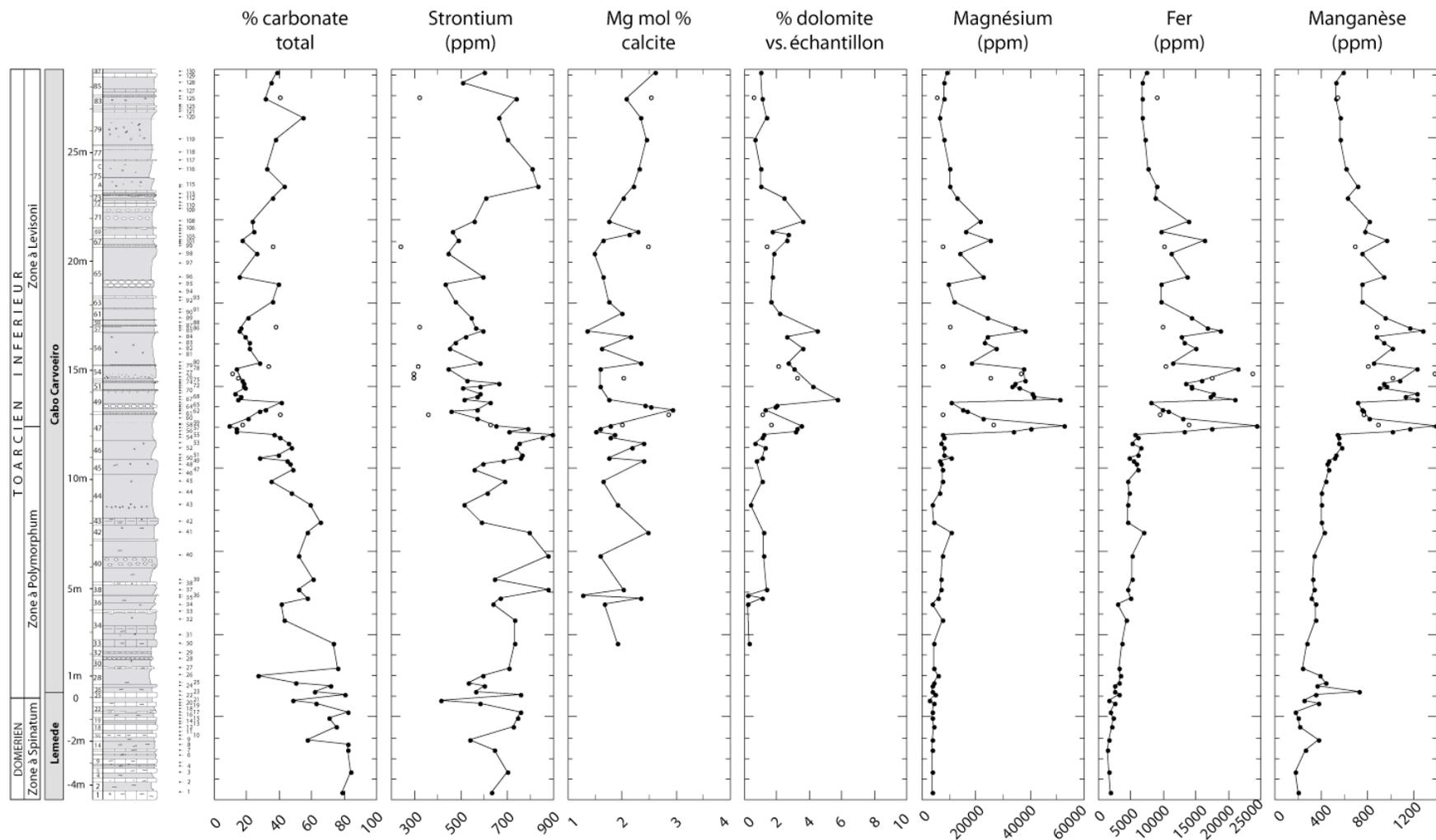


Figure 4 - 10 : Evolutions des taux de carbonates et des éléments traces des carbonates. *Mg mol%* de la calcite (DRX) et rapport dolomite / carbonate total. Légende des points cf. Figure 4 - 7.

À partir du banc 47, les teneurs chutent de 900 ppm, la plus forte valeur pour tout l'intervalle) jusqu'au 69. Cette chute est d'abord rapide : de 900 à moins de 500 ppm (échantillon 62) puis la décroissance se poursuit d'une manière moins marquée et avec de grandes fluctuations jusqu'au banc 69. Le sommet de l'intervalle est caractérisé par une augmentation des teneurs en strontium avec un point maximal au niveau 75A (échantillon 115 ; 834 ppm). Les valeurs diminuent enfin progressivement jusqu'à l'échantillon 128 (509 ppm).

Précisons qu'on ne retrouve pas ici les très fortes teneurs en strontium mesurés dans le Bassin de Paris. Les valeurs à Peniche, relativement proches de celle de Penne restent compatibles avec un porteur calcitique "classique" (< 900 ppm). On n'observe en outre pas d'augmentation considérable des teneurs en Sr après l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Une augmentation apparente s'exprime pourtant nettement sur la courbe à partir du banc 75, mais c'est davantage la chute des teneurs en dolomite (cf. discussion des $\kappa_{\text{Sr}}^{\text{dolomite}}$, chapitre 3 - § I. 3. 6.) qui explique cette augmentation dans le carbonate total.

Magnésium, fer et manganèse – relation avec l'abondance de dolomite

Ces trois éléments présentent une excellente corrélation dans l'évolution de leurs teneurs dans les carbonates (Mg/Fe, $r = 0,93$; Mn/Fe, $r = 0,96$; Mn/Mg, $r = 0,90$). L'excellente corrélation entre les teneurs de ces éléments avec la proportion absolue de dolomite indique qu'ils sont principalement porté par cette dolomite ferreuse (Figure 4 - 11).

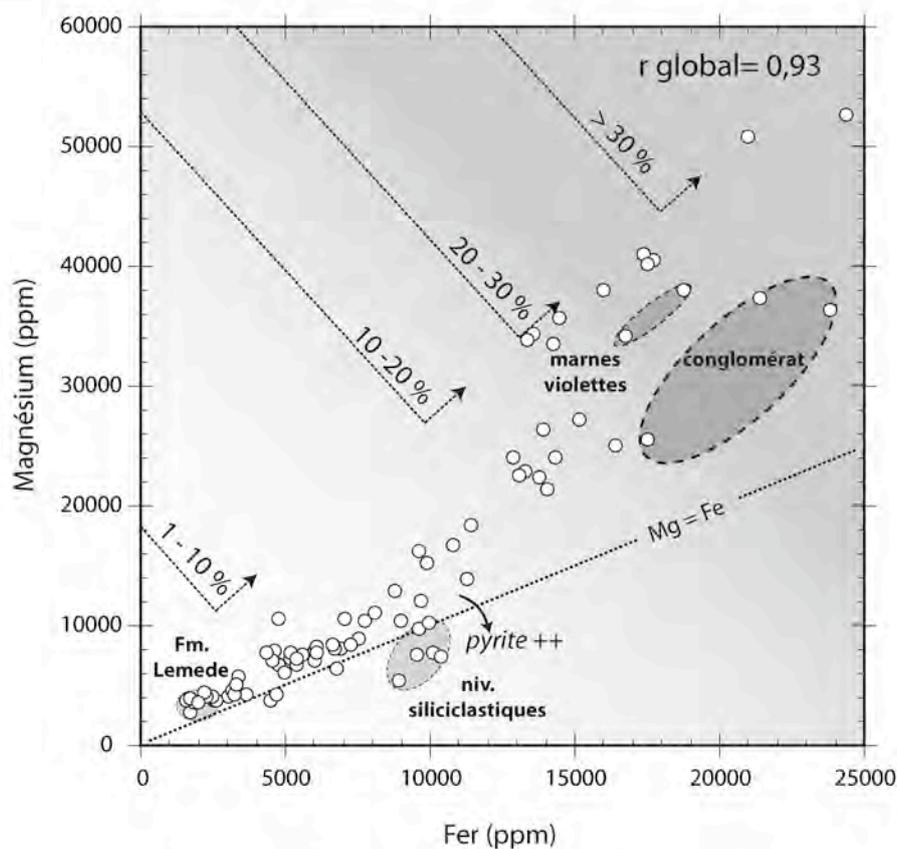


Figure 4 - 11 : Diagramme de corrélation Fe / Mg dans le réseau des carbonates et co-évolution avec les proportions en dolomite des carbonates.

le dégradé et les traits obliques indiquent la proportion de dolomite par rapport au carbonate total (quantification DRX)

De la base de la coupe jusque sous la première occurrence de niveaux quartzo-feldspathiques (dans le banc 47), ces trois éléments montre une évolution progressive de leurs teneurs en bon accord avec une augmentation tout aussi progressive de la quantité de dolomite.

- la limite Domérien-Toarcien

Les variations des teneurs en manganèse au passage Domérien – Toarcien sont complexes. Elles s'inscrivent dans la tendance positive décrite précédemment, mais les derniers dépôts du Domérien conservés dans cette série montrent une accentuation nette de cette tendance jusqu'à un point haut (726 ppm) dans le premier niveau marneux du Toarcien. Ces fortes teneurs ne sont pas corrélées avec de fortes teneurs en magnésium et fer, ni par une quantité forte de dolomite. Ce niveau marque la surface d'inondation maximale de la séquence P18 (*sensu* Hardenbol *et al.*, 1998) qui correspond à une condensation sédimentaire remarquable avec un niveau d'accumulation de rostrés de bélemnites. Les caractéristiques de cet intervalle sont communes à celles décrites dans le Bassin de Paris. L'évolution des teneurs suit ensuite celle du fer et du magnésium.

- l'excursion négative du $\delta^{13}C$

A partir du banc 47, les teneurs en ces trois éléments deviennent particulièrement élevées et fluctuent avec la quantité de dolomite des échantillons. Les teneurs maximales sont mesurées avec le premier pic de dolomite (3,2%, soit 23% du carbonate total) correspondant à l'échantillon 57 avec des teneurs en moyenne 4 fois plus élevées (Mg : 40117 ppm ; Fe : 17414 ppm ; Mn : 1167 ppm) que les marnes sous-jacentes pauvres en dolomite (échantillon 54 ; 1%).

Cette surexpression de la dolomite dans les sédiment peut être, comme cela a été décrit pour Sancerre, rapproché à l'augmentation des arrivées d'eaux douces en période de *leaching* continental accru et donc à la dilution des sulfates, désinhibant donc la formation de dolomite. Toutefois, à Peniche, ce phénomène ne s'exprime pas par un niveau dolomitique bien marqué mais par un intervalle plus étendu stratigraphiquement dû aux apports plus importants de magnésium à Peniche qu'à Sancerre (environnement plus proximal).

Les niveaux de crachées silicoclastiques analysés dans cet intervalle montrent un comportement similaire pour ces trois éléments et pour les teneurs en dolomite. Mais ces niveaux gravitaires sont systématiquement plus calcitiques, leurs teneurs en Mg, Fe et Mn par rapport au carbonate total sont souvent bien inférieurs que dans les marnes. Dans le détail, la surabondance de fer par rapport au magnésium dans les niveaux détritiques (Figure 4 - 11) peut s'expliquer par une composante pyriteuse plus forte dans ces niveaux et au lessivage partiel des sulfures de fer pendant l'attaque à l'acide acétique.

- Le sommet de l'intervalle est enfin marqué par des diminutions très progressives en ces trois éléments avec des teneurs qui restent globalement supérieures à celles connues dans la zone à Polymorphum.

I. 9. Géochimie organique : paramètres *Rock-Eval*

Le contenu en carbone organique total est faible sur l'intervalle considéré. La teneur moyenne au cours du Toarcien inférieur est de l'ordre de 0,5% (Figure 4 - 7).

Un échantillon légèrement plus riche en matière organique (banc n°69 - éch. 105 ; 0,85%) rompt cette constance des teneurs en COT et correspond à un niveau riche en pyrite (éch. 103).

L'origine de cette matière organique apparaît clairement continentale (Figure 4 - 12) avec des indices d'hydrogène toujours très faibles (< 70 ; type III). Ceci est en bon accord avec l'observation de

nombreux fragments de bois que livre cette coupe. En revanche, il est difficile d'estimer la contribution de la matière organique phytoplanctonique produite par les coccolithes qui ne se marque pas dans un mélange type II / type III. Ceci peut être rapporté à la faible abondance des producteurs phytoplanctoniques (nanoflore calcaire) dans les assemblages de particules carbonatées sur l'intervalle étudié.

Les températures maximales de libération d'hydrocarbures montrent que la matière organique a subi une diagenèse thermique modérée ($T_{max} \sim 430^{\circ}\text{C}$).

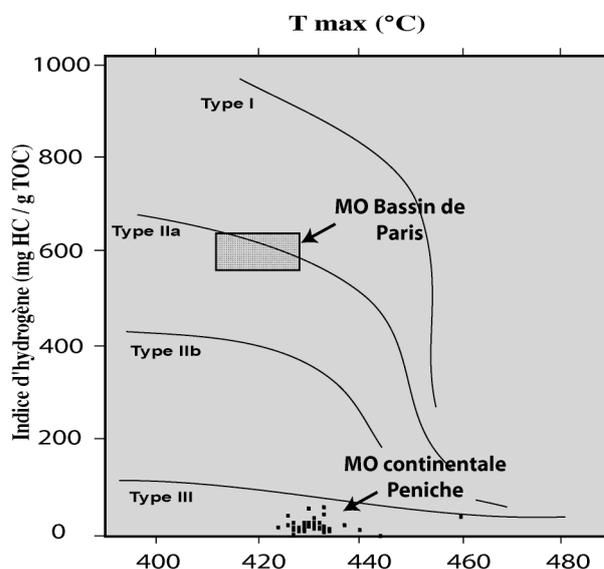


Figure 4 - 12 : Diagramme IH / Tmax de la matière organique toarcienne de la coupe de Peniche

Au cours de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, le taux de carbone organique (type III à Peniche) n'évolue pas positivement contrairement à ce qui est souvent observé dans les sites boréaux où la matière organique phytoplanctonique marine (type II) devient très abondante. Au contraire, à Peniche, on observe l'arrêt de la tendance à l'augmentation des quantités de COT observées pour toute la zone à Polymorphum, et même une diminution de moitié de ces teneurs sans que la matière organique associée présente des indices d'altération exacerbée durant cette phase. La dilution par le matériel détritique peut rendre compte de cette chute discrète des teneurs en bois dans les sédiments de cet intervalle.

Dans l'intervalle supérieur, les teneurs dessinent une légère augmentation sans atteindre les valeurs connues avant l'accident du $\delta^{13}\text{C}$ en dépit de fragment de bois de plus en plus visible macroscopiquement sur la partie supérieure de la coupe.

L'absence d'une production phytoplanctonique aussi importante qu'en domaine boréal dans le bassin lusitanien est difficilement explicable au vu des informations paléocéologiques disponibles. L'assemblage de producteurs primaires paraît pourtant le même que dans les autres sites, ce qui n'indique pas de conditions environnementales stressantes.

Mais l'absence de MO de type II n'est pas nécessairement liée à la faible abondance des producteurs primaires calcaires (coccolithes et dinoflagellés) dans les sédiments. On peut imaginer un

contexte où cette MO phytoplanctonique marine aurait été dégradée, alors que les bois dont la structure est plus résistante auraient été sédimentés.

D'un point de vue des particules carbonatées présentes, la dilution de la production *in situ* par l'exportation ou la diagenèse peuvent rendre compte des proportions respectives de chaque type.

En résumé, il est difficile de répondre à la question de l'absence de *Black Shales* avec des faciès sapropéliques à Peniche du fait des incertitudes sur la production et la préservation. Toutefois, cette coupe montre qu'un accident du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates intervient sans contexte environnemental conduisant au dépôt de *Black Shale*.

I. 10. Synthèse et conclusions sur l'étude de la coupe de Peniche

La coupe de Peniche constitue un site très proximal, dont l'intensité des apports détritiques est sous influence de la tectonique régionale. Ceci se marque dans l'enregistrement sédimentaire par une forte composante déritique terrigène sur tout l'intervalle toarcien et des niveaux gravitaires qui rompent la monotonie des dépôts argilo-marneux observés sur cette coupe.

Au sommet de la zone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*), une perturbation majeure de la sédimentation et de l'évolution géochimique se marque (Figure 4 - 13). Un accident du $\delta^{13}\text{C}$ s'observe nettement avec une amplitude de **-3,5‰**. Cet événement s'accompagne d'une chute du taux de carbonate dans l'intervalle correspondant à une chute de la fraction calcitique, par effet de dilution par le matériel déritique dont les apports s'intensifient pendant cette période en liaison avec l'augmentation de lessivage continental. Dans le même temps, la formation d'une dolomite ferreuse d'origine relativement précoce, comme à Sancerre, s'intensifie dans cet intervalle. Le rapport isotopique de l'oxygène montre quant à lui un léger décalage (-1‰) de part et d'autre de l'accident du carbone pouvant être la conséquence d'ajout d'eaux douces dans le bassin.

Le contenu en COT est relativement modeste (0,5%) traduit des conditions probablement au moins dysoxiques permanentes sur toute la coupe. Aucun marqueur disponible ne permet d'affirmer l'anoxie de la tranche d'eau. Les teneurs en COT apparaissent plus basses lors de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ ce qui peut être également l'effet d'une dilution par le détritisme.

Au sommet de l'intervalle, la remontée des $\delta^{13}\text{C}$ s'accompagne d'une augmentation de la production pélagique alors que l'influence de l'environnement proximal (apports continentaux et crachées fluviales) s'atténue.

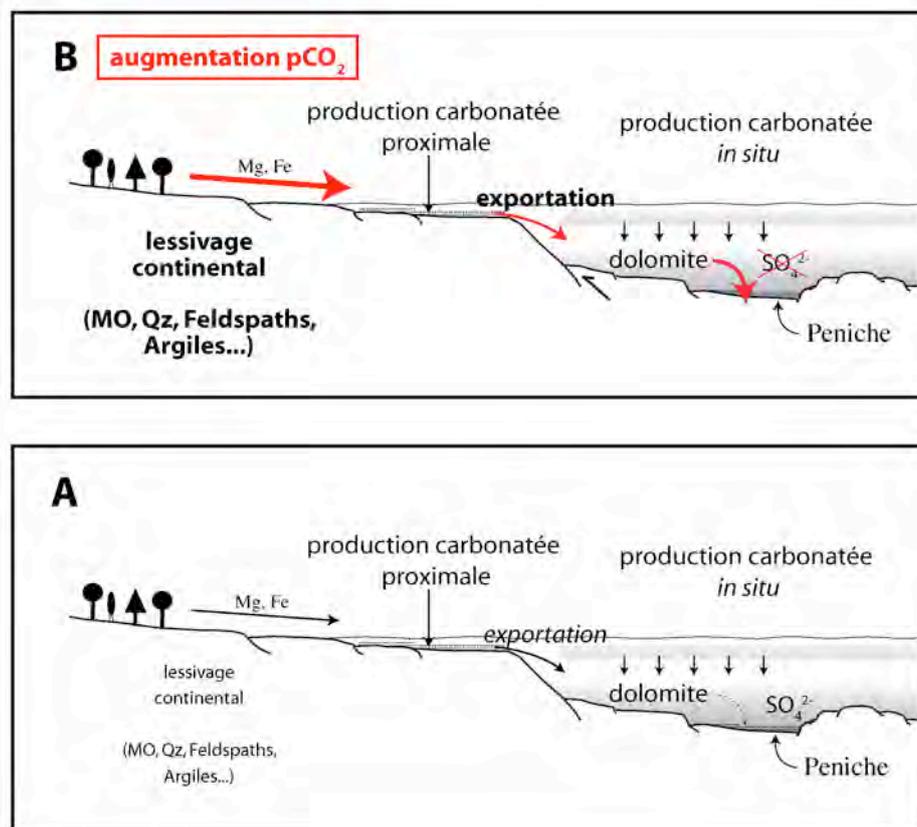


Figure 4 - 13 : Scénario pouvant expliquer le changement de la sédimentation au cours du Toarcien inférieur à Peniche.

B : Zone à *Falciferum* (*Levisoni*, *méd.*) - augmentation de la décharge des rivières
A : Zone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*)

NB : cette hypothèse s'appuie sur une production carbonatée de surface constante sur tout l'intervalle

II. LE DOMAINE TÉTHYSIEN : BASSIN DE MARCHES-OMBRIE

Deux coupes toarciennes d'Italie centrale reflétant des environnements de dépôts très différents sont présentées ici. La coupe parastratotypique de Valdorbja constitue la coupe de référence pour les dépôts du Jurassique inférieur de cette région. La coupe de Migiana a été étudiée en raison des travaux biostratigraphiques qui y ont été menées (Macchioni, 2002) et qui ont permis d'obtenir un cadre biostratigraphique aisément corrélable avec le domaine boréal.

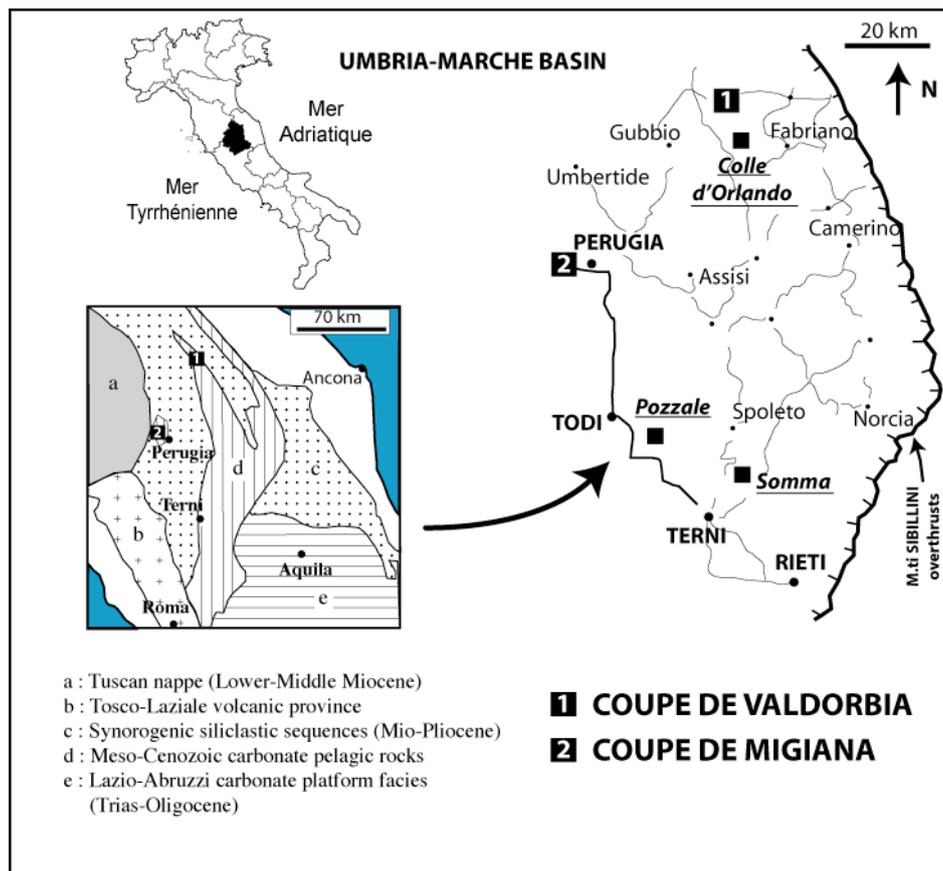


Figure 4 - 14 : Carte de localisation des coupes de Valdorbja et de Migiana dans le Bassin de Marches-Ombrie, Italie Centrale (modifiée d'après Monaco, 1995).

II. 1. La coupe de Valdorbia

II. 1. 1. Présentation générale

L'affleurement de Valdorbia se situe en Ombrie, à proximité de Gubbio en bord de la route 360 longeant la rivière Sentino entre les villages de Scheggia et de Sassoferrato (Figure 4 - 14). Cette coupe montre une succession remarquable des dépôts du Carixien au Crétacé inférieur.

Le Toarcien inférieur y est bien exprimé et particulièrement dilaté (environ 30 mètres d'épaisseur). Cette zone correspond par ailleurs au dépôt-centre du bassin. Ces sédiments ont fait l'objet de nombreuses études pluridisciplinaires : sédimentologiques (Gallitelli-Wendt, 1969), magnétostratigraphiques (Channell *et al.*, 1984), biostratigraphiques, paléontologiques (Elmi, 1981 ; Cresta *et al.*, 1988) et géochimiques (Jenkyns, 1988 ; Emmanuel, 1988 ; Jenkyns et Clayton, 1996 ; Parisi *et al.*, 1996 ; Pancost *et al.*, 2004). Un remarquable travail de stratigraphie intégrée peut être consulté dans Monaco *et al.* (1994).



Figure 4 - 15 : Photographie d'un niveau du Toarcien inférieur de la coupe de Valdorbia.

on observe un banc carbonaté surmonté par des marnes et un banc-nodules (zone à Tenuicostatum)

L'affleurement de Valdorbia est une coupe composite qui a fait l'objet de nombreuses campagnes d'échantillonnages. L'intervalle présenté ici correspond aux sections I : 500 – 480 m, II (derrière l'usine d'embouteillage Molette) : 400-360 m et III : 204 – 190 m (cf. Monaco *et al.*, 1994). Le métrage utilisé pour les logs est celui établi par Channell *et al.* (1984). Précisons qu'il existe une lacune d'observation dont l'importance est difficilement estimable les parties II et III de la coupe (entre l'échantillon BVAL 30 et 31), nous l'estimons à environ une trentaine de centimètres.

II. 1. 2. Lithostratigraphie et faciès associés

La coupe débute avec les bancs calcaires décimétriques de la Corniola (jusqu'à la cote 379 mètres).

Les Marnes de Monte Seronne (Pialli, 1969) correspondent globalement à une sédimentation marneuse (Figure 4 - 15, Figure 4 - 16) interrompue par des niveaux calcarénitiques (faciès calcaire gris) correspondant à des turbidites (Monaco *et al.*, 1994) s'exprimant dans la partie inférieure de la Formation. La source des apports détritiques est attribuée par Ortegás-Huertas *et al.* (1993) à la plateforme du Latium-Abbruzes qui connaît des phases d'émersions durant l'intervalle Domérien supérieur - Toarcién inférieur (Baldanza *et al.*, 1987).

La partie supérieure (zone à Bifrons) est quant à elle marquée par des figures de tempêtes (*Hummocky Cross-Stratificatied deposits*) et la mise en place de banc noduleux de formation diagénétique précoce (*ibid.*). Pour le Toarcién inférieur, l'évolution de la sédimentation dans cette zone de dépression topographique, montre une fraction détritique de plus en plus fine, associée à un approfondissement du milieu qui est mis en relation avec l'augmentation du niveau marin à cette époque (Hardenbol *et al.*, 1998).

Il existe également un changement des ichnofaciès associé ; la base des Marnes de Monte Seronne est caractérisée par *Cruziana* alors que son sommet ainsi que le *Rosso Ammonitico Umbro-Marchigiano* (RAUM) est marqué par *Zoophycos*. Ceci traduit l'évolution séquentielle du milieu marquée par une réduction de la hauteur de la tranche d'eau entre la zone à *Falciferum* et Bifrons (Monaco, 1995).

Ces deux environnements distincts sont séparés par un intervalle plus riche en matière organique et en pyrite ("*livello anossico*", Parisi *et al.*, 1996) dans lequel des analyses moléculaires ont montré la présence de marqueurs de *green sulfur bacteria* (Pancost *et al.*, 2004) indiquant l'anoxie de la zone photique. Cet intervalle correspond également à des niveaux dans lesquels l'intensité de bioturbation (Monaco, 1995) est nulle, et donc exempts de traces d'activité de vie benthique (terriers, foraminifères benthiques, ostracodes).



Figure 4 - 16 : Bancs noduleux (en haut) et marnes (en bas) du Toarcien inférieur de la coupe de Valdorbis, Marnes de Monte Seronne.

(Affleurement II., derrière l'usine d'embouteillage Molette)

II. 1. 3. Biostratigraphie

Le cadre biostratigraphique de la coupe de Valdorbis basé sur la succession des espèces index d'ammonites (Elmi 1981; Cresta *et al.*, 1988) permet de mettre en évidence la zone à *Spinatum* au sommet du Domérien jusqu'au banc calcaire de la Corniola à 399 mètres, indiquée par *Emaciateras emaciatum*. Les Marnes de Monte Seronne recouvrent les deux zones à ammonites du Toarcien inférieur avec :

- La zone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*) qui comprend les premières barres calcaires livrant *Dactylioceras simplex* et la base de la partie marneuse de la formation, jusqu'à 359 mètres environ avec *Protogrammoceras bassanii*.
- Le niveau anoxique ne livrant aucune espèce index, la zone à *Serpentinus* (*syn.* *Falciferum*) est placée à la première occurrence de *Hildaites undiscosta*. Cet intervalle correspond aux marnes supérieures jusqu'à l'apparition du faciès *Ammonitico Rosso* inférieur daté de la zone à *Bifrons* (*Pseudomercaticeras frantzi*) du Toarcien moyen qui débute à 350 mètres. Cette transition est soulignée par un niveau stratigraphique jaune repère (*livello limonitico giallo*).

Le cadre biostratigraphie obtenu par la nannoflore calcaire (Cresta *et al.*, 1988) indique que la partie marneuse des Marnes de Monte Seronne est située dans la nannozone NJT 6 à *Carinolithus superbus* à partir de 377,50 mètres environ.

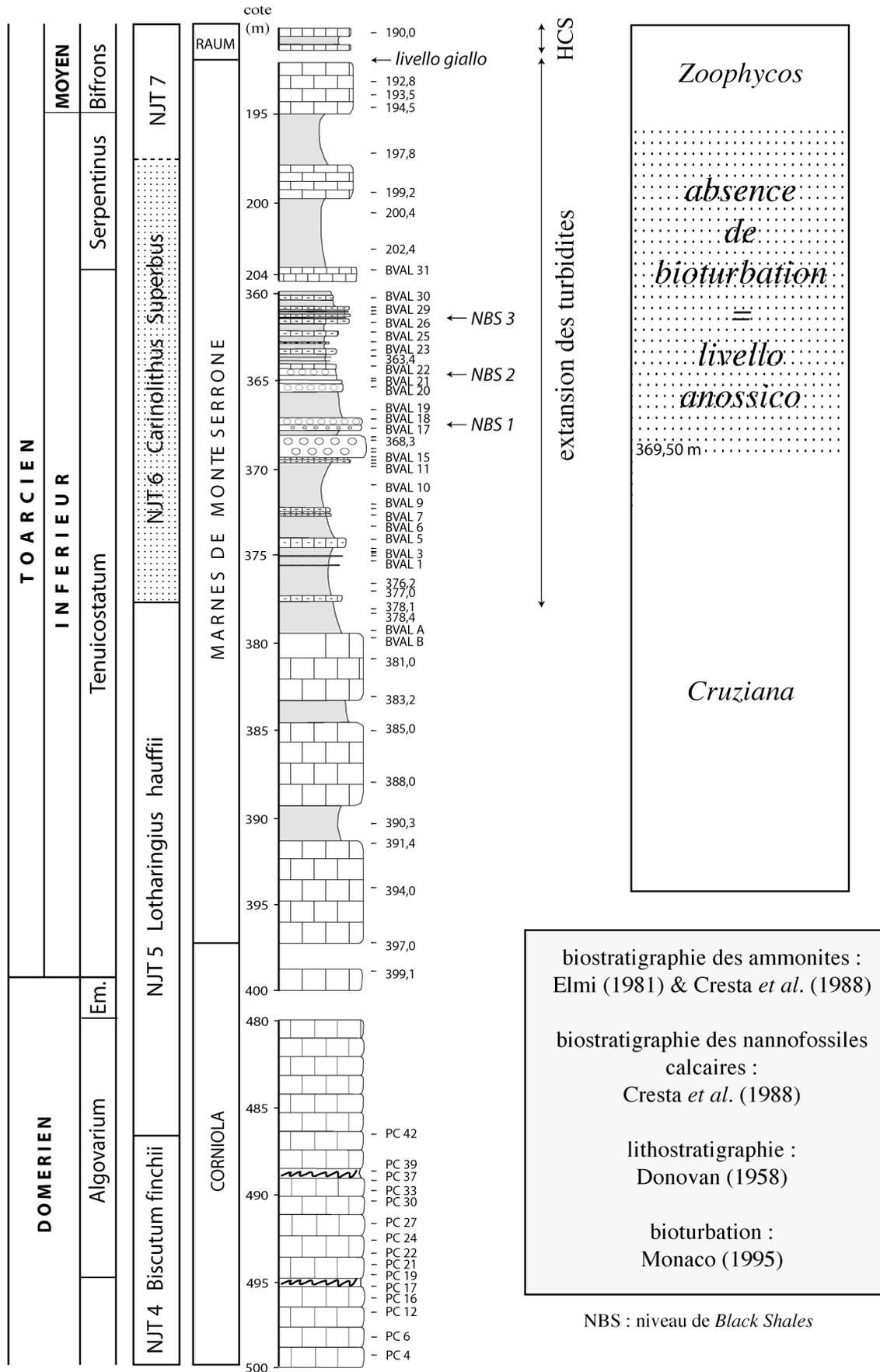


Figure 4 - 17 : Cadres biostratigraphiques et lithostratigraphique de la coupe de Valdorbia

II. 1. 4. Évolution des faciès et du contenu en carbonates de la série

Les bancs de la Corniola et de la base des Marnes de Monte Seronne (faciès carbonaté) présentent des taux de carbonates relativement importants, de l'ordre de 80 à 90% (Figure 4 - 18). Ils montrent globalement une diminution progressive sur cet intervalle.

Après ces barres calcaires de la partie inférieure de la coupe, les premiers niveaux marneux (378,4 et BVAL 1) montrent des teneurs en carbonates de l'ordre de 30%. Les Marnes de Monte Seronne sont carbonatées à environ 65%, ce paramètre s'accroît notablement dans les niveaux turbiditiques et noduleux (e.g., BVAL 13, 90%).

Les mesures montrent des valeurs comprises entre 20 et 60% avec des points plus carbonatés au sommet de la formation (200,4 et 197,8 mètres, $\text{CaCO}_3 \sim 90\%$) et présentent une augmentation progressive sur cet intervalle. Dans le même temps, les niveaux calcaires sont plus carbonatés (80 – 90%). Les barres de calcaire rougeâtre de l'*Ammonitico Rosso* présentent des taux de carbonates de l'ordre de 80%.

On a donc accès à trois signaux géochimiques d'environnements distincts par l'étude des carbonates de Valdorbis :

- Dans les calcaires de la Corniola et les marnes, un signal porté par la nanoflore calcaire et principalement les schizosphères relativement mal conservés et diagénétisés. Les coccolithes sont généralement mal préservés. Les schizosphères, plus abondants dans la Corniola, sont toujours recristallisés. Aucune séparation granulométrique des particules n'a pas pu être menée sur cette coupe pour ces raisons et du fait du mélange de particules d'affinités différentes sur tout le spectre de taille. Dans les calcarénites (turbidites), il s'agit d'un signal reflétant un environnement plus proximal. Dans les nodules, le signal marque un environnement de diagenèse précoce (Elmi, 1981 ; Jenkyns, 1988 ; Bréhéret *et al.*, 2004).

II. 1. 5. Géochimie isotopique des carbonates

Rapport isotopique du carbone

La courbe du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates de la coupe de Valdorbis présente trois tendances (Figure 4 - 18) qui se retranscrivent aussi bien dans les bancs marneux que dans les faciès calcaires.

- une discrète dérive négative des rapports au cours du Toarcien basal (400 à 378,1 mètres). Les valeurs moyennes sont de 2‰ avec une variation allant de 2,22 à 1,90‰. Le changement de

lithologie (calcaires à marnes) ne s'accompagne pas de variation sensible du $\delta^{13}\text{C}$ (éch. BVAL A et 378,1 m).

- un accident négatif s'enregistre dans les marnes, les calciturbidites et les carbonates diagénétiques des nodules. La chute s'amorce après l'échantillon marneux situé à 378,1 mètres ($\delta^{13}\text{C} = 1,90\text{‰}$). Dans le détail, l'enregistrement de cet accident isotopique est quelque peu différent dans les marnes et dans les calcaires. Dans les marnes, après un palier où les rapports sont constants (BVAL 1 à BVAL 19, $\delta^{13}\text{C} \sim 0,5\text{‰}$), la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ connaît une nouvelle chute conduisant aux rapports les plus faibles pour tout l'intervalle étudié à la cote 664,80 mètres (-0,80‰). Ce niveau coïncide avec les teneurs les plus élevées en COT (Parisi *et al.*, 1996). Dans les faciès calcaires, les rapports minimaux sont atteints dans l'échantillon BVAL 14 (-0,51‰) sans marquer de palier. Les rapports isotopiques des marnes et des calcaires augmentent ensuite conjointement jusqu'à la cote 204 mètres où les valeurs s'homogénéisent.
- La partie supérieure de la coupe montre donc des rapports $\delta^{13}\text{C}$ élevés et relativement constants. Le rapport moyen est de l'ordre de 3,5‰, ce qui correspond à un décalage de +1,5‰ par rapport aux valeurs précédant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

En résumé, on observe au sommet de la zone à *Tenuicostatum* (nannozone NJT 6) de la coupe de Valdorbia, un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ à la fois marqué dans les marnes et les particules carbonatées, exportés depuis des environnements plus proximaux (turbidites). L'amplitude globale de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ reconnu est d'environ -3‰. En outre, on ne reconnaît pas sur cette coupe la tendance positive du $\delta^{13}\text{C}$ caractéristique de la base de la zone à *Tenuicostatum*.

Rapport isotopique de l'oxygène

Les valeurs sont comprises entre -3,4‰ et -0,9‰ (à l'exception d'une mesure à +1,88‰ ; BVAL 18 – nodules d'un banc noduleux). Trois tendances peuvent décrire l'évolution globale de la courbe du $\delta^{18}\text{O}$:

- Des rapports du $\delta^{18}\text{O}$ stables, autour de -1,5‰ à -1‰ entre 399,1 et 390,3 mètres avec cependant un point plus négatif mesuré dans un interbanc marneux.
- La chute des rapports isotopiques du carbone s'accompagne ensuite d'une chute concomitante de ceux de l'oxygène. On retrouve toutefois le décalage entre marnes et calcaires conforme à celui décrit pour le $\delta^{13}\text{C}$. Ainsi, les $\delta^{18}\text{O}$ minimaux sont atteints pour les marnes à l'échantillon BVAL 21, correspondant au NBS 2 (-3,40‰) et avant ça pour les calcaires au niveau BVAL

13 (-2,47‰). Un nodule (BVAL 18) présente une valeur isotopique considérablement alourdie ($\delta^{18}\text{O} = +1,88\text{‰}$) par rapport aux faciès encaissants.

- Une troisième tendance est observée pour l'intervalle supérieur de la coupe avec des rapports isotopiques de l'oxygène qui présente enfin une évolution nettement positive. Au sommet de la zone à *Falciferum*, les valeurs sont approximativement celles mesurées avant l'accident des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim -1,2\text{‰}$). Toutefois, cette tendance est interrompue dans les premiers niveaux du RAUM.

Durant l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, les rapports isotopiques en oxygène sont ainsi décalées de -2‰ pour les marnes et de -1,5‰ pour les faciès plus carbonatés (hormis le nodule).

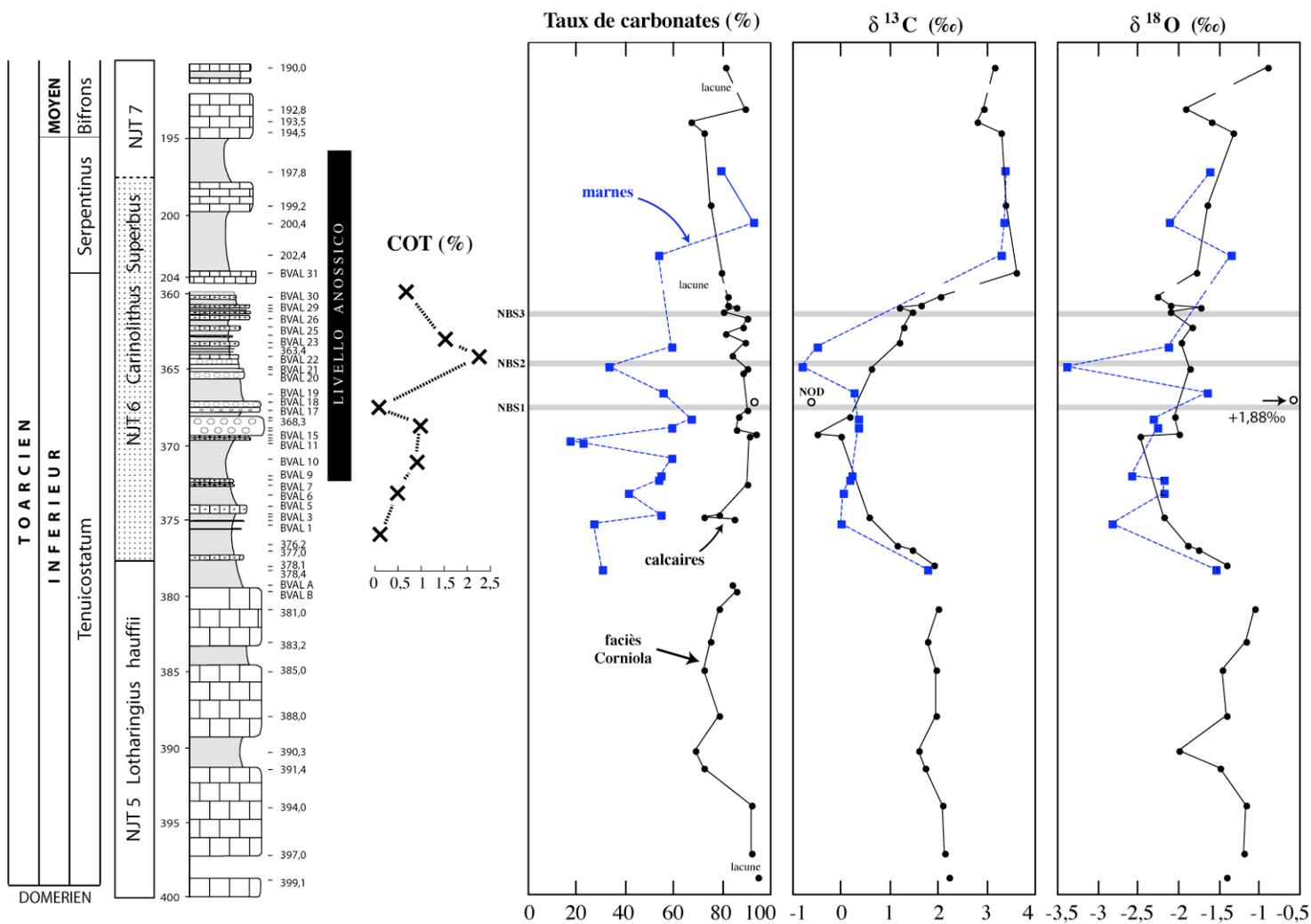


Figure 4 - 18 : Évolution des taux de carbonates et des $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ de la coupe de Valdorbia
(COT in Parisi *et al.*, 1996 ; $\delta^{13}\text{C}$ d'après Emmanuel *et al.*, 2006)

II. 1. 6. Géochimie élémentaire des carbonates

L'évolution des teneurs en éléments traces des carbonates est présentée dans la Figure 4 - 19 . Les gammes de variations sont consignées dans le Tableau 4 - 2. On observe d'une manière générale que les teneurs en Sr, Mg, Fe et Mn sont quasi constantes sur l'intervalle étudié hormis au niveau de l'accident négatif du rapport isotopique du carbone.

<i>(55 analyses)</i>	Strontium	Magnésium	Fer	Manganèse
variations	201-1118 <i>m = 590</i>	3137-10705 <i>m = 5504</i>	331-3667 <i>m = 1999</i>	211-7159 <i>m = 3685</i>
moyenne	549	4300	1603	2214
médiane	430	3911	1431	1594

Tableau 4 - 2 : Gamme de variation des teneurs en éléments traces des carbonates de la coupe de Valdorbia

Strontium

Les concentrations en strontium mesurées dans les carbonates de la coupe de Valdorbia sont situées en deçà de 1200 ppm, c'est-à-dire des teneurs supérieures à celle des carbonatés pélagiques classiques (Renard, 1986), mais pas incompatible avec un porteur comme la calcite. À la base de l'intervalle étudié, les teneurs en strontium des carbonates montrent une évolution positive progressive (de 200 ppm à 500 ppm) retranscrites à la fois dans les marnes et les calcaires qui ne montrent pas de concentrations différentielles à ce niveau.

Durant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, on observe alors un découplage des teneurs entre ces deux faciès avec des teneurs plus basses dans les marnes.

- Pour les marnes, la tendance positive se poursuit jusqu'à une chute importante des teneurs qui se note clairement entre 371,98 et 364,30 mètres. Après un point haut de la courbe (364,40m ; 752 ppm), les teneurs diminuent progressivement.
- Pour les niveaux calcaires, les teneurs sont donc considérablement plus fortes. Alors que les teneurs chutent dans les marnes, elles augmentent dans les calcarénites. À partir de BVAL 28 marquant l'arrêt de l'augmentation des teneurs en strontium, une diminution parallèle à celles des marnes s'observent ensuite sur le sommet de l'intervalle étudié.

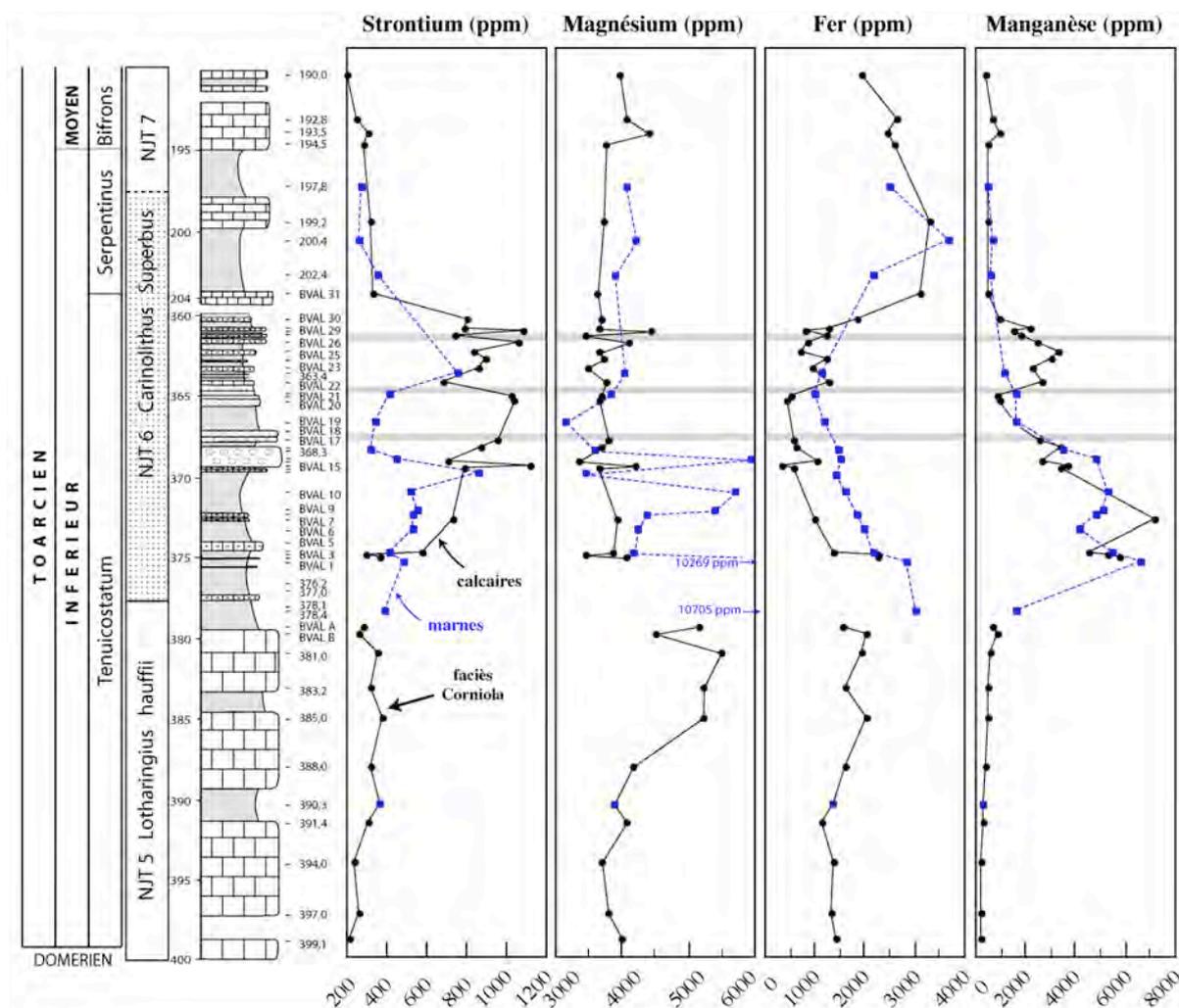


Figure 4 - 19 : Évolution de teneurs en éléments traces (Sr, Mg, Fe et Mn) des carbonates du Domérien terminal – Toarcien inférieur à moyen de la coupe de Valdorbia

Magnésium

On n'observe pas de teneurs plus élevées dans les niveaux turbiditiques par rapport aux marnes encaissantes. Pourtant, Mattioli et Pittet (2004) postulent une nature magnésienne (et non strontique comme dans l'Actuel) de la production proximale néritique exportée dans les sites distaux comme Valdorbia, ce qui n'est pas confirmée par l'analyse chimique de ces niveaux.

Dans l'évolution de ses teneurs, le magnésium augmente dans la partie calcaire inférieure des Marnes de Monte Seronne avec ensuite, des teneurs particulièrement élevées (suggérant la présence de traces dolomite) dans les premiers niveaux marneux : échantillons 378,4 et BVAL 1, respectivement 10705 ppm et 10269 ppm. Dans les premiers niveaux turbiditiques, les teneurs sont faibles alors qu'elles restent relativement élevées jusqu'à l'échantillon marneux BVAL 10.

Ensuite, les marnes s'alignent sur les teneurs des turbidites (sauf à 369 mètres) et leurs évolutions montrent une discrète augmentation dans la seconde partie de la coupe et des valeurs stables, autour de 4000 ppm dans les Marnes de Monte Seronne et le RAUM.

Fer

Les bancs calcaires de la base des Marnes de Monte Seronne enregistrent une augmentation progressive des teneurs en fer (de 1500 ppm à 2000 ppm). Les deux points hauts de la courbe du magnésium présentent également un fort enrichissement en fer (mesurés respectivement à 3034 ppm et 2829 ppm).

On observe ensuite une chute des teneurs parallèles jusqu'à 365 mètres entre les marnes et les calcaires, mais avec un décalage constant de 1000 ppm, les teneurs étant plus fortes dans les marnes.

La partie sommitale de la coupe enregistre une augmentation jusqu'à la cote 200,4 mètres (plus forte teneur en fer de l'intervalle avec 3667 ppm) sur l'intervalle correspondant à la fin de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, avant de diminuer progressivement dans les zones à Levisoni et Bifrons.

Manganèse

Le changement de sédimentation des faciès calcaires à des marnes, observé à partir de 379 mètres environ est accompagné d'un enrichissement notable des teneurs en manganèse dans la fraction soluble des échantillons. Au toit du dernier banc carbonaté (BVAL A), la teneur en manganèse est de 622 ppm et augmente à 1623 ppm et 6572 ppm dans les deux points d'analyse suivant (augmentation totale d'un facteur 11).

De très fortes teneurs se maintiennent jusqu'à l'échantillon BVAL 31, à la fois dans les faciès marneux et calcarénitiques. Dans le détail, ces teneurs augmentent jusqu'à BVAL 7 (7159 ppm) puis diminuent progressivement jusqu'à retrouver des teneurs comparables à celles de la base de la coupe, autour de 700 ppm. Jenkyns et Clayton (1986) et Jenkyns *et al.* (1991) avaient déjà signalé la présence de carbonates manganifères dans les séries téthysiennes du Toarcien inférieur.

Il est possible en utilisant les données de spectrocathodoluminescence obtenues au MEB (Tableau 4 - 3 ; Figure 4 - 20), de discriminer la part de manganèse porté par la calcite (620 nm) et la

dolomite (640-650 nm), et par défaut dans les oxydes non luminescents. La Figure 4 - 20 présente la relation entre le Mn dosé dans la fraction soluble à l'acide acétique des échantillons et l'intensité de cathodoluminescence à 620 nm. Classiquement, une corrélation positive entre ces deux marqueurs indique que le Mn est essentiellement présente dans le réseau de la calcite des échantillons (Amieux, 1982 ; de Rafélis *et al.*, 2000). À l'inverse, une corrélation négative ou l'absence de corrélation indiquerait que le Mn se trouve i) hors du réseau de la calcite, donc dans une phase oxyde par exemple (Mn tétravalent) ou ii) dans une autre phase minérale. Dans le second cas, l'allure du spectre de la luminescence peut permettre de déterminer l'hôte minéralogique du manganèse.

Sur les échantillons de Valdorbja, une relation linéaire existe ($r^2 = 0,83$) sur tous les points où le manganèse est porté dans le réseau de la calcite, c'est le cas de tous les niveaux compris entre 370 et 360 mètres. Dans cet ensemble, l'échantillon BVAL 7 présente une plus forte teneur en manganèse qui peut s'expliquer par la présence de dolomite (épaulement à 650 nm).

En revanche, cette relation linéaire ne s'observe pas dans les premiers niveaux marneux des Marnes de Monte Seronne (éch. BVAL 1 à 12) pourtant riches en manganèse (~ 5000 ppm). Les phases d'oxydes de manganèse peuvent expliquer un "surplus" de manganèse dosé, puisqu'il est vraisemblable que l'attaque à l'acide acétique mette, au moins en partie les oxydes en solution (de Rafélis, 2000 ; de Rafélis *et al.*, 2000). Cette phase expliquerait donc que le niveau basal des marnes ne suive pas la corrélation linéaire.

Échantillon	Mn (ppm)	Intensité de CL brute	Intensité de CL normalisée
BVAL30	931	6226	1,27
BVAL29	2209	13733	2,80
BVAL28	1485	12712	2,59
BVAL27	1807	10966	2,23
BVAL25	3306	20300	4,14
BVAL23	2307	14681	2,99
BVAL21	852	8557	1,74
BVAL20	972	10676	2,18
BVAL19	1560	3769	0,77
BVAL17	2504	19637	4,00
BVAL14	3638	26159	5,33
BVAL12	2278	1048	0,21
BVAL10	5228	8340	1,70
BVAL7	7159	19200	3,91
BVAL6	4189	3520	0,72
BVAL3	5297	8174	1,67
BVAL1	6572	1810	0,37
BVALB	829	3271	0,67
BVALA	622	2589	0,53

Tableau 4 - 3 : Données de cathodoluminescence à 620 nanomètres des sédiments de la coupe de Valdorbja (données : de Rafélis, inédit)

les normalisations sont faites en rapportant les mesures à un standard mesuré dans les mêmes conditions analytiques (craie du Bassin de Paris, coupe de Douvrend)

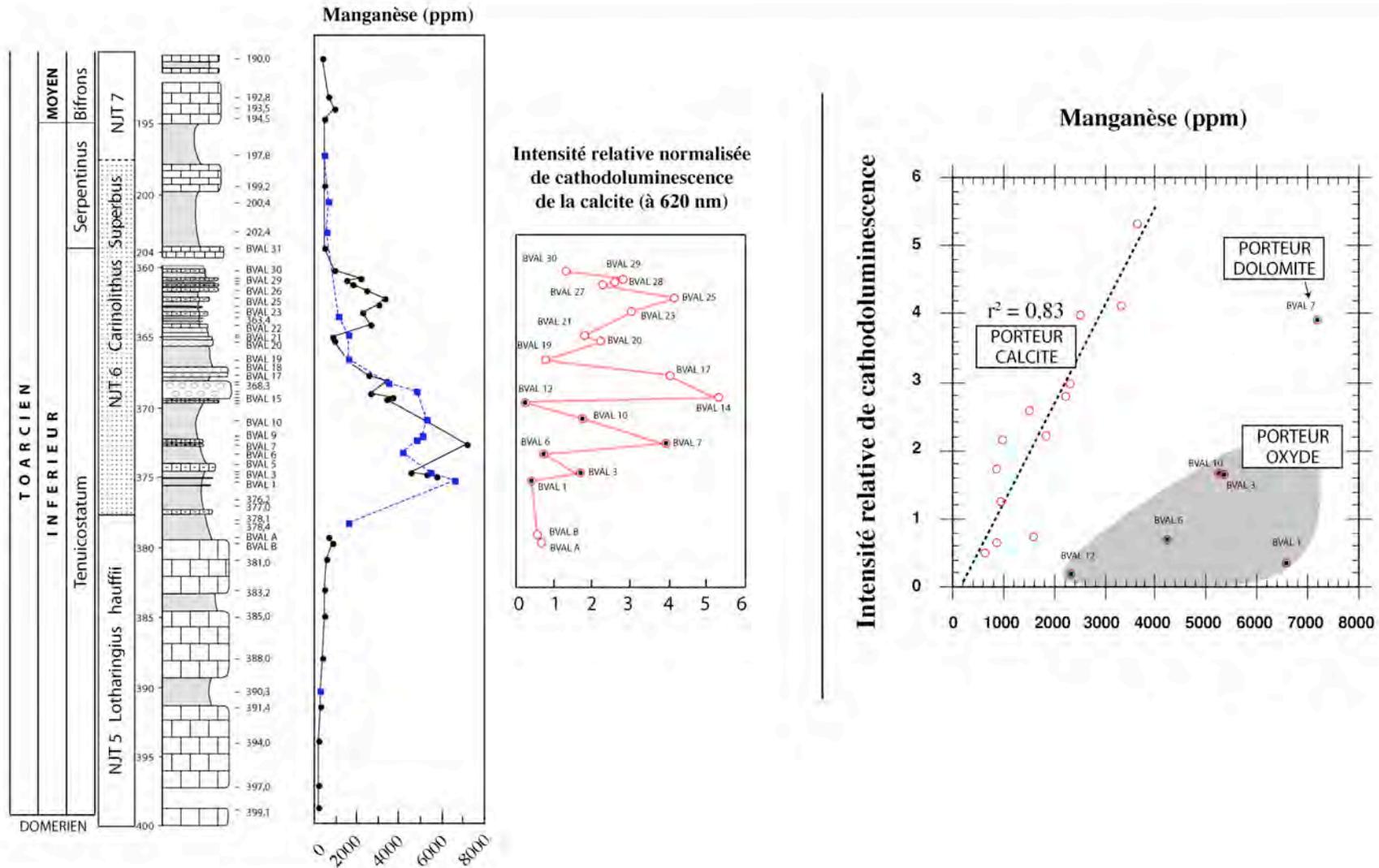


Figure 4 - 20 : Comparaison des teneurs en manganèse des carbonates et des données de cathodoluminescence (de Rafélis, inédit).

Utilisation de l'évolution des teneurs en manganèse comme traceurs des conditions rédox

La démonstration d'une relation entre les teneurs en manganèse et le statut rédox de la colonne d'eau et du sédiment a déjà été présentée pour le Toarcien de Sancerre ou sur d'autres exemples (*e.g.*, Renard *et al.*, 2005). À Valdorbia, ce scénario est relativement différent de celui de Sancerre car au cours du Toarcien basal, les conditions environnementales sont moins confinées, avec un milieu plus oxygéné que dans le Bassin de Paris. Ainsi, nous proposons la séquence suivante de l'évolution comparée des teneurs en manganèse des carbonates et des oxydes :

- Le début de la sédimentation marneuse (intervalle BVAL A – BVAL 12) est marqué par une signature mixte calcite – oxydes de la distribution du manganèse dans les sédiments (à l'exception de BVAL 7 où une contribution dolomitique se surimpose). Les conditions sont alors relativement oxydantes (bioturbation, absence de pyrite) et les oxydes qui arrivent sous forme particulière depuis le continent sont conservés dans le sédiment.

- À partir de BVAL 14, on observe un signal essentiellement porté par la calcite (Mn^{2+} incorporé dans le réseau). Il existe une relation linéaire entre le manganèse dosé et l'intensité de CL à 620 nm. Les arguments sédimentologiques affirmant des conditions réductrices (disparition de la bioturbation, présence de pyrite, augmentation des teneurs en COT) rendent bien compte de cette hypothèse dans laquelle ce flux terrigène de manganèse sous l'état de valence +IV est réduit sous forme +II puis réincorporé dans le réseau de la calcite. Dans le détail, les échantillons BVAL 14 et 17, situés au début du "*livello anossico*" montrent des teneurs de Mn dans la calcite bien plus élevées que dans le reste des Marnes de Monte Seronne. Cela pourrait être la conséquence de l'addition du flux détritique (bruit de fond) et du flux issu de la déstabilisation des oxydes déjà présents dans le milieu au moment de l'installation des conditions anoxiques. Ce qui correspondrait alors au pic de Mn décrit à Sancerre (Figure 3 - 23), les teneurs étant très proches dans les deux cas.

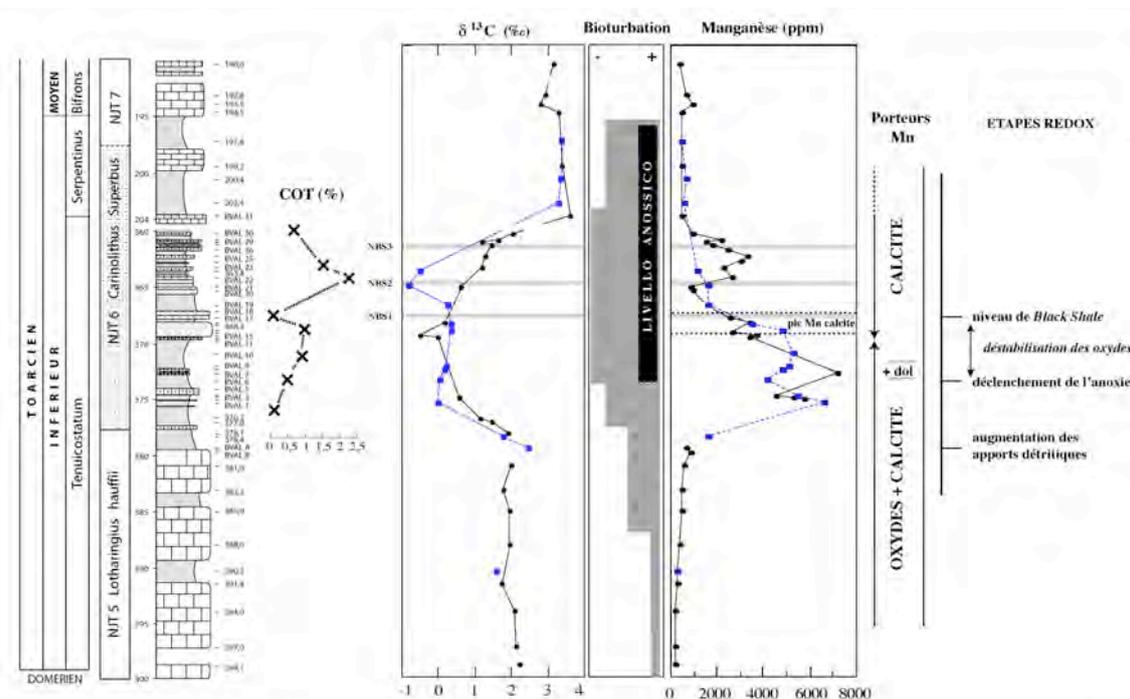


Figure 4 - 21 : Évolution de l'état rédox de la colonne d'eau et du milieu interstitiel à partir de l'évolution des teneurs en manganèse dans les différents porteurs minéralogiques.

Cette approche permet ainsi de suivre l'évolution de la physico-chimie de l'eau de mer dans un contexte où les teneurs en COT restent relativement faibles par rapport au domaine NW Européen, et de préciser le lien entre l'anoxie et l'excursion négative du rapport isotopique du carbone des carbonates.

Ceci pallie à l'enregistrement discontinu et les faibles teneurs en COT qui ne permettent pas de positionner précisément le début de la période anoxique. Ces données montrent que l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates est préalable à l'installation de l'anoxie du Toarcien inférieur (Figure 4 - 21). Si les conditions environnementales sont assez différentes entre les deux sites, la chronologie accident du $\delta^{13}\text{C}$ - anoxie est toutefois la même entre le sondage de Sancerre et la coupe de Valdorbja. Nous mettons ici en évidence une même manifestation minéralogique et géochimique du déclenchement de l'anoxie.

II. 1. 7. Synthèse et conclusion de l'étude de la coupe de Valdorbia

La coupe de Valdorbia présente la succession typique des dépôts du Bassin de Marches-Ombrie. Les faciès carbonatés du sommet de la Corniola et de la base des Marnes de Monte Seronne montrent une grande constance dans l'enregistrement des paramètres géochimiques.

Dans les faciès marneux au sein desquels s'intercalent trois minces niveaux de *Black Shales* un accident négatif du rapport isotopique du carbone s'exprime avec une amplitude de -3‰ au niveau de la zone à ammonites Mirabile ou la zone à nannofossiles à Superbus. Il s'accompagne d'une chute des rapports de l'oxygène. Après cette excursion, la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ présente une allure très différente de celle connue avant cette perturbation isotopique avec des rapports constants mais décalés de +1,5‰.

L'évolution des conditions rédox de la tranche d'eau et du sédiment peut être reconstruite en utilisant les fluctuations des teneurs en manganèse dans la calcite en distinguant la contribution du flux terrigène et d'un flux de déstabilisation des phases oxydes en réponse à la mise en place d'un environnement réducteur. Il est ainsi démontré que l'accident isotopique du carbone intervient avant la phase anoxique du T-OAE et que, lorsque les rapports du $\delta^{13}\text{C}$ retrouvent leurs valeurs initiales, cette anoxie se maintient. Nous envisagerons dans le chapitre suivant un possible lien de cause à effet entre ces deux événements géochimiques.

II. 2. La coupe de Migiana

II. 2. 1. Présentation générale

Cette coupe se situe à quelques kilomètres à l'Ouest de la ville de Pérouse (Figure 4 - 14). Elle est accessible aux abords du stade de la commune de Migiana di Monte di Malbe. Elle couvre l'intervalle Domérien terminal - Toarcien inférieur. Le cadre biostratigraphique utilisé est repris de la succession des horizons à ammonites proposée par Macchioni (2002) dans un travail qui a servi de domaine-charnière entre le secteur boréal et méditerranéen pour les équivalences biostratigraphiques de ces deux provinces (*cf.* chapitre 1 - § II. 3. 1.).

La puissance de cette série est faible puisque l'intervalle étudié a une épaisseur d'environ 4 mètres sur cette coupe. Rappelons qu'il s'exprime sur plus de 35 mètres à Valdorbis. L'environnement de dépôt peut être rapproché à celui de la coupe de Somma (Mattioli et Pittet, 2002), distante d'environ 50 kilomètres. Pour ces deux coupes, leur faible puissance est expliquée par une zone de haut-fond pélagique liée à la tectonique syn-sédimentaire (Figure 1 - 23) avec des paléop profondeurs modestes¹.



Figure 4 - 22 : Photographie de la coupe de Migiana

On observe les derniers bancs calcaires de la Corniola, surmontés des Marnes de Monte Seronne

¹ L'échantillonnage de cette coupe a été réalisé avec le concours de Hugues Accarie

II. 2. 2. Lithostratigraphie et biostratigraphie

La Corniola correspond aux derniers dépôts du Domérien. Elle se développe depuis la base de la coupe jusqu'à la cote 240 centimètres, bancs 1 à 10 inclus (Figure 4 - 22, Figure 4 - 23). La sédimentation est globalement carbonatée, les barres calcaires sont séparées par des interbancs marneux plus minces. Précisons enfin que l'ensemble banc marneux 9 et la barre carbonatée 10 sont datés du Toarcien inférieur, zone à Polymorphum, sous-zone à Simplex (*syn.*, Paltus).

Les **Marnes de Monte Seronne** débutent après une surface de discontinuité sédimentaire exprimée par un joint sec ondulé. Les dépôts sont argileux à marneux avec quelques niveaux plus carbonatés mais souvent noduleux. D'un point de vue biostratigraphique, les bancs 11 à 15 appartiennent à la zone à Polymorphum, sous-zone à Mirabile. La partie supérieure de cette formation est datée de la sous-zone à Semicelatum.

La **Formation RAUM** (*Rosso Ammonitico Umbro-Marchigiano*) est représentée sur les 30 derniers centimètres de la coupe par un niveau calcaire noduleux rouge. Elle est datée de la zone à Levisoni, sous-zone à Elegantulum (Macchioni, 2002). Un spécimen de *Hildaites levisoni* [Simpson, 1843] (Guérin-Franiatte, *comm. pers.*) a été trouvé dans le banc 23. Ceci permet de confirmer que l'apparition de *E. elegantulum* est bien antérieure à celle de *H. levisoni*. Or, c'est cette dernière espèce qui est utilisée comme index de la zone à Falciferum (Levisoni, *méd.*) à Valdorbis. La découverte de ce spécimen dans le cadre de notre étude s'avère donc importante pour les corrélations biostratigraphiques entre les coupes du Bassin d'Ombrie-Marches, mais aussi dans la comparaison avec le domaine NW européen.

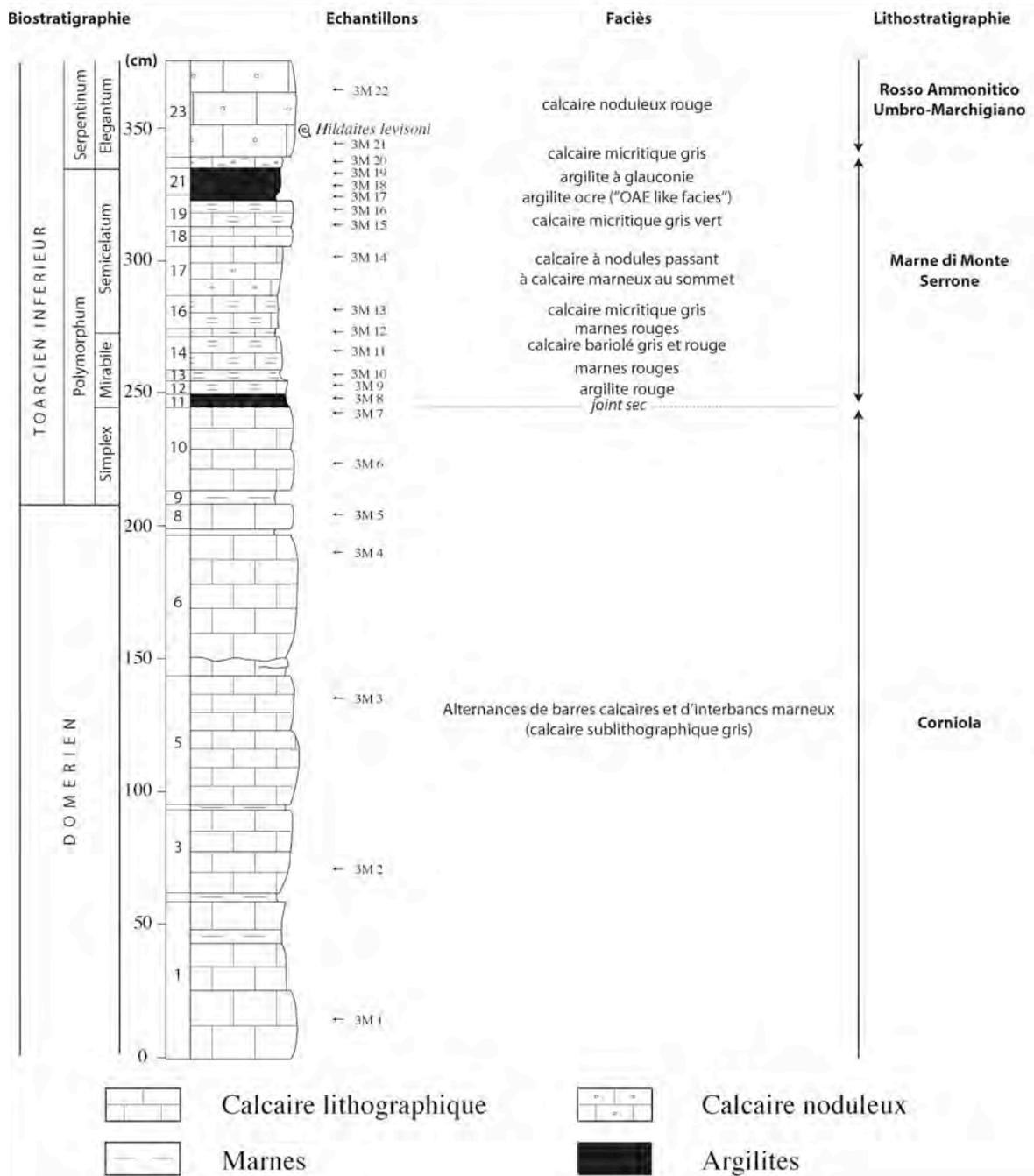


Figure 4 - 23 : Biostratigraphie et lithostratigraphie de la coupe de Migiana
biostratigraphie d'après Macchioni, 2002

II. 2. 3. Évolution des faciès et des taux de carbonates du Toarcien inférieur

Les dépôts de la Corniola (bancs 9 et 10) correspondent à des calcaires sublithographiques gris massifs avec des taux de carbonates compris entre 90 et 100% (Figure 4 - 25).

Après un joint de stratification sec, le banc 11 appartenant aux Marnes de Monte Seronne s'exprime sous un faciès argileux rouge (échantillon 3M8, 18% CaCO₃).

Dans le banc 12, le taux de carbonate montre à nouveau une valeur plus forte (92%), alignée sur la décroissance des teneurs de la Corniola. Le banc 13, composé de marnes rouges, enregistre une chute de moitié du taux de carbonate (47%).

Le banc 14 se présente sous la forme de calcaires bariolés rouges et gris. Jusqu'au banc 19, les teneurs en carbonates augmentent progressivement jusqu'à des teneurs d'environ 90% (3M15 et 16). Ce niveau contient une quantité appréciable de glauconie.

Le banc 20 correspond pour Macchioni (2002) à un faciès pseudo-organique ("*OAE-like facies*"). Sa calcimétrie montre une chute très importante de la fraction carbonatée dans ce niveau argileux (3M17 ; 7%). Ces valeurs très basses se maintiennent dans le banc 21 (3M18 et 19, respectivement 8% et 11%) et correspondent à des argilites à glauconie. Les bancs 20 et 21 renferment quant à eux une quantité non négligeable de sphène détritique (titanite) visible en microscopie optique et détectable en DRX. La présence de cette phase minérale sous-entend qu'un continent est relativement proche qui alimenterait le bassin en minéraux détritiques issus de l'érosion de roches magmatiques. À cette période, la seule possibilité serait le bloc corso-sarde affleurant au Nord de ce secteur (Figure 1 - 19).

Les bancs 22 et 23 s'enrichissent considérablement en carbonates (~ 80%) et livrent de nombreux nodules carbonatés, caractéristiques de l'*Ammonitico Rosso*.

En résumé, les taux de carbonate sont relativement élevés sur l'intervalle Domérien – Toarcien inférieur par rapport à la coupe de Valdorbia. Cela reflète la position de Migiana en haut-fond pélagique qui explique également l'expression de faciès condensés. Toutefois, deux niveaux franchement argileux s'expriment sur cette coupe, l'un à la transition des sous-zone Simplex à Mirabile, le second au sommet de la biozone à Polymorphum.

II. 2. 4. Évolution des assemblages de particules carbonatées

La proportion de nannofossiles calcaires est très faible sur l'ensemble de l'intervalle étudié. Ils disparaissent totalement dans les niveaux très peu carbonatés à la faveur de monocristaux xénomorphes calcitiques pour lesquels aucun critère ne permet d'en proposer une origine. Les schizosphères présentent des recristallisations importantes et les rares coccolithes sont également mal

préservés. Aucune trace de dolomite n'a été observée en microscopie optique selon les critères morphologiques et par les teintes de biréfringence caractéristiques de cette phase. Elle n'a pas été détectée par DRX.

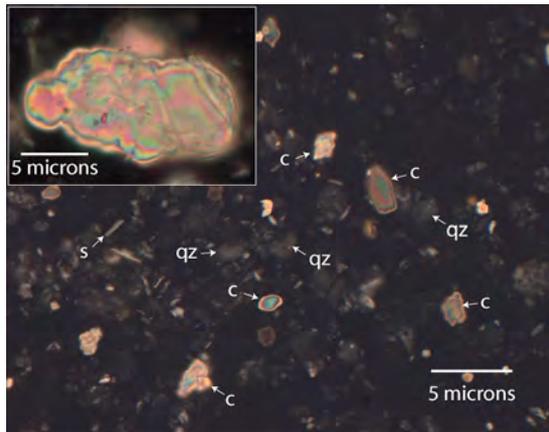


Figure 4 - 24 : Microphotographie en lumière analysée de l'échantillon 3M18 de la coupe de Migiana.

On note la très faible proportion de carbonates ; les particules détritiques sont les quartz (en gris) et le sphène (baguettes allongées).

En encadré : détail à fort grossissement d'un grain calcitique d'origine indéterminée.

Dans leurs travaux sur la coupe de Somma, Mattioli et Pittet (2002) montrent que la proportion des nannofossiles calcaires (schizosphères et coccolithes) est très faible par rapport au carbonate total des sédiments. Ils notent toutefois que leurs abondances absolues augmentent dans les niveaux peu carbonatés, ce qui ne s'observe pas à Migiana.

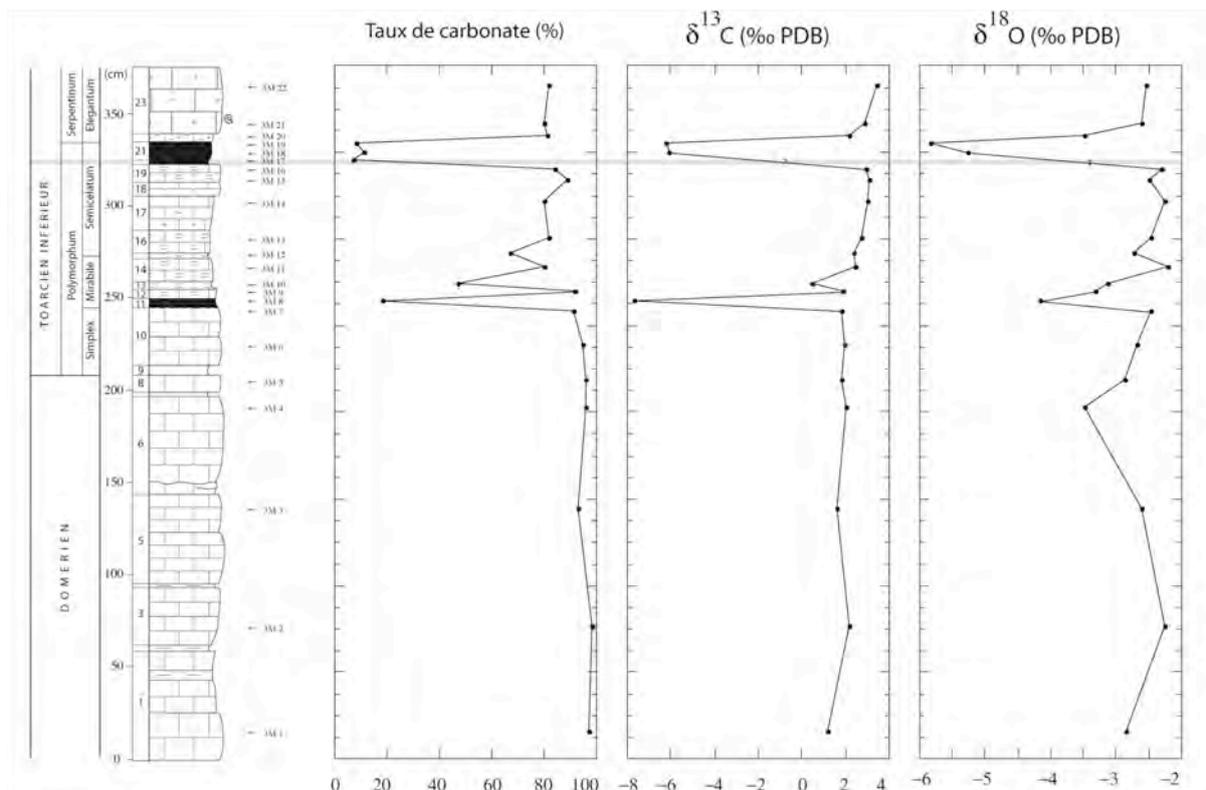


Figure 4 - 25 : Évolution du taux de carbonates (calcite) et des isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de la coupe de Migiana.

II. 2. 5. Géochimie isotopique des carbonates

Rapport isotopique du carbone

Dans les bancs carbonatés de la Corniola, les rapports isotopiques du carbone des carbonates varient relativement peu (1,20‰ à 2,02‰) et montrent une légère augmentation dans cet intervalle (Figure 4 - 25) expliquée par l'augmentation de la productivité primaire.

Au niveau de la zone à Polymorphum, sous-zone à Mirabile, le banc 11 qui surmonte la discontinuité sédimentaire, enregistre une chute très importante du $\delta^{13}\text{C}$ (éch. 3M8, $\delta^{13}\text{C} = -7,71\%$). Cette mesure représente un décalage de **-9‰** par rapport aux dépôts de la Corniola.

Le banc 12 connaît un retour des rapports isotopiques du carbone comparable à ceux des bancs du sommet de la Corniola. Après une légère diminution pour le banc 13, la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ enregistre ensuite une augmentation constante jusqu'au toit du banc 19 (3M16 ; $\delta^{13}\text{C} = 2,95\%$).

Aucune analyse isotopique fiable n'a pu être obtenue pour le banc n°20 (éch. 3M17), trop peu carbonaté. La chute du taux de carbonates du banc 21 (2 échantillons) s'accompagne d'une chute très importante des $\delta^{13}\text{C}$ d'amplitude **-9 ‰**. La position biostratigraphique de cet accident isotopique correspond à la limite des zones à ammonites Polymorphum – Serpentinum.

Le banc noduleux 22, retrouvant un taux de carbonate de l'ordre de 80% enregistre des valeurs isotopiques en carbone comparables à celles précédant la chute (2,19‰). Ces valeurs augmentent ensuite dans le faciès *ammonitico rosso* (2,84‰ et 3,43‰).

Rapport isotopique de l'oxygène

Les rapports isotopiques de l'oxygène des carbonates de la Corniola (Figure 4 - 25) varient entre -3,47‰ (éch. 3M4) et -2,25‰ (éch. 3M2). En s'affranchissant dans un premier temps de l'effet de la salinité, la rapport moyen du $\delta^{18}\text{O}$ indiquerait des températures de l'eau de mer à partir de laquelle la calcite a précipité de l'ordre de 23°C (Epstein *et al.*, 1953 pour $\delta_w = -1\%$, Jenkyns *et al.*, 1991).

À partir du banc 3 et jusqu'à la limite Domérien-Toarcién, la courbe du $\delta^{18}\text{O}$ montre une augmentation de + 0,8‰. La partie supérieure de cette Formation (bancs 8 à 10) enregistre une évolution positive de + 1‰ de ce rapport. Le banc argileux 11 enregistre des valeurs très faibles ($\delta^{18}\text{O} = -4,18\%$). Ce banc montre donc une perturbation majeure des rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène.

Les rapports augmentent ensuite progressivement jusqu'au banc 19. Le second groupe de points très négatifs en $\delta^{13}\text{C}$ (éch. 3M18 et 3M19) est également isotopiquement allégé en oxygène

(respectivement $-6,27\text{‰}$ et $-5,84\text{‰}$), représentant une chute de $-3,5\text{‰}$ environ par rapport au banc 19. Les rapports isotopiques de l'oxygène augmentent ensuite avec des valeurs de $-2,5\text{‰}$ dans le RAUM.

II. 2. 6. Géochimie élémentaire des carbonates

Strontium

L'évolution des teneurs en strontium (Figure 4 - 26) montre une tendance négative à long terme sur l'intervalle étudié avec des valeurs particulièrement basses par rapport aux autres coupes boréales et téthysiennes présentées précédemment (< 300 ppm). Les plus fortes valeurs sont mesurées dans la Corniola (252 ppm en moyenne) et y montre un appauvrissement régulier de 275 ppm (éch. 3M2) à 241 ppm (éch. 3M7). Cette diminution constante peut suggérer une augmentation des apports d'eaux douces. Cette chute est plus prononcée dans les Marnes de Monte Seronne et le RAUM, les teneurs fluctuant avec le taux de carbonate des échantillons ($r = 0,93$). Dans cet intervalle, les teneurs passent de 241 ppm à 174 ppm.

Accompagnant les deux chutes des $\%CaCO_3 - \delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ (3M8 et 3M18-19), on observe un effondrement des teneurs en strontium (3M8 : 36 ppm ; 3M18 : 23 ppm ; 3M19 = 98 ppm). L'échantillon 3M17 (argilite ocre) montre des teneurs encore plus faibles, de l'ordre de 30 ppm. Ces très faibles teneurs en strontium paraissent difficilement compatibles avec une calcite d'origine primaire ; ces teneurs seraient même trop basses pour refléter un apport massif d'eau douce ; puisque ces gammes de valeurs sont en dessous de celles des eaux de rivières actuelles.

Dans la partie sommitale de la coupe, les teneurs augmentent avec la remontée des taux de carbonates et de leurs rapports isotopiques en oxygène.

Magnésium

Dans la Corniola, les teneurs en magnésium sont relativement stables (3000 ppm en moyenne). Les teneurs fluctuent ensuite dans les Marnes de Monte Seronne entre 1237ppm et 2306 ppm. Des tendances peuvent y être décrites : une augmentation progressive des teneurs du banc 11 au sommet du banc 16 (1237 ppm à 4195 ppm) suivie d'une diminution tout aussi progressive jusqu'aux argilites du banc 21 (3M18 ; 1838 ppm). On observe ainsi une diminution concomitante des teneurs en magnésium avec celles de du strontium. Les bancs du RAUM (22 et 23) enregistrent des valeurs plus fortes (~ 4000 ppm).

Fer

Les teneurs en fer sont constantes sur tout l'intervalle (~ 750 ppm). Les argilites ocre (éch. 3M17) et à glauconie (éch. 3M18) enregistrent des teneurs respectives de 6362 ppm et 2585 ppm. Les dépôts géochimiquement marqués par le second accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ s'accompagnent ainsi de très fortes teneurs en fer, sept fois plus élevées que les teneurs de fond.

Les teneurs dans le RAUM diminuent ensuite tout en restant légèrement supérieures à celles observées dans la première partie de la coupe.

Manganèse

Le comportement général du manganèse dans les carbonates est comparable à celui du fer. La limite Domérien-Toarcien ne s'accompagne pas de fortes teneurs qui suivraient le cadre séquentiel de troisième ordre. Pourtant, la présence d'un Toarcien basal est avérée à Migiana par la présence des espèces index de la zone à Simplex.

À partir du banc 20, les teneurs en manganèse sont plus fortes ; les argilites ocre (3M17) contiennent approximativement 1200 ppm de Mn mais par rapport au fer, se maintiennent jusqu'au banc 22 tout en montrant une diminution progressive.

La partie sommitale de la coupe enregistre ensuite une décroissance progressive des teneurs en manganèse. Les teneurs mesurées dans le RAUM sont comparables à celles précédant l'intervalle très peu carbonaté.

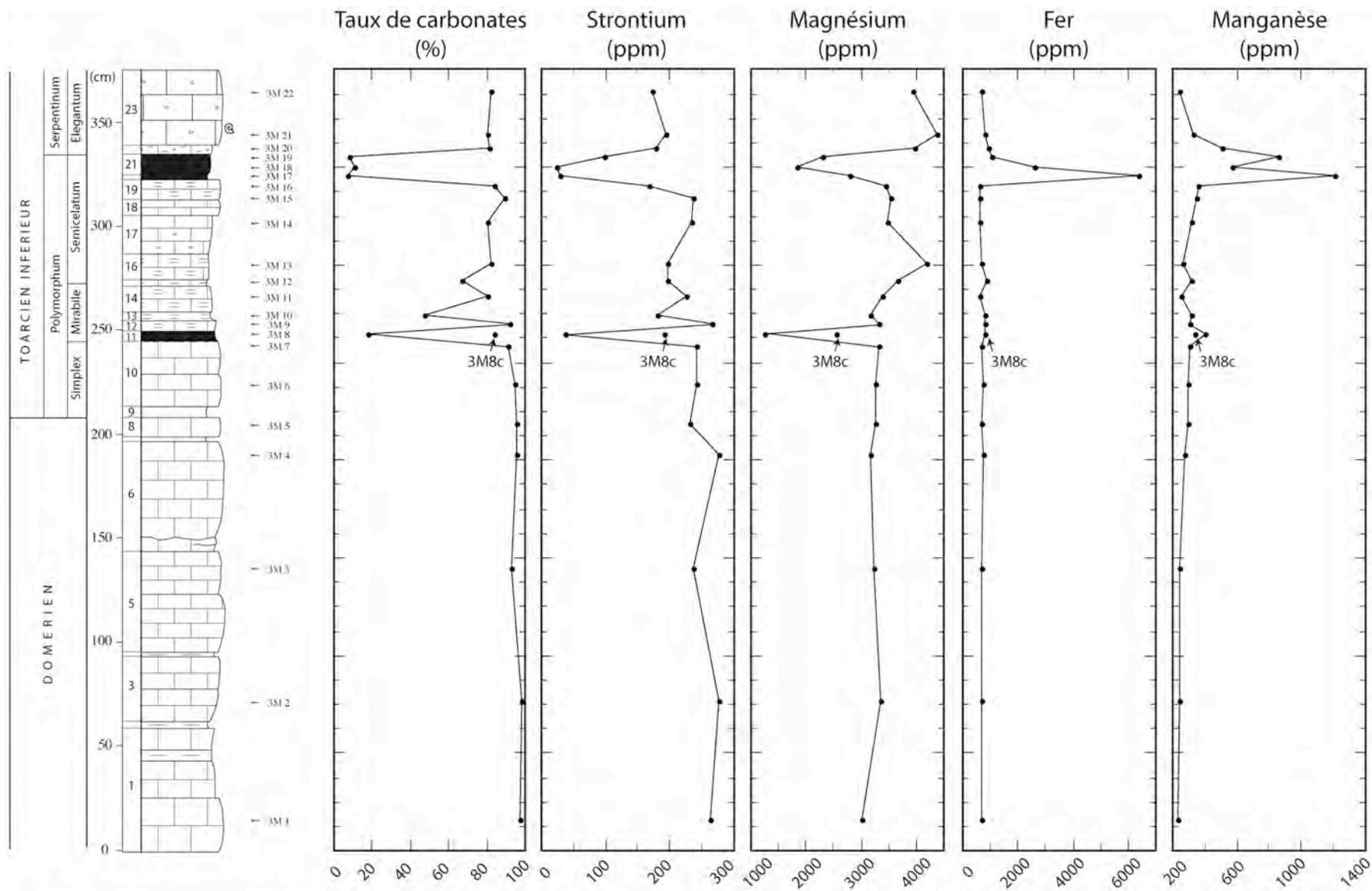


Figure 4 - 26 : Taux de carbonates et évolution des teneurs en éléments traces des carbonates de la coupe de Migiana

II. 2. 7. Synthèse et conclusions de l'étude de la coupe de Migiana

Les dépôts de cette coupe reflètent un environnement très différent par rapport aux sites classiques du bassin et notamment la coupe de référence de Valdorbia : les dépôts sont très condensés, les taux de carbonates sont élevés, sauf dans deux passées argileuses. Il n'y a en outre aucune trace de matière organique. L'origine de la calcite reste toutefois indéterminée sur cette coupe où l'abondance des nannofossiles calcaires est très faible.

La coupe de Migiana permet de reconnaître deux accidents négatifs du rapport isotopique du carbone dont les caractéristiques et les événements associés sont repris dans le Tableau 4 - 4. Le second peut être corrélé biostratigraphiquement à l'événement mondial (sommet de Polymorphum).

	Position biostratigraphique	amplitude	% CaCO ₃	δ ¹⁸ O	Sr	Mg	Fe et Mn
2	Sommet Tenuicostatum	-9‰	<10%	↓↓↓	↓↓↓	↓↓	↓↓↓
1	intra Tenuicostatum	-9‰	18%	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	-

Tableau 4 - 4 : Positions biostratigraphiques et caractéristiques géochimiques des deux accidents négatifs du δ¹³C de la coupe de Migiana

Dans la zone à Tenuicostatum, sous-zone à Mirabile, le premier accident du premier niveau marneux des Marnes de Monte Seronne ne correspond à aucun autre accident isotopique documenté, ni dans le Bassin d'Ombrie-Marches ni en province boréale. Pourtant, il est associé à des perturbations géochimiques (chute des teneurs en strontium et du magnésium) dans un faciès très argileux.

Au sommet de la zone à Tenuicostatum, le deuxième accident du δ¹³C se marque avec des évolutions géochimiques du strontium et de l'oxygène accusant tous deux une chute significative. Il est également associé à de fortes teneurs en manganèse et fer.

Les très fortes amplitudes des accidents négatifs du δ¹³C dans les deux passées argileuses, associées à une chute drastique des taux de calcite ainsi qu'une forte incertitude de la validité primaire de cette calcite dans ces niveaux (strontium) nous incitent à remettre en question la signification de l'enregistrement géochimique des accidents de cette coupe.

Si cette coupe s'est avérée très utile pour établir des corrélations biostratigraphiques entre le domaine NW et Sud européens, force est de constater qu'elle n'est pas utilisable d'un point de vue géochimique et chimiostratigraphique. La découverte au cours de notre étude de l'espèce *Hildaites levisoni* est en revanche d'un grand intérêt biostratigraphique.

III. SYNTHÈSE DES SITES D'EUROPE MÉRIDIONALE

III. 1. Le Bassin d'Ombrie-Marches

Comme nous l'avons vu pour le domaine Nord-Ouest européen, la difficulté d'une corrélation stratigraphique des excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle mondiale débute au sein même d'un bassin. Pour les sites téthysiens, une difficulté supplémentaire réside dans les nombreux problèmes de nomenclature biostratigraphiques énoncés précédemment. Pourtant, des sites peu éloignés et d'environnements comparables doivent montrer des enregistrements géochimiques similaires, c'est ce que nous allons tenter d'établir en comparant les sites présentés dans ce travail aux coupes déjà étudiées et publiées.

Dans un premier temps, nous comparerons deux sites héli-pélagiques : Vardorbia et Pozzale (Bucefalo Palliani *et al.*, 1998 ; Mattioli, 1995 ; Morettini, 1998 ; Mattioli et Pittet, 2002) et deux sites de haut-fond : Migiana et Somma (Morettini, 1998 ; Mattioli *et al.*, 2004b). La position de ces sites est donnée dans la Figure 4 - 14. Puisque nous avons montré que les accidents du $\delta^{13}\text{C}$ de la coupe de Migiana, (dont le second serait corrélable biostratigraphiquement avec l'événement de la sous-zone à *Elegantulum*) étaient très certainement imputables à la diagenèse, nous tenterons d'établir si ce phénomène affecte tous les sites de ce type d'environnement.

III. 1. 1. Les coupes d'environnement héli-pélagique : Vardorbia et Pozzale

La coupe de Pozzale se situe dans un environnement plus proximal par rapport à la plateforme du Latium-Abruzzes que la coupe de Vardorbia (Figure 4 - 14). Pourtant, pour Mattioli et Pittet (2002), cette coupe correspondrait à un milieu plus profond par rapport aux sites de Vardorbia ou de Colle d'Orlando (Parisi *et al.*, 1998).

Deux cadres biostratigraphiques ont été établis pour les deux coupes de Pozzale et Vardorbia basés i) sur l'évolution des taxons méditerranéens pour les ammonites et ii) sur l'évolution de la nannoflore calcaire où la NJT 6 à *C. superbis* est représentée intégralement. L'évolution des faciès et des teneurs en COT offrent, de plus, un cadre lithostratigraphique qui nous permet une tentative de corrélation intégrant toutes ces informations (Figure 4 - 27).

Sur les enregistrements isotopiques comparés des deux sites, on peut reconnaître dans les deux cas une évolution commune du $\delta^{13}\text{C}$, avec :

- des valeurs relativement stables ($\sim 2\%$) à la base des deux coupes,
- un accident négatif d'amplitude $-3,5\%$,
- des valeurs qui se stabilisent ensuite autour de $+3\%$.

On observe donc deux évolutions du $\delta^{13}\text{C}$ relativement comparables. Toutefois, dans les corrélations fines que l'on peut faire, une différence se marque sur les débuts des enregistrements des événements du $\delta^{13}\text{C}$. En effet, à Pozzale, cet accident négatif survient brutalement à la base de NJT 6, alors qu'à Valdorbis, la chute paraît anticipée mais s'exprime de manière plus progressive. Il est important de signaler que dans les deux coupes, la mesure des $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates à la transition NJT 5 et NJT 6 est relativement proche, autour de 0‰. Ces deux points peuvent suggérer que les premiers mètres des marnes de la formation des Marnes de Monte Seronne ne soient pas représentés à Pozzale (hiatus sédimentaire).

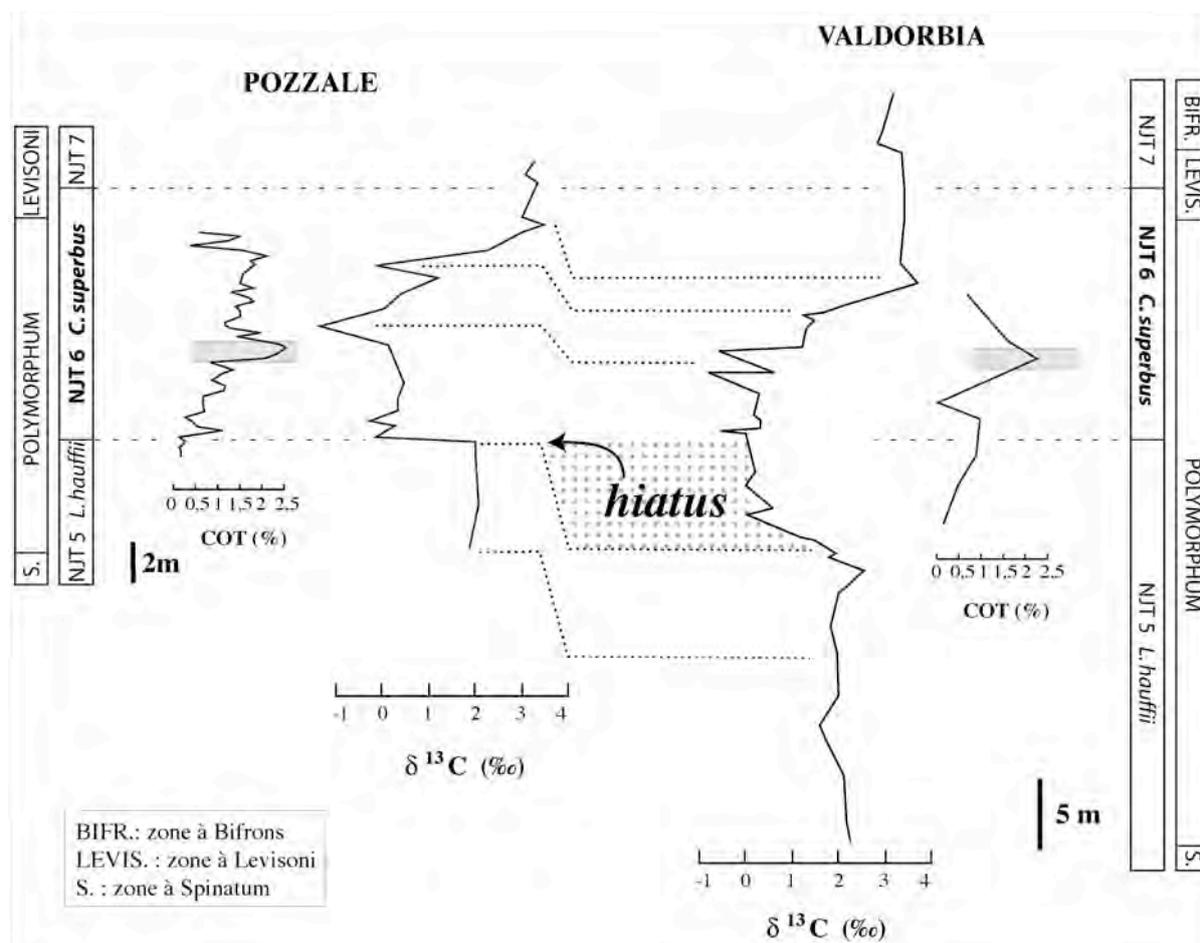


Figure 4 - 27 : Corrélation biostratigraphique et géochimique des coupes de Pozzale et Valdorbis en Ombrie-Marches. Données Pozzale : Bucefalo Palliani *et al.*, 1998. Équivalence des cadres biostratigraphiques d'après Mattioli *et al.*, 2004a.

En résumé, l'enregistrement dans deux coupes relativement éloignées, mais correspondant à des environnements de dépôt somme toute semblables confirme un événement isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ unique, synchrone et de même amplitude dans le Bassin d'Ombrie-Marches qui se marque dans la nannozone NJT 6 à *C. superbis* correspondant approximativement à la sous-zone à ammonites à *Elegantulum* (Mattioli *et al.*, 2004a). Les valeurs les plus négatives du $\delta^{13}\text{C}$ sont associées aux maxima

des teneurs en carbone organique total dont la préservation a été permise lors d'épisodes d'anoxie de la zone photique (Pancost *et al.*, 2004).

III. 1. 2. Les séries condensées : Migiana et Somma

Dans ce type d'environnement, le Toarcien inférieur s'exprime avec des épaisseurs très modestes. Il est donc intéressant d'observer quel est l'effet d'une sédimentation si condensée sur les profils géochimiques et notamment l'excursion recherchée du rapport isotopique du carbone. Nous avons montré que la coupe de Migiana présentait deux artéfacts géochimiques (s'exprimant par des accidents isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ de -9‰). Le second peut être corrélé avec l'accident négatif de Valdorbia ("*OAE-like facies*" vs. "*livello anossico*" au sommet de la biozone à Polymorphum).

À Somma (Morettini et Bartolini, 1999), le Toarcien est représenté sur une épaisseur comparable à celle de Migiana et par des dépôts relativement identiques quoique légèrement moins carbonatés. L'évolution géochimique du $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 4 - 28) montre i) des valeurs générales proches de celles de Migiana (~2‰) sans évolution positive marquée à partir du Toarcien basal et ii) une très forte variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Toarcien inférieur. Trois intervalles montrant des perturbations brèves du $\delta^{13}\text{C}$ sont reconnus, mais l'absence de cadres biostratigraphiques comparables (ammonites vs. nannofossiles calcaires) rend difficile un essai de corrélation entre les deux sites. Toutefois, comme la nannozone à *C. superbus*, dans laquelle s'expriment ces événements géochimiques à Somma correspond *pro parte* à la zone à ammonites à Polymorphum (Mattioli *et al.*, 2004a, 2004b ; Mailliot *et al.*, 2006 ; Figure 1 - 5), ceci implique qu'on l'on peut corréler ces niveaux avec Migiana. Les amplitudes de ces événements enregistrés dans différents faciès (argilites, marnes, calcaires) sont moindres que ceux de Migiana, plus compatibles avec ceux des sites hémipélagiques. De plus, l'abondance absolue des nannofossiles calcaires à Somma rend plus plausible un signal géochimique d'origine primaire.

- À Migiana, le premier accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ se marque au changement de faciès calcaires → marnes avec une amplitude de -9‰. À Somma, on observe avec ce niveau-repère lithostratigraphique une évolution complexe du $\delta^{13}\text{C}$ avec des valeurs minimales montrant un écart de -2‰ par rapport à celles qui sont enregistrées dans les faciès carbonatés. Dans le détail, on retrouve dans les deux coupes l'évolution ' *diminution* → *remontée* → *diminution* → *remontée* ' (Figure 4 - 28) confortant leur corrélation stratigraphique.

- Le second accident observé à Migiana avec une amplitude très forte (-9‰) dans un niveau argileux du sommet de la zone à *Tenuicostatum* pourrait correspondre aux troisième accident du $\delta^{13}\text{C}$ de Somma (-3‰).

La corrélation du second accident du $\delta^{13}\text{C}$ à Somma (-3‰) est problématique puisqu'aucun événement ne lui correspondrait à Migiana. Ceci pourrait résulter de discontinuités sédimentaires dans ces environnements condensés, mais un enregistrement à plus haute résolution permettrait de confirmer ce point et d'affiner les corrélations proposées.

Le différentiel d'amplitude de ces événements peut plaider pour un signal primaire à Somma, avec des amplitudes des accidents négatifs proches de celles décrites pour les autres sites téthysiens. Si le signal géochimique à Migiana est porté par des particules calcitiques d'origine incertaine, à Somma, la composante biogénique (nannofossiles) semble plus certaine et abondante. Il est probable que la coupe de Somma enregistre l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$, mais il difficile d'expliquer un profil de la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ très différent par rapport à Valdorbia.

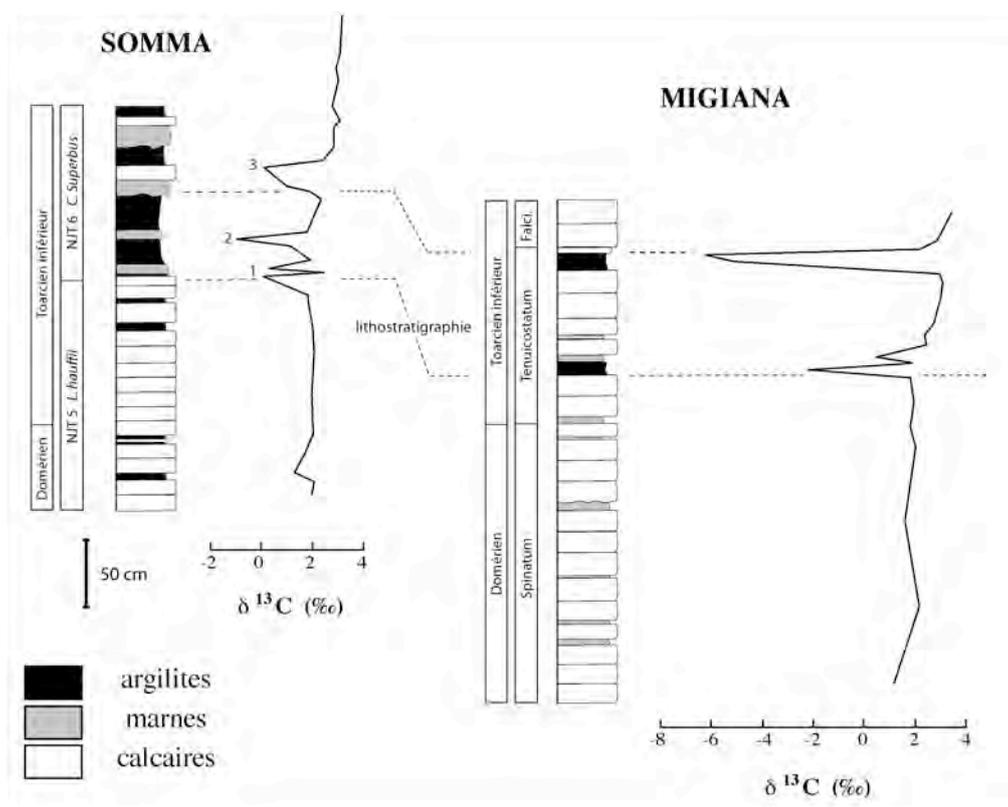


Figure 4 - 28 : Corrélations biostratigraphique et lithostratigraphique des coupes de Somma et de Migiana (Données de Somma : *in* Morettini, 1998)

En résumé, les corrélations des coupes de haut-fond ne sont pas simples avec des découpages biostratigraphiques difficilement comparables ainsi que des taux d'accumulation différents et plus ou moins discontinus. Par rapport aux environnements hémipélagiques, les sites de haut-fond sont

difficilement exploitable (diagenèse pour Migiana) ; la coupe de Somma pourrait indiquer que l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ se marquerait avec une amplitude plus faible dans cet environnement.

III. 2. Corrélation des sites méridionaux

En comparant l'ensemble des coupes présentées (Figure 4 - 29), on observe que chaque site présente une excursion négative du rapport isotopique du carbone. En combinant les cadres biostratigraphiques basées sur les ammonites et des nannofossiles calcaires, ces événements géochimiques sont tous compris au sein d'une sous-zone à ammonites, ce qui conforte l'idée d'un synchronisme de tous ces événements enregistrés dans le domaine d'Europe méridionale.

Lorsque la résolution de l'enregistrement paléontologique est suffisante et que l'apparition du genre *Hildaites* n'est pas utilisée seule pour définir la base de la zone à Levisoni (comme à Valdorbis), ce niveau peut être considéré comme un marqueur temporel fiable et apparaît indiquer le début des excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$. Le cas échéant, même si l'apparition du taxon *C. superbis* est légèrement antérieure à celle des *Eleganticeras*, ce bioévénement indique également le début de la chute des $\delta^{13}\text{C}$. Il permet de plus de corréler les coupes de hauts-fonds d'Italie centrale.

En résumé, le diachronisme apparent entre les sites boréaux et méridionaux, problème soulevé par Emmanuel *et al.* (2006), est bien dû à un problème biostratigraphique, lié à l'utilisation de *Hildaites levisoni*. Cette conclusion rejoint parfaitement les indications de Macchioni (2002) faites sur ces problèmes de corrélation. Plus généralement, le bioévénement à *C. superbis* apparaît comme plus discriminant pour ces tentatives de corrélations, au-delà du fait que l'enregistrement micropaléontologique est bien plus continu que celui des ammonites. Il permet en outre de comparer l'enregistrement téthysien à celui du domaine boréal et de postuler le synchronisme à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens.

III. 3. Discussion des amplitudes des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$

Mis à part les sites condensés du Bassin de Marches-Ombrie, tous les sites d'Europe méridionale enregistrent au sommet de la zone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*), correspondant au début de la NJT6 un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ d'amplitude de -3,5‰, ce qui constitue la moitié de l'amplitude moyenne des sites boréaux. La coupe de Peniche qui représente un environnement relativement confiné, qui ne serait pas exposé aux circulations Est-Ouest de la Téthys méditerranéenne du fait de la position diverticulaire du Bassin lusitanien enregistre l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ avec la même amplitude que les sites ouverts vers le domaine océanique.

Les bois présents dans la série hémipélagique de Peniche permettent de reconstituer l'évolution isotopique du CO₂ atmosphérique. Ce type d'analyse montre un accident du $\delta^{13}\text{C}$ d'amplitude -8%. Cette valeur est double par rapport au $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates téthysiens, mais rejoint celle des coupes du domaine boréal et celle des bois des coupes du Yorkshire.

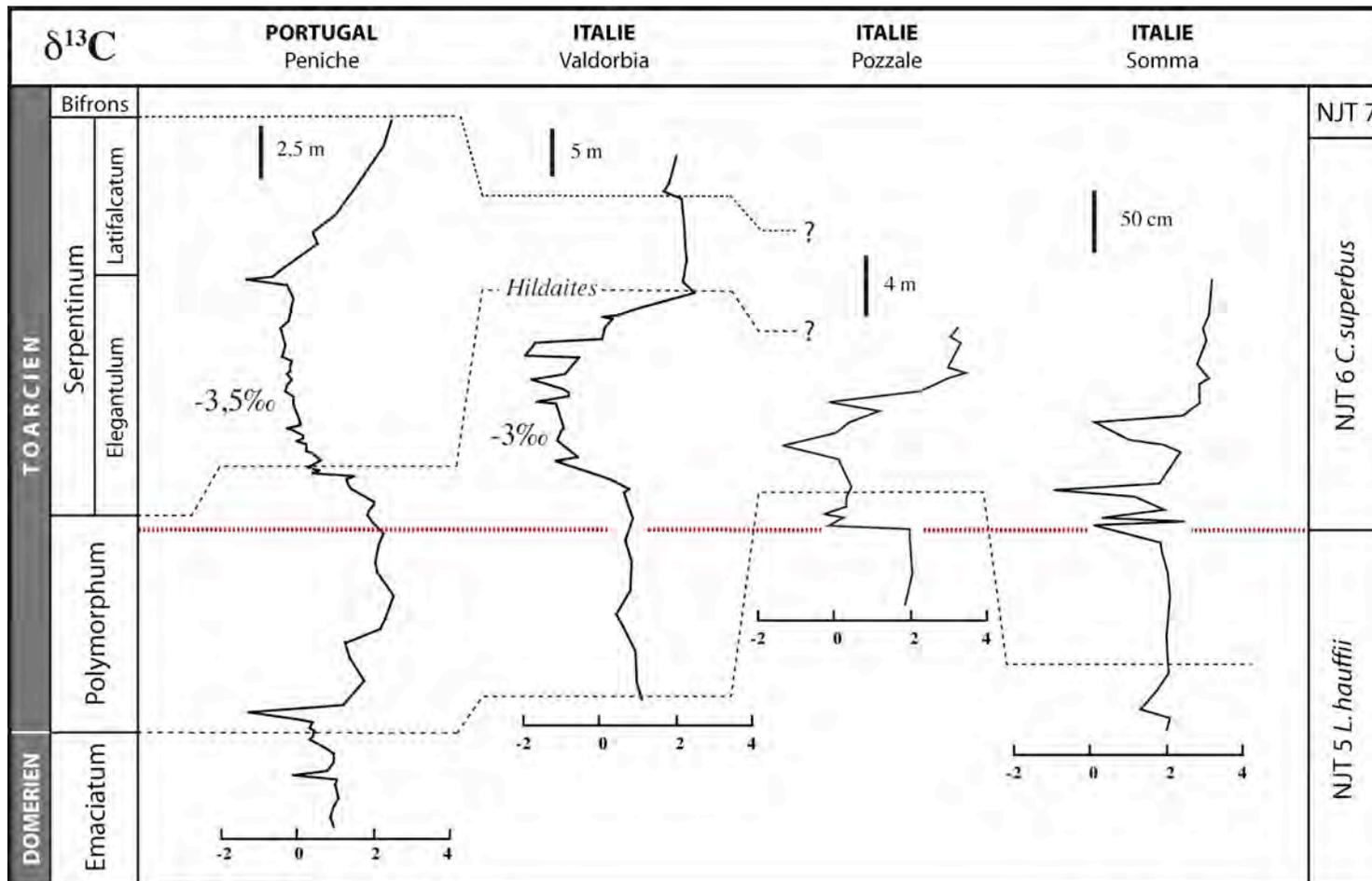


Figure 4 - 29 : Corrélations biostratigraphiques (ammonites et nanofossiles calcaires) des excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$ des sites téthysiens présentés

Le tireté rouge horizontal indique le début de la nannozone NJT6 à C. superbus (références bibliographiques, cf. texte)

CONCLUSIONS

L'ensemble des sites étudiés dans le cadre de cette étude, ainsi que ceux disponibles dans la bibliographie indiquent l'enregistrement d'un accident négatif du rapport isotopique du carbone au sommet de la biozone à ammonites à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*) et qui s'étend dans la zone à *Falciferum* (*Levisoni*, *méd.*). L'amplitude de ces accidents est moindre qu'en domaine boréal, avec des amplitudes de l'ordre de -3 à -4‰. Cette valeur semblerait plus faible pour les coupes de haut-fond d'Ombrie, mais un problème lié à la diagenèse complique l'évolution et les corrélations des $\delta^{13}\text{C}$ dans ces séries condensées.

Nous précisons deux points importants sur le lien entre l'événement isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ et l'enregistrement de l'OAE :

- La coupe de Peniche illustre le fait que le dépôt de faciès *Black Shales* n'est pas indispensable à l'enregistrement d'un accident isotopique du $\delta^{13}\text{C}$. Ceci indique que ces deux mécanismes sont indépendants comme le suggéraient déjà Jenkyns et Clayton (1986).
- Pour le Bassin de Marches-Ombrie, les teneurs en COT sont bien plus faibles que dans les sites épicontinentaux plus boréaux, ce qui rend le début de l'anoxie difficile à pointer. Toutefois, grâce à l'utilisation du manganèse comme traceur de l'évolution des conditions rédox, il nous a été possible d'établir que l'excursion du $\delta^{13}\text{C}$ intervient avant l'anoxie de la tranche d'eau.

De plus, une similitude importante entre les coupes hémipélagiques du Portugal et d'Italie centrale est l'exacerbation des apports continentaux qui semble contemporaine à l'excursion négative du rapport isotopique du carbone ; celle-ci pourrait être liée à la fragmentation téthysienne.

CHAPITRE

5

LES ÉVÉNEMENTS DU TOARCIEN INFÉRIEUR :

LES MODÈLES CONFRONTÉS AUX FAITS

Introduction

Après avoir présenté séparément les deux domaines paléobiogéographiques et environnements différents d'Europe du Nord-Ouest et d'Europe méridionale, nous synthétisons dans ce chapitre final toutes les données isotopiques concernant les accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$. Nous complétons cette discussion axée sur la géochimie isotopique par une revue de l'ensemble des événements paléocéanographiques et paléoclimatiques intervenant lors de cette perturbation isotopique majeure du cycle du carbone. Ces deux points permettront de mettre en relation tous ces événements avant d'aborder la discussion sur l'interprétation de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

Aussi, les différents mécanismes susceptibles de provoquer une telle perturbation isotopique du cycle du carbone seront d'abord présentés comme modèles généraux puis confrontés à l'ensemble des données acquises au cours de ce travail afin de tester la validité des différents scénarii.

Nous tentons également dans ce chapitre de reconstituer l'évolution de la production et de la sédimentation carbonatées au cours de cet intervalle "de crise" et de discuter des changements d'associations microfloristiques observés sur cet intervalle. Nos données permettent-elles d'envisager un scénario rendant compte du relais de nannoflore de cette période ? Quel est le lien avec les grands bouleversements environnementaux décrits ?

Enfin, nous donnerons quelques idées à partir des données de ce travail sur les causes de la fin de la période anoxique du Toarcien dont les mécanismes précis, encore mal compris, représentent un enjeu paléocéanographique majeur.

I. SYNTHÈSE DES ACCIDENTS DU $\delta^{13}\text{C}$ DU DOMAINE OUEST-TÉTHYSIEN

Après avoir discuter de la dérive positive du $\delta^{13}\text{C}$ dans les synthèses précédentes, nous allons à présent nous intéresser à caractériser l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

I. 1. Un événement unique et synchrone au niveau de la sous-zone à *Elegantulum*

I. 1. 1. Un événement "généralisé"

L'emploi du terme *généralisé* qui est souvent utilisé reste confus. Le terme *global* est parfois utilisé, mais porte un double sens : connotations d'occurrence mondiale et d'ensemble. Nous définissons ici un événement synchrone et généralisé parce qu'il affecte l'ensemble des réservoirs, mais également parce qu'il concerne toute la tranche d'eau. Toutefois, il n'est pas possible de montrer, autrement que par extrapolation, qu'il s'agit d'un événement mondial car nous ne disposons que de l'enregistrement du domaine Ouest-Téthysien, et d'un site profond du Japon (Gröcke *et al.*, 2003).

Une perturbation isotopique qui intervient dans une même sous-zone à ammonite

Nous avons montré, malgré les difficultés d'établissement de corrélations biostratigraphiques fiables basées sur les successions d'espèces-index d'ammonites, que tous les sites étudiés et ceux issus des études antérieures montrent un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ synchrone.

Ainsi, sur la plate-forme terrigène du Nord-Ouest de l'Europe, l'accident du rapport isotopique du carbone du Toarcien inférieur se marque (sauf pour le sondage de Tranqueville et avec les réserves énoncées précédemment) au sommet de la zone à *Tenuicostatum* – base de la zone à *Falciferum*. Les rapports minimaux sont atteints dans la sous-zone à *Elegantulum* (*Exaratum*, *angl.*). Il n'y a donc jamais de contradiction des cadres biostratigraphiques et chimiostratigraphiques si l'on considère effectivement l'enregistrement de l'accident négatif comme synchrone.

Pour les sites méridionaux, l'utilisation d'un taxon endémique d'ammonite (*Hildaites*) pour marquer la transition entre les zones à *Polymorphum* et *Levisoni*, entraîne un léger diachronisme apparent dans l'enregistrement de l'excursion négative qui paraîtrait être antérieure dans les sites téthysiens, c'est-à-dire dans la zone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*) marqué par l'apparition de *H. serpentinum* ou *E. eleganticeras*. Si les coupes de ce domaine montrent une bonne cohérence de la position biostratigraphique de cet accident, celui-ci est difficile à corréliser avec les sites plus septentrionaux. Toutefois, si l'on tient compte de l'enregistrement paléontologique parcellaire dans ces niveaux anoxiques et du fait que l'apparition de *Hildaites levisoni* est diachrone de l'espèce-index qui sert à marquer le début de *Falciferum* en Europe du Nord-Ouest (*Harpoceras falciferum*), ceci nous

conduit à conclure que ce diachronisme n'est qu'un biais introduit par des problèmes de nomenclature des zones à ammonites (Macchioni, 2002).

De plus, quand elle est disponible, la biostratigraphie des nanfossiles calcaires s'avère être un outil performant et discriminant, elle permet de conforter ce synchronisme ; **l'accident isotopique se marquant à la base de la zone à nanfossiles à *C. superbus* (NJ 6).**

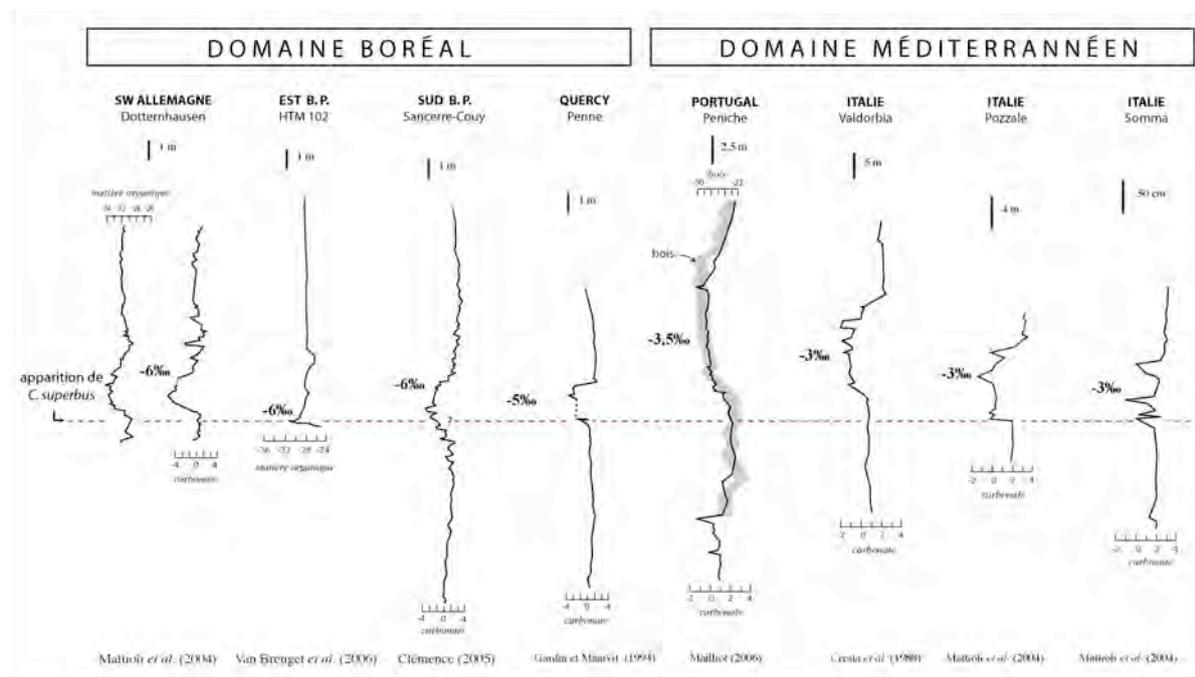


Figure 5 - 1 : Corrélation biostratigraphique de la base des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ à l'aide de l'apparition de *Carinolithus superbus* (NJ 6).

Une perturbation de tous les réservoirs sédimentaires du carbone

Les études menées dans des environnements très différents et à des paléolatitudes couvrant tout le domaine Ouest-téthysien permettent de confirmer les observations antérieures de la bibliographie et notamment les premières propositions de Hesselbo *et al.* (2000). L'enregistrement haute-résolution du sondage de Sancerre peut servir de référence au Bassin de Paris; en effet, jusqu'à présent, aucune étude détaillée pour cette période n'était disponible dans la formation des Schistes carton.

Ainsi, comme nous l'avons vu dans les synthèses des deux domaines, le carbonate marin, la matière organique phytoplanctonique marine et les fragments de bois montrent une perturbation isotopique du carbone qui indique que l'ensemble du cycle du carbone, atmosphérique et marin, a été affecté.

Une chute des $\delta^{13}\text{C}$ qui se marque en paliers successifs

Il est mis en évidence dans ce travail pour la première fois le détail de cet événement isotopique en quatre paliers successifs sur l'enregistrement géochimique des carbonates (coupe de Bascharage et sondage de Sancerre ; Figure 5 - 2). Cette observation corrobore celle faite pour l'analyse isotopique de la matière organique de la coupe de Hawsker Bottoms (Angleterre) où trois paliers ont été définis (Kemp *et al.*, 2005 ; Figure 1 – 10 ; Figure 5 - 2).

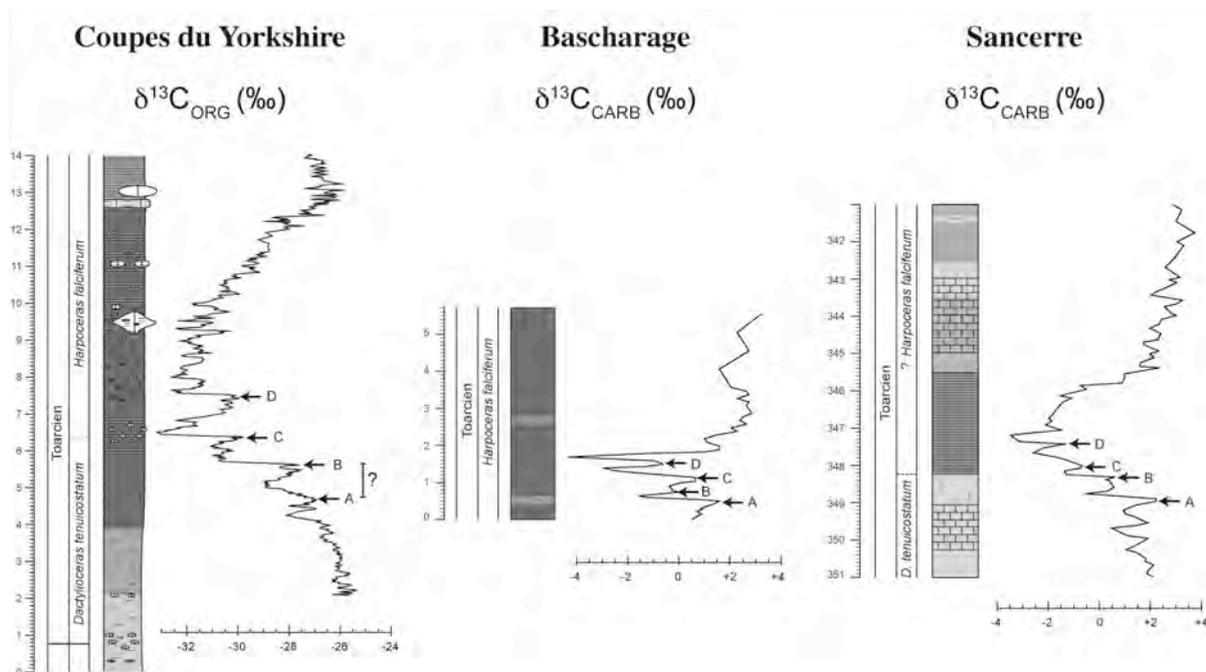


Figure 5 - 2 : Comparaison des accidents négatifs des coupe de Yorkshire (*in* Kemp *et al.*, 2005), de Bascharage et du sondage de Sancerre.

On observe que la chute des $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique et celle des carbonates se fait par quatre palier successifs conduisant à des amplitudes semblables sur les trois coupes.

Cette caractéristique en paliers successifs des accidents isotopiques, dont nous avons déjà montré le synchronisme, ne suggère pas un contrôle local mais au moins régional voire mondial. En effet, nous pouvons d'ores et déjà dire qu'il est difficile de concevoir que des facteurs locaux, comme l'évolution des conditions rédox de la tranche d'eau puisse induire une même réponse isotopique sur des sites relativement distants.

Un flux de carbone 12 qui affecte "homogènement" toute la colonne d'eau

Deux points importants peuvent être déduits des données de cette étude, et notamment des analyses géochimiques ciblées, faites sur "fractions séparées". Ils viennent apporter de nouveaux éléments dans la compréhension de cette perturbation isotopique.

(1) L'accident du $\delta^{13}\text{C}$ est **enregistré par les producteurs primaires de la zone photique**, ce qui exclu une hypothèse diagénétique des carbonates. De plus, il est possible de dire qu'il n'existe pas de fractionnements isotopiques différentiels importants des nannofossiles calcaires durant cette période. En effet, les analyses isotopiques entre des fractions dominées par les schizosphères et dominées par les coccolithes ne montrent pas de fortes variations des valeurs absolues. En, tout état de cause, **le changement d'assemblage de porteurs, enregistré dans les deux domaines lors de l'événement isotopique, ne peut en aucune façon expliquer un accident du $\delta^{13}\text{C}$ de cette ampleur.**

(2) De plus, **les eaux de fond**, dont la composition physico-chimique est déduite des mesures isotopiques des cristallisations de diagenèse relativement précoce (dolomite), **enregistrent l'accident du $\delta^{13}\text{C}$** avec la même amplitude que les nannofossiles calcaires, ce qui indique un **flux homogène de carbone 12 dans toute la tranche d'eau**. Les rapports isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ proches entre ces deux types de minéralisations indiquent de plus que les **effets vitaux absolus** de la nannoflore semblent très restreints.

(3) Enfin, cette étude permet par de nombreux exemples, de réfuter l'idée avancée par de nombreux auteurs qui prétendent que les carbonates des dépôts organiques de type *Black Shales* sont souffert diégénétisés par reprécipitation de calcite à partir de fluides riches en ^{12}C issus de la dégradation de matière organique. Ainsi, dans le faciès Schistes carton, même lorsque les taux de carbonates sont voisins de 20% et que la quantité de COT est supérieure à 10%, le signal du carbonate total est comparable à celui de la zone photique obtenu par les fractions biogènes. Cette remarque peut être généralisée à d'autres dépôts organiques, notamment des grands OAE du Mésozoïque.

I. 1. 2. Estimation de la durée de l'événement isotopique

Une valeur haute de la durée de cette perturbation isotopique peut être proposée en utilisant les données de chartes chronostratigraphiques. Comme l'événement isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ est inscrit dans la sous-zone à *Elegantulum*, sa durée doit être inférieur à 400.000 ans, ce qui correspond à la durée de la

sous-zone à Exaratum (Hardenbol *et al.*, 1998). Cette durée n'est qu'un ordre de grandeur qui, comme nous le savons, sous-entend un taux de sédimentation constant.

Or, l'intervalle de temps enregistrant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ correspond à un changement drastique de type de sédimentation, que ce soit en domaine boréal ou dans les environnements hémipélagiques plus méridionaux. Cela se traduit par une augmentation rapide et importante du flux détritique dans les bassins qui perturbe le taux de sédimentation. La sédimentation de la production carbonatée a été considérablement diluée par le matériel détritique ainsi que par la fossilisation de la matière organique.

Par une étude cyclostratigraphique à haute résolution basée sur l'analyse spectrale des variations des taux de carbonates, Kemp *et al.* (2005) proposent une durée de 60.000 ans pour les trois paliers de chute du $\delta^{13}\text{C}$ qu'ils observent dans le Yorkshire (Figure 1 - 10) ; cette donnée est compatible avec l'approche cyclostratigraphique basée sur l'évolution des faciès des coupes italiennes qui indique une durée de 65.000 ans (Mattioli et Pittet, 2004).

Précisons que si l'on veut s'intéresser aux causes de cet événement isotopique, c'est bien la partie descendante de l'excursion négative qu'il faut réussir à quantifier en temps. C'est elle qui témoigne de la perturbation géochimique (*i.e.*, du flux massif de carbone isotopiquement allégé), la remontée des valeurs doit être comprise comme un retour à l'équilibre.

I. 1. 3. Discussion des amplitudes différentes de cet événement

Il existe une différence entre la plupart des sites boréaux et téthysiens dans l'amplitude de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$. Ainsi, les amplitudes mesurées dans le domaine plus septentrional sont toujours plus fortes (doubles) que celles des sites méditerranéens (Tableau 5 - 1). Les séries condensées sont marquées par les amplitudes encore plus élevées.

ATMOSPHÈRE		DOMAINE BORÉAL		DOMAINE MÉDITERRANÉEN	
	bois	dépôts épicontinentaux	dépôts condensé		dépôts hémipélagiques
-6‰	-7 ‰ ⁽¹⁾ -8‰ ⁽²⁾	-6‰ ⁽³⁾	-10‰	-10‰ ⁽⁴⁾ -10‰ ⁽⁵⁾	-3,5% ⁽⁶⁾

Tableau 5 - 1 : Synthèse des amplitudes des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ de la sous-zone à Elegantulum selon le domaine et le type de dépôt. Atmosphère : données des bois fossiles. Domaine marin : données des carbonates.

(1): Coupe de Overdale Wyke in Hesselbo *et al.* (2000 et 2007) - (2): Coupe de Peniche in Hesselbo *et al.* (2007) - (3): Coupe de Bascharage et sondage de Sancerre - (4): Coupe de Dotternhausen in Röhl *et al.* (2001) - (5): Coupe de Penne in Emmanuel *et al.* (2006) – (6): Coupe de Valdorbja et de Peniche.

Deux possibilités peuvent être avancées et qui rendraient compte de cette différence d'amplitude entre les deux domaines; elles tiendraient soit à une différence du taux de sédimentation,

soit à une opposition des caractéristiques paléocéanographiques (environnements restreints *versus* plus ouverts vers le domaine océanique franc) des deux domaines.

L'épaisseur des séries enregistrant l'excursion négative du $\delta^{13}C$

La logique de répartition géographique des amplitudes des accidents négatifs du $\delta^{13}C$ des différentes coupes semble être reliée à l'épaisseur des dépôts qui enregistrent la partie descendante de cet accident isotopique (Figure 5 - 3). Comme les lithologies sont similaires (marnes), on peut émettre l'hypothèse d'un taux de compaction identique. Ainsi, on distingue le domaine méditerranéen avec une forte dilatation de cet intervalle (5 à 15 mètres) et des amplitudes relativement faibles (-4‰ à -3‰) et le domaine NW européen avec des intervalles beaucoup plus condensés (< 2 mètres), mais d'amplitudes deux fois plus fortes (-7 à -6‰). Les coupes présentant une forte condensation de la sous-zone à *Elegantulum* présentent des caractéristiques sédimentologiques et géochimiques communes quelles que soient leurs positions paléolatitudinales avec une excursion très prononcée (-10 à -9‰). La coupe de Mochras en Écosse présente un accident d'amplitude septentrionale mais avec une épaisseur très forte (20 mètres) qui peut s'expliquer par le bombement thermique en Mer du Nord (Ziegler, 1982) et être responsable d'un très fort taux de subsidence. Ce dernier exemple contredit la logique présentée précédemment ; la validité du signal isotopique est avérée par l'enregistrement de l'anomalie à la fois dans les carbonates et dans la MO marine.

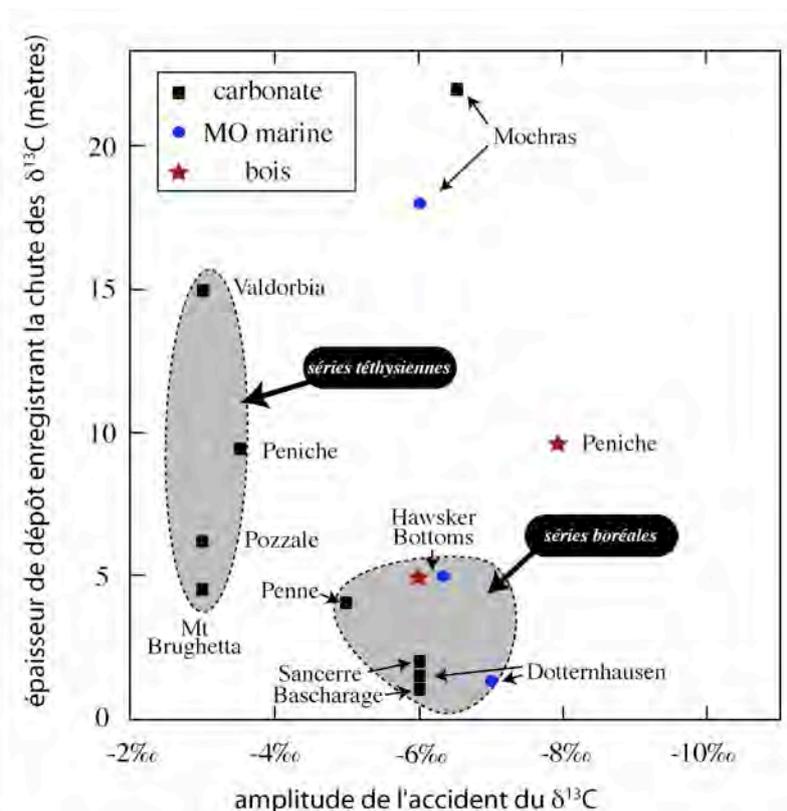


Figure 5 - 3 : Relation entre l'amplitude des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ et l'épaisseur des dépôts enregistrant la chute des $\delta^{13}\text{C}$ (NB : sans la remontée des $\delta^{13}\text{C}$).

(sources bibliographiques : voir tableau précédent)

Pour la matière organique, l'ensemble des sites boréaux étudiés (Mochras, Hawsker Bottoms et Dotternhausen) montre une courbe du $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$ parallèle à celle des carbonates avec une amplitude similaire (-7 à -6‰). Cette concordance entre les deux types de réservoirs sédimentaires du carbone s'explique par le fait qu'ils sont tous les deux synthétisés par les mêmes organismes phytoplanctoniques. L'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$ des coupes méditerranéennes n'étant malheureusement pas documentée à assez haute résolution dans la littérature, il est difficile de discuter d'un tel gradient comme pour les carbonates marins. Toutefois, un site profond étudié au Japon par Gröcke *et al.* (2003) montre un accident du $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$ d'amplitude de -6‰.

Ainsi, au-delà d'un contrôle par les conditions environnementales ou d'une logique de distribution spatiale, il semble que c'est le taux de sédimentation, approché ici par l'épaisseur du niveau qui enregistre l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ qui conditionne l'amplitude de cet accident. Toutefois, pour pouvoir avancer cette hypothèse, il faut admettre à l'échelle de tous les sites étudiés que le début de la chute des $\delta^{13}\text{C}$ est synchrone et que d'autre part, la fin de cette chute (*i.e.*, $\delta^{13}\text{C}$ minimaux) l'est également.

Le caractère confiné vs. ouvert des coupes et le lien avec l'amplitude du $\delta^{13}\text{C}$

Il est plus difficile d'introduire une notion quantitative rendant compte du caractère confiné d'un environnement et d'un site. La teneur en carbone organique total n'est pas exempte de problème pour approcher la préservation de la matière organique car elle dépend d'autres facteurs comme la productivité, l'origine de la matière organique, la dilution par les carbonates ou les minéraux détritiques.

Néanmoins, on s'aperçoit que l'amplitude de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ paraît d'autant plus forte que le contexte organique est important, ce qui explique bien les différences entre les deux grands domaines. Pourtant, au cours d'un épisode de forte accumulation de matière organique, le carbonate devrait présenter des rapports isotopiques du carbone d'autant plus élevés.

Ainsi, on peut envisager que le flux de carbone isotopiquement allégé soit plus dilué en domaine ouvert où les masses d'eaux sont plus grandes (plus fortes bathymétries) et où il existe des circulations océaniques avec le domaine océanique, ce qui expliquerait des amplitudes plus faibles. À l'inverse, l'absence d'échanges de masses d'eau et la faible tranche d'eau du domaine NW européen limiterait cette dilution.

L'enregistrement atmosphérique

L'évolution isotopique de l'atmosphère, enregistré dans les bois déposés dans la coupe de Peniche, présente un accident d'amplitude double par rapport au signal marin (Figure 5 - 1 ; Figure 5 - 3). Aussi, l'amplitude de la perturbation isotopique dans le réservoir atmosphérique, proche de celle du domaine NW européen, montrerait un signal isotopique peu dilué, ce qui s'explique par la taille modeste du stock de carbone de l'atmosphère par rapport l'océan.

En résumé, l'excursion isotopique du carbone semble modulée dans son amplitude par l'importance des masses de CO_2 ou d'ions HCO_3^- - CO_3^{2-} présents dans les différents environnements (atmosphère, mer épicontinentale peu profonde, domaine plus océanique). On pourrait donc imaginer qu'un flux massif de carbone ^{12}C intervient et qu'il soit diffusé en même temps dans les différents domaines précités. L'enregistrement de ce flux dépend de la quantité de carbone présents initialement dans chacun de ces environnements et des sorties de carbone possibles. Le signal géochimique dans les porteurs associés est donc d'autant plus marqué que la quantité de carbone est faible.

I. 2. Observations en défaveur d'un événement unique, synchrone et généralisé

Si la grande majorité des sites montre, comme nous venons de l'exposer, une perturbation généralisée et enregistrée à l'échelle au moins du domaine Ouest-téthysien, il existe un certain nombre d'observations qui réfuteraient le caractère unique et synchrone de cet événement.

I. 2. 1. Les accidents géochimiques enregistrés en dehors de la sous-zone à *Elegantulum*

Il existe, comme à Tranqueville, Migiana et Peniche, des accidents géochimiques de l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ "isolés". Ces derniers ne correspondent à aucun événement corrélable avec les autres sites. Ils se marquent globalement à la base de la zone à *Tenuicostatum* (*Polymorphum*, *méd.*). Ainsi, le sondage de Tranqueville montre un accident de $-4,4\%$ situé "au milieu" de la zone à *Tenuicostatum*. La coupe de Peniche enregistre, dans le Toarcien basal des Marnes de Cabo Carvoeiro un accident d'amplitude -2% du $\delta^{13}\text{C}$. La coupe de Migiana présente deux accidents dont la signification primaire est fortement douteuse. Pourtant, on a vu que le second était situé au sommet de *Polymorphum*, c'est-à-dire avant la sous-zone à *Elegantulum*, ce qui pouvait permettre sa corrélation avec l'événement mondial.

Ces observations soulèvent la question de la **validité de l'enregistrement géochimique et de l'évolution diagénétique** dans les niveaux très peu carbonatés. En effet, dans les trois sites précités, ces accidents s'enregistrent dans des niveaux où une chute importante du taux de carbonate s'observe. Pour Tranqueville et Migiana, les taux de carbonate sont inférieurs à 10% lorsque s'enregistrent ces accident négatifs du $\delta^{13}\text{C}$; une réponse significative du $\delta^{18}\text{O}$ avec des rapports plus négatifs contemporains à ces deux accidents montre des $\delta^{18}\text{O}$ de -8% et -6% respectivement pour ces deux sites. À Peniche, on retrouve une chute de la calcimétrie (22%), soit une chute importante, mais progressive par rapport aux niveaux sous-jacents. Dans le même temps, une chute marquée du $\delta^{18}\text{O}$ semble là aussi suivre celle du $\delta^{13}\text{C}$. Ces mesures sont toujours reproductibles excluant un problème purement analytique.

Cette configuration qui lierait diagenèse des carbonates et leur géochimie isotopique est observée dans deux domaines très différents (mer épicontinentale et haut-fond pélagique) et à des positions biostratigraphiques distinctes, ce qui infirmerait l'hypothèse d'un premier événement géochimique du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Toarcien inférieur avant celui de la sous- zone à *Elegantulum*.

À Migiana, l'**incertitude de la nature des carbonates et leurs signatures géochimiques difficilement compatibles avec une calcite biogène**, nous a fait remettre en question la validité primaire des deux accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$. À Peniche, le premier accident qui conduit à des rapports

aussi négatif que lors de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ intervient dans un niveau marneux de couleur ocre et montre un point haut de la courbe du manganèse, ce qui peut suggérer la présence à ce niveau d'une condensation sédimentaire. Ce niveau pourrait correspondre à l'enregistrement de la surface d'inondation maximale de la séquence de troisième ordre Toa 1 (*sensu* Hardenbol *et al.*, 1998).

Les mécanismes pouvant expliquer l'allègement isotopique des carbonates dans ces niveaux reste mal compris, mais semblent être liés à un épisode de chute de production et/ou de sédimentation ou de dissolution des carbonates.

Cette hypothèse peut également expliquer des "sur-accidents" intervenant au cours de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ dans des faciès condensés, comme cela s'observe nettement dans la coupe de Penne dans le Quercy et de Dotternhausen ("*Untererstein*") dans le Sud-Ouest de l'Allemagne conduisant à des amplitudes totales de -10‰.

I. 2. 2. L'absence d'accident isotopique sur certaines coupes

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, certaines successions hémipélagiques du domaine subbétique en Espagne (coupes de Izanaloz et Colomera ; Jiménez *et al.*, 1996), la coupe de Preston Plucknett dans le Somerset (Jenkyns et Clayton, 1997) ne montrent pas d'excursion du $\delta^{13}\text{C}$ au niveau de la limite des zones Tenuicostatum – Falciferum (Tableau 1 - 2 ; Figure 5 - 4).

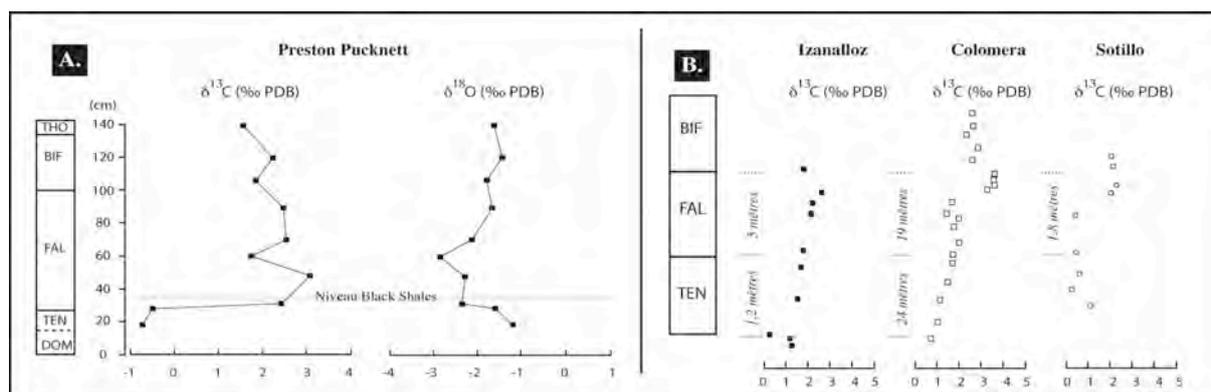


Figure 5 - 4 : Enregistrements isotopiques de carbonates des coupes réputées ne pas présenter d'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

A. : Coupe de Preston Plucknett, Sud Angleterre (d'après Jenkyns et Clayton, 1997)

B. : Coupes du domaine subbétique, Sud Espagne (d'après Jiménez *et al.*, 1996).

Van de Shootbrugge *et al.* (2005a) postulent à partir des trois coupes précitées que l'événement isotopique du Toarcien inférieur n'est pas "global" puisque tous les sites (et les bélemnites, *cf. infra*) ne l'enregistrent pas.

Pour la coupe de Preston Plucknet, le pas d'analyse et l'absence de mesure dans le niveau de *Black Shales* (Figure 5 - 4) ne sont pas adaptés pour rechercher un événement aussi bref et ne permettent pas d'exclure des points plus négatifs en $\delta^{13}\text{C}$ dans cette série condensée. Si l'hypothèse avancée et illustrée dans la Figure 5 - 3 s'avère juste, on pourrait s'attendre en reprenant une étude isotopique à haute résolution à obtenir des valeurs extrêmement négatives sur un bref intervalle. En résumé, on ne peut pas exclure l'absence de l'enregistrement d'un flux généralisé de ^{12}C dans ce secteur boréal.

Pour le secteur espagnol, la coupe de Fuente de la Vidriera (Figure 1 - 9) a servi à Hesselbo *et al.* (2000) à corroborer que l'enregistrement de cet événement était mondial. Cette coupe montre un accident du $\delta^{13}\text{C}$ ($< -2\text{‰}$) sur un intervalle très dilaté (> 20 mètres) ; elle est située à une centaine de kilomètres au Nord-Ouest de sites ne présentant pas d'excursion négative. Ceci montre que cette région espagnole n'a pas pu être entièrement affranchie d'un flux isotopique de carbone 12. Une double question se pose : le pas de l'analyse et la validité du signal géochimique. Comme pour la coupe anglaise, des vérifications ultérieures (haute résolution et détermination du porteur géochimique du signal) permettraient de lever cette ambiguïté.

I. 2. 3. L'absence de l'enregistrement de cet événement dans la calcite des bélemnites

Les données isotopiques - dont la signification primaire a été vérifiée (analyses d'assemblages oligospécifiques de coccolithes et minéralisations diagénétiques précoces) - montrent que le flux de carbone isotopiquement allégé a affecté l'ensemble de la colonne d'eau et a concerné l'ensemble du domaine Ouest-téthysien

L'absence d'un tel événement dans l'enregistrement de la calcite des rostres de bélemnites ne plaide pas en ce sens. Il n'existe que très peu de mesures menées sur des bélemnites au niveau de la sous-zone à *Elegantulum* dans la bibliographie. Les faciès organiques laminés sont très pauvres en macrofaune. Toutefois, il a été montré dans les coupes du Yorkshire et du Sud-Ouest de l'Allemagne, que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{bélemnites}}$ n'enregistrait pas d'excursion négative contemporaine à celle des courbes des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CARB}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$ (Figure 1 - 12 ; Figure 5 - 5).

Les données acquises dans le sondage de Sancerre sur ces organismes ne permettent pas de préciser si la bordure méridionale du Bassin de Paris montre la même configuration puisqu'aucun spécimen n'a pu être trouvé dans la formation des Schistes carton. Toutefois, le signal observé de part et d'autre de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ à Sancerre et dans le Yorkshire (Figure 5 - 5) permet de souligner un parallélisme dans l'évolution conjuguée des courbes des $\delta^{13}\text{C}_{\text{nanofossiles}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{bélemnites}}$, mais une incohérence sur les rapports isotopiques de l'oxygène. L'imprécision sur la détermination

spécifique des bélemnites et leurs effets vitaux rend difficile de juger de l'importance des écarts isotopiques par rapport aux autres fractions biogènes.

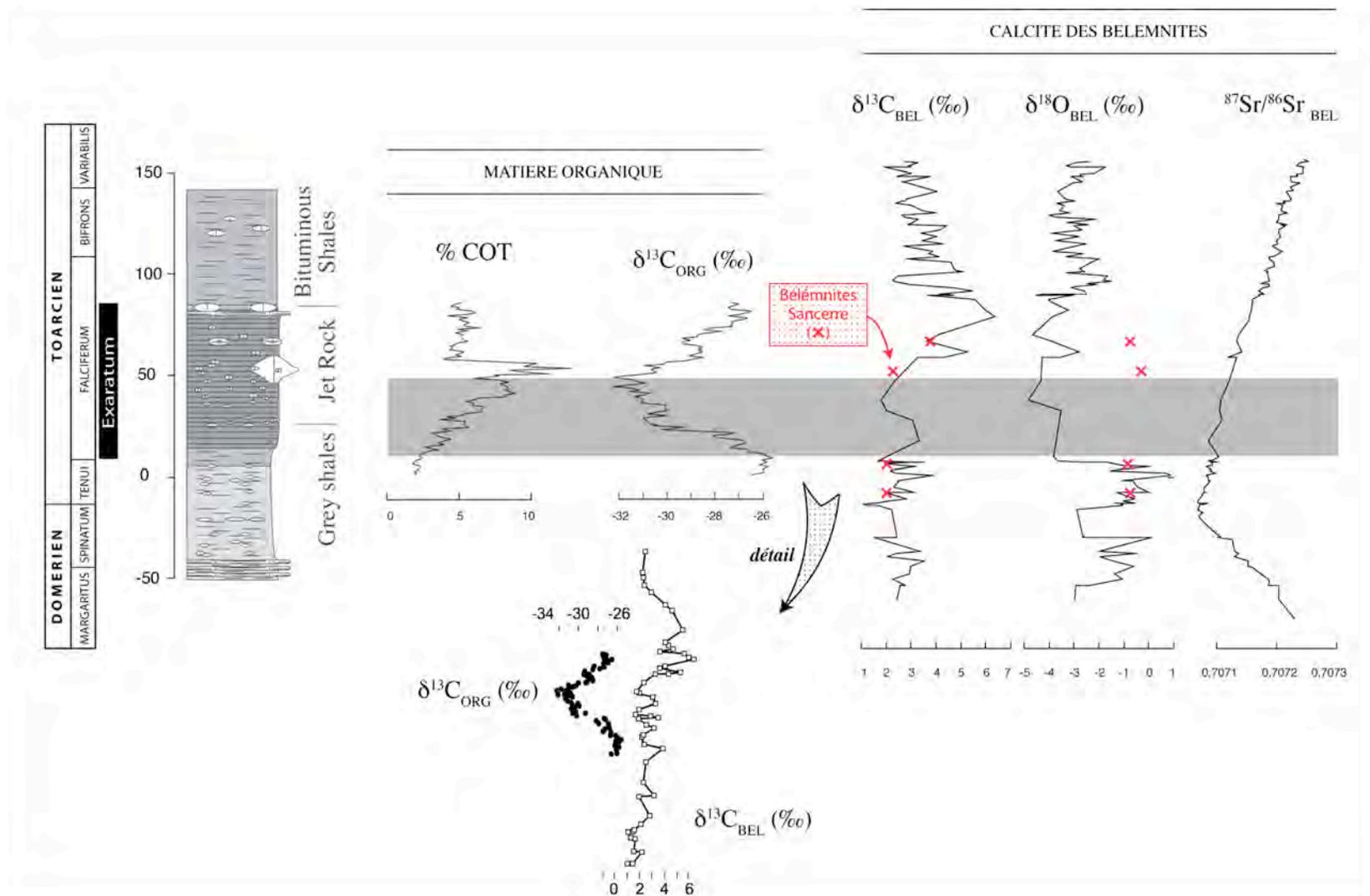


Figure 5 - 5 : Comparaison des données isotopiques de matière organique et des bélemnites sur la coupe du Yorkshire (d'après McArthur *et al.*, 2000 ; Jenkyns, 2003 et van de Shootbrugge *et al.*, 2005a. Corrélation probable des bélemnites du sondage de Sancerre (croix rouges).

Le mode de vie des bélemnites et les processus de calcification de leurs rostrs sont assez mal connus. Il s'agit d'animaux nageurs, capables donc de se déplacer sur des grandes distances mais aussi d'adapter leur profondeur de vie selon les conditions environnementales. Des études récentes se sont attachées à mieux cerner la paléocéologie des bélemnites sur une analogie avec les seiches actuelles (Saelen *et al.*, 1996 ; Bettencourt et Guerra, 1999 ; Rexfort et Mutterlose, 2006) considérées comme les plus proches parents des bélemnites.

Comme l'endosquelette des seiches ("os de seiche") est minéralisé en aragonite, ceci a poussé certains auteurs comme Barskov (1970) à postuler que les rostrs de bélemnites étaient initialement de cette nature minéralogique. Au cours de la diagenèse, l'aragonite se transformerait en calcite. La préservation des structure de croissance des rostrs (Figure 3 - 21) ne confirmerait pas l'hypothèse d'une nature initiale aragonitique pour les bélemnites.

Le contrôle de la minéralisation du rostre est encore mal compris ; il est classiquement admis que celle-ci se fait à partir du fluide extra-palléal (?). Dans l'enregistrement des paramètres isotopiques, et notamment du $\delta^{13}\text{C}$ de cette calcite, une question importante reste en suspens : celle du rôle de la composition isotopique du carbone inorganique dissous de l'eau de mer *versus* celui du carbone de l'alimentation de ces céphalopodes.

Un effet vital important a été mis en évidence par les données de culture de *Sepia officinalis* (Rexfort et Mutterlose, 2006) sur le rapport isotopique du carbone. Ceci soulève la question de l'interprétation de l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ en tant que marqueur environnemental (Figure 5 - 6). Les données existantes ne permettent pas de savoir si une modification de la composition du $\delta^{13}\text{C}$ du DIC ou de l'alimentation serait retranscrite dans le $\delta^{13}\text{C}$ du rostre à l'échelle intra-individuelle, ni sur un intervalle de temps plus long. Les données des rostrs de Sancerre et du Yorkshire montrent cependant que l'évolution positive à long terme du $\delta^{13}\text{C}$ du nanoplancton calcaire est bien retranscrite dans le $\delta^{13}\text{C}$ des bélemnites.

En revanche, il existe un meilleur couplage et une relation linéaire entre le $\delta^{18}\text{O}$ des seiches et les températures de minéralisations des rostrs, sans biais induit par un effet vital (Figure 5 - 6 ; Rexfort et Mutterlose, 2006). De nombreuses reconstitutions paléoenvironnementales et paléoclimatiques ont été basées sur la géochimie des rostrs de bélemnites et ont montré la performance du $\delta^{18}\text{O}$ comme traceur des températures de calcification (*e.g.*, Riboulleau *et al.*, 1998 ; van de Schootbrugge *et al.*, 2000 ; McArthur *et al.*, 2000).

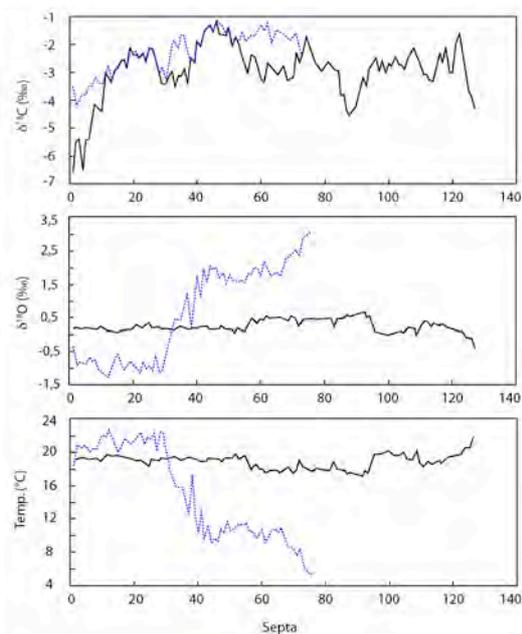


Figure 5 - 6 : Profil isotopique C et O de l'aragonite de seiches *S. officinalis* en fonction de la température du milieu de vie. En noir : espèce en culture, en bleu tireté : espèce naturelle (in Rexfort et Mutterlose, 2006).

*l'abscisse correspond aux mesures sur les cloisons successives que fabrique la seiche (= temps). On observe une très bonne relation température / $\delta^{18}\text{O}$, en revanche, les profils isotopiques obtenus sur le carbone sont relativement proches en dépit d'un milieu de vie très différent (composition du DIC et de l'alimentation) suggérant un **effet ontogénique** sur l'incorporation des isotopes du carbone.*

En résumé, l'absence de l'enregistrement de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ dans les bélemnites durant l'événement anoxique du Toarcien inférieur est le principal argument avancé par van de Schootbrugge *et al.* (2005a) pour réfuter l'occurrence d'une perturbation isotopique généralisée au cours de cette période. Toutefois, très peu de données isotopiques sur rostrum de bélemnites existent sur cet intervalle (2 coupes). Précisons également, comme nous le signalons précédemment que l'anoxie avait probablement été responsable d'une disparition du zooplancton qui assurent un lien dans la chaîne alimentaire entre le phytoplancton et les bélemnites. On peut dès lors s'interroger sur l'effet d'un changement du réseau trophique dans l'enregistrement des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer, ainsi que sur l'effet de la migration sur de grandes distances en réponse à un environnement probablement hostile également aux bélemnites.

I. 3. Synthèse

L'absence d'excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$ dans les rostrum de bélemnites et dans les trois coupes où l'enregistrement ne peut être considéré comme certain (porteur et résolution) ont remis, pour certains auteurs, cet aspect "global" de l'événement en question.

La grande majorité des observations et interprétations mises en évidence par ce travail plaident bien pour un **événement unique, synchrone à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens, de très courte durée** et qui se marque en **plusieurs paliers** (Figure 5 - 1 ; Figure 5 - 2). La diagenèse des carbonates ne peut être responsable de cet événement puisque les analyses d'assemblages ciblés de particules carbonatées mettent en évidence l'accident négatif et l'absence d'un gradient très marqué du $\delta^{13}\text{C}$ dans la tranche d'eau et des effets vitaux de la nannoflore calcaires limités sur le $\delta^{13}\text{C}$.

Nos données confirment donc cet événement unique, tel que proposé initialement par Hesselbo *et al.* (2000). Nous allons maintenant discuter des différentes causes pouvant l'expliquer. Après avoir fait l'inventaire des mécanismes généraux et des différents modèles, nous tâcherons de donner une interprétation à cet événement en les confrontant aux nouvelles données fournies par ce travail.

II. ÉVÉNEMENTS ATMOSPHÉRIQUES ET OCÉANOGRAPHIQUES ASSOCIÉS

II. 1. Renforcement de la période de *greenhouse*

Les fortes pressions partielles en CO₂ décrites pour tout le Lias semblent augmenter significativement au cours du Toarcien inférieur et sont expliquées par les émissions volcaniques du Karoo. Nous avons montré sur de nombreux exemples que ce contexte induit un lessivage continental important (effet de serre), responsable d'un apport de nutriments, notamment sur la plate-forme terrigène NW européenne. Ceci constitue un facteur favorisant la productivité de surface et son augmentation progressive à l'échelle du Toarcien inférieur.

Ce mécanisme semble exacerbé brutalement au niveau de la sous-zone à *Elegantulum* (*Exaratum*, *angl.*), conduisant à la mise en place de conditions anoxiques (*cf. infra*). C'est alors qu'intervient tout aussi brutalement l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Si cette coïncidence ne peut pas être fortuite, nous verrons à la fin de ce chapitre quelles relations précises existent entre ces deux événements et s'il existe un lien de cause à effet. Intéressons nous à présent à la mise en évidence de cette augmentation des conditions d'effet de serre ainsi qu'aux phénomènes associés. Ce renforcement de la période de *greenhouse* a été démontré par trois approches différentes.

II. 1. 1. La reconstitution des pCO₂ par l'évolution des indices de stomates

Il peut être démontré que la pCO₂ atmosphérique connaissait une phase de forte augmentation au cours du Toarcien inférieur, concomitante à l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ (phase B décrite par McElwain *et al.*, 2005 ; Figure 5 - 7). Précisons, qu'il s'agit d'une mesure "directe" qui ne peut pas être affecté par la diagenèse et que l'on peut considérer comme fiable avec toutefois des réserves méthodologiques (effet de l'humidité, effet ontogénique, *cf* chapitre 1- § IV. 3. 1.). Elle peut également être considérée à l'échelle globale vu la rapidité de l'homogénéisation de l'atmosphère. En effet, l'homogénéisation de la composition de l'atmosphère est instantanée et se déroule à l'échelle de l'année.

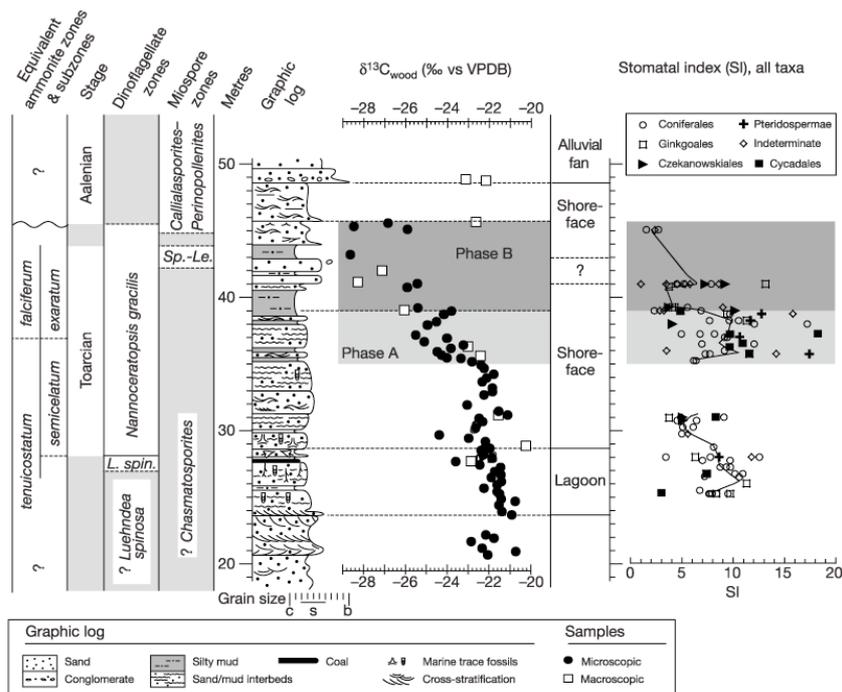


Figure 5 - 7 : Enregistrement isotopique $\delta^{13}C$ du bois (Hesselbo *et al.*, 2000) et évolution de l'indice de stomate de la coupe de Bornholm, Danemark (in McElwain *et al.*, 2005)

II. 1. 2. Les données géochimiques

Les données isotopiques du strontium, de l'osmium et du rhénium (Figure 5 - 8) indiquent une augmentation à cette période de l'activité du Karoo - Ferrar et qui s'accompagne d'une réponse isotopique très marquée (Cohen *et al.*, 2004). Kump *et al.* (2000) ont montré que ce type de scénario nécessitait une accélération du cycle hydrologique sur le continent qui permettait l'apport dans les aires sédimentaires d'isotopes recyclés de la croûte continentale.

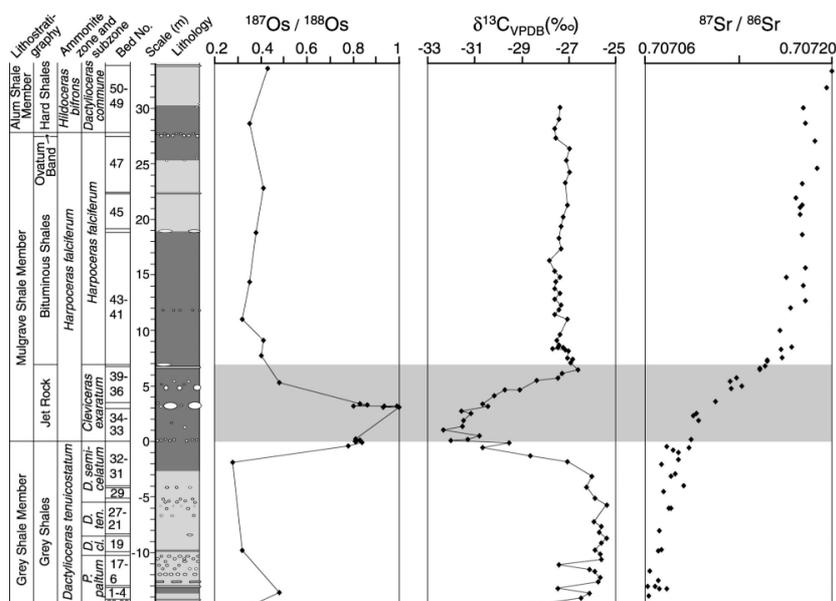


Figure 5 - 8 : Enregistrement des rapports isotopiques du strontium (McArthur *et al.*, 2000) et de l'osmium accompagnant l'excursion négative du carbone - section composite de coupes de la côte du Yorkshire (*in* Cohen *et al.*, 2004).

L'utilisation des données isotopiques du $\delta^{18}\text{O}$ acquises au cours de ce travail (Figure 5 - 9) ne sont pas univoques en termes de paléotempératures car les changements de salinité influencent considérablement ce marqueur, à la fois dépendant à la température et de l'effet de la salinité.

Il est difficile d'en déduire un réchauffement survenant lors de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, surtout que dans certains cas, comme à Bascharage, l'évolution de ce marqueur n'indiquerait pas d'effet thermique à ce niveau (Figure 5 - 9). Dans ce site le plus septentrional, l'influence croissante du milieu ouvert, en lien avec le contexte transgressif de cette période explique cette évolution.

À Sancerre, l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ indiquerait un réchauffement de $+6^\circ\text{C}$ environ de part et d'autre de l'accident du $\delta^{13}\text{C}$ qui serait compatible avec les données issues des modélisations à cette période (Beerling *et al.*, 2002 ; McElwain *et al.*, 2005). Toutefois, nous avons vu que la stratification haline de la colonne d'eau pouvait davantage expliquer cet écart isotopique. La même configuration s'observerait à Penne, même si Emmanuel *et al.* (2006) l'interprète en termes de réchauffement. Dans ces deux cas, il peut s'agir d'une coalescence de ces deux phénomènes sans qu'il soit possible de déconvoluer l'effet de ces deux modifications paléoenvironnementales.

Dans les sites méditerranéens, les $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates de la coupe de Peniche restent marqués par des faibles rapports suggérant une influence constante d'eaux douces, notamment dans les niveaux de décharge fluviale. L'évolution de ce marqueur isotopique n'indiquerait ni réchauffement, ni augmentation des apports d'eaux douces lors de l'accident du $\delta^{13}\text{C}$, les rapports isotopiques de l'oxygène montrant une discrète augmentation à ce niveau (Figure 5 - 9). Enfin, pour le site le plus profond et distal de Valdorbja, le rapport moyen est nettement moins négatif que pour les autres sites,

confirmant un caractère plus ouvert et océanique de l'eau de mer dans ce site téthysien. On observe une nette excursion négative du $\delta^{18}\text{O}$, concomitante à celle du $\delta^{13}\text{C}$. Ce site relativement distal qui s'affranchit davantage des apports continentaux et pour lequel une stratification haline des eaux est peut vraisemblable pourrait montrer un réchauffement déduit par l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$. Cet effet thermique n'est pas pérenne et un refroidissement progressif s'observe jusqu'au Toarcien moyen.

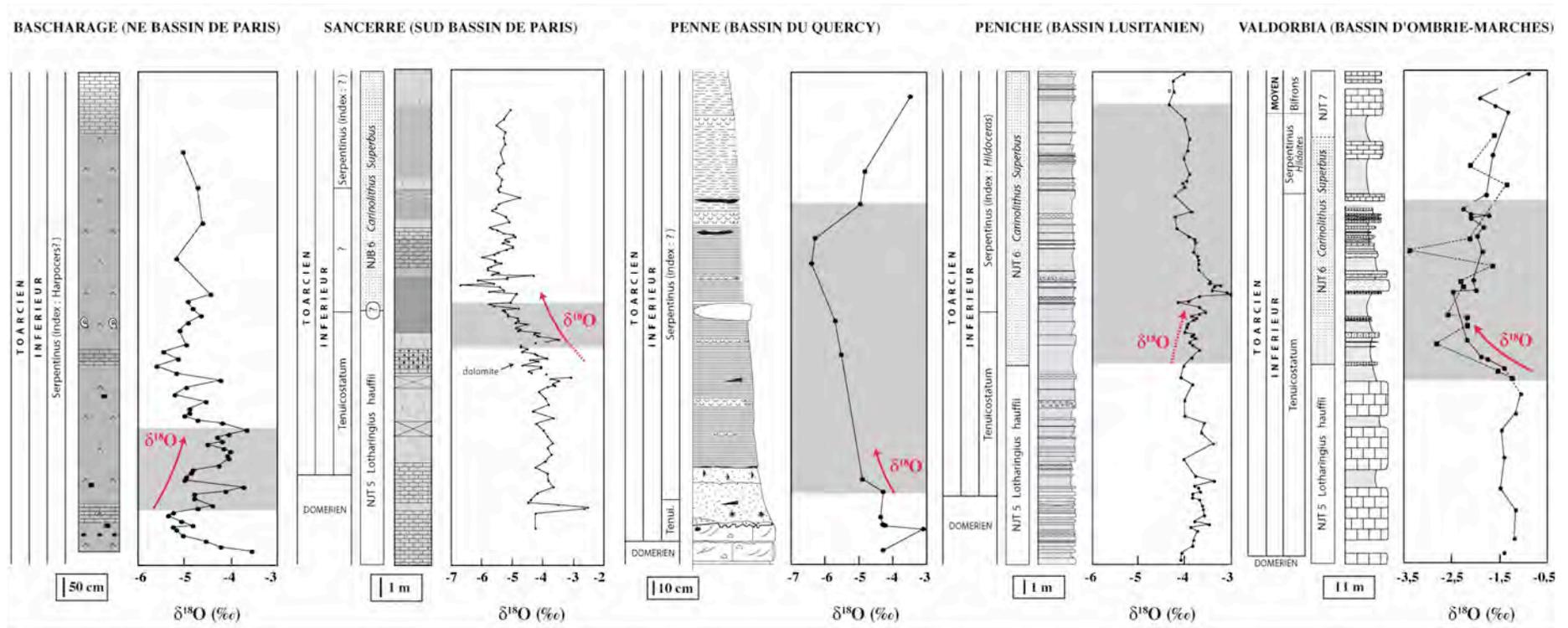


Figure 5 - 9 : Réponse des isotopes de l'oxygène des carbonates durant l'excursion négative du rapport isotopique du carbone du Toarcien inférieur

en grisé : extension des accidents négatifs des $\delta^{13}\text{C}$ (chutes et remontées).

On note également un gradient dans les rapports moyens du $\delta^{18}\text{O}$ depuis des rapports très négatifs pour les sites septentrionaux jusqu'à des rapports plus forts dans les coupes téthysiennes.

(pour les légende et les cadres biostratigraphiques de chaque coupe, cf. parties descriptives chap. 3 et 4)

II. 1. 3. L'évolution des faciès : une crise de calcification ?

Le Toarcien inférieur montre une augmentation considérable du flux détritique continental dans les bassins au niveau de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Sur l'ensemble des sites étudiés dans ce travail, nous avons observé une première augmentation de la fraction détritique dans les sédiments qui correspond davantage à une chute de la production carbonatée des plates-formes du fait de la fragmentation du domaine Ouest-téthysien. Dans un contexte de sédimentation détritique fine du Toarcien inférieur, on observe une seconde phase augmentation de la fraction terrigène dans les dépôts autour de la transition *Tenuicostatum* – *Falciferum* qui répond, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédant, à l'augmentation du lessivage continental (Jones et Jenkyns, 2001; Jenkyns, 2003 ; Cohen *et al.*, 2004 ; Hesselbo *et al.*, 2007).

Ainsi, une chute de la fraction carbonatée s'observe à ce niveau sur l'ensemble des sites étudiés. Cette observation généralisée pourrait correspondre à une crise de calcification durant un changement environnemental brutal qui inhiberait la production du plancton calcaire. Cependant, ceci appelle deux remarques : i) lorsqu'on distingue la fraction calcitique et dolomitique, il apparaît, comme à Sancerre, que si le taux de carbonate chute considérablement, la fraction calcitique ne chute pas si on ne tient pas compte des teneurs en carbone organique total, de plus, ii) si on envisage la dilution par le matériel détritique continental, il apparaît nettement qu'en termes de bilan, la sédimentation de la production carbonatée de surface n'enregistre pas de baisse. Pourtant, des auteurs comme Erba (2004), avancent l'idée d'une crise de calcification qui expliquerait la chute de l'abondance absolue des nannofossiles calcaires durant cet épisode. Nous reprendrons cette question plus loin dans une tentative de reconstitution de la production et de la sédimentation carbonatée au cours de cet intervalle.

II. 2. Stratification haline de la colonne d'eau

Comme nous l'avons vu pour les sites de la plate-forme terrigène NW européenne, une stratification haline de la colonne d'eau se met en place au niveau où se marque l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$. Ceci s'explique par un apport massif d'eau douce sur cette vaste surface épicontinentale. Ceci se marque dans les sites concernées par une diminution des teneurs en strontium (Figure 5 - 10) puisque ces eaux sont appauvries en strontium par rapport à l'eau de mer (valeurs moyennes actuelles: respectivement 0,65 et 90 ppm ; Michard, 1989). À Sancerre, cette stratification haline est responsable d'un décalage vers des valeurs plus négatives confirmant une sous-salinité de la tranche d'eau superficielle. À Bascharage qui est le site le plus proximal, l'élévation du niveau marin provoque l'ouverture de ce micro-bassin, ce qui se traduit par une augmentation par pulsations des $\delta^{18}\text{O}$.

Une telle réponse dans les sites méridionaux, plus profonds et plus distaux ne semble pas se marquer, soit parce que le flux d'eau douce n'a pas atteint ce secteur, soit parce que les plus fortes paléop profondeurs ont minimisé l'enregistrement de ce phénomène. À Peniche, l'expression de dolomite durant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ rend difficilement interprétable les teneurs en strontium ; certes on observe une chute qui pourrait marquer des apports d'eau douce, mais il peut s'agir d'une chute contrôlée par la minéralogie (le strontium n'entrant pas dans le réseau de la dolomite). À Valdorbia, les teneurs sont significativement plus élevées durant les événements isotopiques du carbone et de l'oxygène (Figure 5 - 10).

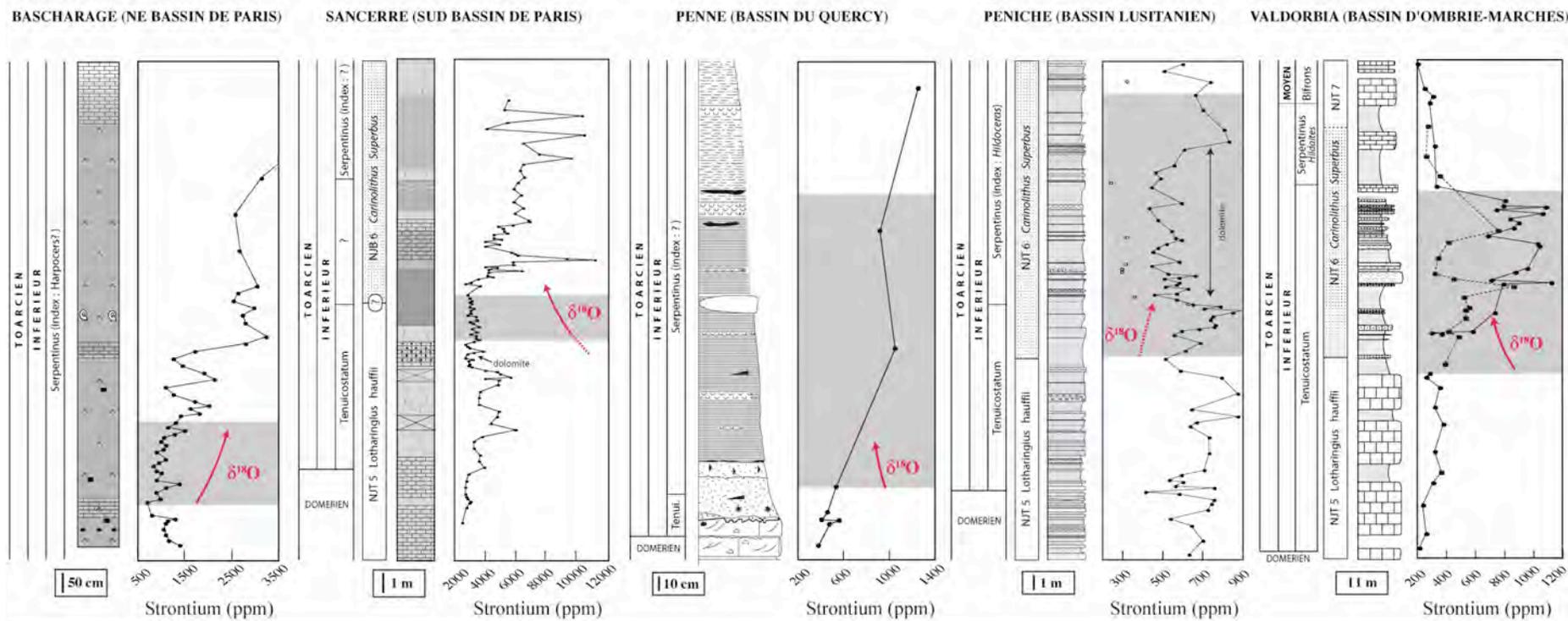


Figure 5 - 10 : Évolution des teneurs en strontium des fractions soluble des sédiments toarciens depuis les sites septentrionaux aux sites méditerranéens

en grisé : extension des accidents négatifs des $\delta^{13}\text{C}$ (chutes et remontées).

On note des teneurs extrêmement fortes pour les deux sites du Bassin de Paris et plus faibles pour le Quercy, le Bassin lusitanien et d'Ombrie.

En revanche, tous les sites montrent une évolution positive sur l'intervalle considéré.

(pour les légende et les cadres biostratigraphiques de chaque coupe, cf. parties descriptives chap. 3 et 4)

II. 3. Signification des niveaux dolomitiques

L'apport d'eau douce qui accompagne et qui porte l'augmentation du flux détritique peut provoquer une désulfatation de l'eau de mer et du milieu interstitiel du sédiment. Ce phénomène, ainsi qu'une dénitrification de l'eau de mer ont été mis en évidence principalement par les isotopes de l'azote au cours de cette période (Jenkyns *et al.*, 2001). Ceci, comme nous l'avons discuté dans l'hypothèse de la formation de la dolomite en pareil contexte, permet la minéralisation de dolomite (désinhibition des sulfates) à partir de fluides ayant des rapports Mg/Ca inférieur à 1. Deux configurations sont alors possibles :

① L'expression d'un niveau dolomitique se marquant au début de cette perturbation de la chimie de l'eau de mer, c'est le cas à Sancerre. Il apparaît vraisemblable que tous les niveaux plus carbonatés situés à la base de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ (premier niveau calcaire à Bascharage, niveau dolomitique à Sancerre et ceux d'autres coupes qui, pour Riegraf (1982) sont lithostratigraphiquement corrélables) soient la manifestation de ce même événement. Dans ce cas, ceci impliquerait que les sources de fer et de magnésium aient été limitées alors qu'à Valdorbia, ce phénomène, plus diffus se retrouve par de plus fortes teneurs en ces deux éléments dans les premiers niveaux des Marnes de Monte Seronne.

② Une dolomitisation de plus faible intensité mais se maintenant tout au long de l'intervalle d'étude, peut être la conséquence d'apports constants de ces deux éléments chimiques. À Peniche, cela peut être dû à la proximité d'affleurement de roches granitiques (Duarte *et al.*, 2004) qui permettent un flux constant de ces métaux dans l'eau de mer.

II. 4. Synthèse

L'augmentation des pressions partielles en CO_2 au cours du Toarcien inférieur et ponctuellement au niveau de la sous-zone à *Elegantulum* est responsable d'un accroissement de l'influence continentale sur les sites proximaux. Ceci se manifeste par une augmentation du flux de minéraux détritiques (quartz et argiles), par un apport d'eau douce qui induit une stratification de la colonne d'eau sur la plate-forme NW européenne et indirectement une minéralisation dolomitique accrue. Tous ces phénomènes sont contemporains de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Nous allons dans la suite de cet exposé envisager les liens de causes à effet entre ces différentes perturbations paléocéanographiques.

III. MODÈLES POUVANT CONDUIRE À UNE EXCURSION NÉGATIVE DU $\delta^{13}\text{C}$

Si l'évolution à long terme du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates est bien comprise et mise en relation avec de grands changements géodynamiques, les accidents négatifs à court terme du rapport isotopique du carbone sont encore mal cernés. Ils ont été longtemps associés à des régressions marines, ce qui ne peut pas être le cas pour la période toarcienne caractérisée par une élévation importante du niveau marin (Hardenbol *et al.*, 1998).

Ces chutes brutales du $\delta^{13}\text{C}$ peuvent être liées à des changements environnementaux brutaux, à des phénomènes locaux ou encore à des processus diagénétiques. Une des causes peut être une brutale libération de ^{12}C dans l'environnement correspondant à une perturbation instantanée du cycle isotopique du carbone. Dans cette partie, nous présenterons en détail les modèles susceptibles d'expliquer un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ aussi marqué dans son amplitude, et en quoi ils influencent ou simplement s'accompagnent de changements environnementaux, sédimentologiques et géochimiques.

III. 1. Mécanismes généraux et cycle isotopique du carbone

Dans un travail de synthèse basé sur la modélisation du cycle biogéochimique du carbone, Kump et Arthur (1999) passent en revue toutes les causes possibles pouvant expliquer des excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et de la matière organique, en s'appuyant notamment sur les réponses différentielles entre l'évolution isotopique des carbonates et de la matière organique.

Les principaux réservoirs du carbone (Figure 5 - 11) sont caractérisés par des masses de carbone et des flux nets très fluctuants selon la période considérée. Pour simplifier et pour adapter cette modélisation à l'exemple du Toarcien inférieur, c'est-à-dire à une période de courte durée d'environ 500.000 ans, il faut prendre en considération les temps de séjour de cet élément dans chaque réservoir. Ainsi, une fois qu'un atome de carbone est piégé et déposé dans les carbonates ou la matière organique, il n'intervient plus dans les flux à court terme. À cette échelle des temps, les réservoirs qui vont influencer la régulation isotopique du carbone de l'hydrosphère océanique sont ceux qui sont en équilibre rapide avec lui, à savoir i) l'atmosphère dont la composition isotopique dérive de celles des émissions mantelliques ($\delta^{13}\text{C} \sim -7$ à -5‰), ii) la biomasse transportée et/ou recyclée dans le bassin ($\delta^{13}\text{C} \sim -35$ à -25‰), et iii) l'hydrosphère continentale qui assurent un flux de carbonates dissous ($\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$). Il convient d'ajouter un réservoir, annexé au carbone organique enfoui, dont la formation peut être considérée comme un mécanisme à long terme, mais dont les flux sortants vers l'hydrosphère et l'atmosphère sont quasiment instantanés à l'échelle géologique : les hydrates de gaz ($\delta^{13}\text{C} \sim -60\text{‰}$).

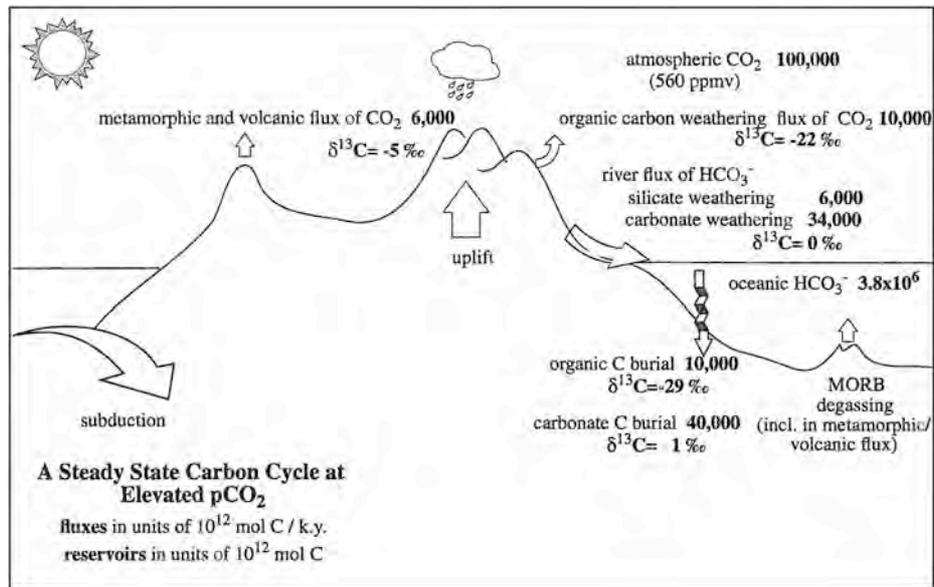


Figure 5 - 11 : Le cycle du carbone à long terme et échanges isotopiques entre les principaux réservoirs du carbone établis pour le Phanérozoïque *in* Kump et Arthur (1999).

III. 2. Lien avec le recyclage de la matière organique continentale ou marine

III. 2. 1. Augmentation des apports continentaux : le modèle de Broecker

Une augmentation brutale et significative de la contribution de kérogènes de type III (végétaux continentaux supérieurs ; δ¹³C moyen ~ -35‰) isotopiquement plus négatifs que la matière organique de type II (phytoplanctonique marine, δ¹³C moyen ~ -25‰) pourrait expliquer une chute des rapports isotopiques de l'eau de mer. En effet, l'oxydation de la matière organique continentale conduit à une libération de carbone inorganique dissous isotopiquement plus négatif que pour la matière organique phytoplanctonique marine.

Ainsi, par ce biais, une régression marine qui permet d'augmenter le flux de végétaux à faible δ¹³C apporté par la décharge des rivières et une augmentation de la productivité primaire de surface (i.e., des apports nutritifs), ce qui peut conjointement induire une chute du δ¹³C de la fraction carbonatée sur roche totale (Broecker, 1982 ; Figure 5 - 12). Nous pouvons d'ores et déjà rappeler la cadre eustatique transgressif pour le Toarcien inférieur, ce qui ne permet pas d'envisager cette explication. Nous y reviendrons plus longuement en confrontant ce modèle à nos données.

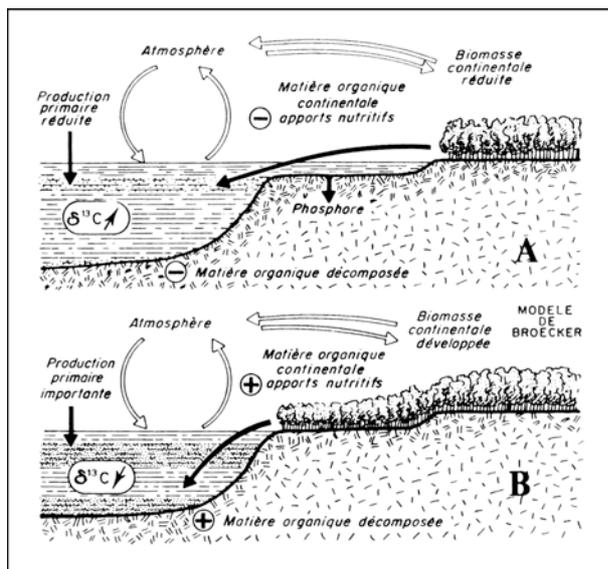


Figure 5 - 12 : Liens entre le niveau marin, la production organique et le $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer (modifié par Renard, 1985b d'après Broecker, 1982).

A : Période de haut niveau marin : la production organique est faible, peu de DIC est réintégré dans les carbonates ($\delta^{13}\text{C}$ moyen élevé).

B : Période de bas niveau marin : la plus forte production organique entraîne une forte intégration de ^{12}DIC dans les carbonates ($\delta^{13}\text{C}$ moyen faible).

III. 2. 2. Recyclage du carbone inorganique dissous : le modèle de Küspert

Définition

Nous venons de voir que le modèle de Broecker rendait compte à la fois des processus de dégradation et de recyclage de la matière organique continentale et phytoplanctonique marine. Dans le modèle dit de Küspert (Küspert, 1982), seule la matière organique marine est prise en compte. Nous avons choisi de décrire ce mécanisme, qui est donc un cas particulier du modèle de Broecker, car il est mentionné en tant que tel dans la littérature.

Depuis l'utilisation du rapport isotopique du carbone des carbonates comme outil stratigraphique, les événements à court terme de la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ sont interprétés différemment. Les périodes de forte accumulation de matière organique et de stratification de la colonne d'eau sont associées à l'oxydation de la matière organique et à sa diagenèse. Ainsi, dans les années 80 – 90, l'explication classique de l'événement isotopique du T-OAE enregistré dans les dépôts de la Posidonienschiefer en Allemagne (Küspert, 1982) s'appuyait sur le modèle de Küspert qui fait intervenir la signature isotopique très négative de la matière organique ($\sim -25\text{‰}$) comme source de carbone isotopiquement allégé qui se "transmettrait" aux carbonates marins.

Mécanismes et analogie avec les systèmes lacustres

La matière organique produite dans la zone photique par les organismes autotrophes peut connaître deux destinées principales : la dégradation ou la sédimentation. Il faut d'ailleurs garder à

l'esprit que l'exemple du bassin qui conserve le plus de MO par rapport à sa production de surface (la Mer Noire) ; seuls 5% de cette production sédimente. Plus globalement, le chiffre maximum de 1% est avancé (Durand, 1987). La dégradation de la matière organique apparaît donc comme un phénomène continu. À court terme, l'oxydation de la Matière Organique Particulaire (POM) en suspension dans la colonne d'eau sous forme de Carbone Inorganique Dissout (DIC) conduit à la mise en solution de carbone isotopiquement très négatif. L'oxydation de la POM peut également être accrue par voie anaérobie, par augmentation de la dégradation bactérienne.

L'incorporation consécutive de ce carbone à $\delta^{13}\text{C}$ très négatif par les producteurs de la zone photique dans les carbonates et la matière organique phytoplanctonique explique alors un flux de ^{12}C qui a affecté ces deux réservoirs sédimentaires du carbone. De tels phénomènes, retranscrits dans l'enregistrement sédimentaire isotopique ont été décrits dans des milieux confinés actuels comme des lacs en Suisse et les fjords norvégiens (Van Breugel *et al.*, 2005 ; Figure 5 - 13).

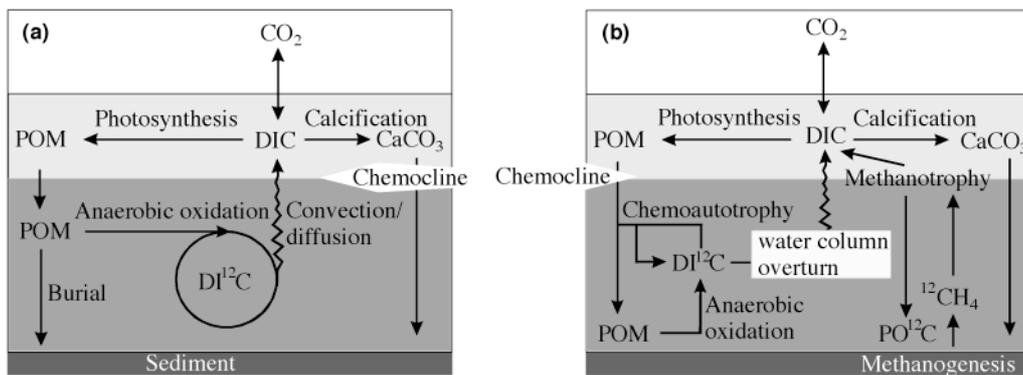


Figure 5 - 13 : Modèle de Küspert : (a) adapté pour les lacs stratifiés et (b) pour les fjords norvégiens in Van Breugel *et al.* (2005).

Les processus de dégradations de la matière organique, présente sous forme de Matière Organique Particulaire (POM) dans la tranche d'eau ou dans le sédiment libèrent du carbone isotopiquement allégé sous forme de Carbone Inorganique Dissout (DI^{12}C). Celui-ci est alors advecté ou diffuse vers la zone photique où il sera réincorporé via les organismes photosynthétiques dans les carbonates biogènes (coccolithes) et la matière organique phytoplanctonique.

III. 2. 3. Chute de la production primaire

Des études ont tenté d'établir si des changements dans les communautés biotiques pouvaient expliquer une chute aussi importante du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et de la matière organique.

En effet, durant une chute de la productivité primaire, les carbonates produits par les rares producteurs primaires survivants, les producteurs secondaires ou des minéralisations non biogéniques vont, par effet de balance, enregistrer des $\delta^{13}\text{C}$ plus négatifs rendant compte de l'absence de piégeage préférentiel de ^{12}C dans la matière organique.

Une telle démonstration a été faite par Zachos *et al.* (1989) et Minoletti (2002) pour expliquer l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ au passage Crétacé – Tertiaire où une crise de la production primaire et carbonatée est observée et s'exprime par un niveau argileux déposé juste après la crise biologique du plancton calcaire ("*Boundary Clay*").

III. 3. Apport de carbone isotopiquement très négatif dans l'océan et l'atmosphère

III. 3. 1. Lien avec l'activité volcanique et la mise en place d'intrusion filonienne

Émissions volcaniques

Une augmentation des émissions de gaz mantelliques, notamment le CO_2 (perturbation n° 2 décrite par Kump et Arthur, 1999) a un double effet sur Terre. Le CO_2 est un gaz à effet de serre et il est donc capable d'induire un réchauffement global à moyen terme et l'augmentation des pressions partielles en CO_2 dans l'atmosphère conduit à l'amplification du lessivage continental sous climat humide.

Kump et Arthur (1999) rappellent que le carbone émis à la fois par le volcanisme et l'hydrothermalisme sous-marin (source commune : le manteau) présentait des $\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre -7 à -5‰ (Figure 5 - 11). Ces valeurs sont évidemment proches de la signature isotopique de l'atmosphère.

Si ces valeurs sont significativement plus négatives que celles de l'océan, à partir duquel minéralisent les carbonates pélagiques, il faut préciser que ceci est dû à l'hydratation (H_2CO_3) et la double ionisation (HCO_3^- puis CO_3^{2-}) du CO_2 qui conduisent à un fractionnement isotopique. Ainsi, l'injection de grandes quantités de CO_2 à -6‰ dans l'atmosphère ne doit pas être compris comme un "allègement isotopique" mais comme l'augmentation d'un phénomène ne modifiant pas l'équilibre isotopique manteau - atmosphère. **En résumé, les émissions mantelliques ne peuvent pas produire un accident négatif d'amplitude aussi importante et sur un temps aussi bref.**

Méthanogenèse à partir des gisements de charbons

La coexistence à diverses époques d'une activité volcanique, de la présence de gisements de charbons (carbone à très faible $\delta^{13}\text{C}$) et d'une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ a incité certains auteurs à relier ces trois paramètres, notamment pour le *PETM* (Svensen *et al.*, 2004). Dans cette théorie, c'est l'intrusion filonienne, liée donc au contexte géodynamique, qui est responsable du craquage thermique de grandes quantités de charbons et de la libération de méthane thermogénique isotopiquement négatif. Les processus de diffusion et de rééquilibrage isotopique avec le domaine océanique est le même que celui décrit précédemment pour les hydrates de gaz.

III. 3. 2. Déstabilisation d'hydrates de gaz dans l'océan et l'atmosphère

Définition des hydrates de gaz

Les hydrates de gaz sont des sédiments organiques gorgés d'hydrocarbures, principalement de méthane que l'on trouve en grande quantité sur les marges de tous les océans et dans les permafrosts (Beauchamp, 2004). Ces composés ont été mis en évidence lors de campagnes ODP dans les années 1990, d'abord par carottage (Figure 5 - 14), puis par méthodes sismiques (Figure 5 - 15), notamment au large de la Floride : Formations de Black Ridge et Carolina Rise forées lors du Leg 164 (Paull *et al.*, 2000).

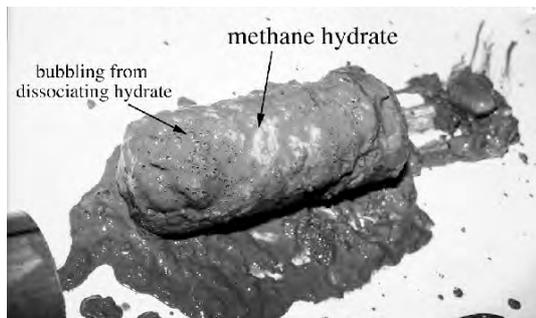


Figure 5 - 14 : Carotte océanique contenant des hydrates de gaz (Leg 164, site 997A - 331 mbfs) in Matsumoto *et al.*, 2000.

Le *BSR* (*Bottom Simulating Reflector* ; Tinivella et Lodolo, 2000) est un pseudo-réfecteur de contraste acoustique qui permet de repérer par technique d'imagerie la transition entre des sédiments qui contiennent des hydrates de gaz et, des sédiments situés au-dessus qui contiennent du gaz libre. D'une manière générale, ces hydrates sont stockés entre environ 100 mètres et plusieurs kilomètres sous l'interface eau-sédiment. Toutefois, cette gamme de valeur dépend de la température des eaux de fond et de la pression. Il a ainsi été découvert un gisement affleurant sur le fond des eaux froides au large du Canada.

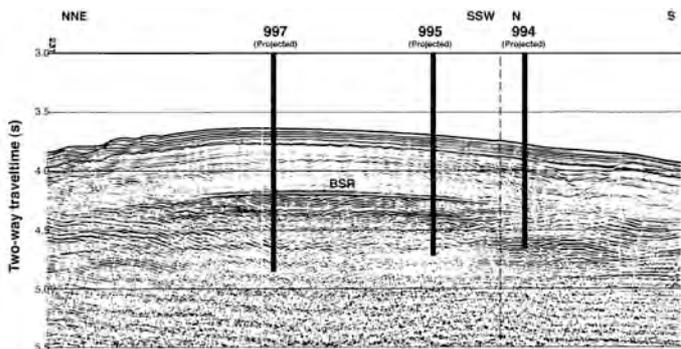


Figure 5 - 15 : Profil sismique au large de la Floride (Black Ridge Fm.) montrant le *BSR* à environ 4,2 mbfs in Tinivella et Lodolo (2000).

Dans la nature actuelle, plus de la moitié du carbone organique est stocké sous cette forme métastable (Kvenvolden, 1988), ce qui représente un réservoir de première importance dans le cycle du carbone des enveloppes superficielles de la Terre. Des tentatives d'exploitation pétrolière de gisements sont engagées notamment pour le Champ du Mallik dans le Grand Nord canadien.

Physiquement, il s'agit d'un édifice moléculaire de type clathrate qui est constitué de molécules d'eau cristallisées dans le système cubique, et qui emprisonnent une molécule d'hydrocarbure, principalement du méthane CH_4 (Figure 5 - 16). La stabilité cristallographique de ce composé est donc assurée par les propriétés thermodynamiques de l'eau : température, pression, salinité.

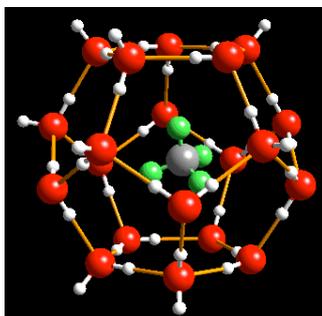


Figure 5 - 16 : Schématisation d'une molécule d'hydrate de gaz (ici, de méthane).

La structure clathrate (clathratus signifiant littéralement : "fermé par des barreaux") constitue une cage d'eau solide qui emprisonne une molécule d'hydrocarbure.

L'origine de ce méthane peut être soit thermogénique (craquage de la matière organique), soit microbienne (dégradation bactérienne méthanogène). Ces deux origines peuvent être tracées par l'analyse du rapport relatif des hydrocarbures $\text{C}_1 / \text{C}_2 + \text{C}_3$. Dans le premier cas, la signature isotopique du carbone s'étend entre -30 et -50‰ PDB alors que les réactions très fractionnantes du métabolisme bactérien conduisent à des rapports de -60 à -80‰ PDB dans le second cas (Matsumoto *et al.*, 2000).

La formation et la stabilité des hydrates sont définies par un régime basses températures - fortes pressions et requièrent des concentrations en méthane gazeux de l'ordre de 5 à 10%. C'est pour cette raison que les gisements sont cantonnés aux marges continentales où le méthane dérive principalement de la biodégradation de la matière organique (*cf.* Beauchamp, 2004 pour une synthèse).

En résumé, il existe dans la nature actuelle des quantités considérables de carbone isotopiquement allégé, piégées sur les marges océaniques. Nous allons voir que ce stockage n'est pas pérenne et des facteurs externes peuvent conduire à la libération massive des hydrates de gaz dans l'océan.

Scénario de libération massive des hydrates de gaz : l'événement clathrate

Un scénario de la libération massive de gaz répond à des mécanismes repris dans la Figure 5 - 17. Ceux-ci peuvent être dus à :

- Une **chute de la pression** au niveau du réservoir de clathrates, qui peut être liée à une baisse du niveau marin (pression hydrostatique) ou par des instabilités de pentes au niveau du talus qui font chuter la pression lithostatique.
- Une **augmentation de la température** qui fait intervenir un réchauffement à partir des eaux de fond. Ce flux thermique doit ensuite diffuser *per descendum* jusqu'au niveau où les hydrates sont stables.
- Une **activité tectono-sismique** importante où des jeux de failles, des séismes ou à plus long terme un *uplift* régional peut conduire à la déstabilisation des hydrates.

Durant ce scénario, le méthane gazeux est alors massivement libéré dans l'océan après avoir percolé la pile sédimentaire par effet de densité. Le méthane, très peu soluble en phase aqueuse reste sous forme gazeuse. Ainsi, il est utile de préciser que la majeure partie du flux de CH₄ rejoint à terme l'atmosphère. Il a été montré que les communautés de foraminifères benthiques vivant aux abords d'événements hydrothermaux relargant du méthane en Mer Adriatique (volcans de boue) n'intégraient pas cette source de carbone isotopiquement léger dans leurs minéralisations (Panieri, 2006). Ceci montre que le suintement de méthane n'a pas ou très peu de conséquence isotopique locale sur l'eau de mer vu la très faible solubilité de cet hydrocarbure dans l'eau.

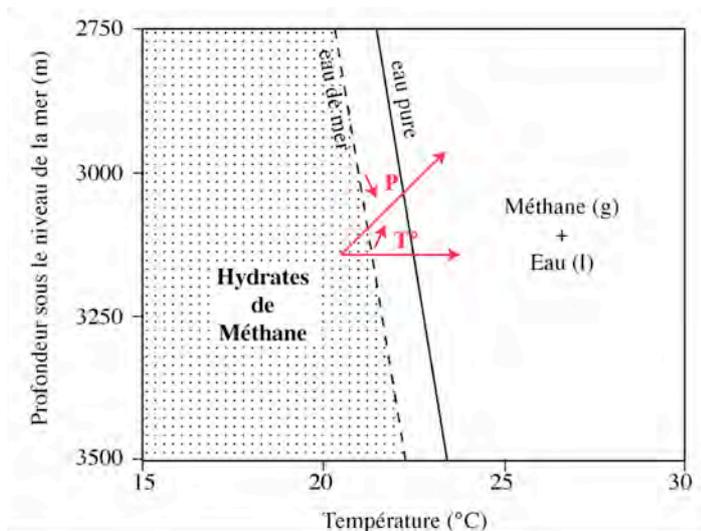


Figure 5 - 17 : Diagramme de stabilité des hydrates de gaz selon les conditions de pression, de température et effet de la salinité (d'après Paull *et al.*, 2000).

Après son oxydation en CO₂ dans l'atmosphère, le flux de carbone isotopiquement allégé va s'équilibrer rapidement dans l'hydrosphère océanique superficielle. Le rééquilibrage entre le CO₂ atmosphérique et océanique superficiel étant instantané à l'échelle géologique, les carbonates pélagiques produits et sédimentés pendant ces périodes enregistrent alors un accident négatif des isotopes du carbone.

Quatre conséquences principales peuvent être attendues dans un scénario mettant un jeu un volume considérable de flux de méthane dont l'atome de carbone est isotopiquement allégé dans l'océan et l'atmosphère.

- *Gaz à effet de serre*

La quantité de gaz émis lors d'un tel événement est énorme puisque la déstabilisation d'1m³ d'hydrate de méthane conduit à la libération de 164 m³ de méthane gazeux. Comme le méthane et son produit oxydé, le CO₂ sont des gaz dits à effet de serre¹, cela laisse envisager un réchauffement global. De nombreuses modélisations ont relié le flux massique de carbone émis avec l'intensité du réchauffement climatique (Kvenvolden, 1988 ; Weissert, 2000 ; Dickens, 1999 ; 2001). Ce scénario climatologique correspond à la "*Clathrate Gun hypothesis*" qui a fourni une littérature très abondante (Kennett *et al.*, 2002 ; Maslin *et al.*, 2004 ; Chakoumakos, 2004) et qui prédit un rôle important des hydrates de méthane dans l'évolution du climat futur.

¹ Le méthane gazeux a un pouvoir radiatif 24 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone.

- *Flux réducteur consommateur d'oxygène*

La transformation du méthane en CO₂ est un mécanisme qui consomme de grandes quantités d'oxygène. Ainsi, en plus d'un ajout massif de dioxyde de carbone, un tel événement correspond également à un puits d'oxygène qui peut conduire à une perturbation physico-chimique de l'atmosphère et de l'océan dans lesquels la pression partielle de O₂ peut diminuer jusqu'à définir des conditions dysoxiques voire anoxiques.

Ainsi, lors d'un épisode clathrate, les mécanismes que nous venons de décrire pourraient entraîner un passage à des conditions anoxiques de l'eau de mer avec des retentissements possibles sur la biosphère. Cependant, même si ceci se justifie par rapport aux connaissances générales des mécanismes chimiques, un tel effet n'a jamais été démontré. De plus, le lieu de l'oxydation du méthane (océan vs. atmosphère) conditionne également la propagation des conditions anoxiques. Or, dans l'Actuel, cette question quantitative reste source de débats.

- *Perturbation de l'alcalinité de l'océan*

L'oxydation du méthane dans l'atmosphère se fait avec des intermédiaires réactionnels comme le méthanol. Mais à l'échelle des temps des processus géologiques, ces réactions peuvent être considérées comme instantanées et donc le flux de méthane correspond à un flux de CO₂ (Sloan, 1990). Ce dernier provoque une baisse de pH puisqu'il déplace l'équilibre H₂CO₃ ↔ HCO₃⁻ (voir Michard, 1989 pour une explication détaillée des réactions associées).

Les mécanismes associés à cette perturbation de la physico-chimie de l'eau de mer interviennent sur la sédimentation carbonatée puisque ceux-ci exacerbent les réactions de dissolution des tests calcaires produits (Caldeira et Wickett, 2003 ; Caldeira, 2005 ; Weissert et Erba, 2004) via une baisse de pH de l'eau de mer.

- *Flux de carbone 12*

Indépendamment des effets chimiques précités, la réponse la plus remarquable d'un tel scénario dans l'enregistrement sédimentaire tient au caractère isotopique extrêmement négatif de l'atome de carbone du méthane et du CO₂ qui en dérive. On peut en effet considérer la transformation méthane en CO₂ sans fractionnement isotopique, c'est-à-dire que le CO₂ garde une signature du δ¹³C très négative. La séquestration de ce carbone via les organismes du continent et du domaine océanique entraînent alors des rapports isotopiques très négatifs des réservoirs associés (et enregistrés par les végétaux supérieurs, les carbonates et matière organique marine) et sur un intervalle temporel relativement court (*cf. infra*). Les précipitations diagénétiques qui restent néanmoins en "équilibre"

avec les conditions physico-chimiques de l'eau de mer peuvent également participer à cette réincorporation.

Mises en évidence d'enregistrements de tels scénarios au cours des temps géologiques

La découverte de ces composés et les effets d'un épisode de déstabilisation ont conduit de nombreux auteurs à proposer l'occurrence de tels événements paléocéanographiques afin d'expliquer des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$. Ceci rendait bien compte de l'amplitude, de la soudaineté et de la fugacité de ces événements. La première "transposition" a été faite en 1995 par Dickens *et al.* pour la limite Paléocène-Éocène. Cette découverte a ouvert la voie à de très nombreuses recherches de géochimie à différentes époques :

- Pour le Cambrien inférieur, la sortie de la période associée à l'hypothèse de la *Snow Ball Earth* (événement exceptionnel au cours duquel l'ensemble de la surface de la Terre aurait été gelé) a été mise en relation avec un épisode de libération massive de méthane hydraté (Kirschvink et Raub, 2003). La cause de la déstabilisation a été reliée à un épisode de *True Polar Wander*, dérive des pôles qui aurait ramené les réservoirs initialement aux pôles en position équatoriale provoquant ainsi la fonte et la libération des hydrates. Cette théorie paraît irréaliste au vu des échelles de temps très différentes que nécessitent ces deux événements (Rouby, *comm. pers.*).
- En 2000, Hesselbo *et al.*, s'appuyant sur une synthèse des sites Ouest-téthysiens (Figure 1 – 9) proposent une telle manifestation au cours du *Posidonienschiefer Event* du Toarcien inférieur en étayant leur démonstration sur des similitudes avec les événements du Paléocène terminal. Nous verrons plus loin quelles contraintes apportent les données acquises au cours de ce travail sur cet événement.
- Pour l'Oxfordien (Padden *et al.*, 2001 ; Hermoso, 2002), un accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ d'amplitude -6% a été identifié dans la zone à *Transversarium* des séries du Bassin du Sud-Est de la France. La déstabilisation des clathrates serait d'origine thermique, dues à une modification des circulations océaniques (ouverture du passage de Maracaïbo).
- Pour l'Aptien inférieur, Beerling *et al.* (2002) proposent que les dépôts organiques de l'événement anoxique océanique (OAE 1a) de cette époque soit la conséquence de la séquestration de grandes quantités de carbone organique provenant des hydrates de méthane. Renard *et al.* (2005) ont mis en relation une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates de la plate-forme provençale qui se marqueraient dans les niveaux-repère sapropéliques Selli et Goguel (zones à Deshayesi et

Hambrowi) avec une libération de méthane hydraté. Ces derniers auteurs ont de plus mis en évidence l'enregistrement d'un flux réducteur (déstabilisation des phases oxydes et hydroxydes) compatible associé avec l'événement clathrate.

- Minoletti (2002) a montré que la crise du plancton calcaire à la limite Crétacé – Paléogène ne pouvait à elle seule expliquer l'amplitude totale de l'accident négatif. En effet, des taxons opportunistes, comme les thoracosphères qui ont survécu à cette crise enregistrent une chute de $\delta^{13}\text{C}$ de 2‰ inférieure à celle du carbonate total, ce qui suggérait soit un effet vital différentiel de ce groupe assimilé aux dinoflagellés calcaires, soit l'ajout dans l'océan de carbone isotopiquement allégé. Cet auteur a proposé que l'occurrence d'une déstabilisation de clathrates à cette période pouvait s'ajouter à l'effet isotopique produit par la crise de la production organique. Cette hypothèse a été étayée par Day et Maslin (2004) qui ont mis en parallèle la quantité de carbone potentiellement émis par cette voie (~ 700 gigatonnes) et l'amplitude de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ enregistrée par les foraminifères à cette limite de -1‰ (Zachos *et al.*, 1989). Ainsi, l'excursion du $\delta^{13}\text{C}$ à cette transition, marquée par des crises du plancton calcaire apparaît comme être la conjonction d'une chute de la productivité et d'un ajout de carbone 12. La cause de la libération des hydrates serait pour ces auteurs liée à l'impact météoritique de Chicxulub qui aurait déstabilisé les hydrates stockés sur les marges continentales atlantiques.

- Le Paléocène terminal et la limite Paléocène-Éocène connaissent des perturbations géochimiques, biologiques et sédimentologiques, désignées par les sigles *LPTM* (*Late Palaeocene Thermal Maximum*) ou *PETM* (*Palaeocene-Eocene Thermal Maximum*). Au Paléocène supérieur, des indices tant biologiques que géochimiques montrent l'apparition de conditions dysoxiques dans l'océan. Il s'agit d'une des périodes de *greenhouse* les plus documentées dans l'histoire phanérozoïque de la Terre. La partie sommitale de cet étage, juste avant l'Eocène enregistre une crise des organismes benthiques (disparition de 35 à 50% des foraminifères benthiques) et un effondrement des taux de carbonate sur un intervalle bref (Zachos *et al.*, 1993). Ces modifications brutales s'inscrivent dans un contexte volcanique conduisant à des émissions centrées sur l'Atlantique Nord. Les courants océaniques sont fondamentalement modifiés à cette époque, les échanges des masses d'eau qui s'effectuaient selon une direction Nord-Sud, s'orientent selon un axe Est-Ouest.

D'un point de vue géochimique, Kennett et Stott (1991) ont mis en évidence des excursions négatives des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates. Plus tard, ces études ont été complétées par l'enregistrement sur foraminifères (Thomas *et al.*, 2002) excluant un effet diagénétique et par l'enregistrement continental (Cojan *et al.*, 2000) qui a montré que cette perturbation isotopique était généralisée.

Des études géochimiques à très haute résolution (Bains *et al.*, 1999) couplées à l'analyse cyclostratigraphique (Norris et Röhl, 1999) ont montré que l'accident isotopique n'était pas unique mais qu'il pouvait être décomposé en différents paliers successifs s'étalant sur une période de 100.000 ans environ. L'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates et sur foraminifères indique un effet thermique accompagnant la perturbation du cycle du carbone.

Diverses hypothèses ont été avancées pour expliquer l'ensemble des perturbations paléocéanographiques, mais celle reposant sur un scénario clathrate est maintenant communément admise. La cause de la déstabilisation des hydrates serait un réchauffement des eaux de fond de 5°C provoqué par le changement des circulations océaniques et l'arrivée des eaux plus chaudes de la Téthys dans le domaine Atlantique. Le caractère en palier de cette excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ est relié au mode de gazéification du réservoir dont la déstabilisation thermique se fait par à-coups (Bains *et al.*, 1999).

IV. CONFRONTATION DES MODÈLES AVEC LES DONNÉES DE CE TRAVAIL

Pour examiner la ou les causes de cette perturbation isotopique majeure du carbone du Toarcien, il faut donc définir les caractéristiques compatibles ou non avec l'un et/ou l'autre des scénarios. Nous confronterons les données acquises au cours de ce travail avec ce qu'elles apportent dans la compréhension des phénomènes biologiques, sédimentologiques et géochimiques du Toarcien inférieur. Les observations et conclusions faites sur le Toarcien inférieur Ouest téthysien sont-elles en faveur de l'une ou l'autre théorie ? Quelles contraintes supplémentaires apporte le cadre paléocéanographique (tectonique, climat, eustatisme, anoxie...) sur l'interprétation de l'excursion négative du rapport isotopique du carbone durant cette période ? Enfin, quelles sont les conséquences liées à cet événement majeur à la fois sur le cycle du carbone au cours du Jurassique inférieur, mais aussi les rétroactions climatiques et paléocéanographiques possibles à plus grande échelle.

IV. 1. Effet de l'intensification des émissions volcaniques du Karoo-Ferrar

Les profils isotopiques du strontium et du couple rhénium-osmium (Jones et Jenkyns, 2001 ; Cohen *et al.*, 2004) et les datations radiochronométriques des roches magmatiques du Karoo-Ferrar (Ducan *et al.*, 1997 ; Pálffy *et al.*, 1997 ; Pálffy et Smith, 2000) indiquent une phase d'acmé du volcanisme au cours du Toarcien inférieur.

En reprenant l'étude de Kump et Arthur (1999), l'augmentation de la $p\text{CO}_2$ de 600 à 900 ppmv sur moins de 500.000 ans entraînerait un décalage discret du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CARB}}$ de -0,5‰ et plus significatif du $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$ de -2‰. Il est difficile de transposer ce résultat de simulation numérique à l'exemple du Toarcien inférieur. L'augmentation de 500 à 1200 ppmv proposée par McElwain *et al.* (2005) ainsi que la durée de cet événement semblent toutefois indiquer que les émissions de CO_2 par le volcanisme ont pu avoir un effet sur l'évolution isotopique de l'atmosphère et de l'eau de mer, mais minime par rapport à l'amplitude de l'accident observée. En résumé, le volcanisme ne saurait à lui seul expliquer des excursions d'amplitude de -6‰, mais il a participé à l'élévation des $p\text{CO}_2$ et au renforcement de la période de *greenhouse* et donc à plus long terme à la tendance positive du $\delta^{13}\text{C}$.

McElwain *et al.* (2005), dans une étude de reconstruction des $p\text{CO}_2$ au cours du Toarcien inférieur, montrent la co-occurrence d'une forte augmentation des $p\text{CO}_2$ et de l'enregistrement de l'excursion négative de $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 1 – 13). Cette étude et celle de Svensen *et al.* (2005) proposent que l'intrusion des gisements de charbons du Sud du Gondwana dans le Bassin de Karoo par des dolérites auraient pu produire du méthane à $\delta^{13}\text{C}$ très négatifs. Les datations absolues par Uranium-

Plomb de ces intrusions semblent confirmer le synchronisme de ce phénomène avec les perturbations du cycle du carbone du Toarcien inférieur.

Une étude récente de modélisation des émissions ainsi produites (Beerling et Brentnall, 2007) conduit ces auteurs à affirmer que ce scénario serait compatible avec l'augmentation de 1000 ppm lié à l'émission d'environ 20.000 gigatonnes de carbone, mais ne peut pas expliquer l'enregistrement isotopique des séries marines contemporaines.

Si ce mécanisme semble avoir existé, son importance et sa corrélation avec les événements de la physico-chimie de l'eau de mer enregistrés semblent difficiles à établir précisément. Aucune donnée acquise au cours de ce travail ne permet d'apporter des éléments discriminant pour cette hypothèse.

IV. 2. Évolution de la contribution relative de MO marine vs. continentale

Comme nous l'avons vu, un flux accru de matériel organique du continent peut contribuer à l'allègement isotopique en carbone de l'eau de mer. Ce phénomène nécessite également l'oxydation de cette matière organique détritique. Au Toarcien inférieur, ce flux est initialement important dans la partie basale du Toarcien mais s'atténue progressivement pour devenir négligeable pendant le dépôt des faciès organiques dans la zone à *Falciferum* où le maximum de production et de conservation de matériel organique algaire est atteint. Ceci est particulièrement illustré par les coupes de Sancerre et de Bascharage. En outre, l'évolution du niveau marin, marquée par la transgression, ne rend pas ce scénario plausible. Les marqueurs moléculaires conservés dans les séries du Bassin de Paris où l'indice d'hydrogène, le rapport Pr/Ph, le *Carbon Preference Index* ne montrent en aucun cas une augmentation des apports de matière organique continentale durant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$.

Cette conclusion s'oppose à celles de Morard *et al.* (2003) qui proposent un développement du couvert végétal continental important à la transition Domérien - Toarcien.

En revanche, l'exemple du sondage de Sancerre illustre bien ce mécanisme plus haut dans la série. Le sommet de l'intervalle étudié montre un retour net de l'abondance des cires cuticulaires des végétaux continentaux, traduit par une augmentation du *CPI*. Ceci semble être lié à une régression de troisième ordre qui intervient après la surface d'inondation maximale de la séquence Toa2 (*sensu* Hardenbol *et al.*, 1998) où se déposent les faciès riches en matière organique. On observe alors à Sancerre une chute progressive du rapport isotopique du carbone qui est guidée par les variations du niveau marin au second et troisième ordre. Par ailleurs, l'oxydation des fragments de végétaux supérieurs pourrait constituer une source d'anoxie qui ferait rebasculer le système resté dysoxique vers des anoxies plus marquées.

IV. 3. Une série d'événements locaux expliqués par le modèle de Küspert

Cette théorie est actuellement défendue par van de Schootbrugge *et al.*, 2005a ; Wignall *et al.*, 2006 et McArthur, 2007. Les modèles de systèmes lacustres qui s'appliquent pour des brèves périodes (à l'échelle saisonnière) peuvent se transposer aux mers toarciennes du domaine NW européen. En effet, d'un point de vue sédimentologique, on retrouve des caractéristiques communes comme le varvage du sédiment consistant en une alternance de dépôts d'hiver (lamines claires : quartz et calcite) et d'été (lamines sombres : pyrite et MO). D'un point de vue environnemental, on retrouve des milieux très confinés, sans traces de courants de fond. En effet, l'environnement de la plate-forme NW européenne du Toarcien inférieur (Schistes à Posidonies allemands et suisses) est souvent comparé avec celui qui règne actuellement avec la Mer Noire.

Toutefois, les mécanismes invoqués dans le modèle de Küspert ne font intervenir que des facteurs locaux qui ne définissent pas un événement paléocénographique mondial ou au moins à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens. Ils impliquent des périodes de réoxygénation de la colonne d'eau.

IV. 3. 1. L'extension géographique de cet événement

La démonstration du synchronisme des événements affectant la paléochimie de l'eau de mer au cours du Toarcien inférieur tient principalement au fait qu'ils se déroulent au sein d'une sous-zone à ammonites ou plus précisément au début d'une nannozone (apparition du taxon *C. superbus*). Ceci rend difficilement concevable la co-incidence de facteurs locaux. Il faudrait alors invoquer un facteur global qui aurait induit la réoxygénation subite et sur une période très brève des eaux du domaine boréal et de l'Ouest de la Téthys, libérant ainsi du carbone 12.

Une telle configuration pourrait être la conséquence de changements de la courantologie, comme cela a été le cas pour le *PETM*, mais rien ne vient l'affirmer. De plus, le maintien de conditions anoxiques durant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ ne plaide pas pour un apport d'eaux oxygénées durant cette période. Au niveau des ouvertures océaniques, les communications du domaine NW européen avec les eaux boréales existent déjà dès le Toarcien basal, ceci est établi par la paléobiogéographie des ammonites. Pour les échanges de masses d'eaux avec le Pacifique, elles ne s'établiront d'une manière pérenne qu'au cours du Jurassique supérieur.

IV. 3. 2. Les fluctuations des conditions environnementales

Une intensification des processus de dégradation bactérienne de la matière organique dans les eaux de fond et sur des courants d'advection qui remonteraient vers la zone photique de ^{12}DIC ne paraît pas compatible avec les données acquises au cours de ce travail et notamment sur les sites du

domaine NW européen (Bassin de Paris), où le contexte anoxique et les teneurs en carbone organique sont les plus forts.

En effet, à Bascharage et à Sancerre, les niveaux dans lesquels s'expriment l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ ne sont pas caractérisés par des conditions où la dégradation de la matière organique aurait été plus forte (aryls-isoprénoïdes, indice d'hydrogène). Aucune période de brassage de la colonne d'eau n'a de plus été démontrée, au contraire, l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ s'enregistre dans un contexte de stratification de la tranche d'eau. À Sancerre, durant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, l'écart entre le signal de fond (monocristaux diagénétiques) et de surface (coccolithes) laisserait plutôt penser à l'inverse, infirmant l'hypothèse de mouvements advectifs dans la colonne d'eau qui auraient pu permettre la diffusion de carbone 12 vers la zone photique.

En résumé, il n'existe pas, associées à la chute des rapports isotopiques du carbone de preuves d'oxygénation. Enfin, nous avons illustré sur l'exemple des récurrences de *Black Shales* du sondage de Sancerre qu'il n'existe pas de relation étroite entre le $\delta^{13}\text{C}$ et le pourcentage de COT. En effet, ces niveaux riches en matière organique (FSC 2 et 3) n'enregistrent aucune perturbation du cycle du carbone alors que leurs conditions de dépôt sont très proches de celles de l'intervalle qui porte l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ (FSC 1).

IV. 3. 3. La perturbation isotopique de l'atmosphère

Un autre contre-argument majeur est l'enregistrement de cet accident négatif dans l'atmosphère (Hesselbo *et al.*, 2000 ; 2007). En effet, il est difficile d'imaginer que l'oxydation locale de la matière organique dans les eaux de fond, même si des courants advectifs propagent ce flux de carbone 12 dans la tranche d'eau superficielle, provoque une diffusion dans l'atmosphère engageant suffisamment de carbone isotopiquement allégé pour produire une excursion de -8 à -6‰ dans le bois des plantes supérieures.

IV. 4. Productivité et évolution de l'assemblage de producteurs

Certains auteurs ont proposé que la production connaisse une chute importante au niveau de l'accident négatif du $\delta^{13}\text{C}$ (*e.g.*, Erba, 2006a). Or, les fortes teneurs en matière organique et les marqueurs géochimiques associés rendent cette hypothèse difficilement envisageable. À plus grande échelle, puisque la tendance positive du $\delta^{13}\text{C}$ se retrouve après l'excursion négative, il est même probable que la production primaire n'a pas cessé d'augmenter. De plus, l'évolution parallèle des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CARB}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$, notamment lors de l'excursion négative, plaide en faveur d'un assemblage de producteurs variant peu et qui ne rend pas compte d'effet vitaux différentiels. Par exemple, si des

producteurs non calcifiants comme les bactéries, avaient participé de manière substantielle à la production primaire durant l'intervalle de chute du $\delta^{13}\text{C}$, on aurait observé un découplage entre les deux marqueurs isotopiques.

Ceci nous conduira à envisager dans le chapitre suivant un découplage entre d'une part la production organique et carbonatée et d'autre par leurs processus de sédimentation et de préservation.

IV. 5. Lien avec l'OAE

La définition "stratigraphique" n'est pas simple car elle se fait à partir d'observations locales suggérant l'anoxie (COT, pyrite, absence de vie benthique, biomarqueurs, ...). Aussi, dans ce travail, nous avons montré que l'on pouvait utiliser l'évolution des teneurs en manganèse pour tracer les fluctuations des conditions rédox de la colonne d'eau et du sédiment.

L'évolution des teneurs en cet élément dont la source est double (érosion continental et activité de la dorsale) est en effet liée aux conditions rédox de la tranche d'eau et des eaux de fond. Ainsi, si en domaine pélagique, cet élément permet se suivre, voire d'établir le cadre eustatique de troisième ordre (Emmanuel, 1993 ; de Rafélis, 2000 ; de Rafélis *et al.*, 2001), dans le domaine épicontinental, il marque davantage les conditions rédox. Dans ces sites relativement proximaux et confinés, la source principale est principalement continentale (phases particulières d'oxydes et hydroxydes de Mn), qui en milieu réducteur est déstabilisée. Le manganèse réduit (valence +II) libéré est ensuite réincorporé dans la calcite. Ce pic de manganèse dans le réseau de la calcite marque ainsi le déclenchement de l'anoxie.

À Sancerre, ce pic s'exprime durant la chute du $\delta^{13}\text{C}$, au niveau du troisième palier, ce qui pourrait mettre en évidence au Sud du Bassin de Paris un lien de cause à effet qui participerait au déclenchement de l'anoxie. Ce niveau correspond également à la disparition des faunes benthiques et également à l'apparition de la lamination du sédiment. À Bascharage, comme dans les coupes septentrionales, les conditions étaient déjà anoxiques et réductrices lorsqu'est survenu l'accident isotopique infirmant ce lien de causalité. En domaine méridional, le pic de manganèse se marque de manière diffuse à Valdorbia. Les teneurs en manganèse sont particulièrement fortes sur tout le *livello anossico*.

Pour Beerling *et al.* (2002), cet événement très bref expliquant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ et conduisant à l'augmentation des pCO_2 et CO_2 dissous dans l'océan serait une des causes de l'OAE. Cette hypothèse se base principalement sur un raisonnement qui postule que la production primaire et carbonatée ont réincorporé de grandes quantités de carbone émises lors de cet événement. Or, nous avons vu que la chronologie entre le début de l'OAE, matérialisé par l'installation de conditions anoxiques, et la chute des rapports isotopiques du carbone est complexe. Mais qu'il n'existe pas de règle générale qui permettrait de proposer un lien de cause à effet entre ces deux événements. Dans des cas préalablement anoxiques (coupes les plus septentrionales), la courbe du $\delta^{13}\text{C}$ montre une

déflexion négative sans évolution notable des conditions rédox. En revanche, le cas de Sancerre montre un basculement des conditions dysoxiques → anoxiques lors de la chute du $\delta^{13}\text{C}$ qui pourrait indiquer que le flux isotopiquement allégé de carbone correspond également à un flux réducteur.

De plus, l'exemple de la coupe de Peniche montre que le dépôt de faciès Black Shales n'est pas indispensable pour enregistrer une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ dans les carbonates. En effet, sur cette coupe, si des conditions au minimum dysoxiques peuvent être déduites de la conservation de matière organique continentale, l'absence de fossilisation de la production organique de surface sur tout l'intervalle ne plaide pas pour un lien entre ce phénomène et une perturbation isotopique locale de l'eau de mer comme cela est suggéré par les modèles de Broecker et de Küspert.

Sur la terminaison de ces événements, il apparaît clairement que la fin de la chute des $\delta^{13}\text{C}$ et même le retour à des rapports supérieurs à ceux mesurés avant l'accident ("excursion positive", *sensu* Hesselbo *et al.*, 2000) sont antérieurs à la fin de l'expression de l'OAE. À Sancerre, d'autres facteurs, non accompagnés par une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ sont responsables de récurrence de faciès *Black Shales*, ce qui illustre bien une indépendance de ces deux facteurs.

IV. 6. Lien avec les hydrates de méthane

Comme nous allons le voir, ce scénario est celui qui permet d'expliquer le mieux l'ensemble des observations faites à la fois sur le plan de la sédimentologie, de la minéralogie, de la géochimie isotopique, élémentaire et organique du Toarcien inférieur du domaine Ouest-téthysien.

Dans le contexte de *greenhouse* du Jurassique inférieur, faire la part entre les émissions volcaniques "de fond", l'acmé des émissions du Karoo-Ferrar, le méthane des hydrates et des bois craqués par intrusion magmatique est une gageure. Pourtant, dans la séquence des nombreux événements qui ont eu lieu à cette époque, il est intéressant d'envisager le mécanisme déclencheur de l'OAE et de l'intensification du lessivage continental. Le réchauffement a une place particulière car il peut être à la fois cause et conséquence dans un scénario de libération de méthane.

IV. 6. 1. Points forts en faveur de cette théorie

Ce scénario permet de rendre compte de la plupart des observations faites sur cet intervalle de temps. Il présente également un certain nombre de similitudes avec l'événement de référence de la limite Paléocène – Éocène (Figure 5 - 18).

Synchronisme de l'événement isotopique

Le synchronisme et l'enregistrement concomitant dans les bois (atmosphère) et les sédiments (domaine marin) de cette perturbation isotopique est une donnée très importante qui rend tout à fait vraisemblable ce scénario.

L'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ permet de mettre en évidence avec une bonne résolution stratigraphique le début de la période de libération de méthane. Mais, il resterait pour valider définitivement cette conclusion à reprendre l'étude des coupes qui n'enregistrent pas cet accident (porteur du signal et enregistrement à plus haute résolution). Nous avons également émis des réserves quant à la fiabilité de l'enregistrement isotopique des rostrés de bélemnites. Notamment dans un contexte où leur réseau trophique doit être perturbé en réponse à l'anoxie à la stratification de la colonne d'eau. Toutefois, si des études ultérieures montraient de façon convaincante que les bélemnites minéralisent à l'équilibre ou avec un effet vital constant à partir du carbone inorganique dissous, ceci serait de nature à contredire l'hypothèse que nous privilégions ici.

Soudaineté, brièveté et décroissance en paliers du $\delta^{13}\text{C}$

La chute des rapports isotopiques sur une période de temps relativement brève (moins de 100.000 ans) est du même ordre de grandeur que celui de l'événement du Paléocène terminal. Aucune autre hypothèse alternative ne paraît compatible avec cette durée, trop longue pour le modèle de Küspert, trop courte pour le volcanisme.

La chute des $\delta^{13}\text{C}$ en quatre paliers successifs constitue un critère supplémentaire allant dans le sens d'un scénario clathrate, car comme l'ont montré Bains *et al.* (1999) pour le *PETM* (Figure 5 - 18), cette observation rend bien compte du mode de déstabilisation d'un réservoir d'hydrates de gaz, c'est-à-dire par étapes successives d'émissions de $^{12}\text{CH}_4$.

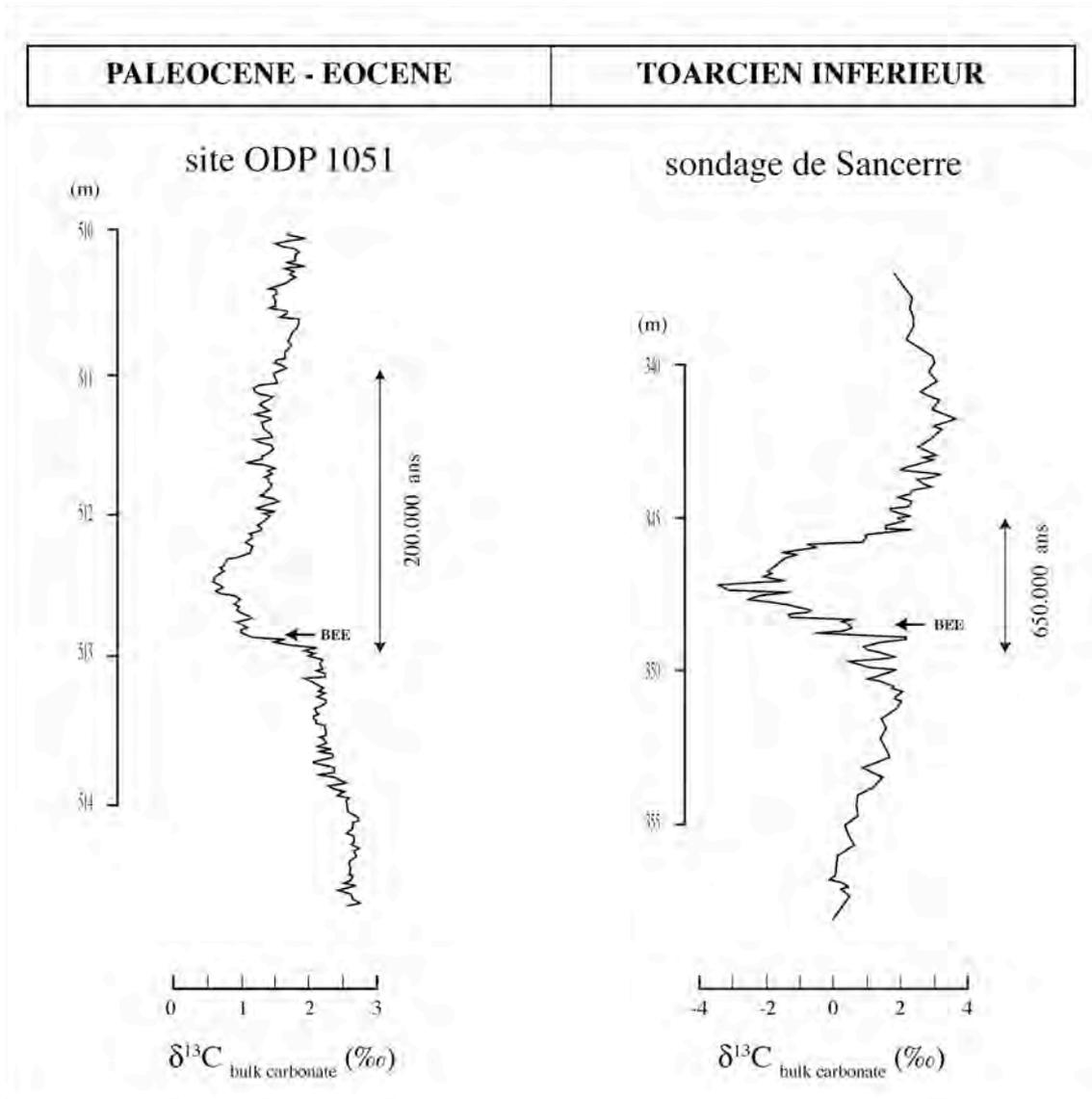


Figure 5 - 18 : Comparaison des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ (carbonates) du Paléocène-Eocène (site 1051 *in* Bains *et al.*, 1999) et du Toarcien inférieur (sondage de Sancerre)

*La chute des $\delta^{13}\text{C}$ s'effectue en plusieurs paliers successifs avec des amplitudes de -2,5‰ (P-E) et -6‰ (Toarcien). La durée de l'événement du Toarcien est celle proposée par Mattioli *et al.* (2004a). Les deux événements isotopiques s'accompagnent d'une disparition des organismes benthiques (BEE)*

Amplitude de l'accident

La signature très négative en carbone du méthane des hydrates rend ce scénario facilement détectable dans l'enregistrement sédimentaire pour peu qu'on s'assure de la nature primaire des mesures isotopiques car nous avons vu par l'étude de la coupe de Migiana que la diagenèse pouvait reproduire un tel événement. Il convient aussi de démontrer sa répartition mondiale. Toutefois, cette perturbation isotopique ne s'enregistre pas partout avec la même amplitude.

La réflexion que nous avons menée sur le lien entre le taux de sédimentation, l'amplitude de l'accident et le caractère plus ou moins confiné rend compte d'une dynamique différente de réincorporation du flux de ^{12}C en domaine NW européen et dans les sites téthysiens. Ces sites, plus ouverts à la circulation océanique peuvent enregistrer un flux de ^{12}C dilué par des échanges de masses d'eaux par rapport à la mince pellicule d'eau de la surface épicontinentale NW européenne où l'amplitude s'apparente à celle de l'atmosphère.

IV. 6. 2. Possibilité de former des hydrates de gaz au Jurassique inférieur

La théorie des hydrates de gaz soulève une question majeure : celle de la formation des hydrates de méthane au cours d'une période marquée par de fortes températures. Nous pouvons exclure un stockage d'hydrates sur le domaine épicontinental Ouest-téthysien vues les faibles bathymétries et fortes températures de ce secteur. La plus forte amplitude des accidents négatifs des accidents du $\delta^{13}\text{C}$ dans ce domaine ne doit pas être liée à une plus grande proximité de la (des) source(s) d'émissions de méthane puisque comme nous l'avons vu, la grande majorité du flux de méthane traverse le tranche d'eau et se retrouve dans l'atmosphère. Ce flux de CO_2 se rééquilibre ensuite avec l'hydrosphère continentale, marine et océanique.

Dans la nature actuelle, les réservoirs d'hydrates sont confinés dans les environnements de marges où la productivité est grande. Le contexte dysoxique du Lias offre un cadre idéal de formation de méthane par dégradation de la matière organique accumulée durant une longue période. Il faut imaginer que les hydrates aient pu se former dans un environnement productif et profond. Il est difficile voire spéculatif de proposer un tel site car aucune donnée ne permettra probablement jamais de vérifier cette proposition. Rappelons qu'aucun site océanique de cet âge n'a été conservé puisque toute la croûte formée au cours du Jurassique inférieur a été subductée. En revanche, si les fortes températures de surface aux moyennes latitudes Nord sont décrites au niveau du Bassin de Paris ($\sim 26^\circ\text{C}$), rien ne permet d'exclure la présence de glaces aux pôles (Price, 1999 ; Fluteau, *comm. pers.*). Ceci indique bien qu'il a pu exister des sites de hautes latitudes dont les conditions de températures et de pressions ont pu être compatible avec la formation d'un stock d'hydrates de méthane.

IV. 6. 3. Discussion des causes possibles de déstabilisation

Plusieurs causes ont été proposées depuis que Hesselbo *et al.* (2000) ont émis l'hypothèse de l'occurrence d'un tel événement au Toarcien inférieur. Deux causes de déstabilisation ont été invoquées : i) l'amplification de l'effet de serre due aux émissions volcaniques (déstabilisation thermique) et ii) l'activité tectonique qui connaît un à-coup pendant cette période (déstabilisation mécanique). Kemp *et al.* (2005) ont proposé ensuite un forçage climatique, sous-entendant une déstabilisation thermique, puisque les paliers de déstabilisation coïncidaient avec leur découpage cyclostratigraphique mettant en évidence des cyclicités type Milankovitch à 40.000 ans. Emmanuel *et al.* (2006) avancent l'idée d'un réchauffement du réservoir d'hydrates de gaz par diffusion d'un flux thermique profond en s'appuyant sur les travaux de Bernoulli et Jenkyns (1974) et ceux plus récents de Le Solleuz (2003) qui ont montré une réactivation des failles au niveau du Bassin de Paris.

L'hypothèse d'une régression du niveau marin (déstabilisation pressiométrique) n'a jamais été envisagée vu le cadre eustatique transgressif connu au cours de cette période.

Par les données de notre étude, nous privilégions l'hypothèse d'une déstabilisation sismo-tectonique au regard de la coïncidence de l'extension des phénomènes gravitaires suggérant une phase de structuration tectonique (turbidites de Valdorbia). Les travaux de Le Solleuz (2004) confirment à cette époque une réactivation des systèmes de failles à l'échelle du domaine Ouest-téthysien. En accord avec Hesselbo *et al.* (2000) et Jenkyns (2003), l'intensification des activités volcaniques suggère un à-coup généralisé dans l'activité géodynamique de cette période. Ceci permet également de conforter l'idée d'une contribution difficilement quantifiable (voir Beerling et Brentnall, 2007) de la thermogenèse de grandes quantités de charbons gondwaniens au flux massif de carbone isotopiquement allégé.

V. RELATIONS ENTRE PRODUCTIONS ET SÉDIMENTATIONS ORGANIQUES ET CARBONATÉES AU COURS DU TOARCIEIN INFÉRIEUR

Il a été proposé que la chute des teneurs en carbonate accompagnant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ puisse être la conséquence d'une acidification de l'eau de mer (*e.g.*, Erba, 2004 ; Mattioli *et al.*, 2004b). En effet, l'ajout massif de dioxyde de carbone dans l'atmosphère et l'océan est de nature à baisser le pH de l'eau de mer (Caldeira et Wickett, 2003 ; Caldeira, 2005). Mais nous allons voir que ce phénomène est très difficilement quantifiable puisque dans le contexte du Toarcien inférieur, les paramètres pouvant induire une "crise des carbonates" sont très nombreux. Pour cela, nous tenterons dans un premier temps de reconstituer le lien entre production et sédimentation carbonatée sur cet intervalle. Nous envisagerons également l'influence du contexte sédimentologique (flux détritique continental et matière organique) sur ce lien et de la configuration de la tranche d'eau (stratification haline, environnements géochimiques). Ceci nous permettra de proposer une explication du relais de flore observée notamment en domaine boréal entre les schizosphères et les coccolithes du genre *Crepidolithus*.

V. 1. Évolution de la production et de la sédimentation carbonatée au cours de cet intervalle

Dans l'ensemble, l'essentiel de la fraction calcitique des sédiments étudiés est dominé par les nannofossiles calcaires. Cette observation permet d'affirmer que les mesures géochimiques des carbonates ont une signification primaire.

Nous avons vu que l'événement anoxique n'était pas accompagné d'extinctions significatives du nanoplancton calcaire (Figure 1 - 15), mais aussi que l'assemblage des nannofossiles connaissait un changement de flore avec le déclin des schizosphères, initié dès le Domérien sommital (*ibid.*), et la forte abondance de *Crepidolithus*. Ce changement d'assemblage pourrait refléter des modifications environnementales qu'il convient de caractériser malgré les difficultés énoncées précédemment. Plus largement, si on s'attache à quantifier d'une part la production carbonatée et d'autre part l'efficacité de sa sédimentation à l'échelle du Toarcien inférieur, l'intervalle anoxique porte une contradiction. En effet, dans l'évolution des paramètres reflétant l'intensité des mécanismes ($\delta^{13}\text{C}$, taux de fraction biogène, % COT), cet intervalle qui est le siège de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ semble montrer un découplage entre la production primaire et la sédimentation carbonatée.

V. 2. L'évolution du contexte sédimentologique

V. 2. 1. Une forte dilution détritique qui mime une chute de la production carbonatée

La chute de la sédimentation carbonatée au cours du Toarcien inférieur survient après celle qui accompagne le passage Domérien – Toarcien. Cette première "crise du système carbonate" s'explique par l'effondrement du domaine de plates-formes et s'accompagne d'une crise des organismes néritiques (Bassoulet et Baudin, 1994), ainsi que des organismes phytoplanctoniques comme les schizosphères (Mattioli et Pittet, 2002b). Un changement de lithofaciès s'observe d'une manière commune à tous les bassins étudiés conduisant à une sédimentation plus marneuse (Marnes de Monte Seronne, Schistes carton, ...).

Au cours du Toarcien inférieur, les extinctions de faunes, notamment des ammonites (Harries et Little, 1999 ; Macchioni et Cecca, 2002) définissent la crise biologique intra – Toarcien (sous-zone à *Elegantulum*) et peuvent être la conséquence de la conjonction de nombreuses perturbations environnementales associées à l'OAE. À ce niveau, la fraction calcitique dans les sédiments montre une légère baisse liée à la diminution de l'abondance absolue des nannofossiles calcaires, comme nous l'avons illustré par l'étude de Sancerre.

Toutefois, au-delà d'une simple chute de la production, un autre phénomène doit être pris en compte pour expliquer l'évolution de l'abondance absolue des coccolithophoridés : **l'intensification du lessivage continental**. Ce phénomène est déduit de l'évolution des isotopes de l'osmium et du rhénium (Jones et Jenkyns, 2001 ; Bailey *et al.*, 2003 ; Cohen *et al.*, 2004) et se trouve confirmé par notre étude à l'aide de nombreux arguments minéralogiques et sédimentologiques (événement dolomitique, augmentation de la proportion des minéraux détritiques) et géochimiques ($\delta^{18}\text{O}$, évolution des teneurs en strontium). Ce contexte, lié au renforcement de l'érosion continentale et donc du flux détritique causés par l'augmentation des pressions partielles de CO_2 explique donc une amplification de la dilution de la sédimentation carbonatée à ce niveau.

V. 2. 2. L'effet de la dissolution induite par les fortes teneurs en matière organique

Malgré ce phénomène, un autre paradoxe sédimentologique subsiste entre la quantité de matière organique préservée et les teneurs en carbonates. Si l'augmentation des teneurs en COT est bien comprise et liée à l'installation de conditions euxiniques et anoxiques, dans le même temps, la chute de l'abondance des tests calcitiques des organismes producteurs fait intervenir un mécanisme de préservation différentielle pouvant s'expliquer par une baisse de pH de l'eau de mer due à la libération des hydrates de gaz.

Durant l'épisode anoxique, une surabondance de producteurs non calcifiants (algues, dinoflagellés organiques, bactéries) a été décrite sur des arguments micropaléontologiques (Bucefalo Palliani *et al.*, 1998) et de géochimie moléculaire (Schouten *et al.*, 2000). L'activité bactérienne existe certainement d'une manière continue au cours du Toarcien inférieur avec un acmé au niveau de la sous-zone à *Elegantulum*, mais la contribution de cette production reste toujours très faible.

Nos données indiquent que dans le Bassin de Paris, la production primaire reste, y compris lors du dépôt de faciès organiques, largement assurée par le nanoplancton calcaire. Le dinostérane n'est pas plus abondant durant le dépôt du faciès Schistes carton. Ceci indique clairement que la matière organique est majoritairement produite par les coccolithophoridés comme le montrait déjà Huc (1976) qui soulignait également la faible contribution des bactéries et des algues rouges et brunes (*e.g.*, *Tasmanites*). En résumé, la diminution de l'abondance des tests de coccolithophoridés dans les sédiments durant une phase où leur préservation est somme toute bonne, fait appel à des phénomènes intervenant après la production, c'est-à-dire soit dans la colonne d'eau, soit lors de l'enfouissement. Pourtant, il serait intéressant de pouvoir faire la part entre les deux mécanismes qui permettrait de mettre en évidence une modification de la paléochimie de l'eau de mer (baisse du pH) en liaison avec les fortes pressions partielles de CO₂ au cours du Toarcien inférieur.

V. 3. Mécanismes et phases de dissolution des carbonates produits au cours du Toarcien

Deux phases importantes de dissolution des grains carbonatés peuvent conduire à un écart entre ce qui est produit dans la colonne d'eau et ce qui est sédimenté et conservé lors de l'enfouissement des sédiments.

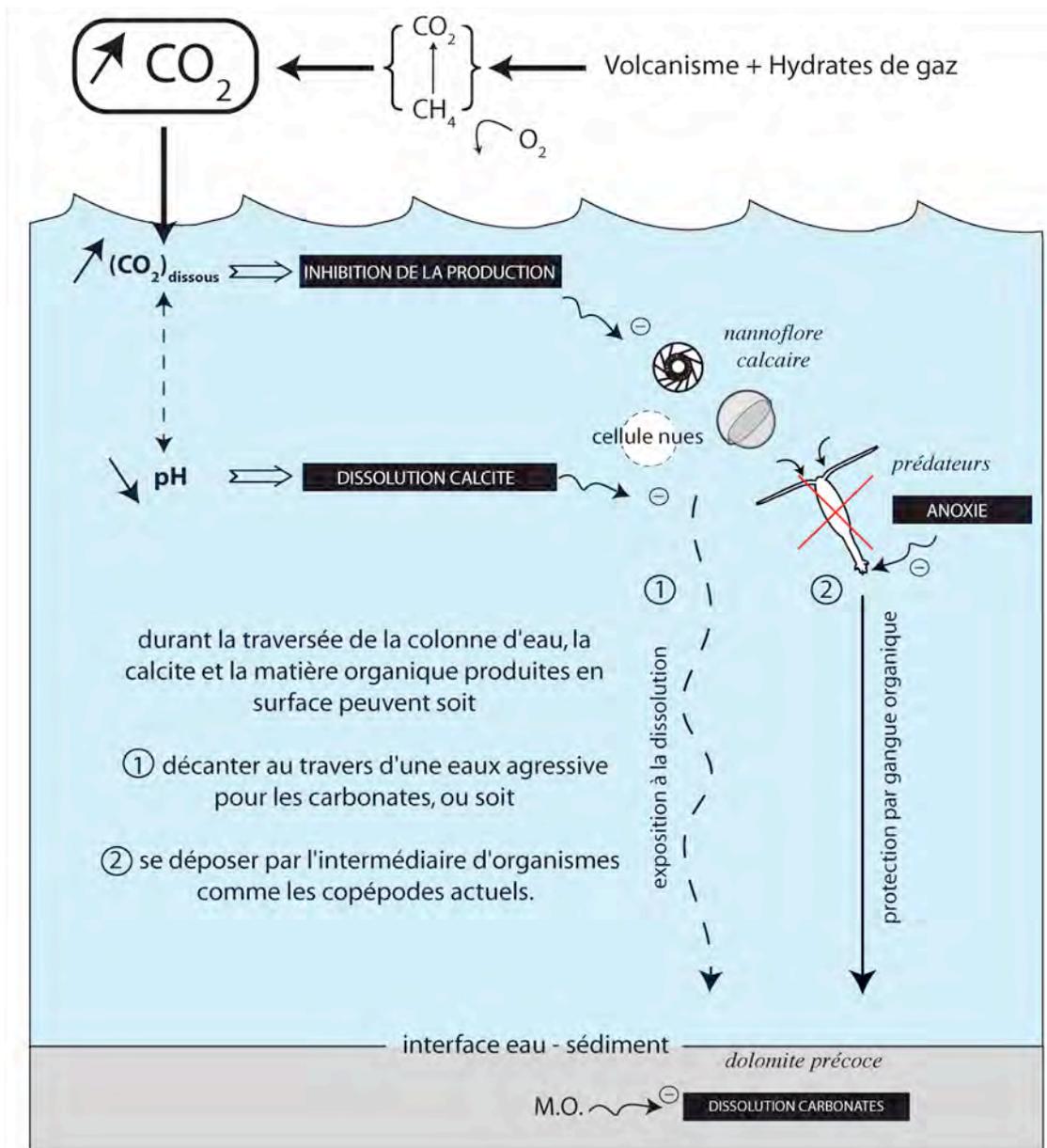


Figure 5 - 19 : Modalités de dissolution des carbonates dans la colonne d'eau et dans le sédiment en réponse à une augmentation de l'acidité, de la disparition des prédateurs de la nanoflore calcaire et des réactions de dégradation de la matière organique dans le sédiment

Si l'on considère une période de productivité carbonatée de surface et d'accumulation constantes, les mécanismes pouvant entraîner une chute de la fraction carbonatée des sédiments sont : 1. une crise de calcification (fortes pressions partielles de CO_2), 2. Une crise de l'alcalinité de l'eau de mer (baisse du pH) et-ou 3. une diminution de l'efficacité de la sédimentation (disparition des prédateurs).

V. 3. 1. Dissolution dans la colonne d'eau

Les fortes pressions partielles en CO₂ de l'atmosphère au cours du Toarcien (*cf.* chapitre 1 - § I. 3. & IV. 3. 1.) ont pu avoir eu un effet d'acidification de l'eau de mer (Caldeira et Wickett, 2003 ; Erba, 2004 ; Mattioli *et al.*, 2004a). Le phénomène de dissolution intervenant dans la colonne d'eau a donc pu se renforcer durant cette période (Figure 5 - 19). Mais, cette relation n'est pas si simple car en culture, de fortes teneurs en CO₂ ont un effet inhibiteur sur la calcification (Riebesell *et al.*, 2000 ; Rost et Riebesell, 2004). On ne peut dès lors pas imaginer simplement qu'on puisse sédimenter la production organique d'un coccolithophoridé, mais dissoudre son test calcaire ; se pose également la question des cellules nues qui ne calcifient pas comme peut, dans certaines conditions de croissance, l'illustrer le taxon *Emiliana huxleyi* (Paasche et Klaveness, 1970).

Un autre facteur n'est jamais envisagé, c'est l'effet possible de la diminution de l'efficacité de la décantation des particules produites en surface. En effet, durant l'anoxie et la mise en place d'un corps d'eau superficiel sous-salé, il pourrait survenir une crise chez les organismes prédateurs comme les copépodes actuels (Figure 5 - 19) puisque les tests ne pourraient sédimenter que par décantation. Nous avons déjà souligné l'importance de ce mécanisme de prédation dans l'efficacité de la sédimentation de la production de surface (Honjo et Roman, 1978 ; Steinmetz, 1994 : *cf.* chapitre I - § IV. 4. 2.). Toutefois, il n'existe pas d'enregistrement fossile direct de ces organismes dans les sédiments anciens puisqu'ils ne calcifient pas. Mais, la présence de coprolithes (pelotes fécales fossilisées) dans les sédiments du Toarcien est la preuve de l'existence de ce mécanisme. Les coprolithes sont encore observés dans les niveaux laminés et organiques (*i.e.*, durant l'anoxie). Ceci montre que ce mécanisme ne peut pas avoir complètement cessé durant l'anoxie. En revanche, une réduction très importante de l'abondance de tous les organismes nectoniques (*i.e.*, sensibles à l'anoxie) est décrite dans ces niveaux (ammonites, bélemnites, chondrichthyens).

V. 3. 2. La diagenèse des carbonates

Une seconde phase de dissolution des particules carbonatées intervient durant l'enfouissement des sédiments, et pour ceux du Toarcien, ce mécanisme est renforcé par le catabolisme de la matière organique. Il s'agit d'un phénomène bien connu, décrit par Muller et Suess (1979) et qui explique l'anti-corrélation des teneurs en carbonates et en COT fréquemment observée dans les séries organiques récentes.

V. 3. 3. Apport des données expérimentales sur la dissolution des particules carbonatées

V. 3. 3. Apport des données expérimentales sur la dissolution des particules carbonatées

Dans les *Black Shales* anciens, comme ceux du Toarcien, une corrélation entre le pourcentage de carbonates et de matière organique n'est pourtant jamais observée, même quand des arguments permettent d'avancer i) que productions organique et carbonatée sont assurées par les mêmes organismes une et que ii) productivité relativement constante.

Dans ce type de dépôt, la préservation des nannofossiles calcaires dans le Bassin de Paris (Bascharage et Sancerre) n'est jamais très mauvaise comme on aurait pu s'y attendre (faibles taux de carbonates et fortes teneurs en carbone organique total). Elle l'est davantage dans des niveaux plus carbonatés et moins riches en contenu organique, comme dans les sites téthysiens (Peniche et Valdorbia).

Or, la question de la préservation des constituants carbonatés sur lesquels sont fait nos analyses s'avère fondamentale pour déceler, et démontrer à quel moment ce phénomène de dissolution intervient : dans la colonne d'eau (*i.e.*, acidification compatible avec le scénario à hydrates de gaz) et – ou lors de l'enfouissement (lien avec la dégradation de la matière organique).

Sur la localisation du phénomène de dissolution, les minéraux formés lors de la diagenèse précoce (dolomite) apportent un renseignement capital. En effet, les rhomboèdres dolomitiques rencontrés notamment à Sancerre et à Peniche sont toujours bien conservés conservant leur caractère automorphe (rappelons qu'ils possèdent une solubilité identique à celle de la calcite). Ceci montre que l'environnement diagénétique que connaissent ces minéralisations n'est pas très agressif pour les carbonates en dépit des fortes teneurs en COT.

Pour mieux comprendre l'effet de la dissolution sur un assemblage de constituants carbonatés, une expérimentation a été menée sur un échantillon choisi hors contexte anoxique, dans le Valanginien de la coupe d'Angles du Sud-Est de la France (échantillon tiré de la thèse de V. Gressier en cours). Il s'agit de reproduire expérimentalement par des paliers de dissolution successifs la dissolution des particules carbonatées, tout en suivant l'abondance relative des nannofossiles calcaires par rapport aux *micarb*. Les résultats ont montré que jusqu'à **50% de calcite dissoute dans l'échantillon, les nannofossiles calcaires n'étaient pas dissous** (notamment *Watznaueria barnesae*, coccolithe le plus résistant de l'assemblage). Ils présentaient des figures de corrosion modérées souvent limitées à la périphérie de leurs boucliers.

Cette observation soulève une question : quel type de carbonate dissout-on alors ? Il apparaît vraisemblable qu'une dissolution sélective affectant d'abord les petits cristaux (*micarb* et petits coccolithes) interviennent.

À partir de ce stade de 50% de calcite dissoute, il semble exister une relation linéaire entre le pourcentage de calcite dissoute et l'intensité de la dissolution de ce taxon² qui a servi de référence à cet essai.

Si on reproduit cette opération sur un échantillon d'un site océanique distal qui ne présente pas de calcite fine à l'observation optique (boue océanique du Miocène de l'Océan Indien – Leg 121), le résultat est tout autre. Il a été ainsi possible de montrer que les discoasters (nannolithes étoilés) et autres coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae étaient affectés par la **dissolution dès les premiers paliers d'attaques** confirmant que dans le premier cas, l'existence d'une phase carbonatée fine, clairement sous-estimée, amortissait la dissolution des nannofossiles. Ceci confirme les réserves parfois émises sur l'utilisation d'indices de préservation des nannofossiles calcaires comme marqueurs paléoenvironnementaux (Eshet et Almogi-Labin, 1996).

Ces résultats expérimentaux montrent bien une dissolution sélective intervenant non seulement sur l'assemblage des nannofossiles calcaires, mais également et surtout dans le cas de sédiments anciens, sur les cristaux de petite taille de type *micarb* (Figure 5 - 20). Ce biais peut conduire à modifier substantiellement l'assemblage original, notamment celui des nannofossiles comme Thierstein (1980) puis Williams et Bralower (1995) l'ont montré pour des séries crétacées.

Ainsi, la dissolution dépend fortement de la quantité de *micarb* originelle qui a un rôle d'amortisseur de cette dissolution. L'effet de la diagenèse sur le nannofaciès a déjà été démontré par Adelseck *et al.* (1973) qui ont reproduit expérimentalement les conditions physiques de la diagenèse d'enfouissement : forte pression et température. Ils ont ainsi montré des dissolutions et surcroissances différentielles selon le taxon considéré.

Pour le cas des sédiments toarciens, ceci permet de rendre compte d'assemblages carbonatés distincts entre le domaine boréal (relativement peu de calcite fine) et téthysien (plus forte abondance des *micarb*). Dans le même temps, la préservation des nannofossiles calcaires est nettement meilleure à Sancerre qu'à Valdorbja par exemple, alors que les taux de COT moyens sont respectivement de 6 et 0,5%.

² Les résultats de ces analyses sont consignés en Annexes 23 et 24.

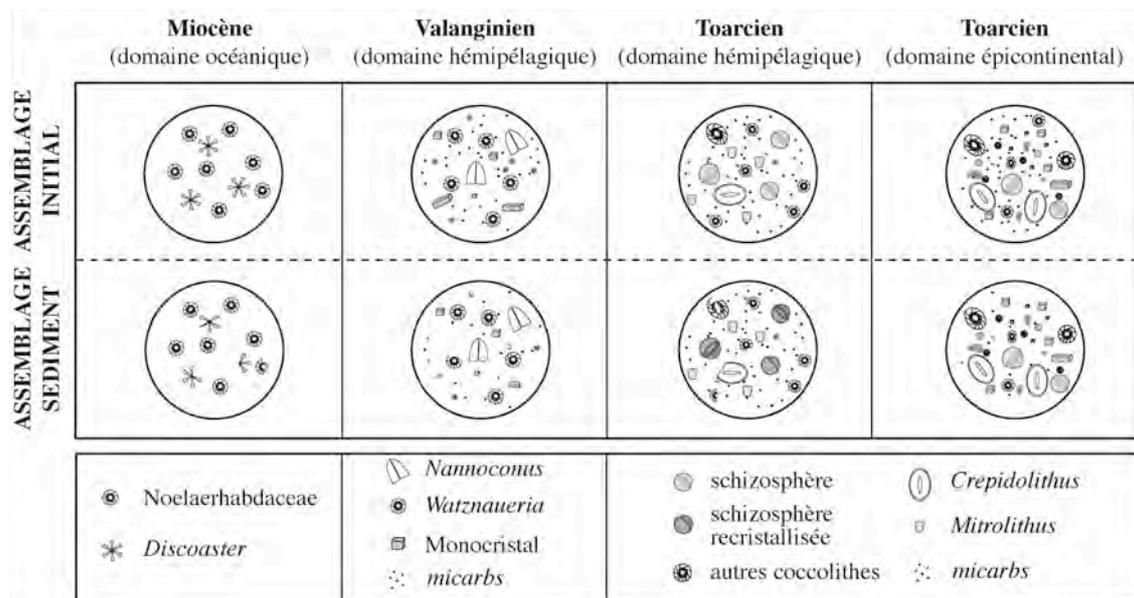


Figure 5 - 20 : Évolutions des assemblages des grains carbonatés après dissolution des carbonates dans la colonne d'eau et lors de la diagenèse reproduites par l'expérimentation

Éch. Miocène : pas ou très peu de micarbs originellement – dissolution NFC immédiate

Éch. Valanginien : les premières étapes de dissolution affecte les micarb, puis les petits coccolithes avant de dissoudre le taxon le plus résistant de l'assemblage (*W. barnaese*).

Éch. Toarcien hémipélagique (type Italie) : micarbs abondants et préservés par une dissolution modérée – peu de COT (NFC relativement mal préservés).

Éch. Toarcien épicontinental (type Bassin de Paris) : micarb abondants mais ont été dissous lors de la traversée de la colonne d'eau et lors de la diagenèse – fortes teneurs en COT (NFC bien préservés).

Si la dissolution diagénétique ne semble pas le phénomène prédominant guidant l'évolution de l'assemblage carbonaté, ceci montrerait bien que les *micarb*, d'origine primaire (incluant les phénomènes d'exportation) connaissent deux destinées distinctes selon le domaine et le type d'environnement. Ainsi, la dissolution dans la colonne d'eau est plus forte en domaine méditerranéen que dans les sites boréaux.

Ainsi, nous pointons le fait que de nombreux facteurs biaisent l'homogénéité de la sédimentation de la production de surface au cours de cet intervalle (dilution détritique, dilution organique, dilution diagénétique, dissolution sélective).

Une observation faite sur le sondage de Sancerre permet de mieux contraindre la dualité entre dissolution dans la colonne d'eau et dans le sédiment. Il existe, comme nous l'avons vu, un décalage relativement important entre la fin de la chute du $\delta^{13}\text{C}$ où les particules dominantes de l'assemblage sont les micarb (dissolution ?), le maximum de COT dans les dépôts de ce sondage. La fin de la

période de déstabilisation des hydrates de gaz coïnciderait avec le début de la remontée des taux de carbonates et des teneurs en strontium, mais les teneurs en COT continuent leur augmentation (phase ③ de la Figure 3 - 26). Ceci permet de montrer une influence relativement faible des phénomènes de dissolution diagénétique par rapport à l'acidification de la colonne d'eau accompagnant l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ qui pourrait être liée à un flux massif de CO_2 qui perturberait l'alcalinité de l'eau de mer.

V. 4. Le relais de flore *Schizosphaerella* → *Crepidolithus* du Toarcien inférieur

L'évolution du plancton calcaire peut être mise en parallèle avec les grands changements paléoenvironnementaux du Toarcien inférieur. Néanmoins, cette démarche n'est pas simple puisque les habitats (profondeur de vie) et les préférences écologiques (tolérance aux variations de salinité, de température, de quantité de nutriments) des taxons du Jurassique sont assez mal connus et n'ont plus de descendants dans la nature actuelle. Il ne paraît alors pas judicieux d'utiliser les marqueurs géochimiques pour tenter de telles reconstitutions, car il existe trop d'incertitudes sur les effets vitaux des nannofossiles calcaires ou sur la possibilité de l'existence de phases de dormance chez les schizosphères (*i.e.*, cycle de vie benthique). De plus, les problèmes de salinité empêchent des interprétations univoques sur une profondeur de calcification des nannofossiles calcaires à partir du $\delta^{18}\text{O}$. Pour cette raison, nous partirons des rares données connues sur les taxons considérés et nous envisagerons l'effet des changements environnementaux déduits au cours de ce travail sur l'évolution des principaux taxons.

V. 4. 1. État des connaissances des paléocéologies et habitats de ces taxons

Peu de données bibliographiques existent concernant la paléocéologie du nanoplancton du Jurassique inférieur. Si l'on s'intéresse aux deux grands groupes calcifiants du Toarcien inférieur, c'est-à-dire les coccolithophoridés (coccolithes) et les dinoflagellés calcaires (schizosphères), les habitats et les tolérances aux paramètres environnementaux sont largement déduits de ceux du plancton actuel. Comme nous l'avons déjà discuté, nous n'envisagerons pas directement l'effet de l'anoxie sur l'évolution du plancton calcaire. En effet, si l'on postule que l'anoxie est sans effet sur la physiologie des espèces autotrophes et que la période de l'OAE du Toarcien est un épisode de radiation important des nannofossiles calcaires (Mattioli et Erba, 1999), il faut envisager une autre cause environnementale associée à la sous-zone à *Elegantulum* qui induise ce relais de la nannoflore calcaire.

Les schizosphères

Les schizosphères (*Schizosphaerella punctula*) sont classiquement rapprochées du groupe des dinoflagellés calcaires (Kälin et Bernoulli, 1984 ; Noël et Busson, 1991 ; Bown *et al.*, 2004) principalement sur un critère morphologique. Les dinoflagellés calcaires actuels, comme les thoracosphères par exemple, sont oligotrophes et évoluent dans des milieux de faible turbulence (Balch, 2004). Pour Erba (2004), ces algues se développeraient en base de zone photique sur une analogie morphologique faite avec l'espèce actuelle *Florisphaera profunda*. Or, on sait que l'habitat de cette algue est le résultat d'une adaptation évolutive aux plus faibles luminosités de la base de la zone photique (morphologie en vasque), ce qui ne peut pas être envisagé pour les schizosphères (morphologie sphérique). Dès lors, l'hypothèse faite par Erba (2004) doit être prise avec prudence.

Mattioli et Pittet (2002a), en s'intéressant à la distribution spatiale des schizosphères dans le Bassin de Marches-Ombrie, notent leurs plus fortes abondances dans les environnements proximaux. Bour *et al.* (2007) proposent que ***Schizosphaerella* fleurisse dans la zone photique superficielle** où des conditions plus oligotrophes et plus chaudes sont réunies, ce qui serait compatible avec l'habitat connu des thoracosphères actuelles, comme *Thoracosphaera heimi* (Karwath *et al.*, 2000a, 2000b ; Vink, 2004).

Le coccolithe Crepidolithus

Pour Mattioli et Pittet (2002b), *Crepidolithus* est un taxon opportuniste, d'écologie et d'habitat comparables aux schizosphères et également associé au domaine proximal. Bour *et al.* (2007) en font un taxon dit "*deep-dweller*", c'est-à-dire évoluant à la base de la zone photique.

Ce coccolithe, et spécialement l'espèce *C. crassus* présente une très forte résistance à la dissolution qui peut induire un biais dans l'assemblage des nannofossiles calcaires. Toutefois, dans les sédiments de Sancerre, les fractions granulométriques dans la gamme de taille de *Crepidolithus crassus*, *Schizosphaerella punctula* et des rhomboèdres diagénétiques, montrent des particules bien préservées et aucun indice de dissolution différentielle ne permet de confirmer un tel biais. Après le déclenchement de l'OAE, la très forte abondance de *Crepidolithus* serait bien primaire.

Un autre facteur peut conduire à une erreur dans l'évaluation de son abondance relative, due à son hétérogénéité dans les sédiments. En effet, comme cela a été observé dans la coupe de Bascharage, *Crepidolithus* se retrouve disséminé dans le sédiment alors que les autres coccolithes et schizosphères sont concentrés dans les pelotes fécales. Si cette observation mériterait d'être vérifiée et quantifiée sur tout l'intervalle considéré et sur d'autres sites, l'observation d'une prédation différentielle nous conduit à penser qu'il peut exister deux habitats distincts pour les schizosphères et *Crepidolithus*. Pour expliquer ce point, nous proposons que ***Crepidolithus* prolifère dans toute la zone photique**, mais peut proliférer dans un environnement hostile aux prédateurs (comme les copépodes) et également aux

autres taxons. Cette nuance permet d'expliquer assez simplement le relais de flore observé et la forte abondance absolue et relative de *Crepidolithus*.

V. 4. 2. Une hypothèse pour le déclin des schizosphères et l'augmentation considérable de l'abondance des coccolithes du genre *Crepidolithus*

Ce relais de flore se marque dans tous les sites étudiés, ainsi que dans la coupe de Dotternhausen (Bour *et al.*, 2007). La stratification haline de la colonne d'eau apparaîtrait comme un bon candidat pour l'expliquer. En effet, la mise en place d'un corps d'eau superficiel dessalé entraîne une forte réduction du biotope de salinité normale (Figure 5 - 21). Ceci peut rendre compte d'une chute de la productivité (flux net) à ce niveau. La dominance du taxon *Crepidolithus* peut être rapproché à une large tolérance de ce coccolithophoridé aux faibles salinités, à l'image du taxon opportuniste actuel *Emiliana huxleyi* qui peut se développer en Mer Noire dans des eaux à 11‰ de salinité (Bukry, 1974).

Dans ce corps d'eau, la prédation n'existe vraisemblablement pas ou se trouve réduite. Ainsi, la sédimentation de *Crepidolithus* se fait principalement par décantation, ce qui rend bien compte de sa dispersion dans les dépôts (*i.e.*, plus fortes abondances dans les lamines que dans les coprolithes).

Cette observation est compatible avec l'écart des mesures isotopiques de fractions dominées par *Crepidolithus* avec les mesures des rostrés de bélemnites, car il est probable que ces céphalopodes, tous comme les copépodes, n'ont pas évolué dans cette tranche d'eau dessalée.

Enfin, une hypothèse simple peut rendre compte de la diminution de la taille des schizosphères. En effet, ces organismes qui ne tolèrent pas les faibles salinités par analogie aux dinoflagellés calcaires actuels (voir plus haut) ont eu à s'adapter et à calcifier dans un corps d'eau plus profond. L'adaptation morphologique est double : i) permettre à la cellule d'adapter sa taille pour compenser la perte d'énergie lumineuse reçue en augmentant ainsi la surface d'acquisition de la lumière par rapport au volume du cytoplasme et ii) permettre la calcification dans un environnement plus froid (Vink, 2004). Ainsi, la diminution de taille de *Schizosphaerella punctulata* au cours de cet intervalle (Bucefalo Palliani *et al.*, 2002) peut être comprise comme l'adaptation à un habitat plus profond (moins lumineux et plus froid).

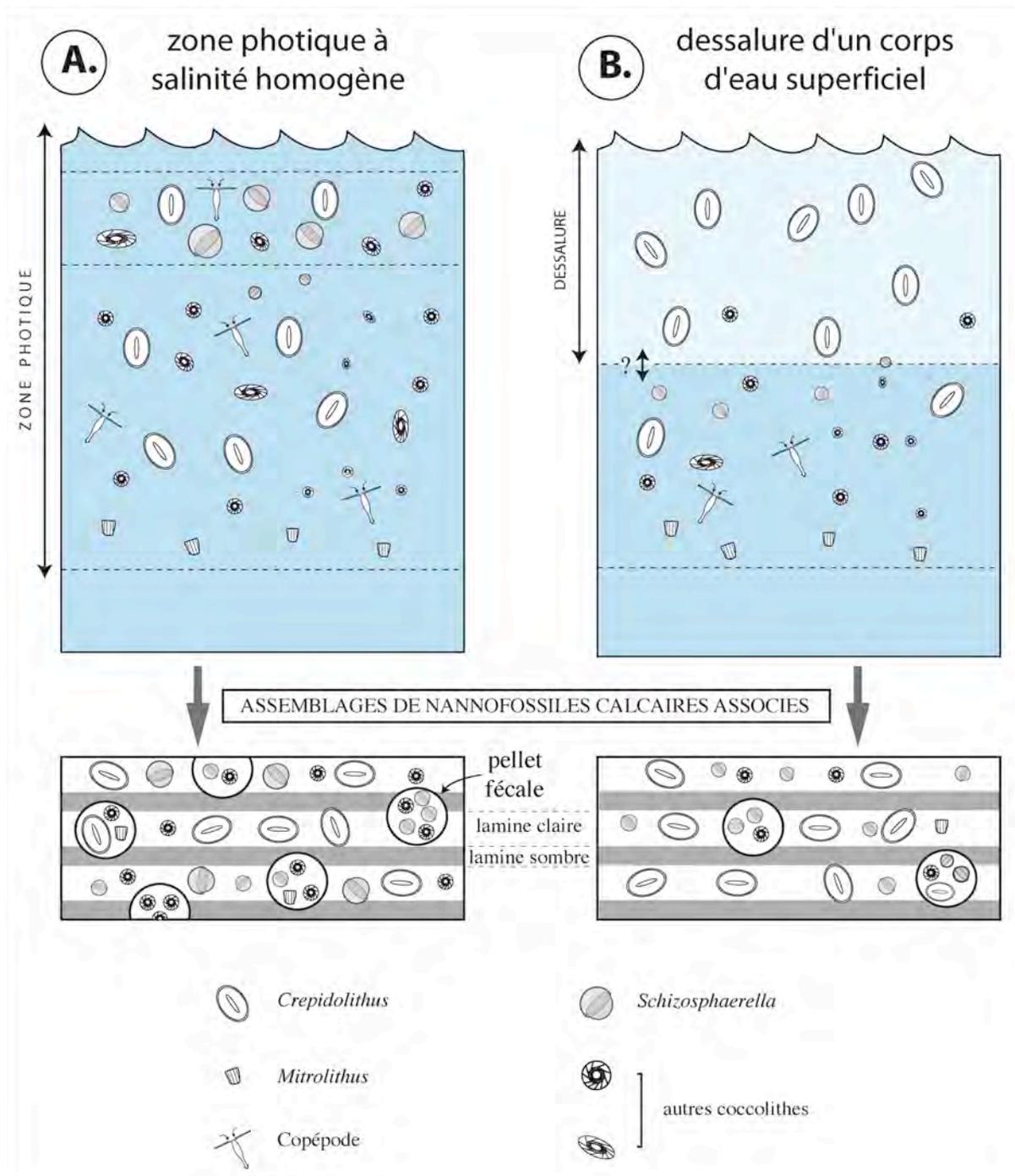


Figure 5 - 21 : Hypothèse rendant compte de l'évolution de l'assemblage des nannofossiles calcaires à la stratification haline de la colonne d'eau qui se met en place cours du Toarcien

*A. : colonne d'eau non stratifiée avec *C. crassus* dans toute la zone photique et *Schizosphaerella* en sommet de colonne d'eau. La prédation par les copépodes concerne toute la zone photique.*

*B. : colonne d'eau stratifiée avec un corps d'eau superficiel où seul fleurit *C. crassus* qui sédimente par décantation. Dans le même temps, la production dans le corps d'eau profond est réduite par réduction du biotope. *Schizosphaerella* voit sa taille diminuer en raison de plus faibles températures et luminosité également plus faible.*

V. 4. 3. Lien avec les fortes teneurs en strontium de *Crepidolithus*

Nous avons vu que cette forte abondance de *Crepidolithus* dans le domaine NW européen était associée, dans domaine boréal, à de très fortes teneurs en strontium. En domaine méditerranéen, cette liaison ne semble pas exister car l'abondance de *Crepidolithus* et les teneurs en strontium sont moindres. Il reste difficile d'établir un lien de causalité entre ces deux observations qui semblent pourtant liées par l'existence d'une phase strontique dans ces coccolithes et eux seuls.

D'un point de vue minéralogique et cristallographique, les coefficients d'incorporation connues du strontium dans la calcite ($K_{Sr}^{calcite}$ moyen $\sim 0,13$, Renard, 1986) rendent ces teneurs difficilement compatibles avec une calcite. Pourtant, à Sancerre, nous avons ainsi mesuré des teneurs de l'ordre de 5000 ppm dans le carbonate total largement dominé par ce taxon, 16000 ppm dans les fractions qui très enrichies. Enfin, l'analyse ponctuelle au MEB a permis, grâce à différents traitements d'exclure des porteurs comme les sulfates, et de confirmer la présence d'une phase contenant 12% de strontium oxyde pour 88% de calcium, et appauvrie en magnésium par rapport aux autres constituants biogènes des sédiments (Figure 3 - 24). À Bascharage, cette liaison biogéochimique existe mais n'a pas été quantifiée.

L'environnement très particulier probable de ce taxon au cours de l'épisode de stratification haline de la colonne d'eau nous fait nous demander si *Crepidolithus* évolue dans une eau sous-salée enrichie en strontium et / ou si *Crepidolithus* incorpore préférentiellement plus de strontium dû à de fortes vitesses de croissance (Rickaby *et al.*, 2002 ; Stoll *et al.*, 2002a, 2002b ; Rickaby *et al.*, 2006). Nous présentons donc ci-après deux configurations qui ne sont pas exclusives : i) ces biominéralisations se développent à partir d'un corps d'eau fortement enrichi en strontium et/ ou ii) il s'agit d'un effet biogéochimique lié à la vitesse de croissance ou à un mode de croissance cristalline spécifique aux *Crepidolithus* par rapport aux autres nannofossiles calcaires de l'assemblage.

Stratification du strontium dans la colonne d'eau

Lors de l'excursion négative du rapport isotopique du carbone, les teneurs en strontium sont relativement basses dans le Bassin de Paris (Figure 5 - 10) et s'expliquent par l'influence d'eaux douces. Après cet événement, et alors que la colonne d'eau reste stratifiée, les teneurs deviennent considérablement plus fortes. C'est également à ce moment qu' un décrochage de la courbe isotopique du strontium s'observe (Figure 1 - 15). Ces deux phénomènes concernant le même élément nous paraît difficilement fortuite. D'ailleurs, il est important de préciser que ces données isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ proviennent des mesures sur rostrum de bélemnites, sans effet vital mais ne rendent donc pas compte d'une possible stratification de cet élément au sein de la colonne d'eau. En effet, il peut être admis que ces organismes n'évoluent pas dans un corps d'eau sous-salé.

Bioincorporation préférentielle du strontium

Dans les culture de coccolithophoridés actuels, l'approche biogéochimique utilisant le rapport Sr/Ca de la calcite des coccolithes mettent en relation ce marqueur avec le **taux de division cellulaire** (Stoll *et al.*, 2002a ; Rickaby *et al.*, 2002). D'autres études sur des exemples de sédiments ont confirmé ce lien en mettant en évidence un parallélisme entre les courbes Sr/Ca et $\delta^{13}\text{C}$ sur des espèces holocènes.

Ainsi, il pourrait exister un lien entre les fortes teneurs en strontium de *Crepidolithus* et le contexte de forte productivité lorsque ce genre "explose" dans l'assemblage, c'est-à-dire après l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$. Toutefois, cette transposition pose un problème par rapport aux très fortes teneurs mesurés dans les sédiments toarciens. Dans les exemples récents précédemment cités, les rapports maximaux du Sr/Ca de la calcite des coccolithes est de l'ordre de 30 mmol/mol. Les mesures faites à Bascharage et à Sancerre montrent des rapports bien plus forts, de l'ordre de 130 mmol/mol, ce qui soulève un problème d'ordre minéralogique et cristalochimique.

Effet cinétique

À coté de l'effet purement physiologique que nous venons de décrire et qui fait intervenir des processus membranaires permettant l'enrichissement en strontium du milieu intracellulaire et donc du coccolithe, il existe une possibilité de concentrer un élément chimique dans un cristal de calcite par **effet cinétique**.

Comme *Crepidolithus* est un muralithe⁴, la structure V/R classique définie par Young *et al.* (1992) est modifiée avec l'unité cristalline V (verticale) dominante et l'unité R (radiale) réduite. Cette particularité pourrait induire une croissance cristalline des unités V plus rapide.

Or, les expérimentations de Lorens (1981) sur des calcite abiotique ont montré que la vitesse de croissance cristalline conduisait à des enrichissements en certains éléments métalliques et notamment le strontium.

Ainsi, il peut être proposé que les fortes teneurs en strontium de *Crepidolithus* puissent être la conséquence d'une incorporation différentielle du strontium par rapport au calcium. Ceci impliquerait alors des coefficients d'incorporation du strontium dans la calcite supérieurs à ceux connus pour les calcites biogènes "classiques" (Renard, 1986), notamment pour les unités V des coccolithes surexprimés chez *Crepidolithus* par rapport aux placolithes de l'assemblage.

⁴ Coccolithe dont la morphologie est plus haute qu'épaisse. L'anneau (*rim*) est dominant au détriment d'un bouclier peu développé. *Confer* description du taxon *Crucirhabdus* décrit par Young *et al.* (1992)

VI. La fin de l'OAE du Toarcien

La terminaison des événements anoxiques océaniques reste l'une des grandes questions dans ces occurrences au cours du Méso-Cénozoïque. Si les mécanismes déclencheurs commencent à être assez bien cernés, le retour à des conditions environnementales "classiques" sont encore largement discutés, par exemple pour la période aptienne (Jenkyns, 2003 ; Erba, 2006b).

Il est probable que la fin de la période de déstabilisation des hydrates de méthane corresponde au niveau stratigraphique où les rapports minimaux des $\delta^{13}\text{C}$ sont enregistrés vu la vitesse des échanges du CO_2 entre l'océan et l'atmosphère et le contexte de forte productivité de cette période. Dès lors, les délais nécessaires au retour à des rapports isotopiques "pré-accident" correspond i) au temps nécessaire à la réintégration du flux de carbone 12 (remontée très rapide) et ii) à la reprise de l'évolution positive à long terme qui existait avant l'accident (remontée plus lente). Tenter d'évaluer la dynamique de réintégration du carbone émis par ce biais nécessiterait de discuter de l'évolution du taux de sédimentation et d'estimer le flux de carbone émis. Nous n'envisagerons pas ces considérations qui font appel au domaine de la modélisation (voir Beerling *et al.*, 2002 ; Beerling et Brentnall, 2007).

Il paraît évident sur tous les sites étudiés que la fin de la chute du $\delta^{13}\text{C}$, et même de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, est nettement antérieure à la fin du T-OAE. L'événement clathrate n'est donc ni l'événement déclencheur de ce contexte paléocéanographique anoxique et la fin de la période de déstabilisation ne marque pas la fin de l'OAE qui se poursuit bien après. Tout au plus, il renforce l'effet de cette anoxie, de deux façons : par l'oxydation de grandes quantités de méthane (réactions consommatrice d'oxygène) et par l'ajout de carbone dans le système océanique que les producteurs de surface piègeront.

Si nous avons montré que la production organique et carbonatée ne semblait pas connaître de crise, c'est bien **la reprise de la sédimentation carbonatée**, dès la fin de l'événement clathrate qui assure un piégeage accru de carbone dans les sédiments.

La reprise de la sédimentation carbonatée se fait de manière progressive et par l'intermédiaire de coccolithes calcifiés (*Crepidolithus* en domaine boréal). Ceci se déroule alors que des indices sédimentologiques et géochimiques montrent des conditions anoxiques qui perdurent.

La terminaison du T-OAE pourrait être due à la séquestration importante du carbone par l'intermédiaire de la pompe biologique, mais cette question reste en suspens comme d'ailleurs pour tous les OAEs méso-cénozoïques. La diminution du niveau marin, consécutive à l'ennoisement maximal du domaine NW européen peut également être évoquée. Pour le Toarcien, il est également vraisemblable que la rétroaction sur le climat (régulation de l'effet de serre) soit assuré par l'**érosion continentale** par l'intermédiaire de l'altération des minéraux sur les surfaces continentales.

CONCLUSIONS

Nous avons rappelé et mis en relation les principaux changements environnementaux (de l'atmosphère et de l'eau de mer) qui interviennent lors de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ du Toarcien inférieur. La coïncidence entre l'acmé des émissions volcaniques et cet événement isotopique dans la sous zone à *Elegantulum* semble correspondre par un renforcement de ces perturbations (effet de serre, augmentation du lessivage continental, acidification de l'eau de mer, crises biologiques, ...).

Dans l'inventaire des causes possibles d'un tel accident isotopique du carbone, nous avons montré que les explications qui faisaient intervenir des éléments locaux ne paraissaient pas envisageable pour une expliquer une chute aussi brutale, forte, généralisée, et qui semble synchronone à l'échelle des Bassins Ouest-téthysiens. Dans les scénarios "globaux", si le volcanisme a un effet sur la dérive positive à long terme du $\delta^{13}\text{C}$, il ne peut pas expliquer l'accident négatif. Nous favorisons donc, - car il existe de nombreuses concordances entre les observations et ce modèle - un épisode de déstabilisation d'hydrates de gaz au cours du Toarcien inférieur. Cet épisode répond à une activité géodynamique et volcanique intense susceptible d'avoir libéré du méthane. Nous avons aussi insister sur le fait que dans les sites les plus septentrionaux, l'anoxie est préexistante par rapport à l'événement isotopique.

Dès lors, il est difficile de distinguer la part des changements environnementaux (pCO_2 , perturbation de la physicochimie de l'eau mer, changement de nannoflore) liée à la déstabilisation des hydrates de gaz, puisque l'effet d'une telle manifestation se fait par l'intermédiaire de l'augmentation des concentrations en CO_2 , tout comme le volcanisme. Toutefois, il peut être proposé que les sites méridionaux qui enregistrent le déclenchement de l'anoxie avec retard par rapport aux sites anglais, allemands et luxembourgeois, subissent un "coup de grâce" venant de la consommation de l'oxygène pour oxyder le méthane et basculent ainsi dans l'anoxie.

Le diagnostic de l'événement clathrate se fait principalement sur la base de **l'observation généralisée d'une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$** et sur les **perturbations associées** dans un contexte de *greenhouse* préexistant. Il convient également de mentionner une possible contribution difficilement quantifiable de la thermogenèse des gisements de charbon d'Afrique du Sud.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

ET

PERSPECTIVES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Nous avons montré au cours de ce travail l'importance de compléter les mesures géochimiques sur carbonate total par une **approche analytique plus ciblée sur fractions séparées**. Celle-ci nous a permis de vérifier la validité primaire de l'accident isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ du Toarcien inférieur. Dans l'ensemble, les dépôts épicontinentaux et notamment les *Black Shales* conservent une signature primaire. Contrairement à l'idée souvent avancée d'une forte empreinte diagénétique, l'analyse de la fraction carbonatée totale fournit une bonne approximation de l'évolution de la physico-chimie de l'eau de mer. Par ailleurs, le seul contre-exemple est une coupe de haut-fond pélagique du domaine méditerranéen (Migiana) qui ne contenait aucune trace de matière organique. Dans le Bassin de Paris, marqué par des paléopondeurs modestes, il a été possible de suivre et de comparer l'évolution des signatures isotopiques entre la zone photique (nannoflore calcaire) et les eaux de fond (minéralisations diagénétiques précoces). Ainsi, la colonne d'eau semble être **isotopique homogène**. De plus, ceci indiquerait des **effets vitaux limités** des coccolithophoridés au cours du Jurassique inférieur.

L'événement isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ du Toarcien inférieur nous paraît bien synchrone à l'échelle des bassins Ouest téthysiens, en dépit d'un cadre biostratigraphique qui rend difficile les essais de corrélation entre le domaine NW européen et méridional. Toutefois, en tenant compte des problèmes de définition et de nomenclature des biozones à ammonites et des problèmes liés à la continuité de l'enregistrement macropaléontologique, nous avons pu discuter et démontrer le **synchronisme** de l'accident qui s'exprime dans la **sous-zone à ammonites à *Elegantulum***. L'utilisation d'un cadre biostratigraphique parallèle comme celui établi à partir des nannofossiles calcaires permet de conforter ce synchronisme puisque cet accident géochimique se situe dans la **nannozone à *C. superbis***.

Toutefois, une différence se marque clairement dans l'enregistrement de cette perturbation isotopique entre les deux domaines avec i) pour le domaine épicontinental boréal : un accident se décomposant en plusieurs paliers successifs qui conduisent à une **amplitude totale de -7 à -6‰** dans les carbonates, la matière organique marine et continentale et ii) pour le domaine méridional un accident plus étalé stratigraphiquement, mais d'amplitude moindre, de l'ordre de **-3,5‰**. Cette différence d'amplitude peut s'expliquer plus vraisemblablement par le caractère restreint *versus* ouvert des sites. Ainsi, les sites peu profonds et confinés montrent des plus fortes amplitudes que les sites plus profonds et plus ouverts sur l'Océan Téthysien.

Nous attribuons cette **perturbation du cycle carbone** à la conjonction des fortes émissions volcaniques, de libération de grandes quantités de méthane des hydrates de gaz et des gisements de

charbon du Sud du Gondwana. En revanche, la **perturbation isotopique du cycle du carbone** dont l'unique manifestation est l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ ne peut être que la conséquence des seuls deux derniers facteurs précédemment cités. Ce scénario s'exprimant sur une période brève, de l'ordre de 100.000 ans, serait donc semblable à celui avancé pour la limite Paléocène – Éocène. Pour les causes de la déstabilisation, nous privilégions l'hypothèse d'une **origine sismo-tectonique**, soutenue par la co-occurrence de phénomènes sédimentaires montrant un à-coup dans l'activité géodynamique distensive de cette période. Toutefois, un **effet thermique** lié à l'augmentation des pCO_2 ne peut pas être exclu.

Nous avons vu que les arguments avancés par quelques auteurs qui tendent à infirmer cette hypothèse d'un événement global et synchrone demanderaient des vérifications concernant la nature du porteur géochimique pour les coupes qui ne portent pas l'accident isotopique. Il faudrait également approfondir la connaissance de la biogéochimie des bélemnites notamment sur l'ambiguïté DIC – alimentation sur l'incorporation du carbone. Pour ceci, la même approche sur *S. officinalis* menée pour le couplage températures - $\delta^{18}\text{O}$ et présentée précédemment pourrait être tentée pour mettre en évidence le lien entre la composition isotopique du carbone inorganique dissous du milieu de culture, celle de l'alimentation et l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ enregistrée par ces organismes.

Les réserves constituées par les rares données isotopiques de bélemnites au cours de l'OAE du Toarcien inférieur ne constituent pas une preuve en faveur de **l'hypothèse du modèle de Küspert qui ne nous paraît pas convaincante** face aux arguments solides en faveur d'un événement global (événement synchrone dans le milieu marin et atmosphérique, forte amplitude de l'accident et paliers successifs, colonne d'eau homogène, ...).

Les relations de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ et du déclenchement de l'OAE sont précisées grâce aux données de haute résolution acquises au cours de cette étude. En soutenant l'hypothèse clathrate, le début de la chute des $\delta^{13}\text{C}$ peut être utilisé comme un **repère isochrone** vu la dynamique des échanges du méthane et du dioxyde de carbone. Ainsi, une logique paléolatitudinale semble se marquer. Pour les sites les plus boréaux (Angleterre, NE Bassin de Paris), **l'anoxie est préexistante** par rapport à l'événement clathrate, ce qui réfute l'idée d'un lien de causalité parfois avancé. Dans les sites méridionaux (Sud Bassin de Paris, Quercy, Ombrie), cette chronologie s'inverse pouvant suggérer une participation du flux réducteur (oxydation du méthane) au basculement dans l'anoxie puisque ce phénomène intervient lors de la chute des $\delta^{13}\text{C}$. Le cas du Bassin lusitanien (coupe de Peniche) est particulier car l'anoxie ne s'y prononce pas clairement : ce qui indique par ailleurs que le dépôt de faciès *Black Shales* n'est pas nécessaire à induire une excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$, fait contredisant également le modèle de Küspert.

Nous confirmons par cette étude l'utilisation de l'élément **manganèse comme traceur de l'évolution des conditions rédox** de la tranche d'eau et du sédiment superficiel. Nous avons mis en évidence des "événements manganèses" qui marquent précisément le déclenchement de l'anoxie, ceci s'avère particulièrement utile dans les exemples comme le Bassin d'Ombrie-Marches où le début de l'anoxie ne s'exprime pas de manière claire et permet ainsi de mieux établir un lien entre l'anoxie et l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$.

Aussi, nous avons démontré que la **chute des teneurs en carbonate de calcium** au niveau de l'accident du $\delta^{13}\text{C}$ était bien due à des **phénomènes de dissolution** dus aux émissions de CH_4 et de CO_2 qui interviendrait plutôt dans la tranche d'eau, sans exclure une dissolution purement diagénétique, notamment des *micarb*. Ces phénomènes seraient responsables d'un **biais taphonomique** favorisant la préservation des taxons résistants comme *Crepidolithus*.

En effet, nous avons toutefois mis en évidence que la fraction carbonatée la plus fine du sédiment, dont l'origine reste difficile à établir, joue un rôle tampon lors des étapes de dissolution qui permet de conserver le signal primaire des particules de plus grandes tailles comme les nannofossiles calcaires. Cette fraction fine a toujours une signature isotopique proche de celle des nannofossiles, ce qui pourrait indiquer que cette fraction fine provienne de la **fragmentation de matériel biogène**.

En tout état de cause, ces *micarb* nous paraissent être largement sous-estimés par les méthodes d'évaluations optiques alors qu'ils semblent composer une part non négligeable dans le sédiment originel comme cela a été illustré en comparant un échantillon du Crétacé inférieur et une boue océanique du Néogène. Il conviendrait de généraliser ces résultats préliminaires et de coupler les étapes de dissolution à l'analyse chimique pour **mieux comprendre la géochimie de ces particules** dont l'origine reste encore largement discutée.

L'élévation drastique des pCO_2 au cours du Toarcien inférieur est le résultat de la conjonction des **émissions volcaniques et de la libération de méthane**. Au-delà de l'aspect isotopique perturbant le cycle du carbone, ce phénomène peut être la cause de nombreuses modifications qui retentissent sur la biosphère (augmentation de la productivité), la physico-chimie de l'eau de mer (acidification) et la sédimentation (augmentation du détritisme continental, dissolution accrue).

La **stratification haline des eaux**, démontrée dans le Bassin de Paris mais dont aucune manifestation n'a pu être établie pour les sites méridionaux (paléolatitudes plus faible ?, sites plus distaux ? sites plus profonds ?) reste problématique. En effet, si l'enregistrement de cette configuration de la colonne d'eau et ses effets sont relativement bien cernés, des causes précises restent mal comprises. L'apport d'eau douce nécessaire pour créer cette stratification peut être la conséquence soit i) d'une accélération du cycle hydrologique sur le continent et de **l'augmentation de la décharge des rivières** en eaux douces ou ii) un **apport d'eau de la région polaire** lié à l'ouverture du corridor

transcontinental laurasien. Cette dernière hypothèse pourrait par ailleurs suggérer la déstabilisation d'hydrates des régions froides des pôles et pourrait expliquer que les effets de cette langue d'eau dessalée qui descendrait se feraient plus ressentir dans les sites boréaux que méridionaux. Une meilleure datation de l'ouverture de ce corridor permettrait de préciser un lien avec cet apport massif d'eau douce.

L'évolution du contexte paléoenvironnemental et de cette structuration de la tranche d'eau, couplée à des arguments géochimiques et sédimentologiques nous a permis de proposer une hypothèse tout à fait plausible rendant compte de la diminution d'abondance des schizosphères et de l'augmentation très marquée du taxon *Crepidolithus* en domaine NW européen au cours de cet intervalle. Ceci permet de mieux appréhender la **paléoécologie et les habitats** de ces espèces éteintes qui occupent une place importante dans la sédimentation du Jurassique inférieur. Ainsi, *Crepidolithus* serait un taxon opportuniste, de forte tolérance aux variations environnementales et qui peut fleurir dans une eau relativement dessalée alors que *Schizosphaerella*, apparenté aux dinoflagellés calcaires doit s'adapter et abaisser sa profondeur de vie et de calcification lorsque se met en place la stratification haline de la colonne d'eau. Ceci explique la diminution de son abondance et de sa taille. Pour le coccolithe *Crepidolithus*, il a été également montré un **comportement biogéochimique** vis-à-vis du strontium très particulier et jamais décrit, ni pour des espèces fossiles, ni pour des espèces vivantes. Ces coccolithes possèdent de très fortes concentrations en strontium (bio incorporation différentielle ? effet cinétique ?). Il conviendra de confirmer ultérieurement cette observation par d'autres mesures sur d'autres intervalle avec des mesures géochimiques sur des coccolithes de même structure (e.g., *Crucirhabdus* ou d'autres taxons plus récents) et de s'intéresser à la cristallogénèse de ce carbonate qui reste peu compatible avec une calcite classique. Il serait également intéressant d'appliquer l'approche biogéochimique Sr/Ca sur des cultures de taxons tolérants aux faibles salinités afin d'envisager un lien avec l'incorporation de strontium.

Sur l'évolution de la productivité primaire au cours de cette période qui est marquée par une forte activité du volcanisme aérien, nous avons lié ces deux paramètres via le flux de nutriments qui semble constituer un facteur favorisant le développement du plancton calcaire. Cependant, aucune étude ne s'est penchée sur une relation entre le volcanisme et cette évolution biologique par l'intermédiaire des émissions autres que le CO₂. Il est pourtant vraisemblable, comme cela est démontré à différentes périodes qu'il peut exister un effet moins direct par l'intermédiaire de facteurs défavorables (éléments inhibiteurs, acide sulfurique, ...) ou propices à la productivité de surface (éléments biolimitants). Ainsi, une étude de géochimie des métaux lourds (Pb, U, Cd, ...) et des éléments nutritifs (Ba, P, Zn, ...) pourrait se révéler forte intéressante.

La fin de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ s'accompagne d'une reprise de la sédimentation carbonatée, permise par le retour à l'alcalinité de l'eau de mer. La **sédimentation organique**, qui joue

rôle de première importance dans la séquestration du carbone, continue d'augmenter dans les sites boréaux montrant que l'OAE continue de s'exprimer bien après la fin de la perturbation isotopique. La **pompe à carbonate**, par l'intermédiaire d'une forte production à laquelle correspond une forte sédimentation, assure un rôle capital dans la régulation des fortes concentrations du CO₂ dissous et atmosphérique. Il est vraisemblable que l'**érosion** des surfaces continentales et notamment des trapps du Karro-Ferrar joue également un rôle souvent négligé dans cette rétroaction qui répond à l'adjonction de grandes quantités de CO₂ par le système atmosphérique. Une **approche quantitative** de ces différents mécanismes consommateurs de carbone pourrait permettre de comparer ces flux sortants de carbone avec les quantités libérées par le volcanisme et le méthane qui sont estimées par la modélisation. Ceci permettrait de mieux cerner les modalités de la fin de l'OAE du Toarcien inférieur.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A -

- Adelseck, C.G. Jr., Geehan, G.W. et Roth, P.H. (1973). Experimental evidence for selective dissolution and overgrowth of calcareous nannofossils during diagenesis. *Geol. Soc. Amer. bull.* **84**, pp. 2755-2762.
- Allouc, J. et Hanzo, M. (1977). Premiers résultats sur la répartition du phosphore dans le Lias moyen de Lorraine. 5^{ème} Réunion annuelle des Sciences de la Terre, Société Géologique de France, Rennes, p. 7.
- Alves, T.M., Gawthorpe, R. L. Hunt, D. W. et Monteiro, J. H. (2002). Jurassic tectono-sedimentary of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). *Mar. pet. geol.* **19**, pp. 727-754.
- Amieux, P. (1982). La cathodoluminescence: méthode d'étude sédimentologique des carbonates. *Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine* **6**, pp. 437-483.
- Ando, A., Kawahata, H. et Kakegawa, T. (2006). Sr/Ca ratios as indicators of varying modes of pelagic carbonate diagenesis in the ooze, chalk and limestone realms. *Sediment. geol.* **191**, pp. 37-53.
- Andreu, B., Qazoun, A. et Cubaynes, R. (1995). Ostracodes du Toarcien du Quercy (Bassin d'Aquitaine, France) : systématique, biostratigraphie et paléobiogéographie. *Geobios* **28**, pp. 209-240.
- Apotolescu, V. (1967). Étude des argiles du Lias du Bassin de Paris. *Inst. fr. pét. Rapport 14527*, inédit.

- B -

- Bailey, T.R., Rosenthal, Y., McArthur, J.M., van de Schootbrugge, B. et Thirlwall, M.F. (2003). Paleooceanographic changes of the Late Pliensbachian-Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. *Earth planet. sci. lett.* **212**, pp. 307-320.
- Bains, S., Corfield, R.M. et Norris, R.D. (1999). Mechanisms of climate warming at the end of the Paleocene. *Science* **285**, pp. 724-727.
- Balch, W.M. (2004). Re-evaluating the physiological ecology of coccolithophores. *In*: Thierstein, H.R. et Young, J.R. (Eds). *Coccolithophores : from molecular processes to global impact*. Springer Verlag, Berlin, pp. 165-190.
- Baldanza, A., Cresta, S. et Pallini, G. (1987). Palaeoenvironmental analysis from Lias to Malm (Corniola to Maliolica Formations) in the Umbria-Marche Basin, central Italy (preliminary report). *In*: 2nd Symp. on Jurassic Stratigraphy, Lisbonne, pp. 717-728.
- Barskov, I.S. (1970). Structure of belemnite rostrum. *Paleont. J.* **4**, pp. 110-112.
- Bartolini, A. et Larson, R.L. (2001). Pacific microplate and the Pangea supercontinent in the Early to Middle Jurassic. *Geology* **29**, pp. 735-738.
- Bassoulet, J.P., Elmi, S., Poisson, A., Cecca, F., Bellion, Y., Guiraud, R. et Baudin, F. (1993). Middle Toarcian (184-182 Ma). *In* : Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B. (Eds). *Atlas Tethys paleoenvironmental maps. Explanatory notes*. Gauthiers-Villards, Paris.
- Bassoulet, J.P. et Baudin, F. (1994). Le Toarcien inférieur : un épisode de crise dans les bassins et sur les plates-formes carbonatées de l'Europe du Nord-Ouest et de la Téthys. *Geobios Mém. spéc.* **17**, pp. 645-654.
- Baudin, F. (1989). Caractérisation géochimique et sédimentologique de la matière organique du Toarcien téthysien (Méditerranée, Moyen-Orient), significations paléogéographiques. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 246 pages.
- Baudin, F., Herbin, J.P., Bassoulet, J.P., Dercourt, J., Lachkar, G., Manivit, H. et Renard, M., (1990). Distribution of organic matter during the Toarcian in the Mediterranean Tethys and Middle East. *In* : Huc A.Y., *Deposition of organic facies, AAPG Rev.*, pp. 73-91.
- Beatty, J. T., Overmann, J. O., Lince, M. T., Manske, A. K., Lang, A. S., Blankenship, R. E., Van Dover, C. L., Martinson, T. A. et Plumley, F. G. (2005). An obligately photosynthetic bacterial anaerobe from a deep-sea hydrothermal vent. *PNAS* **102**, pp. 9306-9310.

- Beauchamp, B. (2004). Nature gas hydrates: myths, facts and issues. *Compte-Rendu Géoscience* **336**, pp. 751-765.
- Beaudoin, B. et Pinault, M. (1992). Taux de compaction témoins des transferts de carbonate dans les sédiments jurassiques du sondage de Sancerre-Couy. *Bull. Soc. géol. Fr.* **163**, pp. 477-482.
- Beerling, D.J., Lomas, M.R. et Gröcke, D.R. (2002). On the nature of methane gas-hydrate dissociation during the Toarcian and Aptian oceanic anoxic events. *Am. j. sci.* **302**, pp. 28-49.
- Beerling, D.J. et Brentnall, S.J. (2007). Numerical evaluation of mechanisms driving Early Jurassic changes in global carbon cycling. *Geology* **35**, pp. 247-250.
- Bellanca, A., Claps, M., Erba, E., Masetti, D., Neri, R., Premoli Silva, I. et Venezia, F. (1996). Orbitally induced limestone/marlstone rhythms in the Albian - Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): sedimentology, calcareous and siliceous plankton distribution, elemental and isotope geochemistry. *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **126**, pp. 227-260.
- Beltran, C. (2006). Variations des paramètres de l'environnement océanique au cours de la sédimentation d'un doublet marne-calcaire. Approches géochimique, minéralogique et micropaléontologique. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 252 pages.
- Bernard, J.M., 1986. Characteristic assemblages and morphologies of benthic foraminifera from axoxic, organic-rich deposits: Jurassic through Holocene. *Journ. Foram. Res.* **16**, pp. 207-215.
- Berner, A. (1991). Model for atmospheric CO₂ over Phanerozoic time, *Am. J. Sci.* **291**, pp. 339-376.
- Bernoulli, D. et Jenkyns, H.C. (1974). Alpine, Mediterranean and central Atlantic Mesozoic facies in relation to the early evolution of the Tethys. *In: Dott, R.H. et Shaver R.H. (Eds). Modern and Ancient Geosynclinal Sedimentation.. Spec. Publ. Soc. econ. Paleont. Miner. Tulsa*, **19**, pp. 129-160.
- Bettencourt, V. et Guerra, A. (1999). Carbon- and oxygen-isotope composition of the cuttlebone of *Sepia officinalis*: a tool for predicting ecological information? *Mar. Biol.* **133**, pp. 651-657.
- Billard, C. et Inouye, I. (2004). What's new in coccolithophore biology? *In: Thierstein, H.R. et Young, J.R. (Eds). Coccolithophores: from molecular processes to global impact. Springer Verlag, Berlin*, pp. 1-29.
- Bjerrum, C.J., Surlyk, F., Callomon, J.H. et Slignerland, R.L. (2001). Numerical paleoceanographic study of the Early Jurassic Transcontinental Laurasian Seaway. *Paleoceanography* **16**, pp. 390-404.
- Bleicher, G. (1883). Le minerai de fer de Lorraine (Lias supérieur et oolithe inférieur) au point de vue stratigraphique et paléontologique. *Bull. Soc. Geol. Fr.* **12**, pp. 55-62.
- Bour, I., Mattioli, E. et Pittet, B. (2007). Nannofacies analysis as a tool to reconstruct palaeoenvironmental changes during the Early Toarcian anoxic event. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **249**, pp. 58-79.
- Bown, P.R. (1987). Taxonomy, evolution and biostratigraphy of Late Triassic - Early Jurassic calcareous nannofossils. *Palaeontological Association. Spec. Pap. Palaeontol.* **38**, pp. 1-118.
- Bown, P.R., Cooper, M.K.E. et Lord, A.R. (1988). A calcareous nannofossil biozonation scheme for the early to mid Mesozoic. *Newsl. stratigr.* **20**, pp. 91-114.
- Bown, P.R., et Cooper, M.K.E. (1998). Jurassic. *In: P.R. Bown (Ed), Calcareous Nannofossil Biostratigraphy. British Micropalaeontological Society Publication Series, Kluwer Academic Publishers*, pp. 34-85.
- Bown, P., Lees, J.A. et Young, J.R. (2004). Calcareous nannoplankton evolution and diversity through time. *In: Thierstein, H.R. et Young, J.R. (Eds). Coccolithophores : from molecular processes to global impact. Springer Verlag, Berlin*, pp. 481-501.
- Brassel, S.C., Wardroper, A.P.K, Thompson, I.D., Maxwell, J.R. et Eglinton, G. (1981). Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* **290**, pp. 693-696.
- Bréhéret, J.G., Hanzo, M., El Albani, A. et Iatzoura, A. (2004). Impact de la vie benthique sur la genèse de nodules calcaires dans les *black shales*. *C. r. Acad. sci.* **336**, pp. 1355-1362.
- Broecker, W.S. (1982). *Chemical oceanography. Harcourt Brace Jovanovich, Inc. New York*, 214 pages.
- Bucefalo Palliani, R., Cirilli, S. et Mattioli, E. (1998). Phytoplankton response and geochemical evidence of the Lower Toarcian relative sea level rise in the Umbria-Marche Basin (central Italy). *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **142**, pp. 33-50.

- Bucefalo Palliani, R. et Riding, J.B. (1999). Relationship between the early Toarcian anoxic event and organic-walled phytoplakton in central Italy. *Mar. micropaleontol.* **37**, pp. 101-116.
- Bucefalo Palliani, R., Mattioli, E. et Riding, J. B. (2002). The response of marine phytoplankton and sedimentary organic matter to the Early Toarcian (Lower Jurassic) oceanic anoxic event in northern England. *Mar. micropaleontol.* **46**, pp. 223-245.
- Bukry, D. (1974). Coccoliths as paleosalinity indicators - evidence from Black Sea. In: Degens, E. T. et Ross, D. A. (eds), *The Black Sea - Geology and Biology*. Mem. Assoc. Pet. Geol. **20**, pp. 353-363.

- C -

- Çagatay, M.N., Borgowski, W.S. et Ternois, Y.G. (2001). Factors affecting the diagenesis of Quaternary sediments at ODP Leg 172 sites in western North Atlantic: evidence from pore water and sediment geochemistry. *Chem. geol.* **175**, pp. 467-484.
- Caldeira, K. et Wickett, M.E. (2003). Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* **425**, doi:10.1038/425365a.
- Caldeira, K. (2005). Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean. *J. geophys. res.* **110**, doi: 10.1029/2004JC002671.
- Cecca, F. et Macchioni, F. (2004). The two Early Toarcian (Early Jurassic) extinction events in ammonoids, *Lethaia* **37**, pp. 35-36.
- Cerling, T. E. (1991). Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. *Am. j. sci.* **291**, pp. 377-400.
- Chakoumakos, B.C. (2004). Preface to the Clathrate Hydrates special issue. *American Mineralogist* **89**, pp. 1153-1154.
- Chandler, M.A., Rind, D., Ruedy, R. (1992). Pangaeon climate during the Early Jurassic: GCM simulations and the sedimentary record of paleoclimate. *Geol. Soc. Amer. bull.* **104**, pp. 543-559.
- Channell, J.E.T., Lowrie, W., Piali, P. et Venturi, F. (1984). Jurassic magnetic stratigraphy from Umbrian (Italian) land sections. *Earth planet. sci. lett.* **68**, pp. 309-325.
- Chave, K.E. (1952a). Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms. *J. Geol.* **60**, pp. 266-283.
- Chave, K.E. (1952b). Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 2. Calcareous sediments and rocks. *J. Geol.* **60**, pp. 587-599.
- Choffat, P. (1880). Étude stratigraphique et paléontologique des terrains jurassiques du Portugal. Première livraison : le Lias et le Dogger au Nord du Tage. *Mem. Secção Trab. Geol. Portugal* **XIII**, Lisbonne, 72+7 pages.
- Claps, M., Erba, E., Masetti, D. et Melchiorri, F. (1995). Milankovitch-type cycles recorded in Toarcian black shales from the Belluno Trough (Southern Alps Italy). *Mem. Sci. Geol. (Padova)* **47**, pp. 179-188.
- Clarke, L.J. et Jenkyns, H.C. (1999). New oxygen isotope evidence for long-term Cretaceous climatic change in the Southern hemisphere. *Geology* **27**, pp. 699-702.
- Clémence, M.E. (2005). Variations de la paléofertilité du Bassin de Paris durant les perturbations du cycle du carbone du Domérien supérieur et du Toarcien inférieur. DEA Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 52 pages.
- Cobianchi, M. (1992). Sinemurian-Early Bajocian calcareous nannofossil biostratigraphy of the Lombardy Basin (Southern Calcareous Alps; Northern Italy), *Atti Ticinense di Scienze della Terra* **35**, pp. 61-106.
- Cobianchi, M. et Picotti, V. (2001). Sedimentary and biological response to sea-level and palaeoceanographic changes of a Lower-Middle Jurassic Tethyan platform margin (Southern Alps, Italy). *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **169**, pp. 219-244.
- Cohen, A.S., Coe, A.L., Harding, S.M. et Schwark, L. (2004). Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO₂ by continental weathering. *Geology* **32**, pp. 157-160.
- Cojan, I., Moreau M.G. et Stott, L.E. (2000). Stable carbon isotope stratigraphy of the Paleogene pedogenic series of southern France as a basis for continental-marine correlation. *Geology* **28**, pp. 259-262.

- Coleman, M.L. (1993) Microbial processes: controls on the shape and composition of carbonate concretions, *Mar. geol.* **113**, pp. 127–140.
- Cresta, S., Cecca, F., Santantonio, M., Pallini, G., Brönniman, P., Baldanza, A., Colacicchi, R., Monaco, P., Nocchi, M., Parisi, G. et Venturi, F. (1988). Stratigraphic correlations in the Jurassic of the Umbria–Marche Apennines (central Italy). *Proceedings. 2nd Intern. Symp. Jurassic Stratigr.*, pp. 729-744.
- Crux, J.A. (1987). Early Jurassic calcareous nannofossil biostratigraphic events. *Newsl. stratigr.* **17**, pp. 79-100.
- Cubaynes, R. (1986). Le Lias du Quercy méridional : étude lithologique, biostratigraphique, paléoécologique et sédimentologique. *Strata* **6**, pp. 159-481.
- Cubaynes, R. et Fauré, P. (1996). Les schistes carton du Quercy, témoins de la transgression toarcienne. *Doc. BRGM* **110**, pp. 215-230.

- D -

- Day, S. et Maslin, M. (2004). Linking large impacts, gas hydrates, and carbone isotope excursions through widespread sediment liquefaction and continental slope failure: the example of the K-T boundary event. *Special Paper* **384**, Large Meteorite Impacts III, pp. 239-258.
- Deconinck, J.-F. et Bernoulli, D. (1991). Clay mineral assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps) and implications for palaeotectonics, palaeoclimate and diagenesis. *Geol. Rundsch.* **80**, pp. 1-17.
- Deelman, J.C. (2003). Low-temperature formation of dolomite and magnesite. Compact Disc Publications, Eindhoven (Monographie inédite), 514 pages.
- Delavenna, M.F., Steinberg, M., Trauth N. et Holtapffel, T. (1989). Influence des cycles eustatiques et de la tectonique syn-sédimentaire sur la minéralogie du Lias et du Dogger du forage de Sancerre-Couy (Cher). *Programme Géologie profonde de la France. Sér. 2*, **308**, pp. 111-116.
- Delavenna, M.F. et Steinberg, M. (1990). Le Jurassique du forage de Sancerre-Couy (Programme Géologie Profonde de la France, Cher). *Minéralogie, propriétés physiques et matière organique*, Éditions Paris 11, 194 pages.
- Delsate, D. (2003). Une nouvelle faune de poissons et requins toarciens du Sud du Luxembourg (Dudelange) et de l'Allemagne (Schömberg). *Bull. Acad. Soc. lorraines sci.* **42**, pp. 1-4.
- Dickens, G.R., O'Neil, J.R., Rea, D.C. et Owen, R.M. (1995). Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. *Paleoceanography* **10**, pp. 965-971.
- Dickens, G.R. (1999). The blast in the past. *Nature* **401**, pp. 752-755.
- Dickens, G.R. (2001). The potential volume of oceanic methane hydrates with variable external conditions. *Org. Geochem.* **32**, pp. 1179-1193.
- Dickens, G.R. (2003). Rethinking the global carbon cycle with a large, dynamic and microbially mediated gas hydrate capacitor. *Earth planet. sci. lett.* **213**, pp. 169-183.
- Disnar, J. R., Le Strat, P., Farjanel, G. et Fikri, A. (1996). Sedimentation de la matière organique dans le nord-est du Bassin de Paris : conséquences sur le dépôt des argilites carbonées du Toarcien inférieur. *Chem. geol.* **131**, pp. 15-35.
- Dodd, J.R. (1965). Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, pp. 385-398.
- Donovan, D. T. (1961). The ammonites of the Blue Lias of the Bristol District. Part 2. *Arietitidae: The Annals and Magazine of Natural History* **5**, pp. 717-752.
- Dromart, G., Allemand, P., Garcia, J.P. et Robin, C. (1996). Variation cyclique de la production carbonatée au Jurassique le long d'un transect Bourgogne-Ardèche, Est-France. *Bull. Soc. géol. Fr.* **167**, pp. 423-433.
- Duarte, L.V. (1997). Facies analysis and sequential evolution of the Toarcien-LowerAalenian series in the Lusitanian Basin (Portugal). *Comun. Inst. Geol. Mineiro.* **83**, Lisbonne, pp. 65-94.
- Duarte, L.V., Rodrigues, R. et Dino, R. (2003). Carbon stable isotope analysis as a sequence stratigraphy tool. Case study from Lower Jurassic marly limestones of Portugal. *IV South Amer. Symp. Isotope Geology, Salvador*, pp. 341-344.

- Duarte, L.V. (2004). The geological heritage of the Lower Jurassic of central Portugal: selected sites, inventory and main scientific arguments *Riv. ital. paleontol. stratigr.* **110**, pp. 381-387.
- Duarte, L.V., Perilli, N., Dino, R., Rodrigues, R. et Paredes, R. (2004). Lower to Middle Toarcian from the Coimbra region (Lusitanian Basin, Portugal): Sequence stratigraphy, calcareous nannofossils and stable isotope evolution. *Riv. ital. paleontol. Stratigr.* **110**, pp. 115-127.
- Dudley, W.C., Blackwelder, P., Brand, L. et Duplessy, J.C. (1986). Stable isotopic composition of coccoliths. *Mar. micropaleontol.* **10**, pp. 1-8.
- Duncan, R.A., Hooper, P.R., Rehacek, J., Marsh, J.S. et Duncan, A.R. (1997). The timing and duration of the Karoo igneous event, southern Gondwana. *J. geophys. res.* **102**, pp. 127-138.
- Durand, B. (1987). Du kérogène au pétrole et au charbon : les voies et les mécanismes des transformations des matières organiques sédimentaires au cours de l'enfouissement. *Mém. Soc. géol. Fr.* **151**, pp. 77-95.

- E -

- Elmi, S. (1981). Sédimentation rythmique et organisation séquentielle dans les Ammonitico Rosso et les faciès associés du Jurassique de la Méditerranée occidentale. Interprétations des grumeaux et nodules. *In: Farinacci, A. et Elmi, S. (Eds). Rosso Ammonitico Symposium Proceedings. Edizioni Tecnoscienza, Rome*, pp. 251-299.
- Elmi, S., Gabilly, J., Mouterde, R., Rulleau, L. et Da Rocha, R.B. (1994). L'étage Toarcien de l'Europe et de la Tethys; Divisions et corrélations. *Geobios* **27**, pp. 149-159.
- Elmi, S., Mouterde, R., Rocha, R. et Duarte, L.V. (1996). La limite Plienbaschien-Toarcien au Portugal; intérêt de la coupe de Peniche. *Intern. Subcomm. Jurassic Stratigraphy, Meeting on Toarcian and Aalenian Stratigraphy, Nuévalos et Freiburg, Aalenews* **6**, pp. 33-35.
- Elmi, S., Rulleau, L., Gabilly, J. et Mouterde, R. (1997). 4. Toarcien. *In: Biostratigraphie du Jurassique ouest-européen et méditerranéen : zonations parallèles et distribution des invertébrés et microfossiles. Cariou, E. et Hantzpergue, P. (Eds.), Bull. cent. Rech. Elf Exploration-Production, Pau, Mémoire* **17**, pp. 25-36.
- Elmi, S. (2005). Toarcian Working Group 2005 Report and prospects. *In: Elmi, S., Duarte, L.V., Mouterde, R., Rocha, R.B. et Soares A.F. (Eds). The Peniche section (Portugal). Candidate to the Toarcian Global Stratotype Section and Point (GSSP), Caparica*, pp. 2-10.
- Emmanuel, L. (1988). Etudes géochimiques (éléments traces et isotopes stables) de la coupe de Valdorbica (Ombrie, Italie). Données préliminaires sur l'évolution des conditions physico-chimiques de l'océan au cours du Jurassique. DEA Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 51 pages.
- Emmanuel, L. (1993). Apport de la géochimie des carbonates à la stratigraphie séquentielle. Application au Crétacé inférieur du domaine Vocontien. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 191 pages.
- Emmanuel, L., Renard, M., Cubaynes, R., Rafélis, M. de, Hermoso, M., Le Callonnec, L. et Rey J. (2006). Les schistes cartons du Quercy (Tarn-France) : la manifestation lithologique d'un événement de dissociation d'hydrates de méthane au cours du Toarcien. *Bull. Soc. géol. Fr.* **177**, pp. 237-247.
- Enay, R., 1980. Paléogéographie et Ammonites jurassiques : "rythmes fauniques" et variations du niveau marin; voies d'échanges, migrations et domaines biogéographiques. *Mém. Soc. géol. Fr.* **10**, pp. 261-281.
- Epstein, S., Buchbaum, R., Lowenstam, H.A. et Urey, H.C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer. bull.* **64**, pp. 1315-1326.
- Erba, E. (1992). Calcareous nannofossil distribution in pelagic rhythmic sediments (Aptian - Albian Piobbico core, Central Italy). *Riv. Ital. Paleontol. Stratigr.* **97**, pp. 455-484.
- Erba, E., Channell, J.E., Claps, T.M., Jones, C., Larson, R., Opdyke, B., Premoli Silva, I., Riva, A., Salvini, G. et Torricelli, S. (1999). Integrated stratigraphy of the Cismon Apticore (southern Alps, Italy): A "reference section" for the Barremian-Aptian interval at low latitudes, *J. Foraminiferal Res.* **29**, pp. 371-391.
- Erba, E. (2004). Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events. *Mar. micropaleontol.* **52**, pp. 85-106.

- Erba, E. (2006a). The first 150 million years history of calcareous nanoplankton: Biosphere-geosphere interactions. *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **232**, pp. 237-250.
- Erba, E. (2006b). Why Oceanic Anoxic Events terminated? Data and speculations about the end of OAE1a. *Eos Trans. AGU*, **87** (52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP32A-03.
- Eshet, Y. (1996). Obtaining rich nannofossil assemblages from 'barren' samples: processing organic-rich rocks in nannofossil investigations. *J. Nannoplank. Res.*, **18**, pp. 17-21.
- Eshet, Y. et Almogi-Labin, A. (1996). Calcareous nannofossils as paleoproductivity indicators in Upper Cretaceous organic-rich sequences in Israel. *Mar. micropaleontol.* **29**, pp. 37-61.
- Espitalié, J., Deroo, G. et Marquis, F. (1985). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première partie, *Rev. Inst. fr. pét.* **40**, pp 563-579.
- Espitalié, J., Deroo, G. et Marquis, F. (1986). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première partie, *Rev. Inst. fr. pét.* **41**, pp 76-89.
- Espitalié, J., Marquis, F., Sage, F. et Barsony, I. (1987). Géochimie organique du Bassin de Paris. *Rev. Inst. fr. pét.* **42**, pp. 271-302.

- F -

- Faber, G. et de Muysers, E. (1935). Mémoire sur les couches géologiques traversées et les découvertes paléontologiques faites au cours des travaux de terrassements exécutés en 1933 et 1934 sur la ligne de chemin de fer Prince Henri, entre les gares de Pétange et de Luxembourg-Hollerich. *Revue technique luxembourgeoise* **7**, pp. 203-212.
- Farrimond, P., Englinton, G., Brassell, S.C. et Jenkyns, H. (1989). Toarcian anoxic event in Europe: an organic geochemical study. *Mar. And Petro. Geol.* **6**, pp. 136-147.
- Farrimond, P. et Telnæs, N. (1996). Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy). *Org. Geochem.* **25**, pp. 165-177.
- Frimmel, A., Oschmann W. et L. Schwark, L. (2004). Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW Germany: I. Influence of sea-level variation on organic facies evolution, *Chem. geology* **206**, pp. 199-230.
- Fritz, P. et Smith, D.G.W. (1970). The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochimica et Cosmochimica acta* **34**, pp.1161-1173.

- G -

- Gabilly, J. (1962a). Toarcien. *Mém. Bur. rech. géol. min.* **109**, pp. 63-72.
- Gabilly, J. (1962b). Stratigraphie et limites de l'étage Toarcien à Thouars et dans les régions voisines. *Colloque du Jurassique, Luxembourg, Volume des comptes-rendus et mémoires*, pp. 193-215.
- Gabilly, J. (1976). Le Toarcien à Thouars et dans le Centre-Ouest de la France. *Biostratigraphie. Évolution de la faune (Harpoceratinae, Hildoceratinae). Série "Les stratotypes français" 3*, Ed. C.N.R.S., Paris, 217 pages.
- Galbrun, B., et Daky, L. (1987). Établissement d'un pôle paléomagnétique pour la plate-forme européenne stable à l'époque toarcienne. *C. r. Acad. sci., Sér. 2*, **305**, pp. 773-776.
- Galbrun, B., Gabilly, J. et Rasplus, L. (1988). Magnetostratigraphy of the Toarcian stratotype sections at Thouars and Airvault (Deux-Sèvres, France). *Earth planet. sci. lett.* **87**, pp. 453-462.
- Galbrun, B., Baudin, F., Bassoulet, J.P., Depeche, F., Emmanuel, L., Lachkar, G., Renard, M., Riveline, J., Gabilly, J., Hantzpergue, P., Manivit, H. et Ruget, C. (1994). Stratigraphie intégrée du Toarcien stratotypique (coupes de Thouars et Airvault, Deux-Sèvres, France). *Geobios Mém. spéc.* **17**, pp. 575-595.
- Gallitelli-Wendt, M.F. (1969). Ammoniti e stratigrafia del Toarciano umbro-marchigiano (Appennino centrale). *Boll. Soc.paleont. ital.* **8**, pp. 11-62.
- Gardin, S. et Manivit, H. (1994). Biostratigraphie des nannofossiles calcaires du Toarcien du Quercy (Sud-Ouest de la France). Comparaison avec la coupe stratotypique de la cimenterie d'Airvault (Deux-Sèvres, France). *Geobios Mém. spéc.* **17**, pp. 229-244.
- Gardin, S. (1997). Les bioévénements à nannofossiles calcaires. *In : Biostratigraphie du Jurassique ouest-européen et méditerranéen : zonations parallèles et distribution des invertébrés et*

- microfossiles. Cariou, E. et Hantzpergue, P. (Eds.), Bull. cent. Rech. Elf Exploration-Production, Pau, Mémoire **17**, pp. 305-329.
- Gavish, E. et Friedman, G. M. (1973). Quantitative analysis of calcite and Mg-calcite by X-ray diffraction: effect of grinding on peak height and peak area. *Sedimentology* **20**, pp. 437-444.
- Gély, J.P., Lorenz, C. et Lorenz, J. (1996). Jurassic Formations in the Couy Borehole (Cher Department, France). Their Detailed Sequential Analysis from the Core Sample Descriptions and Well-Logging Curves. *Rev. Inst. fr. pét.* **51**, pp. 319-331.
- Goldsmith, J.R. et Graf, D.L. (1958). Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Am. Mineral. J.* **43**, pp. 84-101.
- Goy, G. (1979). Les « Schistes carton » (Toarcien inférieur) du Bassin de Paris en affleurements et en sondages. Étude par diagraphie, pétrographie, nannoflore calcaire, conditions de sédimentation. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 187 pages.
- Graciansky de, P.C., Dardeau, G., Dumont, T., Hesselbo, S.P., Jacquin, T., Goggin, V., Meister, C., Mouterde, R., Rey, J. et Vail, P.R. (1998). Ammonite biostratigraphic correlation and Early Jurassic sequence stratigraphy in France: comparisons with some United Kingdom sections. *SEPM Spe. Pub.* **60**, pp. 583-622.
- Gradstein, F.M. et 39 collaborateurs (2004). *A Geologic Time Scale*. Cambridge University Press, 589 pages.
- Grice, K., Schouten S., Nissenbaum A., Charrach J. et Sinninghe-Damste, J.S. (1998) A remarkable paradox: Sulfurised freshwater algal (*Botryococcus braunii*) lipids in an ancient hypersaline euxinic ecosystem, *Org. Geochemistry* **28**, pp. 195-216.
- Gröcke, D.R., Hori, R.S. et Arthur, M.A. (2003). The global significance of a deep-sea isotopic event during the Toarcian Oceanic Anoxic Event recorded in Japan. *Eos Trans. AGU*, **84** (46), Fall Meet. Suppl., Abstract PP41B-0840.
- Guex, J. (1972). Répartition biostratigraphique des ammonites du Toarcien moyen de la bordure sud des Causses (France) et révision des ammonites décrites et figurées par Monestier (1931). *Eclogae geol. Helv.* **65**, pp. 611-645.
- Guex, J. (1973). Observations sur la répartition biostratigraphique des ammonites du Toarcien supérieur de l'Aveyron (France). *Bull. Lab. Géol. Minér. Géophys. Mus. Géol. Univ. Lausanne* **207**, pp. 1-14.
- Guex, J., Morard, A., Bartolini, A. et Morettini, E. (2001). Découverte d'une importante lacune stratigraphique à la limite Domérien-Toarcien : implications stratigraphiques. *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.* **87**, pp. 277-284.
- Guillocheau, F. (1991). Mise en évidence de grands cycles transgression-régression d'origine tectonique dans les sédiments mésozoïques du Bassin de Paris. *C. r. Acad. sci., Sér. 2*, **312**, pp. 1587-1593.
- Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenber, G., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Vairon, J. et Granjean, G. (2000). Mesozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodin. Acta* **13**, pp. 189-246.

- H -

- Hallam, A. (1983). Early and middle Jurassic molluscan biogeography and the establishment of the Central Atlantic Seaway. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **43**, pp. 181-193.
- Hallam, A. (1988). A reevaluation of jurassic eustasy in the light of new data and the revised Exxon curve. Sea-Level changes – an integrated approach, *SEPM Spe. Pub.* **42**, pp. 231-236.
- Hallam, A. (1996). Recovery of the marine fauna in Europe after the end-Triassic and early Toarcien mass extinction. In : Hart M.B. (Ed) – Biotic recovery from mass extinction events. *J. Geol. Soc. (Lond.)* **102**, pp. 231-236.
- Hallam, A. (1997). Estimates of the amount and rate of sea-level change across the Rhaetian-Hettangian and Plienbaschian-Toarcian boundaries (latest Triassic to early Jurassic). *J. Geol. Soc. (Lond.)* **154**, pp. 773-779.

- Hanzo, M. (1978). A propos de nodules carbonatés du Toarcien inférieur de la région de Bettembourg (Grand-Duché de Luxembourg). 103^{ème} Congrès national des sociétés savantes, Nancy, fascicule IV, pp. 343-349.
- Hanzo, M. (1979). Milieu de dépôt et évolution diagénétique des argilites toarciennes d'après l'étude de nodules carbonatés des "Schistes carton" de Bettembourg (Grand-Duché de Luxembourg). Sciences de la Terre Nancy (Sci. Terre) **23**, pp. 45-59.
- Hanzo, M. et Espitalié, J. (1993). Relation entre matière organique et sédimentation dans le Lias de Lorraine (France). C. r. Acad. sci., Sér. 2, **316**, pp. 945-950.
- Hanzo, M., Lathuillière, B., Almeras, Y., Dagallier, G., Guérin-Franiatte, S., Guillocheau, F., Huault, V., Nori, L. et Rauscher, R. (2000). Paléoenvironnements dans le Calcaire à gryphées du Lias de Lorraine, de la carrière de Xeuilley au Bassin parisien. *Eclogae geol. Helv.* **93**, pp. 183-206.
- Haq, B.U., Hardenbol, J. et Vail, P.R., 1988. Mesozoic and Cenozoic chronostratigraphy and cycles of sea level changes. *In: Sea-level Changes. An Integrated Approach.* SEPM Spe. Pub. **42**, pp. 71-108.
- Hardenbol, J., Thierry, J., Farley, M.B., Jacquin, T., Graciansky, P.C. de et Vail, P.R. (1998). Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic Framework of european basins. *In De Graciansky, Hardenbol J., Jacquin T., Vail P. R (Eds) Mesozoic and Cenozoic sequence stratigraphy of european basins.* SEPM Spe. Pub. **60**, charte 4.
- Harries, P.J. et Little, C.T.S. (1999). The early Toarcian (Early Jurassic) and the Cenomanian-Turonian (Late Cretaceous) mass extinctions: similarities and contrasts. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **154**, pp. 39-66.
- Hautevelle, Y. (2005). Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Thèse Université Henri Poincaré, Nancy, 374 pages.
- Hautevelle, Y. Michels, R., Malartre, F. et Trouiller, A. (2006). Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry* **37**, pp. 610-625.
- Hayes, J., Strauss, H. et 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. Geology* **161**, pp. 103-125.
- Henrotay, M., Marques, D., Paichelier, J.C., Gall, J.C. et Nel, A. (1998). Le Toarcien inférieur des régions de Bascharage et de Bettembourg (grand-duché du Luxembourg) : evidences paléontologiques et sédimentologiques d'environnements restraints proches de l'émersion. *Geodiversitas* **20**, pp. 263-284.
- Hermoso, M. (2002). Étude chimostratigraphique de l'Oxfordien Moyen-Supérieur du Bassin du Sud-Est : recherche d'un événement clathrate téthysien à cette époque. DEA Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 52 pages.
- Hesselbo, S.P., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P., Morgans Bell, H.S. et Green, O.R. (2000). Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic event. *Nature* **406**, pp. 392-395.
- Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., Duarte, L.V. et Oliviera, L (2007). Sequence stratigraphy at times of extraordinary sediment supply in the Jurassic - Formation of a pseudo-sequence boundary during the Early Toarcian Oceanic Anoxic Event? Seal'Aix Meeting, Giens, 25-29 septembre 2006.
- Hollander, D.J., Bessereau, G., Belin, S., Huc, A.Y. et Houzay, J.P. (1991). Organic matter in the early Toarcian shales, Paris Basin, France: a response to environmental changes. *Rev. Inst. fr. pét.* **46**, pp. 543-562.
- Honjo, S. et Roman, M.R. (1978). Marine copepod fecal pellets: production, preservation and sedimentation. *J. Mar. Res.* **36**, pp. 45-57.
- Howarth, M.K. (1992). The ammonite family Hildoceratidae in the Lower Jurassic of Britain. *Monograph of the Palaeontographical Society* **1** (1991), pp. 1-106 et **2** (1992), pp. 107-200.
- Huc, A.Y. (1976). Mise en évidence de provinces géochimiques dans les schistes bitumineux du Toarcien de l'Est du Bassin de Paris. Etude de la fraction organique soluble. *Rev. Inst. fr. pét.* **31**, pp. 933-953.
- Huckriede, H. et Meischner, D. (1996). Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins. *Geochim. cosmochim. acta* **60**, pp. 1399-1413.

- Huret, E. (2003). Analyse des variations de la susceptibilité magnétique dans la série sédimentaire du Toarcien du forage GPF-Sancerre (Cher, France). Interprétations cyclostratigraphiques. DEA Université Lille, France, 48 pages.
- Huret, E., Galbrun, B. et Collin, P.Y. (2004). Magnetic susceptibility records of Milankovitch cyclicities in a Lower Jurassic marly Formation (South of Paris Basin, France): Astronomical calibration of the Toarcian time scale. 32nd Int. Geol. Congr., Florence, Abstract 222-7.

- I - J -

- Irwin, H., Curtis, C.D. et Coleman, M.L. (1977). Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature* **269**, pp. 209-213.
- Jacobson, R.L. et Usdowski, H.E. (1976). Partitioning of strontium between calcite, dolomite and liquids: An experimental study under higher temperature diagenetic conditions, and a model for the prediction of mineral pairs for geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **59**, pp. 171-185.
- Jenkyns, H.C. (1985). The Early Toarcian and Cenomanian–Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. *Geol. Rund.* **74**, pp. 505-518.
- Jenkyns, H.C. et Clayton, C.J. (1986). Black Shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology* **33**, pp. 87-106.
- Jenkyns, H.C. (1988). The early Toarcian (Jurassic) event : stratigraphy, sedimentary and geochemical evidence. *Am. j. sci.* **288**, pp. 101-151.
- Jenkyns, H.C., Géczy, B. et Marshall, J.D. (1991). Jurassic manganese carbonates of central Europe and the Early Toarcien anoxic event. *J. geol.* **99**, pp. 137-149.
- Jenkyns, H.C. et Clayton, C.J. (1997). Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event. *Sedimentology* **44**, pp. 687-706.
- Jenkyns, H.C., Gröcke, D. et Hesselbo, S.P. (2001). Nitrogen isotope evidence for water mass denitrification during the early Toarcian oceanic anoxic event. *Paleoceanography* **16**, pp. 593-603.
- Jenkyns, H.C., Jones, C.E., Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P. et Parkinson, D.N. (2002). Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography. *J. Geol. Soc. (Lond.)* **159**, pp. 351-378.
- Jenkyns, H.C. (2003). Evidence for rapid climate change in the Mesozoic-Palaeogene greenhouse. *Royal Philos Transact A Math Phys Eng Sci.* **361**, pp. 1885-1916.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R. et Murray, A.P. (2000). Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Org. Geochemistry* **31**, pp. 1545-1559.
- Jiménez, A. P., Jiménez de Cisneros, C., Rivas, P. et Vera, J. A. (1996). The early Toarcien anoxic event in the westernmost Tethys (Subbetic): Paleogeographic and paleobiogeographic significance. *J. geol.* **104**, pp. 399-416.
- Jones, C.E. et Jenkyns, H.C. (2001). Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *Am. j. sci.* **301**, pp. 112-149.
- Jordan, R. (1974). Saltz-und Erdol/Erdgas-Austritt als Fazies bestimmende Faktoren im Mesozoicum Nord-West-Deutschlands. *Geol. Jahrb.* **A13**, pp. 1-64.

- K -

- Kälin, O. et Bernoulli, D. (1984). *Schizosphaerella* Deflandre and Dangeard in Jurassic deeper-water carbonate sediments, Mazagan continental margin (Hole 547B) and Mesozoic Tethys. In: Hinz K., Winterer E.L., et al. (Eds). Initial Rep. DSDP **79**, U.S. Govt. Printing Office, Washington, pp. 437-448.
- Karwath, B., Janofske, D., Tietjen, F. et Willems, H. (2000a). Temperature effects on growth and cell size in the marine calcareous dinoflagellate *Thoracosphaera heimii*. *Mar. micropaleontol.* **39**, pp. 43-51.

- Karwath, B., Janofske D. et Willems, H. (2000b). Spatial distribution of the calcareous dinoflagellate *Thoracosphaera heimii* in the upper water column of the tropical and equatorial Atlantic, Int. J. Earth Sc. **88**, pp. 668-679.
- Katz, A., Sass, E., Starinsky, A. et Holland, H. D. (1972). Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40–98°C. Geochim. Cosmochim. Acta **36**, pp. 481-496.
- Katz, M.E., Wright, J.D., Miller, K.G., Cramer, B.S., Fennel, K. et Falkowski, P.G. (2005). Biological overprint of the geological carbon cycle. Mar. Geology **217**, pp. 323-338.
- Kemp, D.B., Coe, A.L., Cohen, A.S. et Schwark, L. (2005). Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. Nature **437**, pp. 396-399.
- Kennett, J.P. et Stott, L.D. (1991). Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. Nature **353**, pp. 225-229.
- Kennett, J.P., Cannariato, K.G., Hendy, I.L. et Behl, R.J. (2000). Carbon Isotopic Evidence for Methane Hydrate Instability During Quaternary Interstadials. Science **288**, pp. 128-133.
- Kenward, P.A., Roberts, J., Gonzalez, L. et Goldstein, R. (2006). Nucleation and Precipitation of Low-Temperature Dolomite by Methanogens. Eos Trans. AGU **87** (52), Fall Meet. Suppl., Abstract B22B-01.
- Kinsman, D.J. (1969). Interpretation of Sr²⁺ concentrations in carbonate minerals and rocks. J. Sediment. Petrol. **39**, pp. 486-508.
- Kirschvink, J.L. et Raub, T.D. (2003). Methane fuse for the Cambrian explosion: carbon cycles and true polar wander. C. R. Géosciences **335**, pp. 65-78.
- Koopmans, M.P., Köster, J., van Kaam-Peters, H.M.E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers, W.A., de Leeuw, J.W. et Sinninghe Damsté, J.S. (1996). Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: molecular indicators for photic zone anoxia. Geochim. cosmochim. acta **60**, pp. 4467-4496.
- Kump, L.R. et Arthur, M.A. (1999). Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. Chem. geol. **161**, pp. 181-198.
- Kump, L.R., Brantley, S.L. et Arthur, M.A. (2000). Chemical Weathering, Atmospheric CO₂, and Climate. Ann. Rev. Earth Planet. Sc. **28**, pp. 611-667.
- Küspert, W. (1982). Environmental changes during oil shale deposition as deduced from stable isotope ratios. In : Einsele, G., Seilacher, A. (Eds), Cyclic and Event Stratification, Springer, Berlin, pp. 482-501.
- Kvenvolden, K.A. (1988). Methane hydrate - A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? Chem. Geology **71**, pp. 41–51.
- Kvenvolden, K.A. (2001). Methane hydrate in the global organic carbon cycle. Terra Nova **14**, pp. 302-306.

- L -

- Langer, G., Gussone, N., Nehrke, G., Riebesell, U., Eisenhauer, A., Kuhnert, H., Rost, B., Trimborn, S. et Thomas, S. (2006). Coccolith strontium to calcium ratio in *Emiliania huxleyi*: the dependence on seawater strontium and calcium concentrations. Limnol. Oceanogr. **51**, pp. 310-320.
- Langlet, D. (2002). Enregistrement haute fréquence des conditions environnementales par les tests de bivalves. Application des techniques de marquage, cathodoluminescence, et chimie à l'huître *Crassostrea gigas* de l'étang de Thau (Hérault, France). Géochimie des Carbonate Biogènes. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 231 pages.
- Lartaud, F. (2004). Analyse des modalités d'enregistrement des paramètres du climat et de l'environnement dans les coquilles d'huîtres de la côte atlantique européenne. DEA Université P. et M. Curie, Paris, 51 pages.
- Lartaud, F., Langlet, D., Rafelis de, M., Emmanuel, L. et Renard, M. (2006). Mise en évidence de rythmicité saisonnière dans la coquille des huîtres fossiles *Crassostrea aginensis*, Tournouer, 1914 (Aquitainien) et *Ostrea bellovacina*, Lamarck, 1806 (Thanétien). Approche par cathodoluminescence et par sclérochronologie. Geobios **39**, pp. 845-852.

- Le Solleuz, A. (2003). Modélisation stratigraphique et thermomécanique de la subsidence d'un bassin intra-cratonique: Le bassin de Paris. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 224 pages.
- Le Solleuz, A., Doin, M.-P., Robin, C. et Guillocheau, F. (2004). From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2-D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin. *Tectonophysics* 386, pp. 1-27.
- Lethiers, F. (1998). Évolution de la biosphère et évènements géologiques. Éditions scientifiques Gordon and Breach, Stanford, 336 pages.
- Little, C.T.S. et Benton, M.J. (1995). Early Jurassic mass extinction – a global long term event. *Geology* 23, pp. 495-498.
- Longinelli, A., Wierzbowski, H. et Di Matteo, A. (2003). $\delta^{18}\text{O}$ (PO_4^{3-}) and $\delta^{18}\text{O}$ (CO_3^{2-}) from belemnite guards from Eastern Europe: implications for palaeoceanographic reconstructions and for the preservation of pristine isotopic values. *Earth planet. sci. lett.* 209, pp. 337-350.
- Lorens, R.B. (1981) Sr, Cd, Mn, and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. acta* 45, pp. 553–561.
- Lorenz, C. (1987). Forage scientifique de Sancerre-Couy (Cher). Rapport d'exécution et descriptions préliminaires. Terrains sédimentaires. Doc. Bur. rech. géol. min., Paris 136, 190 pages.
- Lorenz, J., Delavenna, M.F., Holtapffel, T., Lefavrais, A., Trauth, N. et Steinberg, M. (1988). Biostratigraphie, lithologie et minéralogie du Lias et du Dogger traversés par le forage profond « Anomalie magnétique du Bassin de Paris », Programme Géologie profonde de la France. Second Inter. Symp. Jurassic Stratigraphy, Lisbon, pp. 947-961.
- Lorenz, C., Lefavrais, A., Lorenz, J., Marchand, D. et Million, R. (1991). Calage stratigraphique des diagraphies du Jurassique du sud du Bassin parisien à partir du sondage de Sancerre-Couy (Programme Géologie profonde de la France). *Bull. Soc. géol. Fr.* 162, pp. 947-952.

- M -

- Macchioni, F. (2002). Myths and legends in the correlation between the Boreal and Tethyan Realms. Implications on the dating of the Early Toarcian mass extinctions and the Oceanic Anoxic Event. *Geobios Mém. spéc.* 24, pp. 150-163.
- Macchioni, F. et Cecca, F. (2002). Biodiversity and biogeography of middle-late liassic ammonoids: implications for the Early Toarcian mass extinction. *Geobios Mém. spec.* 24, pp. 165-175.
- Mailliot, S. (2005). Calcareous nannofossil distribution in the Lower Toarcian of the Peniche section. Veiga de Oliveira, L.C., Durate, L.V. et Rodrigues, R. (2005). Chemostratigraphy (TOC, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) around the Plienbaschian-Toarcian boundary in the reference section of Peniche (Lusitanian Basin, Portugal). Preliminary results. *In: Elmi, S., Duarte, L.V., Mouterde, R., Rocha, R.B. et Soares A.F. (Eds). The Peniche section (Portugal). Candidate to the Toarcien Global Stratotype Section and Point (GSSP), Caparica, p. 46.*
- Mailliot, S. (2006). Production carbonatée pélagique par les nannofossiles calcaires au cours de l'événement anoxique du Toarcien inférieur. Thèse Université Claude Bernard, Lyon, 345 pages.
- Mailliot, S., Mattioli, E., Guex, J. et Pittet, B. (2006). The Early Toarcian anoxia, a synchronous event in the Western Tethys? An approach by quantitative biochronology (Unitary Associations), applied on calcareous nannofossiles. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 240, pp. 562-586.
- Marshall, J.D. (1992). Climatic and oceanographic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geol. Mag.* 129, pp. 533-542.
- Maslin, M., Owen, M. Day, D. et Long, D. (2004). Linking continental-slope failures and climate change: Testing the clathrate gun hypothesis. *Geology* 32, pp. 53-56.
- Matsumoto, R., Uchida, T., Wasedo, A., Uchida, T., Takeyn, S., Hirano, T., Yomado, Y., Maeda, S. et Okui, T. (2000). Occurrence, structure and composition of natural gas hydrate recovered from the Black Shale Ridge, Northwest Atlantic. *In: Paull, C.K., Matsumoto R., Wallace P.J. et Dillon W.P. (Eds). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 164, pp. 13-28.

- Mattioli, E., (1995). Late Liassic calcareous nannofossils from the Pozzale section (Martani Mts., Central Italy): a quantitative approach to evaluate productivity and diagenesis. In: J.A. Flores et F.J. Sierro (Editors). 5th INA Conference Proceedings, Acta Congresso Nanoplancton, Salamanca, pp. 163-183.
- Mattioli, E. et Erba, E. (1999). Biostratigraphic synthesis of calcareous nannofossil events in the Tethyan Lower and Middle Jurassic successions. *Riv. ital. paleontol. stratigr.* **105**, pp. 343-376.
- Mattioli, E. et Pittet, B. (2002). Contribution of calcareous nannoplankton to carbonate deposition: a new approach applied to the Lower Jurassic of central Italy. *Mar. micropaleontol.* **45**, 175-190.
- Mattioli, E. et Pittet, B. (2004). Spatial and temporal distribution of calcareous nannofossils along a proximal-distal transect in the Lower Jurassic of the Umbria-Marche Basin (central Italy). *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **205**, pp. 295-316.
- Mattioli, E., Pittet, B., Bucefalo Palliani, R., Röhl, H.J. et Morettini, E. (2004a). Phytoplankton evidence for the timing and correlation of palaeoceanographical changes during the early Toarcian oceanic anoxic event (Early Jurassic). *J. Geol. Soc. (Lond.)* **161**, 685-693.
- Mattioli, E., Pittet, B., Young, J.R. et Bown, P.R. (2004b). Biometric analysis of Plienbaschian-Toarcian (Lower Jurassic) coccoliths of the family Biscutaceae: intra- and interspecific variability versus palaeoenvironmental influence. *Mar. micropaleontol.* **52**, 5-27.
- McArthur, J.M., Donovan, D.T., Thirlwall M.F., Fouke, B.W. et Matthey, D. (2000). Strontium isotope profile of the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event, the duration of ammonite biozones, and belemnite palaeotemperatures. *Earth planet. sci. lett.* **179**, pp. 269-285.
- McArthur, J.M., Mutterlose, J., Price, G.D., Rawson, P.F., Ruffell, A. et Thirwall, M. F. (2004). Belemnites of Valanginian, Hauterivian and Barremian age: Sr-isotope stratigraphy, composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Na, Sr, Mg), and palaeo-oceanography. *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **202**, pp. 253-272.
- McArthur, J.M. (2007). Comment on "Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal)" by Hesselbo S., Jenkyns H.C., Duarte L.V. et Oliveira L.C.V. *Earth planet. sci. lett.*, *in Press*.
- McCrea, J.M. (1950). The isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* **18**, pp. 849-857.
- McElwain, J.C. et Chaloner, W. (1996). The Fossil Cuticle as a Skeletal Record of Environmental Change. *Palaios* **11**, pp. 376-388.
- McElwain, J., Wade-Murphy, J. et Hesselbo, S.P. (2005). Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals. *Nature* **35**, pp. 479-482.
- Mélières, F. (1979). Recherches sur la dynamique sédimentaire du Golfe de Cadix (Espagne). Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 235 pages.
- Mélières, F. (1991). Nature et origine des alternances métriques marnes-calcaires d'âge bajocien du forage de Sancerre-Couy (France). *Bull. Soc. géol. Fr.* **162**, pp. 953-970.
- Ménétrier, C., Elie, M., Martinez, L., Le Solleuz, A., Disnar, J.R., Robin, C., Guillocheau, F. et Rigollet, C. (2005). Estimation de la température maximale d'enfouissement du Toarcien et du Callovo-Oxfordien au centre du bassin de Paris par les marqueurs organiques. *C. R. Géosciences* **337**, pp. 323-1330.
- Michard, G. (1989). Équilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud, Paris, 357 pages.
- Minoletti, F., Gardin, S., Nicot, E., Renard, M. et Spezzaferri, S. (2001). Mise au point d'un protocole expérimental de séparation granulométrique d'assemblages de nannofossiles calcaires: application paléocéologiques et géochimiques. *Bull. Soc. géol. Fr.* **172**, pp. 437-446.
- Minoletti, F. (2002). Mise au point d'un protocole de séparation des assemblages de nannofossiles calcaires. Apport à la micropaléontologie et à la géochimie des producteurs carbonatés pélagiques. Application à la crise Crétacé-Tertiaire. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 248 pages.
- Minoletti, F., de Rafelis, M., Renard, Gardin, S. et Young, J. (2005). Changes in the pelagic fine fraction carbonate sedimentation during the Cretaceous-Paleocene transition: contribution of the separation technique to the study of Bidart section. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **216**, pp. 119-137.

- Minoletti, F., Hermoso, M. et Gressier, V. (2006). A new protocol to decipher the geochemistry of pelagic micron-sized particles: Influence of bioproduction and diagenesis. *Eos Trans. AGU* **87** (52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP12B-08.
- Monaco, P., Nocchi, M., Ortega-Huertas, M., Palomo, I., Martinez, F. et Chiavini, G. (1994). Depositional trends in the Valdorbia section (Central Italy) during the Early Jurassic, as revealed by micropaleontology, sedimentology and geochemistry. *Eclogae geol. Helv.* **87**, pp. 157-223.
- Monaco, P. (1995). Relationships between trace-fossil communities and substrate characteristics in some Jurassic pelagic deposits in the Umbria-Marche Basin, central Italy. *Geobios Mém. spéc.* **18**, pp. 299-311.
- Morard, A., Guex, J., Bartolini, A., Morettini, E. et De Wever, P. (2003). A new scenario for the Domerian - Toarcian transition. *Bull. Soc. géol. Fr.* **174**, pp. 351-356.
- Morettini, E. (1998). Lower Jurassic Stable Isotope stratigraphy (Carbon, Oxygen, Nitrogen) of the Mediterranean Tethys (Central Italy and Southern Spain). Thèse Université de Pérouse, Italie, 68 pages.
- Morettini, E. et Bartolini, A. (1999). Stable carbon isotope stratigraphy in the Umbria-Marche and Sabatina realm. *Palaeopelagos Spe. Pub.* **3**, pp. 131-135.
- Morettini, E., Santantonio, M., Bartolini, A., Cecca, F., Baumgartner, P.O. et Hunziker, J.C. (2002). Carbon isotope stratigraphy and carbonate production during the Early-Middle Jurassic: examples from the Umbria-Marche-Sabina Apennines (Central Italy). *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **184**, pp. 251-273
- Morse, J.W. et Arvidson, R.S. (2002). The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-sci. rev.* **58**, pp. 51-84.
- Mouterde, R. (1955). Le Lias de Peniche. *Comun. Serv. Geol. Portugal, Lisbonne*, **XXXVI**, pp. 87-115.
- Mouterde, R. (1964-1965). Le Lias de Peniche (suite, bibliographie), *Lisbonne*, **XXXVI**, pp. 53-59.
- Mouterde, R. (1967). Le Lias du Portugal. *Vue d'ensemble et division en Zones, Comun. Serv. Geol. Portugal, Lisbonne*, **LII**, pp. 209-226.
- Mouterde, R., Tintant, H., Allouc, J., Gabilly, J., Hanzo, M., Lefavrais, A. et Rioult, M. (1980). Lias. In : Mégnien, C., Mégnien, F. (Eds.), *Synthèse géologique du bassin de Paris. Stratigraphie et paléogéographie. Mém. Bull. Bur. rech. géol. min.* **101**, pp. 75-123.
- Müller, G. et Blaschke, R. (1969). Zur Entstehung des Posidonienschiefers (Lias). *Naturwiss* **12**, pp. 632-636.
- Müller, P.J. et Suess, E. (1979). Productivity, sedimentation rate and organic matter in the oceans. *Deep-sea Res.* **26A**, pp. 1347-1362.

- N -

- Newton, R.J., Reeves, E., Kafousia, N., Wignall, P.B. et Bottrell, S.H. (2006). Questioning the global nature of the Toarcian carbon isotope excursions. *Goldschmidt Conference Abstracts*, doi: 10.1016/j.gca.2006.06.890.
- Noël, D. et Busson, G. (1991). L'importance des Schizosphères, Stomiosphères, *Conusphaera* et *Nannoconus* dans la genèse des calcaires fins pélagiques du Jurassique et du Crétacé inférieur. *Mem. Sci. géol. Bull. (Strasbourg)*, pp. 63-93.
- Norris, R.D. et Röhl, U. (1999). Carbon cycling and chronology of climate warming during the Palaeocene/Eocene transition. *Nature* **401**, pp. 775-778.
- Norris, R.D., Kroon, D., Huber, B.T. et Erbacher, J. (2001). Cretaceous-Palaeogene ocean and climate change in the subtropical North Atlantic. In Kroon, D., Norris, R. D. et Klaus, A., (eds) (2001). *Western North Atlantic Palaeogene and Cretaceous Palaeoceanography. J. Geol. Soc. (Lond.) Spe. Pub.* **183**, pp. 1-22.

- O - P -

- Orbigny d', A. (1852). Neuvième étage : Toarcien. In : *Cours élémentaire de paléontologie et géologie stratigraphiques*, Masson, Paris, pp. 463-477.

- Paasche, E. (1962). Coccolith formation. *Nature* **193**, pp. 1094-1095.
- Paasche, E. et Klaveness, D. (1970). A physiological comparison of coccolith-forming and naked cells of *Coccolithus huxleyi*. *Archives of Microbiology* **73**, pp. 143-152
- Paasche, E. (2002). A review of the coccolithophorid *Emiliana huxleyi* (Prymnesiophyceae), with particular reference to growth, coccolith formation, and calcification-photosynthesis interactions. *Phycologia* **40**, pp. 503-529.
- Padden, M., Weissert H. et Raféllis, M. de, (2001). Evidence for Late Jurassic release of methane from gas hydrate. *Geology* **29**, pp. 223-226.
- Pálffy, J., Parrish, R.R. et Smith, P.L. (1997). A U-Pb age from the Toarcian (Lower Jurassic) and its use for time scale calibration through error analysis of biochronologic dating. *Earth planet. sci. lett.* **146**, pp. 659-675.
- Pálffy, J. et Smith, P.L. (2000). Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo–Ferrar flood basalt volcanism. *Geology* **28**, pp. 747-50.
- Pancost, R. D., Crawford, N., Magness, S., Turner, A., Jenkyns, H. C. et Maxwell, J. R. (2004). Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events. *J. Geol. Soc. (Lond.)* **161**, pp. 353-364.
- Panieri, G. (2006). Foraminiferal response to an active methane seep environment: A case study from the Adriatic sea. *Mar. micropaleontol.* **61**, pp. 116-130.
- Parisi, G., Ortega-Huertas, M., Nocchi, M., Palomo, I., Monaco, P. et Martinez, F. (1996). Stratigraphy and geochemical anomalies of the Early Toarcian oxygen-poor interval in the Umbria-Marche Apennines (Italy). *Geobios* **29**, pp. 469-484.
- Parisi, G., Baldanza, A., Mattioli, E., Benedetti, L., Cresta, S. et Venturi, F. (1998). Toarcian stratigraphy in the Colle d'Orlando section (Umbria, central Italy, northern Apennine). *Boll. Serv. Geol. Ital.* **37**, pp. 3-39.
- Parrish, J.T. et Curtis, R.L. (1982). Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic areas. *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **40**, pp. 31-66.
- Patterson, R.T. et Fishbein, E. (1989). Re-Examination of the Statistical Methods Used to Determine the Number of Point Counts Needed for Micropaleontological Quantitative Research. *Journal of Paleontology* **63**, pp. 245-248.
- Paull, C.K., Lorenson, T.D, Borowski, W.S., Ussler, W., Olsen K. et Rodriguez, N.M. (2000). Isotopic composition of CH₄, CO₂ species, and sedimentary organic matter within samples from the Blake Ridge : gas source implications. *In: Paull C.K., Matsumoto R., Wallace P.J. et Dillon W.P. (Eds), Proc. ODP, Sci. Results* **164**, pp. 67-78.
- Pearce, C. R., Cohen, A. S., Coe, A. L. et Burton, K. W. (2005). Molybdenum Isotope Variations in the Toarcian (Early Jurassic): Constraining Paleoredox Changes During an Ocean Anoxic Event. *Eos Trans. AGU* **86**(52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP41D-04.
- Pearce, C. R., Cohen, A. S., Coe, A. L. et Burton, K. W. (2005). Coupled Changes in Marine Redox and the Global Carbon Cycle During the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Eos Trans. AGU* **87**(52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP41B-1189.
- Perilli, N. et Duarte, L.V. (2003). Dating of the Toarcian succession from the Lusitanian Basin based on calcareous nannofossils. VI Congresso Nacional de Geologia, Lisboa, p. 4.
- Pettinelli, R., Nocchi, M. et Parisi, G. (1997). Late Pliensbachian-Toarcian biostratigraphy and environmental interpretations in the Ionian Basin (Lefkas island, Western Greece) as compared to the Umbria-Marchean Basin (Central Italy). *Boll. Serv. Geol. It.* **CXIV**, pp. 97-158.
- Philippe, M. et Thevenard, F. (1996). Distribution and palaeoecology of the Mesozoic wood *Xenoxylon* : palaeoclimatological implications for Western Europe Jurassic. *Rev. palaeobot. palynol.* **91**, pp. 353-370.
- Pialli, G. (1969). Un episodio marnoso del Lias superiore nel bacino Umbro-Marchigiano: le Marne del M. Seronne. *Boll. Soc. Natur. Napoli* **78**, pp. 3-23.
- Price, G.D. (1999). The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* **48**, pp. 183-210.

- Rafélis, M. de (2000). Apport de l'étude de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques à la compréhension du contrôle des séquences eustatiques du 3^{me} ordre. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 214 pages.
- Rafélis, M. de, Renard, M., Emmanuel, L. et Durllet, C. (2000). Apport de la cathodoluminescence à la connaissance de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques. Implications sur la nature du mécanisme de contrôle des séquences de troisième ordre au cours du Jurassique supérieur. C. r. Acad. sci., Sér. 2, **330**, pp. 391-398.
- Rafélis, M. de, Emmanuel, L., Renard, M., Atrops, F. et Jan du Chene, R. (2001). Geochemical characterization (Mn content) of third order eustatic sequences in Upper Jurassic pelagic carbonates of the Vocontian Trough (SE France). *Eclogae geol. Helv.* **94**, pp. 145-152.
- Raup, D.M. et Sepkoski, J.J.Jr. (1984). Periodicity of extinctions in the geological past. *National Academy of Science Proceedings* **81**, pp. 801-805.
- Rees, P.M., Ziegler, A.M. et Valdes, P.J. (2000). Jurassic phytogeography and climates: new data and model comparisons. In: *Warm climates in Earth history*, B. T. Huber, K. G. MacLeod et S. L. Wing (Eds), University Press, Cambridge, pp. 297-318.
- Renard, M. (1985a). Géochimie des carbonates pélagiques : mises en évidence des fluctuations de la composition des eaux océaniques depuis 140 M.A. Essai de chimiostatigraphie., *Doc. Bur. rech. géol. min.* **85**, 650 pages.
- Renard, M. (1985b). Méthodes chimiques de la stratigraphie. *In: Stratigraphie : méthodes, principes, applications*. C. Pomerol (Ed.), Doin, Paris, pp 139-190.
- Renard, M. (1986). Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, ¹⁸O, ¹³C). *Mar. micropaleontol.* **10**, pp. 117-164.
- Renard, M., Rafélis, M. de, Emmanuel, L., Moullade, M., Masse, J.P., Kuhnt, W., Bergen, J.A., et Tronchetti, G. (2005). Early Aptian $\delta^{13}\text{C}$ and manganese anomalies from the historical Cassis-La Bédoule stratotype sections (S.E. France): relationship with a methane hydrate dissociation event and stratigraphic implications. *Notebook on Geology*, Article 2005/04 (CG2005_A04).
- Revs, S.A. (2004). On confidence intervals from micropalaeontological counts. *J. micropal.* **23**, pp. 61-65.
- Rexfort, A. et Mutterlose, J. (2006). Stable isotope records from *Sepia officinalis* - a key to understanding the ecology of belemnites? *Earth planet. sci. lett.* **247**, pp. 212-221.
- Riboulleau, A., Baudin, F., Daux, V., Hantzpergue, P., Renard, M. et Zakharov, V. (1998). Evolution de la paléotempérature des eaux de la plate-forme russe au cours du Jurassique supérieur. C. r. Acad. sci., Sér. 2, **326**, pp. 239-246.
- Richter, F.M. et Liang, Y. (1993). The rate and consequences of Sr diagenesis in deep-sea carbonates. *Earth planet. sci. lett.* **117**, pp. 553-565.
- Rickaby, R.E.M., Schrag, D.P., Riebesell, U. et Zondervan, I. (2002). Growth-rate dependence of Sr incorporation during calcification of *Emiliania huxleyi*. *Glob. biogeochem. Cycles* **16**.GB001408.
- Rickaby, R.E.M., Bard, E., Sonzogni, C., Rostek, F., Beaufort, L., Barker, S., Rees, G. et Schrag, D.P. (2006). Coccolith chemistry reveals secular variations in the global ocean carbon cycle? *Earth planet. sci. lett* **253**, pp. 83-95.
- Riebesell, U., Zondervan, I., Rost, B., Tortell, P.D., Zeebe, R.E. et Morel, F.M.M. (2000). Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature* **407**, pp. 364-367
- Riegel, W., Loh, H., Maukl, B. et Prauss, M. (1986). Effects and causes in a black shale event. The Toarcian Posidonia shale of NW Germany. *Lecture Notes in Earth Sciences* **8**, Springer Verlag, Berlin, pp. 267-276.
- Riegraf, W. (1982). The bituminous Lower Toarcian at the Truc-de-Balduec near Mende (Département de la Lozère, S-France). *In: Einsele, S. et Seilacher, A. (Eds). Cyclic and event stratification*, Springer, New York, pp. 506-511.
- Riout, M. (1968). Contribution à l'étude du Lias de la bordure occidentale du Bassin de Paris. Thèse. Université de Caen, France, 564 pages.
- Röhl, H.J., Schmid-Röhl, A., Oschmann, W., Frimmel, A. et Schwark, L. (2001). The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **165**, pp. 27-52.

- Rosales, I., Quesada, S. et Robles, S. (2001). Primary and diagenetic isotopic signals in fossils and hemipelagic carbonates: the Lower Jurassic of northern Spain. *Sedimentology* **48**, pp. 1149-1169.
- Rosenbaum, J. et Sheppard, S.M.F. (1986). An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochim. cosmochim. acta* **50**, pp. 1147-1150.
- Rost, B. et Riebesell, U. (2004). Coccolithophores and the biological pump: responses to environmental changes. *In: Thierstein, H.R. et Young, J.R. (Eds). Coccolithophores : from molecular processes to global impact.* Springer Verlag, Berlin, pp. 76-99
- Roth, P.H. (1987). Mesozoic calcareous nannofossil evolution: relation to paleoceanographic events. *Paleoceanography* **2**, pp. 601-611.

- S -

- Sælen, G. (1989). Diagenesis and construction of the belemnite rostrum. *Palaeontology*, **32**, pp. 765-798.
- Sælen, G., Doyle, P. et Talbot, M.R. (1996). Stable-isotope analyses of belemnites rostra from the Whitby Mudstone Fm., England: Surface water conditions during deposition of a marine Black Shale. *Palaios* **11**, pp. 97-117.
- Schlager, W et Chermak, A. (1979). Sediment facies of platform-basin transition, Tongue of the Ocean, Bahamas. *SEPM Spe. Pub.* **27**, pp. 193-208.
- Schlanger, S.O. et Jenkyns, H.C. (1976). Cretaceous oceanic anoxic event: causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw* **55**, pp. 179-184.
- Schmid-Röhl, A., Röhl, H.J., Oschmann, W. et Schwark, L. (2002). Reconstruction du paléoenvironnement des schistes bitumineux épicontinentaux du Toarcien inférieur (schistes à posidonies dans le sud-ouest de l'Allemagne) : facteurs de contrôle global ou régional? *Geobios* **35**, pp. 13-20.
- Schouten, S., Van Kaam-Peters, H.M.E., Rijpstra, W.I.C., Schoell, M. et Sinninghe Damste, J.S. (2000). Effects of an oceanic event on the stable carbon isotopic composition of early Toarcien carbon. *Am. j. sci.* **300**, pp. 1-22.
- Schwark, L. et Frimmel, A. (2004). Chemostarigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. *Chem. Geology* **206**, pp. 231-248.
- Sloan, E.D. (1990). Clathrate hydrates of natural gases. Marcel Decker, New York, 641 pages.
- Steiner, C., Hobson, A., Favre, P., Stampfli, G.M. et Hernandez, J. (1998). Mesozoic sequence of Fuerteventura (Canary Islands); witness of Early Jurassic sea-floor spreading in the central Atlantic. *Geol. Soc. Amer. bull.* **110**, pp. 1304-1317.
- Steinmetz, J.C. (1994). Sedimentation of coccolithophores. *In : Winter, A. et Siesser, W. G. (eds), Coccolithophores*, pp. 179-197.
- Stoll, H.M., Klaas, C.M., Probert, I., Encinar, J.R. et Alonso, I.J.G. (2002a). Calcification rate and temperature effects on Sr partitioning in coccoliths of multiple species of coccolithophorids in culture. *Glob. Planet. Change* **34**, pp. 153-171.
- Stoll, H.M., Ziveri, P., Geisen, M., Probert, I. et Young, J.R. (2002b). Potential and limitations of Sr/Ca ratios in coccolith carbonate: new perspectives from cultures and monospecific samples from sediments. *Royal Philos Transact A Math Phys Eng Sci.* **360**, pp. 719-47.
- Stoll, H.M. et Ziveri, P. (2004). Coccolithophorid-based geochemical paleoproxies. *In: Thierstein, H.R. et Young, J.R. (Eds). Coccolithophores : from molecular processes to global impact.* Springer Verlag, Berlin, pp. 529-562.
- Stoll, H.M. (2005). Limited range of interspecific vital effects in coccolith stable isotopic records during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Paleoceanography* **20**, PA 1007, doi:10.1029/2004PA001046.
- Svensen, H., Planke, S., Mølthe-Sørensen, A., Jamveit, B., Myklebust, R., Eidem, T.R. et Rey, S.S. (2004). Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature* **429**, pp. 542-545.
- Svensen, H., Planke, S., Mølthe-Sørensen, A., Jamveit, B. et Corfu, F. (2005). A new model for the Toarcian global climate change: Explosive venting of greenhouse gases from metamorphic

aureoles around sill complexes in the Karoo basin. Eos Trans. AGU **86** (52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP51B-0601.

Svensen, H., Jamtveit, B., Planke, S. et Chevallier, L. (2006). Structure and evolution of hydrothermal vent complexes in the Karoo Basin, South Africa. J. Geol. Soc. (Lond.) **163**, pp. 671-682, doi: 10.1144/1144-764905-037.

- T -

Tappan, H. (1980). The paleobiology of plant protists. Freeman et coll., San Francisco, 977 pages.

ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S., Schenk, P.A, Palmer, S. E. et Zumberge, J. E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: Lacustrine Petroleum Source Rocks, A. J. Fleet, K. Kelts et M. R. Talbot (Eds.), J. Geol. Soc. (Lond.) **40**, pp. 123-130.

Thierstein, H.R. (1980). Selective dissolution of Late Cretaceous and Earliest Tertiary calcareous nannofossils: experimental evidence. Cretac. res. **2**, pp. 165-176.

Thomas, D.J.J., Zachos, T.J., Bralower, E.T. et Bohaty, S. (2002). Warming the fuel for the fire: Evidence for the thermal dissociation of methane hydrate during the Paleocene-Eocene thermal maximum. Geology **30**, pp. 1067-1070.

Tinivella, U. et Lodolo, E. (2000). The Blacke Ridge Bottom Simulating Reflector transect tomographic velocity field and theoretical model to estimate methane hydrate quantities. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results **164**, pp. 273-281.

Tissot, B., Califet-Debyser, Y., Deroo, G. et Oudin, J.L. (1971). Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcien shales, Paris Basin, France. Am. Assoc. Petrol. Geol. **55**, pp. 2177-2193.

Tissot, B. et Welte, D.H. (1984). Petroleum formation and occurrence. Springer Verlag, 2nd édition, Berlin, 699 pages.

Tornabene, T.G. (1978). Non-aerated cultivation of *Halobacterium cutirubrum* and its effects on cellular squalenes. J. Molecul. Ev. **11**, pp. 253-257.

Tremolada, F., van de Schootbrugge, B. et Erba, E. (2005). Early Jurassic schizosphaerellid crisis in Cantabria, Spain : Implications for calcification rates and phytoplankton evolution across the Toarcian oceanic anoxic event. Paleoceanography **20**, PA2011, doi:10.1029/2004PA001120.

Tucker, M.E. et Wright V.P. (1990). Carbonate sedimentology. Blackwell scientific publications, Oxford, 482 pages.

Turpin, M. (2006). Caractérisation minéralogique et géochimique de la sédimentation carbonatée en domaine de péri plate-forme: mise en évidence de l'influence des processus d'exportation à partir des exemples des Bahamas au Miocène et de la Maiella (Italie) au Crétacé. 275 pages.

- V -

Vakhrameyev, V.A. (1982). *Classopolis* pollen as indicator of Jurassic and Cretaceous climate. Int. Geol. Review **24**, pp. 1190-1196.

van Aarssen, B.G.K., Alexander, R. et Kagi, R.I. (2000). Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. Geochim. cosmochim. acta **64**, pp. 1417-1424.

Van Breugel, Y., Schouten, S., Paetzel, M., Nordeide, R. et Sinninghe Damsté, J.S. (2005). The impact of recycling of organic carbon on the stable composition of dissolved inorganic carbon in a stratified marine system (Kyllaren fjord, Norway). Organic Geochemistry **36**, pp 1163-1173.

Van Breugel, Y., Baas, M., Schouten, S., Mattioli, E. et Sinninghe Damsté, J.S. (2006). Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: Constraints on recycling of respired CO₂ as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event. Paleoceanography **21**, PA4220, doi:10.1029/2006PA001305.

van de shootbrugge, B., Föllmi, K.B., Butlo, L.G. et Burns, S.J. (2000). Paleoceanographic changes during the early Cretaceous (Valanginian-Hauterivian): evidence from oxygen and carbon stable isotopes. Earth planet. sci. lett. **181**, pp. 15-31.

van de Schootbrugge, B., McArthur, J.M., Bailey, T.R., Rosenthal, Y., Wright J.D, Miller K.G. (2005a). Toarcian oceanic anoxic event: An assessment of global causes using belemnite C isotope records. Paleoceanography **20**, PA 3008. doi:10.1029/2004PA001102.

- van de Shootbrugge, B., Bailey, T.R., Rosenthal, Y., Katz, M.E., Wright, J.D., Miller, K.G., Feist-Burkhardt, S. et Falkowski, P.G. (2005b). Early Jurassic climate change and the radiation of organic-walled phytoplankton in the Tethys Ocean. *Paleobiology* **31**, pp. 73-97.
- Van Krevelen, D.W. (1981). *Coal: Typology-Chemistry-Physics-Constitution*. Coal Science and technology. Elsevier scientific publishing compagny, Amsterdam, 514 pages.
- Veiga de Oliveira, L.C., Durate, L.V. et Rodrigues, R. (2005). Chemostratigraphy (TOC, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) around the Plienbaschian-Toarcian boundary in the reference section of Peniche (Lusitanian Basin, Portugal). Preliminary results. *In*: Elmi, S., Duarte, L.V., Mouterde, R., Rocha, R.B. et Soares A.F. (Eds). *The Peniche section (Portugal). Candidate to the Toarcien Global Stratotype Section and Point (GSSP), Caparica*, pp. 47-51.
- Vetö, I., Demény, A., Hertelendi E. et Hetényi M. (1997). Estimatin of primary productivity in the Toarcian Tethys – A novel approach based on TOC, reduced sulfur and manganese contents. *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **132**, pp. 355-371.
- Vink, A. (2004). Calcareous dinoflagellate cysts in South and equatorial Atlantic surface sediments: diversity, distribution, ecology and potential for palaeoenvironmental reconstruction. *Mar. micropaleontol.* **50**, pp. 43-88.
- Vrielynck, B. et Bouysse, P. (2001). Toarcien. *In* : *Le visage changeant de la Terre*. Edition CCGM, 10 pl.

-W-

- Wefer, G. et Berger, W.H. (1991). Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Mar. geology* **100**, pp. 207-248.
- Weissert, H. (2000). Deciphering methane's fingerprint. *Nature* **406**, pp. 356-357.
- Weissert, H. et Erba, E. (2004). Volcanism, CO₂ and paleoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *J. Geol. Soc. (Lond.)* **161**, pp. 695-702.
- Wignall, P.B. (2001). Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-sci. rev.* **53**, pp. 1-33.
- Wignall, P.B., Newton, R.J. et Little, C.T.S. (2005). The timing of paleoenvironmental change and cause-and-effect relationships during the Early Jurassic mass extinction in Europe. *Am. j. sci.* **305**, pp. 1014-1032, doi: 10.2475/ajs.305.10.1014.
- Wignall, P.B., McArthur, J.M., Little, C.T.S. et Hallam, A. (2006). Methane release in the Early Jurassic Period. *Nature* **441**, doi: 10.1038/nature04905.
- Wignall, P.B., Hallam, A., Newton, R.J., Sha, J.-G., Reeves, E., Mattioli, E. et Crowley, S. (2006). An eastern Tethyan (Tibetan) record of the Early Jurassic (Toarcian) mass extinction event. *Geobiology* **4/3**, pp.179-190.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L. et Brantley S.L. (1996). The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, pp. 3897-3912.
- Wilkin, R.T., Arthur, M.A. et Dean, W.E. (1997). History of water-column anoxia in the Black-sea indicated by pyrite framboid size distribution. *Earth planet. sci. lett.* **148**, pp. 517-525.
- Williams, J.R. et Bralower, T.J. (1995). Nannofossil assemblages, fine fraction stable isotopes, and the paleoceanography of the Valanginian-Barremian (Early Cretaceous) North Sea Basin. *Paleoceanography* **10**, pp. 815-839. ion of Coccolith Volumes and their use in Calibration of Carbonate Flux Estimates. *Deep Sea Research II* **47**, pp. 1679-1700.
- Winter, A., Jordan, R.W. et Roth, P.H. (1994). Biogeography of living coccolithophores in ocean waters. *In*: Winter, A. and Siesser, W. (Eds). *Coccolithophores*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp. 161-177.

- Y - Z -

- Young, J.R., Didymus, J.M., Bown, P.R., Prins, B. et Mann, S. (1992). Crystal assembly and phylogenetic evolution in heterococcoliths. *Nature* **356**, pp. 516-518.
- Young, J.R. (1994). Functions of coccoliths. *In*: A. Winter et W.G. Siesser (Eds). *Coccolithophores*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 63-82.

- Yongdong Wang, Y., Mosbrugger V. et Zhang, H. (2005). Early to Middle Jurassic vegetation and climatic events in the Qaidam Basin, Northwest China. *Palaeogeogr. palaeoclimatol. palaeoecol.* **224**, pp. 200-216.
- Young, J.R., et Ziveri, P. (2000). Calculation of Coccolith Volume and its use in Calibration of Carbonate Flux Estimates. *Deep Sea Research II* **47**, pp. 1679-1700.
- Zachos, J.C., Arthur, M.A. et Dean, W.E. (1989). Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **337**, pp. 61-64.
- Zachos, J.C., Lohmann K., Walker, J.C.G. et Wise, S. (1993). Abrupt climate change and transient climates during the Paleogene: A marine perspective. *J. geol.* **101**, pp. 191-123.
- Ziegler, A.M. (1982). Fault and graben formation in western and central Europe. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **305**, pp. 113-143.
- Ziegler, A.M., Parrish, J.M., Jiping, Y., Gyllenhaal, E.D., Rowley, D.B., Parrish, J.T., Bekker, A. et Hulver, M.L. (1993). Early Mesozoic phytogeography and climate. *Philos. Trans. R. soc. London B* **341**, pp. 297-305.
- Ziveri, P., Stoll, H., Probert, Y., Klaas, C., Geisen, M., Ganssen, G. et Young, J. (2003). Stable isotope 'vital effect' in coccolith calcite. *Earth planet. sci. lett.* **210**, pp. 137-149.

LISTE DES ILLUSTRATIONS

LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX

CHAPITRE 1

Figure 1 - 1 : Reconstitution paléogéographique au Toarcien.....	5
Figure 1 - 2 : Variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer du Jurassique.....	6
Figure 1 - 3 : Évolution des cycles d'humidité-aridité au cours du Trias et du Lias.....	7
Figure 1 - 4 : Synthèse des cadres biostratigraphiques pour le Lias supérieur.....	12
Figure 1 - 5 : Biozonations des nannofossiles calcaires du Toarcien inférieur.....	14
Figure 1 - 6 : La transgression liasique et ses cycles eustatiques au niveau des bassins Ouest-Européens.....	16
Figure 1 - 7 : Cycles de troisième ordre enregistré dans le domaine Ouest-téthysien au cours du Toarcien.....	17
Figure 1 - 8 : Carte de distribution des faciès organiques du Toarcien inférieur.....	19
Figure 1 - 9 : Évolution des $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates provenant de coupes du domaine Ouest-téthysien au cours du Toarcien inférieur.....	22
Figure 1 - 10 : Profil isotopique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ORG}}$) de la matière organique totale et évolution du taux de carbonate de la coupe de Hawkers Bottom.....	24
Figure 1 - 11 : Localisation des sites d'âge toarcien inférieur, publiés dans la littérature.....	27
Figure 1 - 12 : Enregistrement isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du bois et évolution du SI de la coupe de Bornholm.....	28
Figure 1 - 13 : Profils isotopiques (Sr, C et O) et élémentaires (Mg/Ca) du Yorkshire.....	29
Figure 1 - 14 : Enregistrement des rapports isotopiques du strontium et de l'osmium accompagnant l'excursion négative du carbone - section composite de coupes de la côte du Yorkshire.....	30
Figure 1 - 15 : Évolution de la nannoflore calcaire (Domérien-Toarcien) et profil chemostratigraphique du strontium de l'eau de mer à cette époque.....	34
Figure 1 - 16 : Extrait de la carte TETHYS du Toarcien moyen.....	36
Figure 1 - 17 : Formation des Grès médioliasiques surmontés par les Schistes carton.....	39
Figure 1 - 18 : Micrographie au MEB sur cassure fraîche d'un échantillon de la coupe de Dotternhausen.....	41
Figure 1 - 19 : Évolution de la sédimentation proposée pour les Posidonienschiefer du Toarcien inférieur.....	42
Figure 1 - 20 : Schématisation de la structuration du Bassin d'Ombrie-Marches.....	46
Tableau 1 - 1 : Biozonations du Plienbaschien terminal et du Toarcien inférieur.....	10
Tableau 1 - 2 : Principales publications documentant l'excursion négative des $\delta^{13}\text{C}$ du Toarcien inférieur.....	26

CHAPITRE 2

Figure 2 - 1 : Microphotographie MEB d'un coccolithe <i>Crepidolithus</i> du Toarcien inférieur.....	50
Figure 2 - 2 : Microphotographie au MEB de <i>Schizosphaerella punctulata</i> dans les Schistes à Posidonies.....	51
Figure 2 - 3 : Observation en microscopie optique (LPA) de l'échantillon 349,22m.....	54
Figure 2 - 4 : Microphotographie au MEB de particules d'un échantillon du Toarcien du sondage de Sancerre, Cher (cote 345,50 m). Fraction 5 à 8 microns.....	55
Figure 2 - 5 : Microphotographie au MEB à très fort grossissement du test d'une Schizosphère.....	56
Figure 2 - 6 : Agrégats liés par la matière organique et la pyrite. Coupe de Bascharage.....	58
Figure 2 - 7 : Schématisation du principe de microséparation granulométrique.....	59
Figure 2 - 8 : Dispositif de microséparation et mise en oeuvre.....	60
Figure 2 - 9 : Schématisation du principe de séparation en utilisant les propriétés physiques différentielles.....	62
Figure 2 - 10 : Diffractogramme d'un échantillon du sondage de Sancerre (cote 352,20 m).....	67
Figure 2 - 11 : Relation linéaire reliant le "d" de la calcite au pourcentage de substitution de magnésium.....	69
Figure 2 - 12 : Diagramme "Tmax - IH" et typologie de la matière organique.....	75
Figure 2 - 13 : Schématisation des réponses des faciès moléculaires aux changements climatiques.....	76
Figure 2 - 14 : Distribution des stéranes et des méthyls-stéranes de l'échantillon du sondage de Sancerre.....	78
Tableau 2 - 1 : Coefficients "f" pour chaque minéral dosé calculé à partir des droites d'étalonnages.....	66
Tableau 2 - 2 : Relevé des paramètres DRX des phases carbonatées.....	68

CHAPITRE 3

Figure 3 - 1 : Carte de localisation des sites étudiés et coupes de référence du domaine NW européen.....	81
---	----

Bascharage

Figure 3 - 2 : Vue d'ensemble de la coupe exposant les Schistes bitumineux luxembourgeois	82
Figure 3 - 3 : Log lithologique, biostratigraphie et évolution minéralogique.....	85
Figure 3 - 4 : Évolution des $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et des teneurs en éléments traces de la phase soluble.....	89
Figure 3 - 5 : Corrélation $\delta^{13}\text{C} / \delta^{18}\text{O}$ des carbonates.....	91
Figure 3 - 6 : Microphotographie en lumière analysée. Échantillon BAS 4.....	92
Figure 3 - 7 : Géochimie isotopique $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates des fractions séparées.....	93
Figure 3 - 8 : Co-évolution du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et des paramètres Rock-Eval des Schistes bitumineux.....	97
Figure 3 - 9 : Diagramme AIR – Pr/Ph. Répartition des mesures du Toarcien des Schistes à Posidonies allemands et position des kérogènes.....	100

Tranqueville

Figure 3 - 10 : Évolution des faciès, lithostratigraphie et biostratigraphie du sondage.....	104
Figure 3 - 11 : Évolution géochimique (isotopes stables et éléments traces) des carbonates.....	107

Sancerre

Figure 3 - 12 : Evolution lithologie succincte du Domérien terminal – Toarcien inférieur, Biostratigraphie des ammonites et principaux événements des nannofossiles calcaires.....	111
Figure 3 - 13 : Évolution minéralogique du Domérien terminal et du Toarcien inférieur.....	113
Figure 3 - 14 : Microphotographie au MEB sur cassure fraîche (éch. 347,68 m).....	115
Figure 3 - 15 : Microphotographie au MEB (éch. 339,00 m, 5–8 microns).....	117
Figure 3 - 16 : Analyse chimique ponctuelle sur un rhomboèdre carbonaté (cote 351,08 m).....	119
Figure 3 - 17 : Gamme et spectre de tailles des particules carbonatées.....	122
Figure 3 - 18 : Évolution de la minéralogique des carbonates, porteurs géochimiques et $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates.....	125
Figure 3 - 19 : Évolutions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ et particules carbonatées dominantes des assemblages des fractions.....	127
Figure 3 - 20 : Évolution isotopique C et O des fractions à monocristaux.....	130
Figure 3 - 21 : Cliché en cathodoluminescence d'un rostre de bélemnite.....	133
Figure 3 - 22 : Enregistrement isotopiques C et O sur carbonate total et sur rostres de bélemnites.....	134
Figure 3 - 23 : Évolution des teneurs en éléments traces (Sr, Mg, Fe Mn) des carbonates et du Mgmol de la calcite.....	137
Figure 3 - 24 : Teneurs différentielles en strontium des coccolithes <i>Crepidolithus</i> : de l'assemblage à la particule.....	141
Figure 3 - 25 : Diagrammes de corrélations Fe/Mg et Mn/Mg.....	144
Figure 3 - 26 : Comparaison des intensités de cathodoluminescence normalisées des échantillons 349,22 m et 348,52 m.....	146
Figure 3 - 27 : Co-évolution $\delta^{13}\text{C}$ et COT / IH et diagramme Tmax / IH de la matière organique sur l'intervalle Domérien terminal – Toarcien inférieur.....	148
Figure 3 - 28 (2 pages) : Chromatogrammes obtenus par GC-MS des kérogènes des sédiments du Toarcien inférieur du sondage de Sancerre.....	152
Figure 3 - 29 : Évolution du $\delta^{13}\text{C}$, du COT, du rapport Pristane / Phytane et du rapport AIR.....	155
Figure 3 - 30 : Diagramme AIR en fonction du rapport Pristane/Phytane.....	156
Figure 3 - 31 : Scénario proposé pour la mise en place de l'anoxie à Sancerre.....	157

Penne

Figure 3 - 32 : Log lithologique, lithostratigraphie et biostratigraphie de la coupe.....	160
Figure 3 - 33 : Données géochimiques du Domérien terminal – Toarcien inférieur.....	163

Synthèse des sites boréaux

Figure 3 - 34 : Corrélations biostratigraphiques et chimostratigraphiques ($\delta^{13}\text{C}$) des coupes étudiées en Europe du Nord-Ouest.....	169
Figure 3 - 35 : Données géochimiques (%COT, $\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CARB}}$) du Toarcien inférieur de la coupe de Hawsker Bottoms et de la carrière de Dotternhausen.....	172
Figure 3 - 36 : Évolution des teneurs en COT et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ sur le sondage ANDRA HTM 102.....	173
Tableau 3 - 1 : Gamme de variations des éléments traces de la coupe de Bascharage.....	94
Tableau 3 - 2 : Gamme de variabilité des teneurs en éléments traces des carbonates de Tranqueville.....	108
Tableau 3 - 3 : Gamme de variabilités des teneurs en éléments traces des carbonates du sondage de Sancerre.....	136
Tableau 3 - 4 : Matrice de corrélation phases minéralogiques analysées et éléments dosés dans les carbonates des sédiments de Sancerre.....	144
Tableau 3 - 5 : Gamme de variations des éléments traces contenus dans les carbonates de la coupe de Penne.....	164
Tableau 3 - 6 : Évolutions isotopiques du carbone durant le Toarcien inférieur, zone à <i>Tenuicostatum</i> sur les coupes du domaine boréal.....	167

CHAPITRE 4

Figure 4 - 1 : Carte de localisation de la coupe de Peniche. Affleurements d'âges jurassiques au Portugal.....	176
--	-----

Peniche

Figure 4 - 2 : Vue d'ensemble du Domérien terminal et du Toarcien inférieur de la coupe.....	177
Figure 4 - 3 : Fragments de bois extraits de l'échantillon PNC 96.....	178
Figure 4 - 4 : Biostratigraphie, lithostratigraphie et évolution des faciès.....	179
Figure 4 - 5 : Évolution de la minéralogie (carbonates, quartz, pyrite et argiles).....	181
Figure 4 - 6 : Microphotographie en LPA d'une schizosphère recristallisée (éch. PNC 36).....	183
Figure 4 - 7 : Évolution des proportions de calcite et de dolomite, COT et rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène des carbonates.....	186
Figure 4 - 8 : Profil isotopique C et O des carbonates depuis la périphérie au centre d'un nodule du banc 49 et de ses marnes encaissantes.....	188
Figure 4 - 9 : Comparaison des ^{13}C des carbonates marins et des bois fossiles.....	190
Figure 4 - 10 : Evolutions des taux de carbonates et des éléments traces des carbonates. Mgmol% de la calcite.....	192
Figure 4 - 11 : Diagramme de corrélation Fe / Mg dans le réseau des carbonates et co-évolution avec les proportions en dolomite des carbonates.....	194
Figure 4 - 12 : Diagramme IH / Tmax de la matière organique toarcienne.....	196
Figure 4 - 13 : Scénario expliquant le changement de la sédimentation au cours du Toarcien inférieur à Peniche.....	198

Valdorbia

Figure 4 - 14 : Carte de localisation des coupes de Valdorbia et de Migiana (Bassin de Marches-Ombrie).....	199
Figure 4 - 15 : Photographie d'un niveau du Toarcien inférieur de la coupe de Valdorbia.....	200
Figure 4 - 16 : Bancs noduleux et marnes du Toarcien inférieur, les Marnes de Monte Seronne.....	202
Figure 4 - 17 : Cadres biostratigraphiques et lithostratigraphique de la coupe de Valdorbia.....	203
Figure 4 - 18 : Évolution des taux de carbonates et des $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$	207

Figure 4 - 19 : Évolution de teneurs en éléments traces (Sr, Mg, Fe et Mn) des carbonates du Domérien terminal – Toarcien inférieur à moyen.....	209
Figure 4 - 20 : Comparaison des teneurs en manganèse des carbonates et des données de cathodoluminescence.....	212
Figure 4 - 21 : Évolution de l'état rédox de la colonne d'eau et du milieu interstitiel à partir de l'évolution des teneurs en manganèse dans les différents porteurs minéralogiques.....	214

Migiana di Monte di Malbe

Figure 4 - 22 : Photographie de la coupe.....	216
Figure 4 - 23 : Biostratigraphie et lithostratigraphie.....	218
Figure 4 - 24 : Microphotographie en lumière analysée de l'échantillon 3M18.....	220
Figure 4 - 25 : Évolution du taux de carbonates (calcite) et des isotopes stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$	220
Figure 4 - 26 : Taux de carbonates et évolution des teneurs en éléments traces des carbonates.....	224

Synthèse des sites téthysiens

Figure 4 - 27 : Corrélations biostratigraphique et géochimique des coupes de Pozzale et Valdorbja.....	227
Figure 4 - 28 : Corrélations biostratigraphique et lithostratigraphique des coupes de Somma et de Migiana.....	229
Figure 4 - 29 : Corrélations biostratigraphiques (ammonites et nannofossiles calcaires) des excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$ des sites téthysiens présentés.....	232
Tableau 4 - 1 : Gamme de variations des teneurs en éléments traces des carbonates de la coupe de Peniche.....	191
Tableau 4 - 2 : Gamme de variation des teneurs en éléments traces des carbonates de la coupe de Valdorbja.....	208
Tableau 4 - 3 : Données de spectrocathodoluminescence à 620 nanomètres des sédiments de la coupe de Valdorbja.....	211
Tableau 4 - 4 : Positions biostratigraphiques et caractéristiques géochimiques des deux accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ de la coupe de Migiana.....	225

CHAPITRE 5

Figure 5 - 1 : Corrélations biostratigraphiques de la base des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ à l'aide de l'apparition de <i>Carinolithus superbus</i>	236
Figure 5 - 2 : Comparaison des accidents négatifs des coupes de Yorkshire, de Bascharage et du sondage de Sancerre.....	237
Figure 5 - 3 : Relation entre l'amplitude des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ et l'épaisseur des dépôts enregistrant la chute des $\delta^{13}\text{C}$	240
Figure 5 - 4 : Enregistrements isotopiques de carbonates des coupes réputées ne pas présenter d'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$	244
Figure 5 - 5 : Comparaison des données isotopiques de matière organique et des bélemnites sur la coupe du Yorkshire.....	246
Figure 5 - 6 : Profil isotopique C et O de l'aragonite de seiches <i>S. officinalis</i> en fonction de la température du milieu de vie.....	248
Figure 5 - 7 : Enregistrement isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du bois et évolution de l'indice de stomate de la coupe de Bornholm.....	251
Figure 5 - 8 : Enregistrement des rapports isotopiques du strontium et de l'osmium accompagnant l'excursion négative du carbone - section composite de coupes de la côte du Yorkshire.....	252
Figure 5 - 9 : Réponse des isotopes de l'oxygène des carbonates durant l'excursion négative du rapport isotopique du carbone du Toarcien inférieur.....	254
Figure 5 - 10 : Évolution des teneurs en strontium des fractions solubles des sédiments toarciens depuis les sites septentrionaux aux sites méditerranéens.....	257
Figure 5 - 11 : Le cycle du carbone à long terme et échanges isotopiques entre les principaux réservoirs du carbone établis pour le Phanérozoïque.....	260
Figure 5 - 12 : Liens entre le niveau marin, la production organique et le $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer.....	261

Figure 5 - 13 : Modèle de Küspert adapté pour les lacs stratifiés et pour les fjords norvégiens.....	262
Figure 5 - 14 : Carotte océanique contenant des hydrates de gaz.....	264
Figure 5 - 15 : Profil sismique au large de la Floride (Black Ridge Fm.).....	265
Figure 5 - 16 : Schématisation d'une molécule d'hydrate de gaz.....	265
Figure 5 - 17 : Diagramme de stabilité des hydrates de gaz.....	267
Figure 5 - 18 : Comparaison des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ (carbonates) du Paléocène-Eocène (site 1051) et du Toarcien inférieur (sondage de Sancerre).....	279
Figure 5 - 19 : Modalités de dissolution des carbonates dans la colonne d'eau et dans le sédiment en réponse à une augmentation de l'acidité, de la disparition des prédateurs de la nannoflore calcaire et des réactions de dégradation de la matière organique dans le sédiment.....	285
Figure 5 - 20 : Évolution de l'assemblages des grains carbonatés après dissolution des carbonates dans la colonne d'eau et lors de la diagenèse.....	289
Figure 5 - 21 : Hypothèse rendant compte de l'évolution de l'assemblage des nannofossiles calcaires à la stratification haline de la colonne d'eau qui se met en place cours du Toarcien.....	293

ANNEXES

ANNEXE - MINERALOGIE QUANTITATIVE DRX - ECHANTILLONS-ETALONS

CALIBRATION QUARTZ

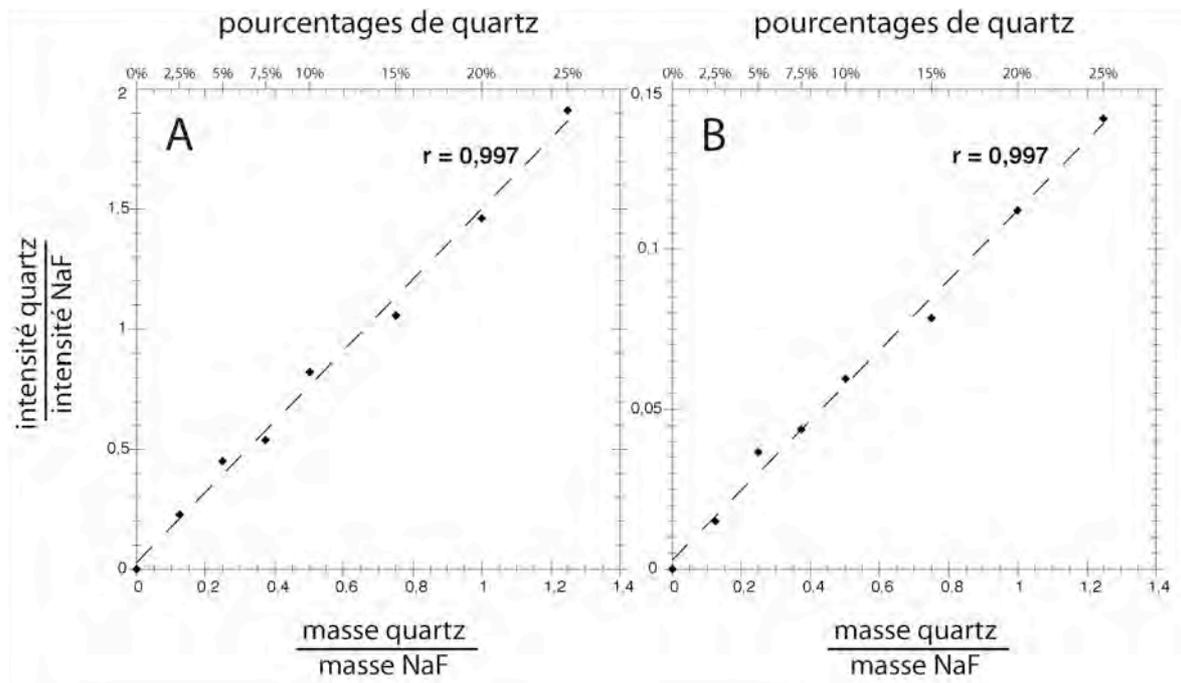
%	MASSES			INTENSITES DES RAIES				RAPPORTS		
	calcite	NaF	quartz	calcite	NaF	quartz (101)	quartz (110)	masses	H (101)	H (110)
0	0,16	0,04	0	19195	5690	269	0	0,0	0,0	0,0
2,5	0,16	0,04	0,005	18068	4681	1062	70	0,1	0,2	0,0
5	0,16	0,04	0,01	17335	4344	1963	159	0,3	0,5	0,0
7,5	0,16	0,04	0,015	16444	4176	2249	182	0,4	0,5	0,0
10	0,16	0,04	0,02	17466	4352	3589	259	0,5	0,8	0,1
15	0,16	0,04	0,03	15921	4335	4583	339	0,8	1,1	0,1
20	0,16	0,04	0,04	14396	3933	5758	441	1,0	1,5	0,1
25	0,16	0,04	0,05	14975	3991	7623	562	1,3	1,9	0,1

CALIBRATION PYRITE

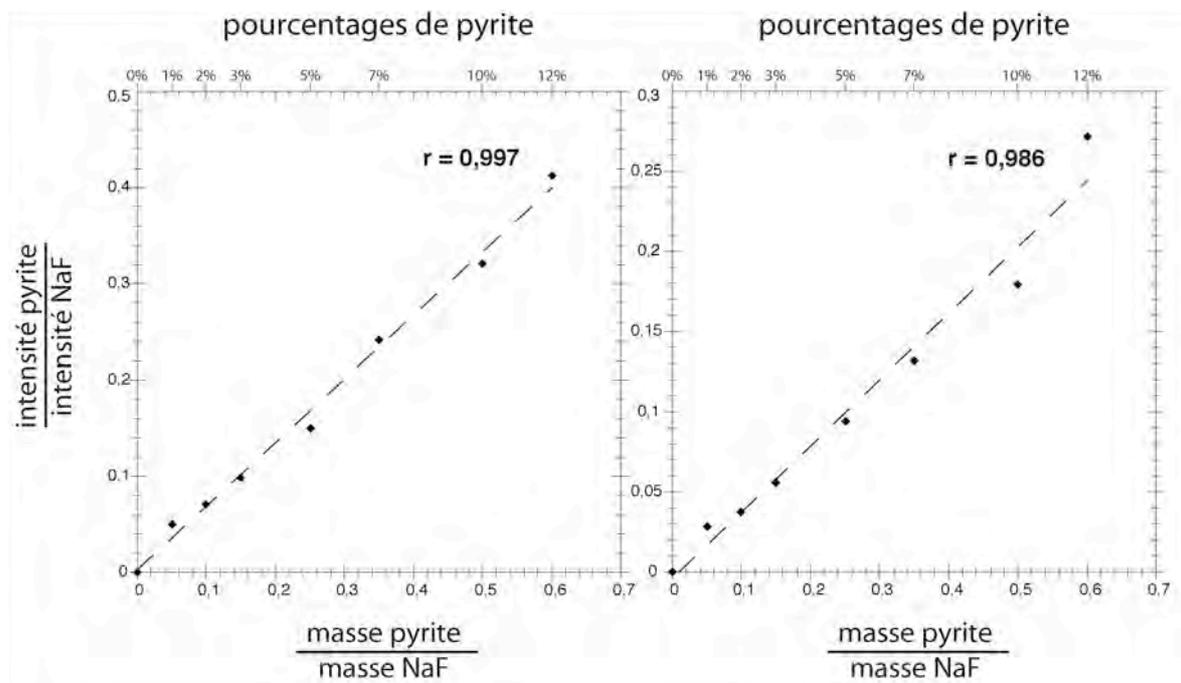
%	MASSES			INTENSITES DES RAIES				RAPPORTS		
	calcite	NaF	pyrite	calcite	NaF	pyrite (200)	pyrite (210)	masses	H (200)	H (210)
0	0,16	0,04	0	11213	3009	33	35	0,0	0,0	0,0
1	0,16	0,04	0,002	11833	2919	147	82	0,1	0,1	0,0
2	0,16	0,04	0,004	9038	2387	170	89	0,1	0,1	0,0
3	0,16	0,04	0,006	6250	1781	175	99	0,2	0,1	0,1
5	0,16	0,04	0,01	12033	3088	465	290	0,3	0,2	0,1
7	0,16	0,04	0,014	8451	2408	582	318	0,4	0,2	0,1
10	0,16	0,04	0,02	7409	2186	700	392	0,5	0,3	0,2
12	0,16	0,04	0,024	5874	1492	616	405	0,6	0,4	0,3

ANNEXE : ABAQUES DE DOSAGE

QUARTZ



PYRITE



ANNEXES ANALYSES ISOTOPIQUES

DONNEES ISOTOPIQUES SUR FRACTIONS PEU CARBONATEES

	Standard (Mils)	10% Mils + 90% Quartz	10% Mils + 90% Argiles
CaCO ₃ (%)	100	10	10
δ ¹³ C (‰ PDB)	+2,053	+2,073	+2,095
δ ¹⁸ O (‰ PDB)	-1,717	-1,802	-1,755

DONNEES ISOTOPIQUES SUR SEDIMENTS ORGANIQUES*ECHANTILLONS DU SONDAGE DE SANCERRE*

		Roche brute		HClO (11°)		H ₂ O ₂ (10 vol.)		Distillation 400°C	
Ech. CY	COT %	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁸ O ‰	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁸ O ‰	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁸ O ‰	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁸ O ‰
345,50	2	1,33	-5,02	1,28	-4,99	-	-	1,35	-5,09
346,00	4	-0,57	-5,36	-0,83	-5,49	-0,65	-5,02	-0,70	-5,78
346,75	10	-1,89	-4,60	-2,19	-4,71	-	-	-1,70	-4,31
347,00	6	-1,30	-4,45	-1,51	-4,750	-	-	-1,30	-4,74
347,50	7	-2,44	-4,82	-2,71	-4,86	-1,98	-4,65	-	-
348,00	1	-0,33	-4,61	-0,57	-4,82	-	-	-0,26	-4,60

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES MINERALOGIQUES - COUPE DE BASCHARAGE (1 / 1)

Cotes (cm)	% SOLUBLES	% CALCITE	% DOLOMITE	% QUARTZ	% PYRITE	% MgMol	% ARGILES
560	26,7	100	-	10,7	1,0	1,1	55,3
510	30,2	93,9	6,1	9,0	1,7	1,4	55,2
460	37,3	100	-	7,8	1,1	1,3	46,7
410	39,5	100	-	7,7	0,8	1,2	44,2
350	30,6	96,5	3,5	9,4	1,4	1,5	53,5
290	52,7	100	-	5,4	0,9	1,2	34,7
240	32,8	97,8	2,2	9,0	1,2	0,9	48,5
220	33,0	98,6	1,4	8,6	0,7	1,0	46,1
195	28,9	100	-	11,6	1,1	1,2	50,5
170	39,5	97,1	2,9	6,5	1,9	2,6	43,7
155	26,4	100	-	9,5	1,6	1,1	54,1
140	33,1	100	-	7,2	1,0	1,3	50,8
115	30,2	100	-	7,2	0,9	1,2	49,5
90	20,8	100	-	11,3	1,1	1,2	55,6
65	19,5	100	-	7,9	1,2	1,3	62,8
55	37,4	100	-	6,7	1,5	0,6	44,1
50	44,1	100	-	7,4	1,6	1,5	38,7
30	19,7	100	-	8,1	1,1	0,9	64,8
15	27,2	96,0	4,0	6,6	2,0	1,0	56,6
0	24,0	91,0	9,0	9,8	3,2	1,4	57,1

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE BASCHARAGE (1 / 2)

Cotes (cm)	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)
660	55,3	1,67	-4,80	2157	2149	1560	684	397906
610	78,8	2,47	-4,93	3849	4438	5649	2001	403488
560	26,7	3,33	-5,06	5202	10675	1436	1019	377523
510	30,2	2,37	-4,72	3148	10557	1881	1276	387716
460	37,3	2,78	-4,63	2565	3686	1631	1027	392143
410	39,5	1,70	-5,19	2678	2389	1534	840	361902
360	26,5	2,15	-4,44	3061	15639	3977	1430	414433
350	30,6	2,67	-4,95	2626	7958	2137	1216	341057
340	28,0	2,78	-4,82	2544	4145	2867	1128	345377
330	34,9	2,33	-4,67	2991	9739	2493	1206	347839
320	41,4	2,82	-4,95	2709	6185	2734	1163	371084
310	50,4	2,67	-5,10	2755	4276	2494	950	356299
290	52,7	2,93	-4,99	3221	3831	2778	982	359174
280	55,8	2,54	-5,47	2761	2660	2761	925	380007
270	59,2	2,51	-5,14	1674	2576	2868	855	351215
260	50,1	2,75	-5,60	1241	2718	3037	969	354504
250	43,2	2,17	-5,19	1431	3084	2628	962	370113
240	32,8	2,41	-4,23	1899	4833	2325	932	345245
230	34,9	1,54	-4,98	2100	2933	1971	798	351962
220	33,0	1,07	-5,22	1077	3181	2337	1003	367069
210	31,2	1,17	-4,54	1219	3742	2245	954	362168
200	25,4	1,60	-4,91	1670	3625	2369	1049	388388
195	28,9	1,60	-4,89	1993	3494	2394	1048	388199
190	29,7	1,60	-5,02	1598	3513	2108	873	339953
185	30,1	1,05	-4,74	1813	3904	2254	944	377781
180	38,7	-1,19	-4,20	1363	4251	1825	775	375064
170	39,5	-4,29	-3,67	1271	7324	1874	689	323129
165	30,0	-2,38	-4,07	1125	6775	1918	735	344511
160	33,3	-0,96	-4,31	1510	4962	2133	771	316712
155	26,4	-0,72	-4,19	1260	4818	1940	729	370615
150	29,2	-0,62	-4,51	1031	3525	2024	757	391689
145	29,2	-1,31	-4,15	968	4012	1310	661	353967
140	33,1	-2,89	-4,02	1052	4936	1728	857	389688

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE BASCHARAGE (2 / 2)

Cotes (cm)	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)
130	32,1	-2,11	-4,04	839	3742	1338	601	340205
120	23,3	-0,32	-4,27	1087	3751	1630	802	388079
115	30,2	0,71	-4,84	923	2528	1363	649	329770
110	30,0	0,74	-4,87	810	2852	1745	741	342227
105	28,8	0,71	-4,96	872	2831	1517	691	339697
100	30,9	0,16	-5,00	957	3621	1862	879	387959
90	20,8	-0,38	-3,73	884	3944	1637	789	348948
85	14,9	-0,23	-4,13	1374	5865	2681	1039	485925
80	21,8	-0,20	-4,79	1095	3764	1939	616	346715
75	22,6	-0,01	-4,81	880	3081	1474	803	341109
65	19,5	-1,48	-4,40	960	4094	1574	716	388946
60	34,1	-1,31	-4,72	683	3356	1667	648	347222
55	37,4	0,87	-5,26	629	3314	2285	731	342823
50	44,1	1,68	-5,37	618	2900	2874	857	378223
42	30,8	1,38	-5,07	782	3009	2383	1059	361066
37	21,8	1,13	-4,85	1272	5738	3131	973	374197
34	24,1	1,02	-5,26	1136	4814	2321	852	370332
30	19,7	0,97	-5,18	1062	3918	1972	1049	381699
22	24,8	0,71	-5,05	1001	5633	2391	751	375554
15	27,2	0,95	-4,56	1089	8470	3182	895	363021
6	26,4	0,75	-4,24	1140	8825	3873	846	367703
0	24,0	0,58	-3,58	1359	16352	6108	1046	360707

ANNEXE - RESULTATS DE GEOCHIMIE ORGANIQUE - COUPE DE BASCHARAGE (1 / 1)

Cotes (cm)	COT (%)	T max (°C)	Ind. Hydrogène	pic S1	pic S2
660	9,9	419	589	1,0	48,0
610	8,5	419	578	1,2	54,0
560	6,3	418	673	1,2	54,0
510	3,8	421	548	0,7	39,0
460	7,0	418	552	0,8	52,0
410	7,8	418	616	0,6	37,0
360	8,4	415	527	0,4	26,0
350	5,1	406	509	0,5	25,8
340	4,4	418	406	0,2	17,9
330	5,6	419	417	0,3	31,1
320	5,2	415	532	0,4	27,8
310	5,5	416	607	0,4	33,7
290	6,3	416	615	0,6	38,6
280	6,1	415	589	0,6	35,8
270	5,8	417	640	0,5	37,3
260	6,0	417	633	0,5	37,7
250	7,5	417	633	0,7	47,3
240	8,6	416	631	0,8	54,3
230	9,4	417	640	1,0	60,2
220	11,6	416	611	1,6	71,0
210	10,86	415	619	1,5	67,3
200	7,89	404	622	1,3	49,1
195	7,9	416	621	0,8	49,1
190	8,3	415	627	1,0	52,1
185	7,6	414	619	0,8	47,3
180	7,3	414	613	0,9	44,7
170	8,5	414	634	1,2	54,0
165	6,3	418	793	1,2	49,7
160	9,6	415	652	1,2	62,6
155	8,4	416	615	0,9	51,9
150	8,2	417	604	1,0	49,3
145	8,3	414	595	1,0	49,1
140	7,9	412	575	1,1	45,3
135	10,8	412	412	1,9	64,5
130	8,7	416	632	1,3	55,1
120	11,0	419	586	1,5	64,0
115	12,2	413	628	2,3	76,8
110	11,0	413	620	1,9	68,5
105	10,6	418	618	1,5	65,8
100	10,8	415	610	1,7	65,9
90	11,2	413	606	1,7	67,9
85	11,8	416	646	1,9	76,0
80	9,7	414	658	1,6	63,6
75	13,1	417	628	1,9	82,6
65	8,6	417	740	1,3	63,9
60	8,5	418	672	1,1	57,3
55	10,3	413	627	1,7	64,4
50	8,2	418	621	1,1	50,9
42	11,4	417	622	1,3	70,8
37	9,9	417	648	1,6	64,2
34	8,7	417	651	1,2	56,6
30	6,3	414	652	0,8	47,2
22	6,9	416	559	0,6	38,8
22	3,0	426	213	0,2	6,4
15	7,5	416	606	0,8	45,4
6	6,6	414	622	0,7	41,2
0	5,9	414	589	0,6	34,8

ANNEXE - ANALYSES ISOTOPIQUES CIBLEES - COUPE DE BASCHARAGE (1 / 1)

delta¹³C (‰)

Echant.	cotes (cm)	carbonate total	Fractions < 2 microns	Fractions 2-5 microns	Fractions 5-8 microns
BAS 9	410	1,63	1,40	1,87	1,94
BAS 4	160	-1,48	-2,18	-2,49	-1,15
BAS I4	55	0,91	0,82	1,56	1,45
BAS I2	30	0,98	1,48	0,67	0,99

delta¹⁸O (‰)

Echant.	cotes (cm)	carbonate total	Fractions < 2 microns	Fractions 2-5 microns	Fractions 5-8 microns
BAS 9	410	-5,16	-4,95	-4,66	-5,52
BAS 4	160	-4,31	-3,88	-4,33	-4,55
BAS I4	55	-5,38	-5,49	-4,95	-6,00
BAS I2	30	-5,51	-4,54	-5,62	-5,21

ANNEXE - DOSAGE DES SULFATES - COUPE DE BASCHARAGE

Cotes (cm)	SO₄²⁻ (ppm)	Cotes (cm)	SO₄²⁻ (ppm)
660	163	155	4120
610	14704	150	1796
560	9770	145	600
510	25411	140	1175
460	152	135	483
410	32763	130	529
360	8503	120	13687
350	113	115	23812
340	105	110	984
330	131	105	1952
320	166	100	525
310	194	90	361
290	741	85	893
280	229	80	3107
270	225	75	327
260	192	65	644
250	173	60	2475
240	122	55	22647
230	133	50	15294
220	131	42	11813
210	122	37	4539
200	107	34	1442
195	121	30	221
190	109	22	145
185	605	22	4476
180	910	15	1972
170	26510	6	4765
165	15594	0	5320
160	15918		

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - SONDRAGE DE TRANQUEVILLE (1 / 1)

Echantillon	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)
TRQ 8	33	-1,13	-4,31		25206	7974	481	368928
TRQ 9	26	-1,50	-4,60		23291	6911	439	374189
TRQ 10	35	0,22	-5,53		7597	2532	1055	355234
TRQ 10B	28				7241	1095	226	361180
TRQ 11	89	0,80	-7,88	455	2792	2430	312	410552
TRQ 12B	29	1,06	-5,93	4981	6894	1120	276	386936
TRQ 13	35	0,77	-5,80					372096
TRQ 14	34	0,83	-5,10	3820	9050	1706	349	363501
TRQ 15	33	1,20	-5,36	3613	11890	2149	396	371951
TRQ 16	30	0,62	-5,36	3684		2299	428	355824
TRQ 17	28	0,66	-6,81	3271	9373	2019	328	335256
TRQ 18	75	0,92	-6,03	740	3201	1921	400	358143
TRQ 19	33	-1,65	-7,12					
TRQ 20	10	-3,62	-8,02					
TRQ 21	24	0,21	-5,35	4774	8906	1698	238	324151
TRQ 22	26	0,77	-6,20	3068	9119	2622	272	328647
TRQ 23	21	-0,17	-7,11	2562	8698	5089	576	366714
TRQ 24	29	-0,23	-5,63	1701	13333	5453	326	324786
TRQ 25	61	-0,56	-5,02	599	8260	6382	1603	370910
TRQ 26	33	-0,80	-6,68	636	16918		1563	363293
TRQ 27	18	0,06	-5,79					
TRQ 28	20	0,26	-5,06	736	11202	9521	700	267312

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES MINERALOGIQUES - SONDAGE DE SANCERRE (1 / 1)

Cotes (m)	% SOLUBLES	% CALCITE	% DOLOMITE	% QUARTZ	% PYRITE	% MgMol	% ARGILES
337,03	31,0	90,0	10,0	5,7	1,4	0,9	61,9
337,81	46,0	98,0	2,0	5,7	2,7	0,5	45,6
338,13	48,0	83,0	17,0	6,3	2,2	1,5	43,5
339,16	53,0	92,0	8,0	6,1	1,3	1,2	39,5
340,23	41,0	97,0	3,0	5,8	2,2	1,1	51,0
340,86	53,0	91,0	9,0	5,9	1,4	1,1	39,7
341,46	43,0	63,0	37,0	6,6	1,7	1,4	48,7
342,09	46,0	95,0	5,0	5,0	1,0	1,2	48,0
342,33		83,0	17,0				
343,03	59,0	83,0	17,0	3,5	0,6	1,1	37,0
343,11	61,0	87,0	13,0	4,4	1,7	1,7	32,9
344,07	42,0	55,0	45,0	6,3	1,8	2,1	49,9
344,47	44,0	97,0	3,0	5,9	2,4	1,6	47,7
344,55		98,0	2,0				
345,02	37,0	95,0	5,0	6,2	2,0	1,6	54,8
345,10	41,0	96,0	4,0	6,6	1,5	1,6	50,9
345,50	28,0	75,0	25,0	6,1	1,1	1,9	64,9
345,80	29,0			7,5	1,5	1,8	
346,13	22,0	93,0	7,0	7,8	2,5	1,1	67,7
346,37		87,0	13,0	7,0	2,9	1,6	66,1
346,75	15,0	80,0	20,0	9,8	3,5		71,8
346,99		90,0	10,0			0,9	
347,12	20,0					1,2	
347,20	25,0	92,0	8,0	7,5	3,9	1,3	63,5
347,28		96,0	4,0			1,5	
347,68	14,0			10,0	2,9		73,2
347,76	24,0	83,0	17,0				
347,92		93,0	7,0			2,1	
348,00	18,0	84,0	16,0	7,5	2,1	1,6	76,4
348,32	21,0	81,0	19,0	9,5	3,8	1,8	65,7
348,44	31,0	50,0	50,0	6,9	1,9	2,2	60,2
348,90	32,0	94,0	6,0	7,9	2,2	1,5	57,9
349,06	41,0					2,4	
349,22	46,0	18,0	82,0	5,3	2,4	2,1	46,3
349,70	48,0	32,0	68,0	5,8	2,3	2,9	43,9
349,88	42,0	21,0	79,0	7,0	2,4	1,8	48,7
350,04	38,0	34,0	66,0	8,4	2,0	2,2	51,6
350,19	44,0	41,0	59,0	7,7	2,0	2,2	46,3
350,35	36,0	38,0	62,0	7,4	1,1	2,2	55,6
350,51	27,0	77,0	23,0	8,4	0,8	2,6	63,8
351,00	27,0	83,0	17,0	6,1	1,3	2,5	65,6
351,08		93,0	7,0			1,7	
351,56	30,0	85,0	15,0	10,9	0,8	2,8	58,3
352,20	40,0	75,0	25,0	7,8	0,8	2,3	61,3
352,91		93,0	7,0			2,0	
353,16	29,0	79,0	21,0	8,1	0,7		62,1
353,73		89,0	11,0	10,4	2,7	2,0	60,9
354,40	27,0	79,0	21,0	6,6	1,2	2,0	65,2
355,05	44,0	82,0	18,0	6,8	1,1	1,9	48,1
356,03	45,0	90,0	10,0	10,4	1,8	2,4	42,8
356,84	54,0	95,0	5,0	7,2	1,6	2,7	37,3
357,12	26	82,0	18,0	11,3	1,8	2,1	60,9

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - SONDRAGE DE SANCERRE (1 / 2)

Cotes (m)	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
337,03	31,0	1,82	-5,06	3510	11816	3580	712
337,49	42,0	2,13	-5,28	3232	9875	3254	628
337,81	46,0	2,33	-5,53	8455	5941	2628	491
338,13	48,0	2,26	-5,24	3463	17484	5066	863
338,45	50,0	2,37	-5,29	2071	9576	3247	604
338,76	36,0	2,38	-5,24	8607	8746	3956	855
339,16	53,0	2,16	-5,40	4519	9446	2641	580
339,70	36,0	2,95	-5,29	5592	5681	2379	533
339,91	42,0	3,03	-5,45	7678	4978	2355	517
340,23	41,0	2,83	-5,53	4517	5409	2578	550
340,55	41,0	3,09	-5,34	4265	8849	2973	690
340,86	53,0	2,58	-5,39	4566	11133	3444	748
341,00		2,83	-5,48				
341,16	51,0	3,15	-5,44	4187	7301	2715	593
341,46	43,0	2,94	-4,76	3903	33096	11618	1632
341,77	49,0	3,64	-5,43	4386	3922	2187	464
342,01		2,99	-5,54				
342,09	46,0	3,22	-5,67	3848	7624	2549	679
342,41	48,0	2,91	-5,21	4499	12412	4559	1146
342,70	51,0	2,53	-5,11	3962	19092	6281	1317
342,95		3,07	-5,75				
343,03	59,0	2,67	-5,66	4860	35453	5880	1081
343,11	61,0	2,99	-5,51	4962	13007	4504	999
343,27	51,0	2,45	-5,27	3819	38082	16060	1969
343,35	51,0	2,22	-4,97	2795	44094	20087	2015
343,43	57,0	2,00	-4,91	3176	38497	17238	2042
343,59	42,0	3,19	-5,23	3272	15316	4850	1137
343,67	41,0	2,96	-5,12	3475	17328	5650	1291
343,75	45,0	2,49	-5,32	2524	22050	8445	1863
343,91	36,0	2,74	-5,00	2552	29505	9952	1978
343,99	31,0	2,94	-5,00	3019	24318	7882	1694
344,07	42,0	2,39	-5,20	1963	38805	14863	2340
344,23	46,0	2,27	-5,49	2857	10346	4237	1268
344,31	60,0	1,93	-5,58	1991	8238	3668	991
344,47	44,0	2,35	-5,98				
344,63	45,0	2,23	-5,56	3712	10606	4696	1224
344,71	49,0	1,67	-5,56	3949	16000	7139	1897
344,78	50,0	1,70	-5,36	4141	17695	7225	1536
344,94	36,0	2,29	-5,71	7432	10901	4211	953
345,02	37,0	1,91	-5,82	9275	25991	11696	2663
345,10	41,0	2,10	-5,81	3771	8664	3567	891
345,26	27,0	1,58	-5,45	3899	11771	4071	1005
345,34	39,0	1,53	-5,68	1948	8469	3066	813
345,39	44,0	2,31	-4,31	2718	16805	6400	1458
345,50	28,0	1,45	-5,18	2169	25750	8249	1788
345,54	33,0	0,93	-5,20	4444	15837	5484	1267
345,63	33,0	0,98	-6,13	2164	9359	3603	701
345,80	29,0	0,88	-5,61	2151	24928	3551	787
345,87	32,0	-0,76	-6,71	2437	18280	5349	973
345,97	22,0	-0,50	-5,41	1459	23519	6946	860
346,13	22,0	-1,52	-5,29	973	10181	2855	486
346,21	29,0	-1,06	-5,77	662	8307	2738	362
346,29	24,0	-1,43	-4,87	1615	18489	4113	751
346,75	15,0	-1,94	-5,06	812	17381	5554	632
346,83	15,0	-1,84	-5,76				
346,91	20,0	-2,11	-5,61	899	12027	3672	536
347,06	17,0	-1,47	-4,80	1025	21590	5056	752
347,12	20,0	-2,51	-5,32	942	25308	4895	716
347,20	25,0	-3,43	-5,25	1033	10473	3597	557
347,36	19,0	-3,12	-5,15	894	12311	3693	662
347,44	13,0	-1,31	-5,14	1180	21604	5241	980
347,52	16,0	-2,16	-4,85	998	18002	4459	777
347,68	14,0	-2,56	-4,79	959	24705	6011	802

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - SONDRAGE DE SANCERRE (2 / 2)

Cotes (m)	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
347,76	24,0	-1,75	-4,90	796	13763	3578	596
347,84	13,0	-1,36	-4,51	1371	29862	7537	1029
348,00	18,0	-0,69	-4,89	1425	22727	5898	1352
348,08	26,0	-0,76	-4,76	900	18685	5503	1316
348,16	19,0	-1,34	-4,81	1153	27565	7784	1569
348,24		-1,27	-4,14				
348,32	21,0	0,59	-4,28	1541	22492	6888	5482
348,40	13,0	0,23	-4,20				
348,44	31,0	0,36	-4,16	1081	34839	17419	4761
348,60	18,0	0,55	-3,47	1417	36226	12038	4793
348,68	16,0	0,30	-3,88	984	23134	6965	2117
348,76	17,0	-0,53	-4,25	1334	31983	8443	1343
348,90	32,0	2,16	-4,72	1363	9031	3702	1524
348,98	31,0	2,16	-4,74	1571	13879	5667	1851
349,06	41,0	1,40	-4,52	1214	27214	13858	2480
349,22	46,0	0,89	-4,69	634	65078	39838	3711
349,30	37,0	1,02	-4,27	780	60565	39790	3831
349,38	34,0	1,33	-4,20	899	43227	26887	3129
349,54	33,0	1,84	-3,87	1809	28787	15709	3146
349,62	41,0	1,39	-4,43	1211	48984	32987	3459
349,70	48,0	0,43	-4,16	798	50934	34939	3467
349,88	42,0	1,07	-4,67	655	52005	40449	3103
349,96	27,0	1,84	-4,08	1110	49093	33285	3024
350,04	38,0	1,71	-4,07	834	45280	33263	3012
350,19	44,0	1,26	-4,46	904	41517	33394	3213
350,27	40,0	1,01	-4,37	823	43541	36212	3237
350,35	36,0	1,38	-3,90	1093	37234	30695	2851
350,51	27,0	1,79	-3,07	1946	17121	10130	2221
350,59	28,0	1,76	-3,76	2765	15278	10076	2410
350,68	30,0	2,07	-3,48	2928	14273	9109	2508
350,84	33,0	1,84	-3,68	3642	12809	8086	2041
350,92	26,0	1,82	-3,61	1994	19502	13616	2159
351,00	27,0	2,02	-3,85	2861	14629	9487	2086
351,24	30,0	1,88	-4,14	2805	18527	14612	2657
351,56	30,0	1,44	-3,92	1656	18739	15359	2409
351,88	28,0	1,58	-3,81	1520	19259	15272	2179
352,20	40,0	1,41	-4,34	1587	13729	12150	2068
352,54	26,0	1,57	-3,66	2917	17117	11667	1892
352,82	26,0	1,66	-4,23	2742	14737	11584	1319
353,16	29,0	0,87	-3,98	2292	20074	13985	1949
353,48	26,0	1,46	-3,86	4005	15882	9144	1463
353,81	26,0	1,19	-3,67	1791	17344	10817	1712
354,07	27,0	0,74	-3,86	1198	20703	14702	1728
354,40	27,0	0,69	-3,71	1227	21071	14536	2000
354,73	38,0	0,71	-3,91	1656	17874	14352	1906
355,05	44,0	0,33	-4,25	1541	22324	18442	2499
355,37	30,0	0,44	-3,86	1894	26383	20362	3890
355,69	38,0	0,61	-3,83	860	20237	16544	1290
356,03	45,0	0,14	-3,64	732	14396	11219	1204
356,34	54,0	0,10	-4,18	671	9824	8653	973
356,68	56,0	0,07	-4,39	639	8839	8121	912
356,84	54,0	-0,12	-4,48	682	10138	8599	1023
356,92	37,0	0,27	-3,50	790	12631	8715	920
357,06	28,0	0,43	-2,52	982	18962	11055	868
357,12	26,0	0,24	-2,63	891	18441	10739	768
357,36	53,0	0,46	-4,24	694	10262	8851	770
358,12	63,0	-0,03	-4,25	392	7296	6643	710

ANNEXE - ANALYSES ISOTOPIQUES CIBLEES - SONDAGE DE SANCERRE (1 / 1)

delta¹³C (‰)

cotes (m)	carbonate total	Fractions < 2 microns	Fractions 2-5 microns	Fractions 5-8 microns	Monocristaux > 5 microns	Bélemnites
339,00	2,30	1,14	2,77	2,86		
339,10	2,01	1,21	2,62	3,33		
339,41	2,50				2,13	
341,00	2,82				2,04	
341,42	2,94					3,84
342,01	2,99	2,45	3,62	3,19		
342,95	3,07				2,34	
343,90	2,74					2,19
344,55	2,30				1,90	
345,50	1,45	1,89	2,32	2,22	1,29	
345,80	0,88				-0,42	
346,37	-1,57				-0,94	
346,90	-1,75	-2,59	-1,95	-1,64		
346,99	-1,73				-1,24	
347,28	-3,30				-3,96	
347,40	-1,30	-1,78	-1,08	-1,11		
347,92	-1,01				-0,84	
348,24	-1,27				-1,23	
348,90	2,16				1,58	
349,22	0,89		1,21	1,37		
350,04	1,71				1,10	
350,35	1,38	1,58	0,88	1,32	0,97	
350,50	1,79					1,88
351,00	2,02	0,86	1,71	1,60		
351,08	1,91				1,28	
354,00	0,74					1,85
354,17	0,71	1,30	1,00	0,01		
354,32	0,69				0,39	

delta¹⁸O (‰)

cotes (m)	carbonate total	Fractions < 2 microns	Fractions 2-5 microns	Fractions 5-8 microns	Monocristaux > 5 microns	Bélemnites
339,00	-5,35	-5,86	-5,44	-5,35		
339,10	-5,37	-5,42	-5,14	-5,37		
339,41	-5,35				-5,31	
341,00	-5,48				-5,40	
341,42	-4,76					-0,74
342,01	-5,54	-5,01	-5,05	-5,41		
342,95	-5,75				-4,74	
343,90	-5,00					-0,33
344,55	-5,60				-5,90	
345,50	-5,18	-2,09	-3,41	-4,06	-5,27	
345,80	-5,61				-5,13	
346,37	-4,99				-4,04	
346,90	-4,71	-3,34	-6,93	-5,78		
346,99	-5,07				-3,66	
347,28	-5,20				-4,01	
347,40	-5,10	-4,53	-5,77	-5,13		
347,92	-4,70				-4,42	
348,24	-4,14				-2,93	
348,90	-4,72				-5,06	
349,22	-4,69		-3,72	-3,63		
350,04	-4,37				-4,72	
350,35	-3,90	-2,69	-5,41	-3,90	-4,37	
350,50	-3,07					-0,82
351,00	-3,85	-3,46	-4,53	-3,85		
351,08	-4,03				-3,83	
354,00	-3,86					-0,71
354,17	-3,58	3,74	-3,51	-3,58		
354,32	-3,71				-4,76	

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES MINERALOGIQUES - COUPE DE PENICHE (1 / 1)

Ech. "PNC"	% SOLUBLES	% CALCITE	% DOLOMITE	% QUARTZ	% PYRITE	% MgMol	% ARGILES
130	38,1	97,4	2,7	9,1	0,3	2,6	52,4
126	40,1	98,8	1,3	19,7	0,3	2,5	39,7
125	31,3	96,4	3,6	13,6	0,5	2,1	54,7
120	54,6	97,5	2,5	6,8	0,4	2,4	38,1
119	37,3	98,4	1,6	9,4	0,4	2,5	52,8
116	32,6	96,9	3,1	8,3	0,4	2,3	58,7
115	42,5	97,8	2,3	9,6	0,4	2,2	44,4
112	35,7	93,2	6,8	14,6	0,3	2,0	49,2
108	23,4	84,5	15,5	11,1	0,7	1,8	64,9
105	24,1	92,9	7,1	12,9	3,9	2,3	59,1
104		91,2	8,8	13,6	0,3	2,1	55,3
102	16,9	84,5	15,5	13,4	0,8	1,6	68,7
99	35,3	96,2	3,8	15,5	0,3	2,5	48,7
98	26,0	93,2	6,8	12,7	0,5	1,5	60,7
96	15,4	89,2	10,8	9,7	0,4	1,6	74,4
92	35,5	95,5	4,5	8,8	0,6	1,8	55,0
90		87,4	12,6	10,6	0,5	2,0	71,6
85	15,1	70,5	29,6	8,7	0,4	1,3	75,7
84	18,8	86,1	13,9	10,2	0,4	2,2	70,4
82	21,1	83,0	17,0	9,8	0,4	1,6	68,7
80	27,6	90,2	9,8	8,9	0,4	2,4	63,0
79	33,0	93,7	6,3	21,4	1,0	3,7	44,5
78	13,4	77,0	23,0	17,5	0,7	1,6	68,5
76	14,2	77,1	22,9	34,4	0,5	2,0	50,5
72	18,3	77,0	23,0	12,2	0,5	1,6	68,8
67	14,0	59,1	41,0	11,7	0,4	1,8	73,7
65		95,2	4,8	8,5	0,4	2,4	50,2
64		96,6	3,4	5,8	0,5	2,5	38,6
63	30,9	97,9	2,1	4,5	0,2	2,9	36,0
61	40,1	97,3	2,7	20,6	0,9	2,9	38,5
59	17,1	85,5	14,5	14,8	0,6	2,0	73,3
58	9,3	62,1	37,9	12,9	0,4	1,8	77,2
57	13,7	76,5	23,5	14,0	0,6	1,6	71,6
56	13,6	76,9	23,1	15,3	0,4	1,5	70,4
55	36,8	96,7	3,3	8,7	0,4	1,9	54,0
54	40,5	97,5	2,6	8,4	0,4	1,8	50,7
53	45,3	98,5	1,5	8,3	0,5	2,4	45,8
52	47,0	97,4	2,6	6,7	0,5	2,2	45,8
50	27,5	96,2	3,8	9,7	0,4	1,8	62,4
49	44,4	98,5	1,6	9,5	0,7	2,4	45,4
45	34,7	97,0	3,0	10,2	0,4	1,6	54,5
43	59,4	99,4	0,6	6,2	0,4	1,9	34,0
41	56,8	97,9	2,1	5,6	0,4	2,5	37,1
40	51,4	97,7	2,3	8,5	0,4	1,6	39,7
37	52,1	97,5	2,5	5,9	0,4	2,0	41,4
36		99,7	0,3	3,8	0,2	1,3	22,3
35	57,0	98,1	1,9	5,6	0,2	2,4	37,1
34	41,3	99,5	0,5	9,3	0,4	1,7	48,9
30	73,0	99,6	0,4	4,9	0,3	1,9	21,6

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE PENICHE (1 / 3)

Echantillon	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)
130	38,08	2,46	-3,71	599	8893	7436	583	383303
128	34,61	2,40	-3,97	509	8076	6778	526	373522
126	40,1	3,06	-4,07	317	5424	8853	534	398804
125	31,26	2,27	-3,95	740	7987	6629	527	392173
120	54,61	1,93	-4,07	663	6370	6689	557	398153
119	37,29	1,56	-3,68	702	8277	7163	557	397940
116	32,6	1,00	-3,56	809	10423	7664	613	401594
115	42,52	0,39	-3,62	834	10302	8897	710	390221
112	35,74	0,53	-3,70	605	12918	8665	630	393855
108	23,36	-0,29	-3,55	557	21378	13933	811	368590
105	24,09	-0,64	-3,64	460	16121	9526	777	366397
104		-1,32	-3,73					
102	16,93	-0,28	-3,67	486	25044	16352	965	362404
99	35,34	0,28	-4,53	239	7749	10010	694	403613
98	25,96	-0,08	-3,92	447	13841	11208	752	376106
96	15,41	-0,21	-3,51	596	22302	13685	938	379132
95	39,31	-0,43	-3,94	433	9693	9541	750	378615
92	35,51	-0,31	-3,89	476	11983	9618	749	394182
90		-0,39	-3,59					
89	20,85	-0,16	-3,44	541	23962	14227	951	374402
88		-0,20	-3,42					
87	37,44	-0,29	-4,15	322	10237	9837	880	399893
86	15,73	-0,19	-2,81	565	34149	16677	1159	338310
85	15,1	-0,26	-2,59	596	38004	18672	1272	320555
84	18,75	-0,14	-3,46	520	23949	12773	871	337946
83	21,91	-0,28	-3,36	477	22890	13179	943	346811
82	21,05	-0,30	-3,33	448	27209	15070	1019	348837
81		-0,10	-3,34					
80	27,55	-0,10	-3,33	580	18333	11319	853	398551
79	32,96	0,40	-5,93	312	7271	10300	803	383975
78	13,37	0,26	-4,41	442	37258	21330	1220	358607
77	11	0,00	-5,30	293	36331	23728	1374	365577
76	14,21	0,29	-5,13	297	25456	17468	1018	316889
75	17,07	0,07	-3,05	523	37989	15926	1081	316335

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE PENICHE (2 / 3)

Echantillon	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)
73	18,17	0,07	-3,06	663	34322	13454	934	324684
72	18,29	-0,25	-2,78	581	33433	14192	969	322735
71	18,53	-0,12	-2,94	506	35734	14361	903	297330
69	12,92	0,16	-2,98	584	40509	17650	1225	319252
68	15,8	0,17	-2,63	566	41087	17304	1122	315265
67	14	-0,02	-2,53	510	50784	20937	1230	306486
66	40,68	0,26	-3,32	628	11001	7961	709	361874
63	30,93	0,23	-3,59	570	15186	9774	751	361066
62	27,5	0,37	-3,86	458	16709	10716	763	366873
61	40,06	0,10	-4,64	354	7458	9478	769	388446
60	20,41	0,64	-3,32	572	22505	12965	807	377935
59	17,08	0,68	-3,20	624	26300	13808	891	360169
58	9,25	0,30	-3,17	648	52646	24298	1390	369870
57	13,68	0,57	-3,31	786	40117	17414	1167	410284
56	13,62	0,42	-3,51	705	33858	13269	1007	346816
55	36,83	1,49	-3,38	897	7554	5514	544	377678
54	40,45	1,31	-3,47	851	7819	5940	556	375926
53	45,3	1,35	-3,61	751	7155	5068	552	372657
52	47,04	1,43	-3,63	737	8316	6534	572	371235
51	39,16	1,76	-3,67	760	8096	5997	525	374809
50	27,51	1,89	-3,47	754	10519	4625	517	384476
49	44,41	2,00	-3,50	679	6628	5272	459	376574
48	46,05	2,01	-3,41	594	6937	5882	452	377031
47	48,6	1,90	-3,55	554	7699	5996	459	370123
46		1,86	-3,49					
45	34,73	1,99	-3,32	685	7759	4526	438	365661
44	47,8	2,28	-3,51	611	6629	4684	404	360276
43	59,4	2,14	-3,71	515	3738	4374	398	397680
42	65,51	2,06	-3,77	588	4188	4568	396	387544
41	56,79	2,12	-3,48	793	10549	6944	422	391174
40	51,4	2,54	-3,69	874	7730	5054	342	371628
39	60,87	2,33	-3,67	646	7217	5248	328	385435
37	52,1	2,18	-3,18	875	6946	4420	339	394636
36		-0,20	-2,61					

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE PENICHE (3 / 3)

Echantillon	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)
32	42,67	1,37	-2,97	734	7592	4234	350	364998
30	73,04	1,77	-3,70	733	4107	3557	279	387454
27	75,9	1,20	-3,42	706	4434	3043	237	382237
26	27,02	-1,29	-2,95	597	5726	3251	388	391577
25	49,63	0,04	-3,44	533	4228	3141	438	377491
24	71,84	0,43	-3,33	601	3663	2419	359	381515
23	61,21	0,32	-3,29	561	3670	2536	726	384114
22	79,99	0,46	-3,48	754	5034	3170	346	393293
21	48	0,41	-3,49	413	2607	1572	245	383375
20	62,38	0,31	-3,31	580	4077	2390	376	375760
17	82,51	0,75	-3,24	756	3528	1741	176	383499
15	70,79	0,97	-3,22	745	4033	2151	206	395349
12	75,16	0,96	-3,18	725	4267	2056	209	387937
10		0,77	-3,44					
9	57,32	-0,08	-3,06	536	3842	1537	376	392054
8	82,25	1,04	-3,54					
7	82,3	1,02	-3,37	642	3613	1437	265	401407
5		1,10	-3,45					
3	83,96	0,96	-3,49	698	3810	1571	179	388823
2		0,89	-3,75					
1	78,28	0,95	-3,79	629	3546	1850	200	385450

ANNEXE - RESULTATS DE GEOCHIMIE ORGANIQUE - COUPE DE PENICHE (1 / 1)

Ech "PNC"	COT (%)	T max (°C)	Ind. Hydrogène	pic S1	pic S2
130	0,3	345	10	0,2	0,0
128	0,2	334	4	0,1	0,0
126	0,2				
125	0,6	433	13	0,1	0,1
120	0,6	428	24	0,1	0,1
119	0,6	460	46	0,1	0,3
116	0,5	431	21	0,1	0,1
115	0,4	431	25	0,2	0,1
112	0,5	432	34	0,0	0,2
108	0,3	434	21	0,0	0,1
105	0,9	426	49	0,1	0,4
102	0,4	430	62	0,1	0,2
99	0,0				
98	0,4	433	26	0,0	0,1
96	0,4	440	18	0,1	0,1
95	0,4	430	25	0,1	0,1
90	0,5	434	14	0,1	0,1
86	0,3	345	7	0,0	0,0
85	0,2	444	5	0,0	0,0
83	0,5	432	21	0,0	0,1
80	0,4	424	22	0,0	0,1
79	0,0				
76	0,6	437	28	0,0	0,2
74	0,0				
72	0,49	432	22	0,03	0,11
71	0,42	431	42	0,07	0,18
68	0,37	433	18	0,04	0,07
65	0,12	303	8	0,1	0,01
62	0,21	427	19	0,04	0,04
61	0,11				
60	0,28	431	32	0,04	0,09
58	0,19	428	15	0,04	0,03
57	0,39	429	15	0,3	0,06
55	0,93	430	34	0,05	0,32
53	0,5	433	50	0,03	0,25
51	0,72	429	34	0,05	0,25
48	0,71	433	66	0,08	0,47
45	0,73	430	30	0,04	0,22
44	0,48	429	29	0,04	0,14
43	0,41	431	24	0,03	0,1
42	0,23	427	8	0,04	0,02
40	0,52	427	34	0,06	0,18
39	0,37	426	29	0,05	0,11
35	0,34	427	23	0,04	0,08
30	0,28	429	21	0,03	0,06
26	0,6	430	27	0,06	0,16

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE VALDORBIA (1 / 2)

Cotes (m)	Echantillon	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
190	PC 190	81,3	3,15	-0,90	201	3948	1929	379
192,8	PC 192,8	89,7	2,92	-1,91	242	4050	2628	634
193,5	PC 193,5	66,7	2,81	-1,60	308	4399	2432	966
194,5	PC 194,5	72,2	3,28	-1,33	285	3727	2587	516
197,8	PC 197,8	78,4	3,35	-1,59	266	4078	2516	470
199,2	PC 199,2	75,3	3,37	-1,66	314	3711	3306	493
200,4	PC 200,4	92,7	3,39	-2,12	258	4212	3667	649
202,4	PC 202,4	53,4	3,31	-1,35	356	3883	2157	527
356,75	Bval31	79,5	3,60	-1,78	327	3608	3121	428
359,23	Bval30	82,5	2,05	-2,26	796	3657	1854	931
361,04	BVal29	82,1	1,65	-2,10	792	3625	1290	2209
361,21	BVal28	86,2	1,21	-1,72	1087	4398	788	1485
361,43	BVal27	80,1	1,46	-2,10	741	3435	1235	1807
361,7	BVal26	90,5			1059	4080	833	2465
362,45	BVal25	88,5	1,26	-1,84	840	3636	727	3306
362,9	BVal24	81,3			897	3701	1234	3027
363,35	BVal23	89,0	1,19	-1,97	860	3460	964	2307
363,4	363,4	58,9	-0,52	-2,14	752	4012	1115	1129
364	BVal22	84,3			686	3754	1285	2603
364,8	364,8	33,4	-0,80	-3,40	416	3813	970	1565
364,95	Bval 21	90,3	0,59	-1,86	1028	3684	508	852
365,5	BVal20	88,8			1037	3645	445	972
366,3	BVal19	55,6	0,25	-1,65	339	3137	1183	1560
367	BVal18	92,7	-0,62	1,88	1103	3704	337	1861
367,45	BVal17	90,4			949	3789	560	2504
368	BVal16	86,5	0,18	-2,06	873	3680	636	3346
368,3	368,3	67,0	0,32	-2,33	316	3556	1443	3452
369	369	59,3	0,33	-2,27	442	5975	1508	4802
369,06	BVal15	85,8			707	3353	1030	2682
369,4	BVal14	94,1	-0,51	-1,99	1118	4217	331	3638
369,5	BVal13	90,8	-0,01	-2,47	784	3637	562	3372
369,7	BVal12	16,7			858	3425	2293	2278
369,9	BVal11	22,2			63	303	1416	
370,9	BVal10	59,3			524	5697	1617	5228

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE VALDORBIA (1 / 2)

Cotes (m)	Echantillon	% soluble	delta ¹³ C (‰)	delta ¹⁸ O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
371,98	BVal9	54,5	0,21	-2,60	557	5392		5118
372,3	BVal8	53,7	0,15	-2,18	525	4373	1824	4838
372,62	BVal7	90,4			732	3923	989	7159
373,3	BVal6	41,4	0,04	-2,19	529	4237	1967	4189
374	BVal5	79,0			573	3846	1383	4550
374,75	BVal4	54,5			418	4183	2155	5420
374,95	BVal3	72,5	0,56	-2,18	297	3412	2275	5297
375	BVal2	84,8			360	4049	2281	5752
375,2	BVal1	26,8	-0,01	-2,84	478	10269	2829	6572
376,2	PC 376,2		1,16	-1,88				
377	PC 377		1,44	-1,77				
378,1	PC 378,1		1,90	-1,40				
378,4	378,4	30,3	1,76	-1,55	383	10705	3034	1623
379,35	BValA	83,7			284	5168	1542	622
379,5	BValB	85,6			254	4470	2007	829
381	381	78,4	2,01	-1,05	358	5477	1927	590
383,2	383,2	75,2	1,79	-1,17	323	5237	1622	479
385	385	72,5	1,96	-1,45	374	5224	2010	428
388	388	78,2	1,93	-1,40	313	4167	1607	402
390,3	390,3	69,0	1,58	-2,00	368	3899	1372	274
391,4	391,4	72,2	1,72	-1,48	309	4066	1140	276
394	394	91,9	2,07	-1,18	232	3681	1356	211
397	397	91,9	2,11	-1,20	254	3788	1320	224
399,1	399,1	94,6	2,22	-1,40	211	3985	1418	234

ANNEXE - RESULTATS D'ANALYSES ISOTOPIQUES ET CHIMIQUES - COUPE DE MIGIANA (1 / 1)

Echantillon	% soluble	delta¹³C (‰)	delta¹⁸O (‰)	Sr (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)
3M22	82	3,43	-2,54	174	3930	683	243	377911
3M21	80	2,84	-2,61	193	4369	783	325	390089
3M20	81	2,19	-3,49	177	3979	961	512	375338
3M19	8	-6,23	-5,84	98	2306	1036	861	276753
3M18	11	-5,13	-4,82	23	1838	2585	574	263097
3M17	7	-	-	30	2790	6362	1209	63244
3M16	84	2,95	-2,31	168	3460	606	361	376038
3M15	89	3,11	-2,50	237	3545	643	353	385307
3M14	80	3,05	-2,26	234	3476	638	312	369797
3M13	82	2,76	-2,46	196	4195	713	267	388403
3M12	67	2,39	-2,73	196	3672	862	319	379140
3M11	80	2,44	-2,20	226	3379	634	257	383992
3M10	47	0,50	-3,12	181	3167	785	320	359869
3M9	92	1,87	-3,31	265	3333	806	302	396748
3M8	18	-7,71	-4,18	36	1237	803	399	324354
3M7	91	1,78	-2,47	241	3339	686	306	388286
3M6	95	1,96	-2,67	242	3272	718	297	380486
3M5	96	1,80	-2,88	231	3251	700	297	387063
3M4	96	2,02	-3,47	275	3174	751	272	377916
3M3	93	1,60	-2,60	236	3236	658	245	376315
3M2	98	2,15	-2,25	275	3348	705	248	380435
3M1	97	1,20	-2,85	264	3011	704	232	386045

ANNEXE - RESULTATS DES TESTS DE DISSOLUTION MENAGEE (REFERENCE SUR *W. Barnaese*) - Minoletti (comm. pers.)

Ech : ANG 345m <20 (Valangienien de la coupe d'Angles, SE France, V. Gresssier)

		% carbonate total dissous							
		0	15	25	50	75	99	100	
Données compt.	Indice de préservation								
	1 B ext intact	70	62	48	38	0	0	0	
	2 B ext irrégulier	86	143	165	194	78	0	0	
	3 B ext incisé	31	28	81	61	171	0	0	
	4 Ccl fragmenté	2	13	7	7	53	1	1	
	nchamps	18	23	30	50	63	50	50	
	n tot nF	189	246	301	300	302	1	1	
	n nF/chps	10,5	10,7	10,0	6,0	4,8	0,0	0,0	
	indice préservation moyen	1,81	1,97	2,16	2,12	2,92	4,00	4,00	
%	1 B ext intact	35,00	4,77	6,86	5,43	0,00	0,00	0,00	
	2 B ext irrégulier	43,00	11,00	23,57	27,71	1,47	0,00	0,00	
	3 B ext incisé	15,50	2,15	11,57	8,71	3,23	0,00	0,00	
	4 Ccl fragmenté	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
	% mal préservés	16,50	3,15	12,57	9,71	4,23	1,00	1,00	
% * nbre/chps	1 B ext intact	630,00	109,69	205,71	271,43	0,00	0,00	0,00	
	2 B ext irrégulier	774,00	253,00	707,14	1385,71	92,72	0,00	0,00	
	3 B ext incisé	279,00	49,54	347,14	435,71	203,26	0,00	0,00	
	4 Ccl fragmenté	18,00	23,00	30,00	50,00	63,00	50,00	50,00	

ANNEXE - RESULTATS DES TESTS DE DISSOLUTION MENAGEE (REFERENCE SUR *W. Barnaese*)Minoletti (*comm. pers.*)