# Processus de déclenchement de l'Evénement Océanique Anoxique 2 : étude géochimique de sédiments atlantiques

Anthony Pimbert

▶ **To cite this version:**

Anthony Pimbert. Processus de déclenchement de l'Evénement Océanique Anoxique 2 : étude géochimique de sédiments atlantiques. Sciences de la Terre. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. ⟨NNT : 2016GREAU037⟩. ⟨tel-01563323⟩

**HAL Id: tel-01563323**

**https://theses.hal.science/tel-01563323v1**

Submitted on 17 Jul 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.

HAL Authorization

Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006


Présentée par

## Anthony PIMBERT

Thèse dirigée par **Catherine CHAUVEL** et **Alexandra GOURLAN**

préparée au sein de l'**Institut des Sciences de la Terre** de Grenoble
dans **l'École Doctorale Terre Univers Environnement**


# Processus de déclenchement de l'Evénement Océanique Anoxique 2 : étude géochimique de sédiments atlantiques

Thèse soutenue publiquement le **5 Décembre 2016**,
devant le jury composé de :

**Mme Nadine MATTIELLI**
Rapporteur
**M. Philippe NEGREL**
Rapporteur
**M. Etienne JAILLARD**
Président du jury
**Mme Emmanuelle PUCEAT**
Examinateur
**M. Sébastien ROHAIS**
Invité
**Mme Catherine Chauvel**
Co-directrice de thèse
**Mme Alexandra Gourlan**
Co-directrice de thèse

Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

ÇA ME RAPPELLE UN TRUC. AUTREFOIS, ON DISAIT QUE LA MATIÈRE ÉTAIT FORMÉE PAR L'ASSEMBLAGE, À DES DOSAGES DIVERS, DES QUATRE ÉLÉMENTS FONDAMENTAUX DE LA NATURE, À SAVOIR :

L'EAU
LA TERRE
LE FEU
L'AIR

C'EST COMME UNE SUPPOSITION QUE JE VOUS DIRAIS : ON PREND 2 CL. D'EAU, 4,5 G. DE TERRE, 28 CM. DE FEU ET 4& ONCES D'AIR...

...ON MÉLANGE BIEN SOIGNEUSEMENT LE TOUT...

...ET IL EN SORT DE LA MATIÈRE. BON. (EN RÉALITÉ, CE N'ÉTAIT PAS TOUT À FAIT COMME ÇA QU'ON VOYAIT LA CHOSE, MAIS LÀ, JE VULGARISE.)

C'ÉTAIT UNE BELLE THÉORIE, NON ? EH BIEN, FIGUREZ-VOUS QU'UN TYPE DU GENRE DU PRÉSENTATEUR CITÉ PLUS HAUT EST ARRIVÉ EN DISANT :

HÉHO, LES COPAINS ! ET SI LA MATIÈRE ÉTAIT FORMÉE, NON PAS PAR L'ASSEMBLAGE DES QUATRE ÉLÉMENTS, MAIS PAR CELUI DE TOUTES PETITES BRIQUES ! DES PETITES PARTICULES INFIMES !..

?

DES GENRES DE PETITS BIDULES, INVISIBLES À L'ŒIL NU... COMME QUI DIRAIT DES ATOMES, QUOI !.. HEIN ?..

HEIN LES COPAINS ?

HÉHO

ÇA SERAIT MARRANT

HÉ LES GARS !

HEIN ?

VOUS VOYEZ ÇA D'ICI. ENCORE LE DÉLIRE IMAGINATIF, QUOI... MAIS ATTENTION, IL Y AVAIT LÀ UN HOMME SENSÉ QUI A TOUT DE SUITE DIT :

ALORS LÀ MON CHER, VOUS ÊTES EN PLEINE SCIENCE-FICTION !

GOTLIB

**Remerciements :**

Dans un premier temps, j'aimerais remercier Alexandra et Catherine qui ont pour je ne sais quelle raison accepté de me confier cette thèse, qui ont toujours été présente durant ces 3 années pour m'aider et me guider.

Je remercie également les membres de mon jury. Mes deux rapporteurs Nadine Mattielli et Philippe Negrel ainsi que mes examinateurs Etienne Jaillard, Emmanuelle Pucéat et Sébastien Rohais qui ont accepter de relire mes travaux de thèse et d'assister à ma soutenance.

Un grand merci à Sarah Bureau et Sylvain Campillo pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté lors de l'acquisition de mes données. De la même façon, merci à Philippe Telouk pour son aide à Lyon sur le MC-ICP-MS. Merci à tout les dijonnais : Cristophe Thomazo pour m'avoir prêter les échantillons du Cap-Vert, Sofia pour avoir analyser mes échantillons en soufre, mais aussi Elise pour m'avoir accueilli au labo.

Merci aux ISTerriens que sont Stéphane, Carole, Jérôme, Anne-Marie, Carcaille, Glenn, Eric, Mélanie, Francis, François, Cristophe, Nick, Nathalie, Swann, Simio et tout ceux que j'oublie surement et avec qui j'ai passé de bon moments durant ces 3 années grenobloises.

Un gros merci à tout les copains d'ISTerre : Cyril et ses histoires toujours trop détaillées, Chloé qui m'a mit 2 jours dans la vue au Vendée Globe et Cécile, toujours motivée pour les pauses durant l'écriture. Merci à Kevin, je suis dispo pour un poker maintenant si tu veux perdre un peu plus d'argent. Merci à Sylvain, "S'up Bro ?". Merci à Hélène, ma seule vrai co-bureau et musicienne de talent. Merci à Baptiste (petit ange partit trop tôt), futur président du Loudunais. Merci à Alexis, qui a bien voulu rester dans la région juste pour moi (j'en suis convaincu) et qui m'a fait découvrir ce qui me perdra, le Suze-Ricard. Bien évidement, je ne peux pas les citer sans citer Bruno, Julie, Célestin, Louison, Marion, Célina et Lola. Nous vous attendons tous en Bretagne pour le barbecue.

Je tiens également à remercier ma famille qui m'a toujours soutenu dans mes choix sans jamais les questionner. Donc merci à Patrice et Lydie, merci à Jessica, Alicia, Mélissa et Célina. Merci à tous d'avoir fait 600 km pour me regarder parler de trucs incompréhensibles avec des inconnus pendant 2 heures.

Et pour terminer, un (plus) gros merci à Simone de m'avoir supporté durant cette fin de thèse et surtout d'être restée.

**Résumé :**

Les Evénements Océaniques Anoxiques (OAE) sont des événements extrêmes qui se sont produits majoritairement durant le Crétacé et qui sont caractérisés par un enfouissement massif et brutal de carbone organique. Ces événements ont été très étudiés durant ces 40 dernières années mais aucun consensus n'a été atteint quand aux processus à l'origine de leur déclenchement. Pour tenter de répondre aux questions encore en suspens, nous avons réalisé une étude géochimique approfondie (éléments majeurs et traces, compositions isotopiques en Nd et Hf) des différentes fractions (détritiques et authigènes) de sédiments marins déposés lors de l'événement océanique anoxique associé à la limite Cénomanien-Turonien (OAE2, 93.5Ma). Les deux sections étudiées représentent différents environnements de dépôt : un environnement peu profond et proche des sources continentales (Taghazoute, Maroc) et un environnement marin profond, loin des côtes (DSDP Site 367, Cap-Vert).

A l'approche de l'OAE2, les compositions isotopiques du Nd et de l'Hf ne présentent que peu de variations. Ces observations reflètent une absence de changement dans le régime d'érosion continentale en amont des deux sections étudiées. Notre étude diverge du scenario proposant qu'un fort apport de nutriments résultant d'une altération continentale accrue soit à l'origine des OAEs. En revanche, les variations isotopiques (Nd) mesurées dans les fractions authigènes du Site 367, interprétées comme reflétant la composition océanique passée, supportent l'idée d'une contribution magmatique dans l'Océan Atlantique durant l'OAE2. Ces nouveaux résultats sont cohérents avec de précédentes études et confortent le rôle des grandes provinces magmatiques (plateau des Caraïbes) dans l'eutrophisation des océans qui précède les événements anoxiques.

En outre, l'étude combinée des terres rares (REE) et des compositions isotopiques (Nd) de fractions authigènes obtenues par extraction chimique (leaching) démontre l'incorporation de matériel détritique dans ces fractions en milieu peu profond. Ces nouvelles observations questionnent l'idée que toute fraction authigène enregistre une composition chimique océanique pure. Enfin, l'étude complète des concentrations en éléments traces de ces mêmes fractions souligne le rôle important de la lithologie des sédiments sur la composition des leachates. Cette étude questionne également l'utilisation de certaines méthodes de leaching qui semblent favoriser l'extraction de phases détritiques externes lorsque les sédiments sont soumis à des étapes de leaching répétées.

**Abstract :**

Oceanic Anoxic Events (OAE) are brief and extreme events that mostly occurred during the Cretaceous and are defined by the burial of massive amounts of organic carbon. These events have been intensely investigated in the last 40 years but the mechanism that triggered OAEs remains problematic. In order to better constrain what causes these events, we realised a complete geochemical study (major and trace elements, isotopic compositions of Nf and Hf) of various sedimentary fractions (detrital and authigenic) for marine sediments associated with the Cenomanian-Turonian boundary event or OAE2 (93.5 Ma). We focused our study on two marine sections that represent different depositional settings : a shallow marine setting, close to the continental shelf (Taghazoute, Morocco) and a abyssal marine section (DSDP Site 367, Cape-Verde), far from the African shelf.

The remarkable stability of the Nd-Hf decoupling in both sections indicates no obvious change of continental weathering approaching OAE2. Our conclusions diverge from the hypothesis that proposes an higher nutrient input through an enhanced continental weathering as a triggering mechanism of OAEs. However, Nd isotopic compositions of authigenic fractions measured at Site 367, interpreted as past oceanic composition, exhibit a positive isotopic excursion and indicate a magmatic contribution in the deep Atlantic Ocean during OAE2. These new data are consistent with previous isotopic studies and support the role of Large Igneous Province (in our case, the Caribbean Plateau) as nutrient provider and triggering mechanism of anoxic events.

The combined study of rare earth elements (REE) and Nd isotopic compositions of authigenic fractions recovered by leaching demonstrates the incorporation of detrital material in authigenic fractions in shallow marine settings. These new results challenge the traditional belief that authigenic material always records an untouched seawater composition. Finally, the extensive study of trace element concentrations of these same fractions demonstrated the strong impact of sample lithology on their trace element content. Our study also questions the relevance of sequential leaching methods that facilitate external contamination when sediments are submitted to repeated leaching steps.

# Table des matières

**Introduction** **9**

1 Le Nd dans l'environnement océanique . . . 12

1.1 L'océan actuel . . . 12

1.2 Paléocéanographie . . . 13

2 Processus continentaux : le couple $\varepsilon_{Nd}$ - $\varepsilon_{Hf}$ . . . 15

3 Plan du manuscript . . . 16

**I Les Évenements Océaniques Anoxiques** **21**

1 Définitions . . . 25

1.1 Premiers indices : les black shales ou le "livello Bonarelli" . . . 25

1.2 Etudes récentes : Définition des OAEs . . . 26

1.3 Excursions Isotopiques - Isotopes stables du Carbone . . . 26

1.4 Déclenchement des OAEs . . . 29

2 Sites étudiés et Echantillonnage . . . 31

2.1 L'Événement Océanique Anoxique 2 - OAE2 . . . 31

2.2 Section de Taghazoute . . . 31

2.3 Site DSDP 367 . . . 33

**II Principes et méthodes analytiques** **37**

1 Lessivage et dissolution des échantillons . . . 41

1.1 Méthodes de lessivages . . . 41

1.2 Dissolution totale des échantillons . . . 42

2 Concentrations en Elements Traces . . . 42

2.1 Préparation des échantillons . . . 44

2.2 Mesures sur ICP-MS . . . 44

2.3 Validation des données . . . 47

3 Compositions isotopiques du Nd, Hf et Pb . . . 52

3.1 Séparation des éléments sur colonnes . . . 52

3.2 Mesures sur MC-ICP-MS . . . 55

3.3 Validation des résultats . . . 56
4 Concentrations en Elements Majeurs . . . 61
4.1 Préparation des échantillons . . . 61
4.2 Mesures sur ICP-AES . . . 61
4.3 Validation des données . . . 62

**III Etude isotopique (Nd-Hf) des sédiments déposés durant les Evénements Océaniques Anoxiques 65**

Abstract . . . 70
1 Introduction . . . 71
2 Site description . . . 72
2.1 Taghazoute section, Agadir basin, Morocco : a neritic context . . . 72
2.2 DSDP Site 367, Cape Verde basin : an abyssal site . . . 75
3 Methods . . . 75
3.1 Major elements . . . 75
3.2 Trace elements and Nd-Hf isotopic compositions . . . 75
4 Results . . . 77
4.1 Major elements . . . 77
4.2 Trace elements . . . 77
4.3 Nd & Hf isotopic compositions . . . 80
5 Discussion . . . 80
5.1 Is the Oceanic Anoxic Event 2 due to increased continental weathering ? . . . 80
5.2 Source effect . . . 86
6 Conclusions . . . 90
Bibliographie . . . 91
7 Supplementary material . . . 101

**IV Leaching de sédiments marins : Etude géochimique complète des éléments traces et des compositions isotopiques en Nd 113**

Abstract . . . 118
1 Introduction . . . 119
2 Sample selection . . . 120

3 Methods . . . 120
3.1 Leaching methods . . . 121
3.2 Trace elements and Nd isotopes . . . 122
4 Results . . . 123
4.1 Alkali and alkaline earth elements . . . 124
4.2 High Field Strength Elements (HFSE) and Th . . . 124
4.3 Rare Earth Elements, Y, Sc and Nd isotopes . . . 125
4.4 Redox sensitive elements and transition metals . . . 126
4.5 Tl, Pb and Arsenic . . . 126
5 Discussion . . . 126
5.1 The effect of the leaching method . . . 128
5.2 The impact of lithology on trace element content . . . 131
5.3 Authigenic fraction control . . . 135
6 Conclusions and perspectives . . . 137
Bibliographie . . . 138
7 Supplementary material . . . 147

**V Etude géochimique ($\varepsilon_{Nd}$ vs. REE) des fractions authigènes de sédiments marins déposés durant l'Evénement Océanique Anoxique 2** **155**

Abstract . . . 160
1 Introduction . . . 161
2 Sampling sites . . . 162
3 Methods . . . 163
4 Results . . . 164
5 Discussion . . . 167
5.1 Extraction of Nd isotopic compositions by leaching . . . 167
5.2 What controls $\varepsilon_{Nd}$ variability in leachates of marine sediments ? . . . 168
5.3 Paleoceanography of Site 367 : radiogenic LIP input during OAE2 . . . 176
6 Conclusions . . . 178
Bibliographie . . . 180

**Conclusions et Perspectives** **189**

7 Conclusions . . . . . 191

8 Perspectives . . . . . 193

**Annexe : Datation de black shales par la méthode Pb-Pb** **195**

1 Introduction . . . . . 199

2 Echantillonage . . . . . 199

3 Méthodes analytiques . . . . . 199

4 Résultats . . . . . 200

5 Discussion . . . . . 200

5.1 Méthode de datation . . . . . 200

5.2 Datation des black shales de la section de Taghazoute . . . . . 202

6 Conclusions et Perspectives . . . . . 204

**Bibliographie Générale** **207**

Bibliographie . . . . . 207

# Introduction

Le principal but de cette thèse est l'étude géochimique de sédiments associés aux Evénements Océaniques Anoxiques (ou OAEs) et plus précisément le rôle de l'altération continentale dans leur déclenchement. Ces événements sont caractérisés par une perturbation importante du cycle du carbone et donc du climat. A travers cette thèse, la géochimie et plus spécifiquement la géochimie sédimentaire sera utilisée à des fins paléoclimatologiques. Nous reviendrons donc dans cette introduction sur les différents outils géochimiques qui seront utilisés tout au long de cette thèse. De plus, ce travail s'inscrit dans un projet national (ANR Anox-Sea) ayant pour but de caractériser le rôle de la configuration continentale dans le développement des OAEs.

La paléoclimatologie est l'étude des changements climatiques du passé et repose en grande partie sur l'étude des archives sédimentaires, témoins du passé de la Terre. En étroite relation avec la sédimentologie, la paléocéanographie consiste en partie en l'étude de ces archives et vise à reconstruire les changements océaniques qui jouent un rôle dominant dans les changements du climat. Le développement des méthodes de forage et des programmes d'exploration océanographique (DSDP puis ODP) dans la seconde moitié du XX° siècle ont permis d'accéder à une grande quantité d'archives sédimentaires jusqu'ici inaccessibles. Et si les études paléontologiques étaient déjà connues à cette époque pour reconstruire les environnements océaniques, ce sont véritablement les données isotopiques en oxygène de foraminifères rapportées par *Shackleton & Opdyke* (1973) qui redéfiniront la paléocéanographie et introduiront la notion de traceurs géochimiques en paléoclimatologie.

Nous nous sommes donc concentrés sur l'étude d'isotopes radiogéniques. Si les systèmes Sm-Nd, Lu-Hf ou U-Th-Pb sont surtout utilisés afin d'étudier des processus géologiques magmatiques car leurs variations isotopiques sont principalement le résultat des processus de fusion partielle, ils sont également utilisés en géochimie sédimentaire car ils sont très peu sensibles au processus de transport et d'érosion. En conséquence, ils reflètent bien souvent la source et l'âge du matériel détritique qui compose les sédiments. Aussi, le caractère quasi-conservatif du Nd dans le milieu marin ou encore le découplage isotopique du système Nd-Hf durant les processus sédimentaires font de ces systèmes de puissants outils paléocéanographiques.

# 1 Le Nd dans l'environnement océanique

## 1.1 L'océan actuel

La composition isotopique en Nd ($^{143}Nd/^{144}Nd$) est aujourd'hui massivement utilisée pour tracer les différentes masses océaniques et leur circulation. Le Nd présent dans l'océan est majoritairement d'origine lithologique (apport par les rivières/marges continentales et les aérosols, *Frank et al.* (2002a), Figure 1). En effet, l'apport de Nd radiogénique par les dorsales n'a que peu d'effet car le Nd d'origine hydrothermale est très vite capturé par des précipités (oxides Fe-Mn) proche de leurs sources (*German et al.*, 1990; *Halliday et al.*, 1992). De plus, le temps de résidence océanique du Nd (∼500 ans, *Tachikawa* 2003) étant inférieur au temps de réhomogénéisation des océans (∼1500 ans), la composition isotopique en Nd d'une masse océanique reflète donc son origine géographique et lithologique.

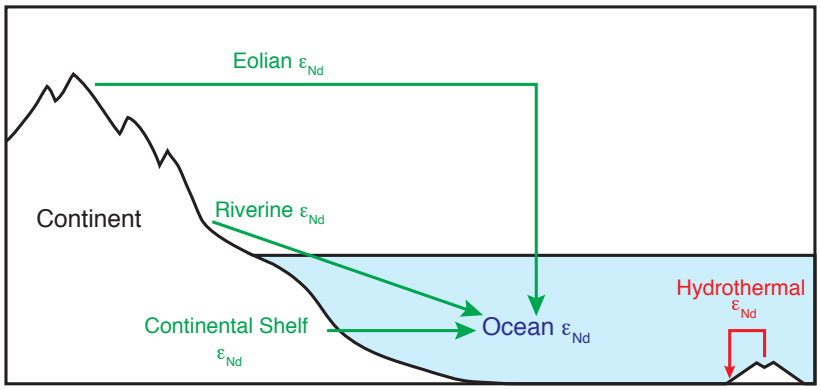



FIGURE *1 – Schema résumant les principales sources de Nd contenu dans les océans. Adaptée de Frank et al. (2002a)*

Pour plus de simplicité, la composition isotopique en Nd est notée $\varepsilon_{\mathrm{Nd}}$ et calculée suivant l'équation suivante :

$$\varepsilon_{\mathrm{Nd}} = \left( \frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{ech}}{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}{}^{1}} - 1 \right) \times 10^4 \quad (1)$$

Depuis les premiers travaux de *Piepgras & Wasserburg* (1980, 1983); *Goldstein & Jacobsen* (1987) et *Jeandel* (1993), de nombreuses études ont prouvé la pertinence du Nd comme traceur des masses océaniques actuelles, de leur provenance et de leurs mélanges (*Blanckenburg*, 1999;

1. CHUR (Chondritic Uniform Reservoir) représente la valeur actuelle de la terre primitive (*Bouvier et al.*, 2008).

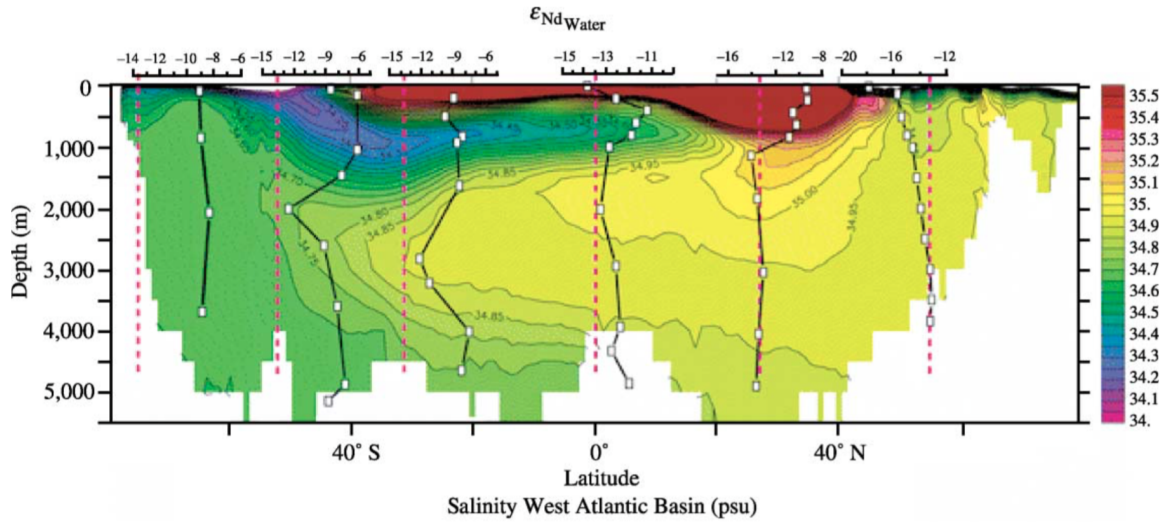



FIGURE *2 – Transect de la salinité des eaux de l'Océan Atlantique ouest, du Sud (gauche) au Nord (droite). Sont aussi affichés les compositions isotopiques en Nd de 6 profils océaniques actuels. Tirée de Blanckenburg (1999).*

*Tachikawa et al.*, 1999; *Blanckenburg & Thomas*, 2001; *Frank et al.*, 2002a; *Tachikawa*, 2003; *Jeandel et al.*, 2007). Son rôle de traceur est par exemple parfaitement illustré dans la Figure 2 où le plongement des eaux froides et salées (en jaune) dans le nord de l'Océan Atlantique (sud du Groenland) est enregistré par les isotopes du Nd . En effet, ceux-ci conservent la composition isotopique héritée des continents anciens du Nord ($\varepsilon_{Nd}$∼-13.5 - ligne pointillée rouge) durant le transport vers le sud de ces eaux froides.

## 1.2 Paléocéanographie

### 1.2.1 $\varepsilon_{Nd}$ dans les débris de poissons

Les fortes concentrations en terres rares (REE) que les apatites biogéniques acquièrent après la mort de l'organisme et l'origine marine de ces éléments (*Arrhenius & Bramlette*, 1954; *Bernat*, 1975) ont naturellement poussé les géochimistes à proposer ces fractions sédimentaires en tant que témoins de la composition chimique passée des océans. L'analyse couplée des compositions isotopiques du Nd de carbonates et phosphates marins actuels (*Wright et al.*, 1984; *Shaw & Wasserburg*, 1985) puis du Nd et Sr de dents de poissons Cénozoïques (*Staudigel et al.*, 1985) ont prouvé le potentiel des isotopes du Nd comme outil paléo-océanographique. Depuis,

les compositions isotopiques en Nd de diverses phases authigènes (nodules de Fer et Manganèse (*Abouchami et al.* 1997; *Burton et al.* 1997; *Christensen et al.* 1997; *O'Nions et al.* 1998; *Blanckenburg* 1999; *Burton et al.* 1999; *Reynolds et al.* 1999), dents de poissons (*Thomas et al.* 2003; *Puceat et al.* 2005; *MacLeod et al.* 2008; *Dera et al.* 2009; *MacLeod et al.* 2011; *Martin et al.* 2012) ou les foraminifères (*Vance & Burton*, 1999; *Burton & Vance*, 2000) contenus dans les sédiments marins, ont révélé des changements de la circulation océanique durant le Cénozoïque et le Mésozoïque.

### 1.2.2 $\varepsilon_{Nd}$ dans les encroûtements de Fe-Mn

Si les débris de poissons ou les nodules de Fer et de Manganèse sont de robustes archives de la composition chimique des océans, ils héritent de certaines limitations spatiales et temporelles. En effet, les dents ou débris de poissons sont souvent présents en faibles quantités ou parfois absents des sédiments. De la même façon, les nodules de Fe-Mn ont une croissance lente (plusieurs mm/Ma) et moyennent donc les compositions isotopiques sur plusieurs milliers d'années (*Frank et al.*, 2002b).

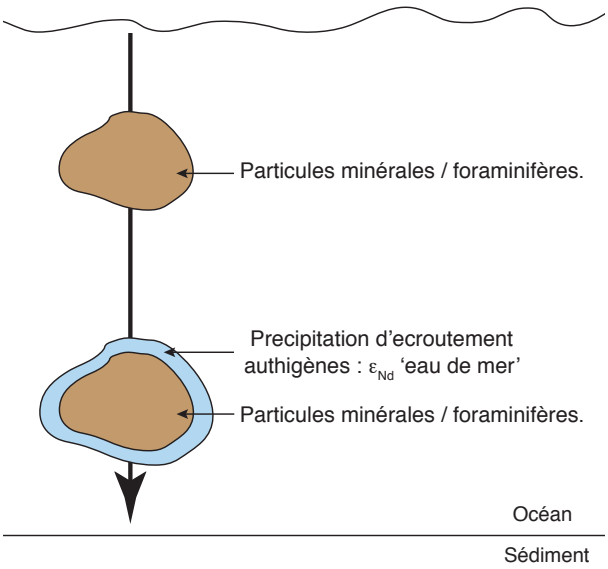



FIGURE *3 – Représentation schématique du processus de précipitation de fractions authigènes autour de particules marines de type minérales ou biogéniques (foraminifères).*

De fait, l'extraction des métaux traces contenus dans les encroutements authigènes de Fer et de Manganèse qui entourent les foraminifères et certaines particules minérales présentes dans les

sédiments (*Chester & Hughes* 1967, Fig. 3) permet un échantillonnage beaucoup plus étendu à la fois spatialement mais également temporellement. Les dernières années ont vu nombres d'études testant et utilisant ces méthodes d'extraction que l'on nomme "leaching" (*Rutberg et al.*, 2000; *Bayon et al.*, 2002; *Gourlan et al.*, 2008, 2010) afin de mesurer les compositions isotopiques en Nd enregistrées dans ces encroutements (*Bayon et al.*, 2004; *Martin et al.*, 2012; *Moiroud et al.*, 2013). Notons que plusieurs études ont questionné le caractère authigène des fractions extraites par l'étude de leur composition en Nd mais également des terres rares (*Gutjahr et al.*, 2007; *Martin et al.*, 2010; *Elmore et al.*, 2011; *Wilson et al.*, 2013).

## 2 Processus continentaux : le couple $\varepsilon_{Nd}$ - $\varepsilon_{Hf}$

De la même façon que les fractions authigènes ou biogéniques des sédiments apportent des informations sur la composition océanique, les fractions détritiques des sédiments peuvent apporter des informations concernant leurs sources mais aussi sur les processus continentaux (transport et érosion) précédant leur dépôt.

Le couple isotopique $\varepsilon_{Nd}$-$\varepsilon_{Hf}$ est particulièrement intéressant car bien que les roches d'origine magmatique sont corrélées dans un espace $\varepsilon_{Nd}$ vs. $\varepsilon_{Hf}$ (Figure 4), les sédiments océaniques affichent une variabilité isotopique très importante (*Patchett et al.*, 1984; *Vervoort et al.*, 1999, 2011; *Bayon et al.*, 2009; *Carpentier et al.*, 2009; *Garçon et al.*, 2013). Pour un $\varepsilon_{Nd}$ donné, les fractions sédimentaires authigènes (nodules et croûtes de Fe-Mn) et, dans une moindre mesure, les sédiments fins et riches en argiles présentent des $\varepsilon_{Hf}$ plus radiogéniques que les fractions plus grossières et riches en sables et zircons (Figure 4).

Les rapports Sm/Nd des différents phases minérales (fines et grossières) sont similaires et ces fractions évoluent avec le temps vers des compostions isotopiques ($\varepsilon_{Nd}$) semblables, faisant du Nd un puissant outil de traçage de source (*Goldstein et al.*, 1984; *Garçon et al.*, 2014). En revanche, les rapports Lu/Hf de ces mêmes phases minérales peuvent être très différents (*Patchett et al.*, 1984; *Garçon et al.*, 2014) et leurs compositions isotopiques ($\varepsilon_{Hf}$) évolueront vers des valeurs différentes. Ce phénomène de découplage des deux systèmes isotopiques est schématisé dans la figure 5.

Si les raisons de ce découpage isotopique sont toujours débattues (*Bayon et al.*, 2009; *Garçon et al.*, 2013, 2014; *Bayon et al.*, 2016), il est évident qu'il est directement relié aux processus d'érosion, d'altération et de transport continentaux contrôlant l'apport de ces différentes frac-

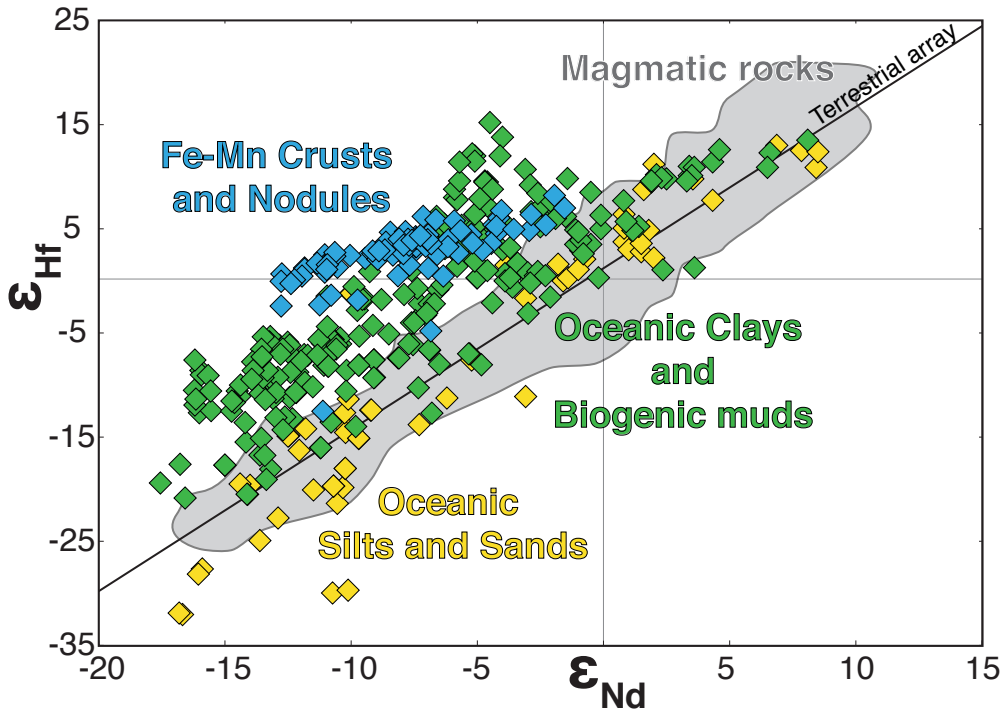



FIGURE *4* – *Compositions isotopiques en Nd et Hf de sédiments océaniques. Nodules et croûtes de Fe-Mn proviennent de Albarède et al. (1997), Godfrey et al. (1997), Albarède et al. (1998), David et al. (2001) et van de Flierdt et al. (2006). Les sédiments fins et riches en argiles proviennent de White et al. (1986), Othman et al. (1989), McLennan et al. (1990), Pearce et al. (1999), Vervoort et al. (1999), Woodhead et al. (2001), Vlastélic et al. (2005), Prytulak et al. (2006), Carpentier et al. (2008, 2009), Chauvel et al. (2009), Bayon et al. (2009) et Vervoort et al. (2011). Les sédiments riches en sables et zircons sont tirés de McLennan et al. (1990), Vervoort et al. (1999), Prytulak et al. (2006), Bayon et al. (2009), Carpentier et al. (2008, 2009) et Vervoort et al. (2011). L'équation de la "terrestrial array" est celle de Vervoort et al. (2011)*

tions minéralogiques et leurs proportions aux bassins sédimentaires. Par conséquent, le couple $\varepsilon_{Nd}$ - $\varepsilon_{Hf}$ est un puissant outil paléoclimatologique.

## 3 Plan du manuscript

J'ai réalisé une étude géochimique complète de sédiments marins associés à un événement anoxique particulier (OAE2, 93.5 Ma), et ce pour deux sections marines représentant différents environnements de dépôt. J'ai analysé les compositions isotopiques (Nd-Hf-Pb) mais aussi les concentrations en éléments majeurs et traces de ces sédiments sur roche totale. De plus, une

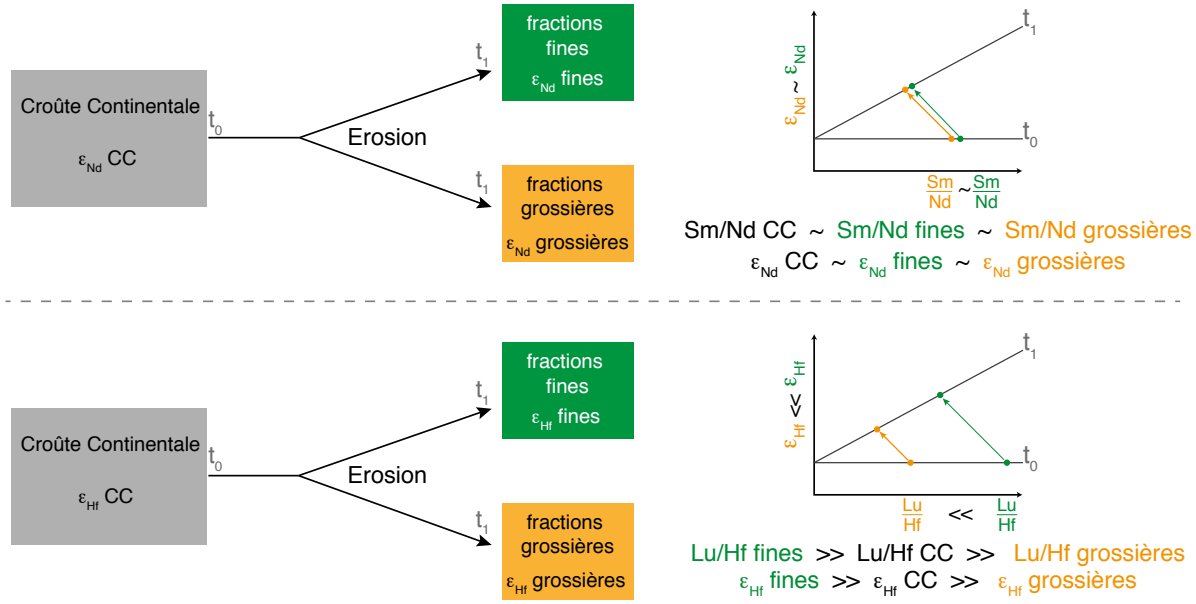



FIGURE 5 – *Représentation schématique de l'effet des processus d'érosion sur le découplage des isotopes du Nd et de l'Hf. Les isochrones schématisées pour $t_0$ et $t_1$ illustrent les différences de composition isotopique en Hf entre les fractions minéralogiques (fines et grossières).*

grande partie de ces échantillons ont subi un protocole de leaching afin d'analyser les fractions authigènes/biogéniques et les fractions résiduelles (détritiques) de ces sédiments.

Ces résultats devraient non seulement nous permettre de déterminer si des changements du régime d'altération continentale sont responsables du déclenchement des OAEs (via les $\varepsilon_{Nd}$-$\varepsilon_{Hf}$ de la fraction détritique) mais également si des changements de la circulation océanique ont accompagné l'événement étudié (via les $\varepsilon_{Nd}$ de la fraction authigène). De plus, l'étude complète des concentrations en éléments traces extraits lors des processus de leaching des sédiments devrait nous permettre de mieux définir la nature des fractions extraites lors des leachings.

Le premier chapitre présente et définit le principal objet de notre étude : les Evénements Océaniques Anoxiques. Nous reviendrons dans une première partie sur l'histoire qui accompagne ces événements climatiques : de la première observation de leurs dépôts caractéristiques au XIX° siècle aux divers scénarios proposés afin d'expliquer leur déclenchement. Une seconde partie sera consacrée à la description des deux sections marines étudiées au cours de ma thèse ainsi qu'à leur échantillonnage.

Le second chapitre décrit l'intégralité des méthodes d'analyses que j'ai utilisé afin d'acquérir les résultas de cette thèse. Nous y détaillerons dans l'ordre les méthodes de leaching et de dissolution nécessaires à l'analyse des différentes fractions qui composent les sédiments, avant de nous pencher sur les méthodes d'analyses des éléments traces, des isotopes du Nd, de l'Hf et du Pb avant de terminer par les méthodes de mesure des éléments majeurs.

Le troisième chapitre est une étude détaillée des compositions isotopiques en Nd et Hf ainsi que des concentrations en éléments traces de deux sections marines centre-atlantiques où est exprimé l'Evénement Océanique Anoxique 2 (OAE2). Cette section qui s'articule autour d'un article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta* représente la première étude du système isotopique Nd-Hf et de son découplage à travers un événement anoxique. Il vise à déterminer si des changements isotopiques majeurs sont observables avant, pendant ou après l'OAE2.

Le quatrième chapitre est présenté sous forme d'un article dont la soumission à *Chemical Geology* est prévue prochainement. Ce chapitre est une étude complète du comportement des éléments traces (39 éléments) durant les processus de leaching des sédiments marins. Trop souvent limités à l'étude des REE, une étude plus étendue des concentrations en éléments traces des leachates pourrait apporter de plus amples informations quant à la nature de ces fractions ou des facteurs contrôlant leur composition (lithologie et/ou méthodes de leaching).

Le cinquième chapitre repose sur l'étude couplée des compositions isotopique en Nd et des concentrations en terres rares obtenues par leaching des sédiments marins de nos deux sites d'études. Dans cet article qui sera soumis à *Paleoceanography*, nous nous interrogerons sur la nature des fractions extraites par leaching et tenterons de répondre à la question suivante : Les fractions authigènes leachées représentent-elles la composition passée de l'eau de mer ? De plus, nous discuterons les compositions isotopiques obtenues puisqu'elles représentent un potentiel enregistrement de la circulation océanique dans l'Océan Atlantique durant l'OAE2.

Ce manuscript se terminera par une conclusion dans laquelle nous résumerons les principaux résultats présentés dans les différents chapitres ainsi que les interprétations proposées au sein des trois articles qui constituent cette thèse. Ces conclusions seront accompagnées des questions

et perspectives que ces études posent. Enfin, une tentative de datation par la mesure des compositions isotopiques du Pb de black shales échantillonnés lors de ma thèse est présentée en annexe.

Chapitre I

# Les Évenements Océaniques Anoxiques

Ce premier chapitre a pour objectif de définir et donner un historique des Evénements Océaniques Anoxiques. Nous reviendrons ici sur les principales caractéristiques des OAEs mais aussi sur les principaux outils géochimiques associés à leur étude. Dans une seconde partie, nous détaillerons le cadre géologique de cette étude et plus précisément les deux sections marines étudiées au cours de ma thèse.

## Sommaire

**1 Définitions . . . . . 25**
1.1 Premiers indices : les black shales ou le "livello Bonarelli" . . . . . 25
1.2 Etudes récentes : Définition des OAEs . . . . . 26
1.3 Excursions Isotopiques - Isotopes stables du Carbone . . . . . 26
1.4 Déclenchement des OAEs . . . . . 29
**2 Sites étudiés et Echantillonnage . . . . . 31**
2.1 L'Événement Océanique Anoxique 2 - OAE2 . . . . . 31
2.2 Section de Taghazoute . . . . . 31
2.3 Site DSDP 367 . . . . . 33

# 1 Définitions

## 1.1 Premiers indices : les black shales ou le "livello Bonarelli"

Comme leur nom l'indique, les Evénements Océaniques Anoxiques correspondent à des périodes où les océans ou certaines regions océaniques étaient dépourvus d'oxygène. Cette anoxie entraina une conservation des particules organiques au sein de sédiments typiques des OAEs : les black shales. C'est en 1891 que le géologue italien Guido Bonarelli décrit pour la première fois de la manière suivante ces shales bitumineux datant du Crétacé supérieur dans la région des Marches italiennes :

*"uno strato di scisto bituminoso dello spessore di un metro circa"* Bonarelli (1891).

*"une strate de schistes bitumineux ayant une épaisseur d'environ un mètre".*

FIGURE *I.1 – Livello Bonarelli, Furlo, ITALIE. Les lignes pointillées indiquent le dépôt de black shales associé à l'Evénement Océanique Anoxique 2 (∼93.5Ma).*

Une définition plus précise fut donnée par *Arthur & Sageman* (1994) définissant les black shales comme des pélites marines et laminées contenant un Carbone Organique Total (COT) >1%

Si aujourd'hui de nombreux affleurements de black shales synchrones confirment le caractère global des événements anoxiques, ce ne fut que près de 100 ans après la description de l'affleurement de Furlo (Fig. I.1) par *Bonarelli* (1891), lors des campagnes en mer DSDP Leg 32 et Leg 33, que *Schlanger & Jenkyns* (1976) notent la présence de black shales aux limites Aptien-Albien (∼112 Ma) et Cenomanien-Turonien (∼93.5 Ma) au sein de divers domaines océaniques (des mers intercontinentales aux bassins océaniques profonds) et déduisent le caractère global de certains de ces événements.

## 1.2 Etudes récentes : Définition des OAEs

Afin d'expliquer la présence de dépôts de black shales de même âge retrouvés non seulement dans l'océan Atlantique profond et peu profond mais aussi dans les dépôts de la Tethys et du Pacifique, *Schlanger & Jenkyns* (1976) proposent un modèle d'expansion des zones minimum d'oxygénation océanique à travers le globe entraînant un dépôt brutal de sédiments riches en matière organique (black shales) sur les marges exposées à cette zone dépourvue d'oxygène. Ils proposent alors de nommer ces changements d'oxygénation de l'océan global "Evénements Océaniques Anoxiques" ou OAE.

Dans les années suivantes, le développement du programme DSDP (Deep Sea Drilling Project : 1968-1983) permet l'accès à une incroyable quantité d'échantillons provenant des bassins océaniques. Ainsi, de nombreuses études (*Arthur*, 1976; *Arthur & Schlanger*, 1979; *Brumsack*, 1980; *Demaison & Moore*, 1980; *Jenkyns*, 1980; *Einsele & Wiedmann*, 1982; *Pomerol*, 1983; *Jenkyns*, 1985; *Herbin et al.*, 1986; *Arthur & Natland*, 2013) ont révélé la présence de black shales riches en COT d'âge Crétacé dans les bassins atlantiques, pacifiques et thethysiens (Figure I.2, *Trabucho Alexandre et al.* 2010). C'est ainsi que près d'une dizaine d'événements océaniques anoxiques ont été découverts durant les 40 dernières années et sont résumés dans la figure I.3 .

## 1.3 Excursions Isotopiques - Isotopes stables du Carbone

Puisqu'ils sont caractérisés par un enfouissement brutal et massif de carbone organique ($^{12}C$), un bouleversement du cycle isotopique du carbone est très vite observé dans les sédiments

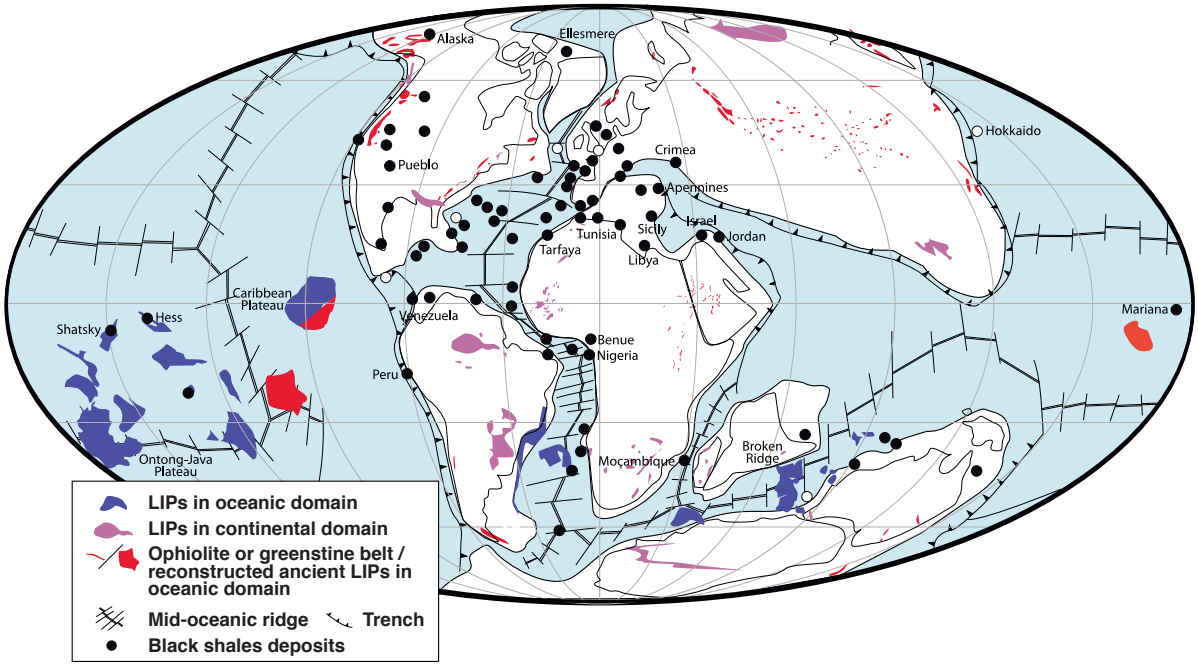



FIGURE *I.2 – Reconstruction paléogéographique du Crétacé moyen affichant les sections sédimentaires où sont enregistrés des OAEs. Tirée de Trabucho Alexandre et al. (2010)*

associés aux OAEs. En effet, *Scholle & Arthur* (1980) rapportent pour la première fois une excursion positive du $\delta^{13}$C [1] à la limite Cenomanien-Turonien.

Cette excursion positive, mesurée dans les carbonates ou dans la matière carbonée marine reflète donc l'enfouissement de quantités massives de matière organique ($^{12}$C) et son retrait des océans. Mais si dans la majorité des OAEs le signal isotopique mesuré présente une excursion positive, pour les événements OAE1b (∼112 Ma), OAE1a (∼120 Ma) et T-OAE (∼183 Ma) les valeurs isotopiques mesurées dans les carbonates et la matière organique décrivent des excursions en $\delta^{13}$C positives puis négatives (*Jenkyns & Clayton*, 1986, 1997; *Menegatti et al.*, 1998; *Schouten et al.*, 2000; *Jenkyns*, 2003; *Herrle et al.*, 2004). Ces variations isotopiques indiquent que dans certains cas, un apport de carbone organique précède ou accompagne l'enfouissement brutal de carbone organique dans les black shales (*Jenkyns*, 2010).

Le caractère global des OAEs entraine un enregistrement des excursions isotopiques associées dans l'intégralité des bassins océaniques et font du $\delta^{13}$C un puissant outil de corrélation tem-

1.
$$\delta^{13}C = \left( \frac{^{13}C/^{12}C_{ech.}}{^{13}C/^{12}C_{std.}} \times 1000 \right)$$

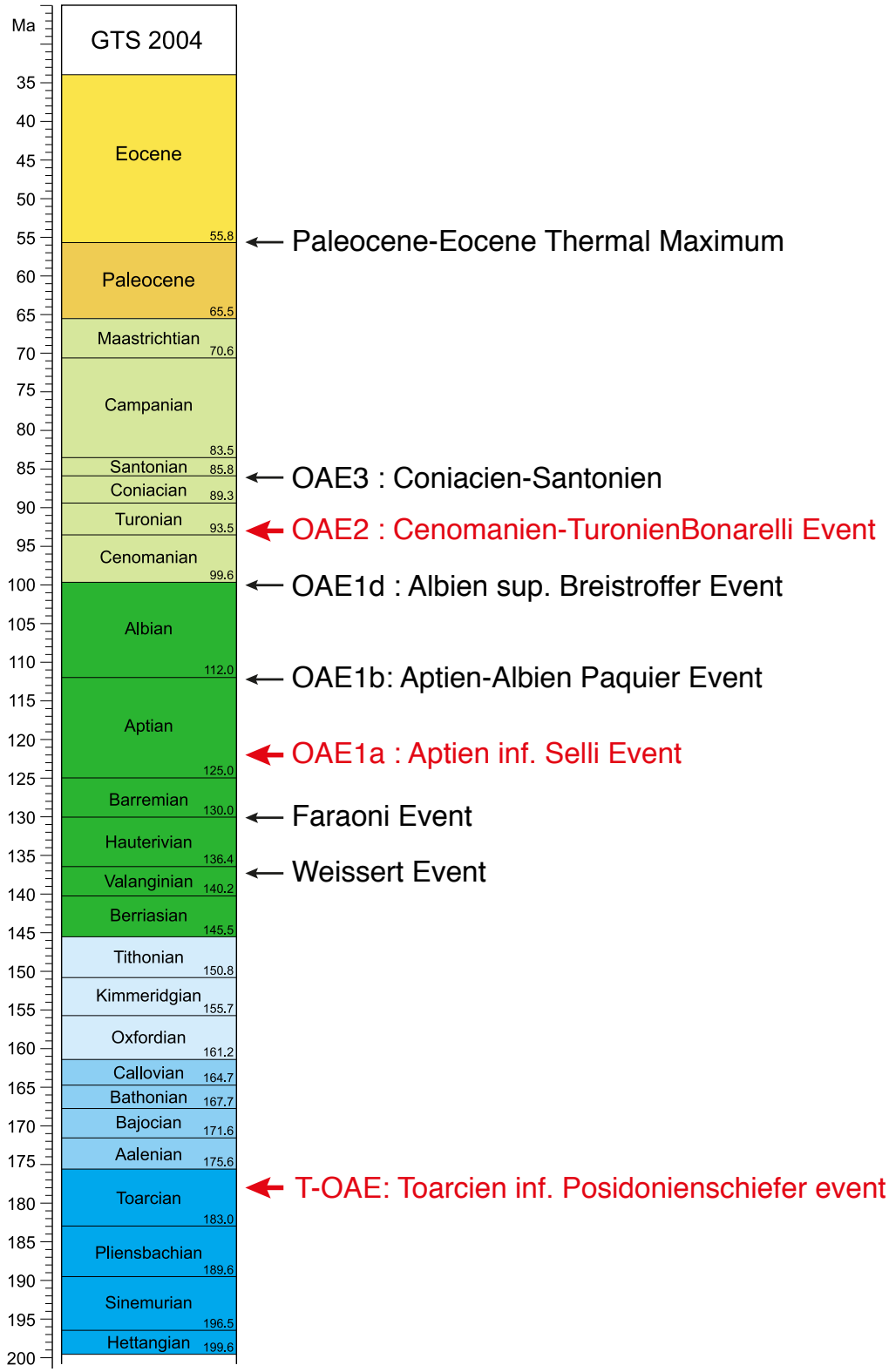



FIGURE *I.3 – Chronologie des Evénements Océaniques Anoxiques à travers le Mésozoïque et décrits par Jenkyns (2010)*

porelle des différentes sections (*Scholle & Arthur*, 1980). Les anomalies isotopiques du carbone définissent temporellement les événements anoxiques et non les black shales dont le dépôt est contrôlé localement. Les sections sédimentaires sont corrélées temporellement par la comparaison des variations en $\delta^{13}C$ avec une coupe de référence dont les âges sont connus. Par exemple, les sections Cenomano-Turoniennes (OAE2, 93.5 Ma) sont datées par comparaison avec les variations isotopiques de la coupe de Pueblo, Colorado (*Keller et al.*, 2004). Cette section est datée précisément par biostratigraphie et par datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ de couches de bentonites magmatiques intercalées durant l'excursion positive en $\delta^{13}C$. Cette méthode a permis de mettre en évidence une multitude de sections sédimentaires où est exprimée l'excursion isotopique de l'OAE2 (*Scholle & Arthur*, 1980; *Pomerol*, 1983; *Kuypers et al.*, 2002; *Keller et al.*, 2004; *Kuhnt et al.*, 2004; *Bowman & Bralower*, 2005; *Kolonic et al.*, 2005; *Jarvis et al.*, 2006; *Damsté et al.*, 2008; *El-Sabbagh et al.*, 2011; *Bomou et al.*, 2013; *Bąk et al.*, 2016) et qui font de l'OAE2 l'événement anoxique et climatique le plus important du mésozoïque. En raison de sa vaste extension géographique, l'événement associé à la limite Cenomanien-Turonien (OAE2) est ainsi le plus étudié et la majorité des interprétations qui suivront ainsi que cette étude concerneront la limite C-T et plus précisément l'excursion positive du $\delta^{13}C$ associé à cet événement.

## 1.4 Déclenchement des OAEs

Bien que les événements anoxiques aient été décrits il y a près de quarante ans, il apparait que les mécanismes à l'origine de ces événements restent encore débattus. Les premiers grands débats qui animèrent la communauté scientifique concernent les modèles d'enfouissement de matière organique durant les OAEs et très vite, deux modèles s'opposent : conservation vs. production. Le premier considère que l'enfouissement de matière organique est le seul résultat d'une expansion des zones d'oxygénation minimum résultant d'une stratification des eaux océaniques (*Schlanger & Jenkyns*, 1976; *Demaison & Moore*, 1980; *Pedersen & Calvert*, 1991). Le second modèle, aujourd'hui communément admis, propose que le facteur majeur derrière le dépôt de black shales est un fort apport de nutriments entrainant une production primaire océanique accrue suivie par une anoxie globale des eaux (*Erbacher et al.*, 1996; *Kuypers et al.*, 2002; *Jenkyns*, 2010).

De ce fait, le débat actuel est focalisé sur cette source de nutriments et deux théories dominantes émergent : un apport de nutriments massif aux océans par une source hydrothermale

(Large Igneous Provinces, *Sinton & Duncan* 1997) ou résultat d'une altération continentale intense (*Erbacher et al.*, 1996).

### 1.4.1 Les Provinces Basaltiques ou LIPs

La simultanéité de plusieurs OAEs et de la mise en place de grandes provinces basaltiques (LIP) entraînent *Sinton & Duncan* (1997) à proposer les provinces magmatiques comme source de nutriments hydrothermaux tels que le Fer, fertilisant les eaux de surfaces et stimulant la productivité primaire durant les OAEs. S'appuyant sur les observations d'*Orth et al.* (1993) relevant de fortes anomalies positives en métaux traces dans plus de 10 sections C-T, l'idée d'une contribution magmatique massive précédant certains OAEs est très vite reprise (*Sinton & Duncan*, 1997; *Kerr*, 1998; *Leckie et al.*, 2002; *Courtillot & Renne*, 2003; *Snow et al.*, 2005).

Plusieurs outils géochimiques ont été proposés pour tracer l'apport de matériel magmatique lors du développement des OAEs. Si les premières études concernent les abondances élémentaires mesurées dans les dépôts associés aux OAEs (*Orth et al.*, 1993; *Snow et al.*, 2005), la majorité des études actuelles focalisent leur attention sur l'étude de systèmes isotopiques stables ou radiogéniques. Les résultats obtenus sur les isotopes du Fe (*Holmden et al.*, 2016), du Cr (*Owens et al.*, 2012), du Sr (*Jones & Jenkyns*, 2001), du Pb (*Kuroda et al.*, 2007), de l'Os (*Turgeon & Creaser*, 2008; *Du Vivier et al.*, 2014) ou encore du Nd (*MacLeod et al.*, 2008; *Martin et al.*, 2012; *Zheng et al.*, 2013) semblent indiquer la contribution des LIPs dans le déclenchement des OAEs.

Dans le chapitre V, nous reviendrons plus en détail sur l'utilisation des isotopes du Nd comme traceur des LIPs durant l'OAE2 pour les deux sections marines détaillées dans la section suivante.

### 1.4.2 L'altération continentale

L'importante productivité primaire requise pour le développement des OAEs peut également être expliquée par un fort apport de nutriments en provenance du continent (*Erbacher et al.*, 1996) durant ces périodes chaudes (*Jenkyns*, 2010). Ces nutriments sont majoritairement le fer, les nitrates et le phosphore (*Monteiro et al.*, 2012) et les hautes teneurs en phosphore observées par *Mort et al.* (2007, 2008) avant l'OAE2 confortent ce scenario.

De la même façon que pour les LIPs, de nombreuses études ont tenté de relever une intensifi-

cation de l'altération continentale avant et pendant les OAEs par des mesures isotopiques de leurs dépôts. Les variations isotopiques observées du Sr (*Jones & Jenkyns*, 2001; *Frijia & Parente*, 2008) ou du Ca (*Blättler et al.*, 2011) ont également indiqué une intensification de l'altération continentale avant ou pendant le déclenchement des OAEs. De plus, par l'étude des isotopes du Li durant l'OAE2, *Pogge von Strandmann et al.* (2013) ont proposé un modèle hybride utilisant une éruption volcanique massive suivie d'une intense érosion du plateau volcanique.

Le chapitre III est donc consacré à la première étude du système isotopique Nd-Hf (sensible aux processus d'érosion continentale) à travers l'OAE2 dans les deux sites atlantiques étudiés.

# 2 Sites étudiés et Echantillonnage

## 2.1 L'Événement Océanique Anoxique 2 - OAE2

Comme nous l'avons vu dans la première partie de cette section, le Crétacé est une période qui fut confrontée à de multiples dépôts de black shales durant des périodes d'anoxie océanique globale (Figure I.3). Cependant, l'épisode associé à la limite Cénomanien-Turonien (OAE2, 93.5 Ma) est l'événement présentant l'expansion géographique la plus importante et ses dépôts se retrouvent dans tout l'océan Atlantique ainsi que dans les anciens bassins de la Téthys et dans les océans Pacifique et Indien (*Monteiro et al.*, 2012).

De fait, l'Evénement Océanique Anoxique 2 est l'événement le plus étudié à travers le monde et l'épisode que nous avons choisi d'étudier durant cette thèse. Deux sections atlantiques ont été choisies et sont localisées dans la figure I.4. Ces deux sections ont été séléctionées car l'OAE2 est identifié dans ces deux sections sédimentaires et elles représentent deux milieux de dépôts bien distincts : une section proximale donc proche de la côte durant le Crétacé reflétant les processus continentaux et une section plus distale reflétant les processus océaniques.

## 2.2 Section de Taghazoute

### 2.2.1 Description de la coupe

La section de Taghazoute est localisée sur la côté atlantique marocaine à 25km au nord de la ville d'Agadir. Le basin d'Agadir est situé à l'Ouest des massifs de l'Atlas et de l'Anti-Atlas (Figure I.4). La section s'étend du Cénomanien tardif au Turonien et est composée de sédiments carbonatés. L'étude complète des isotopes du Carbone et de l'Oxygène a été réalisée par *Jati*

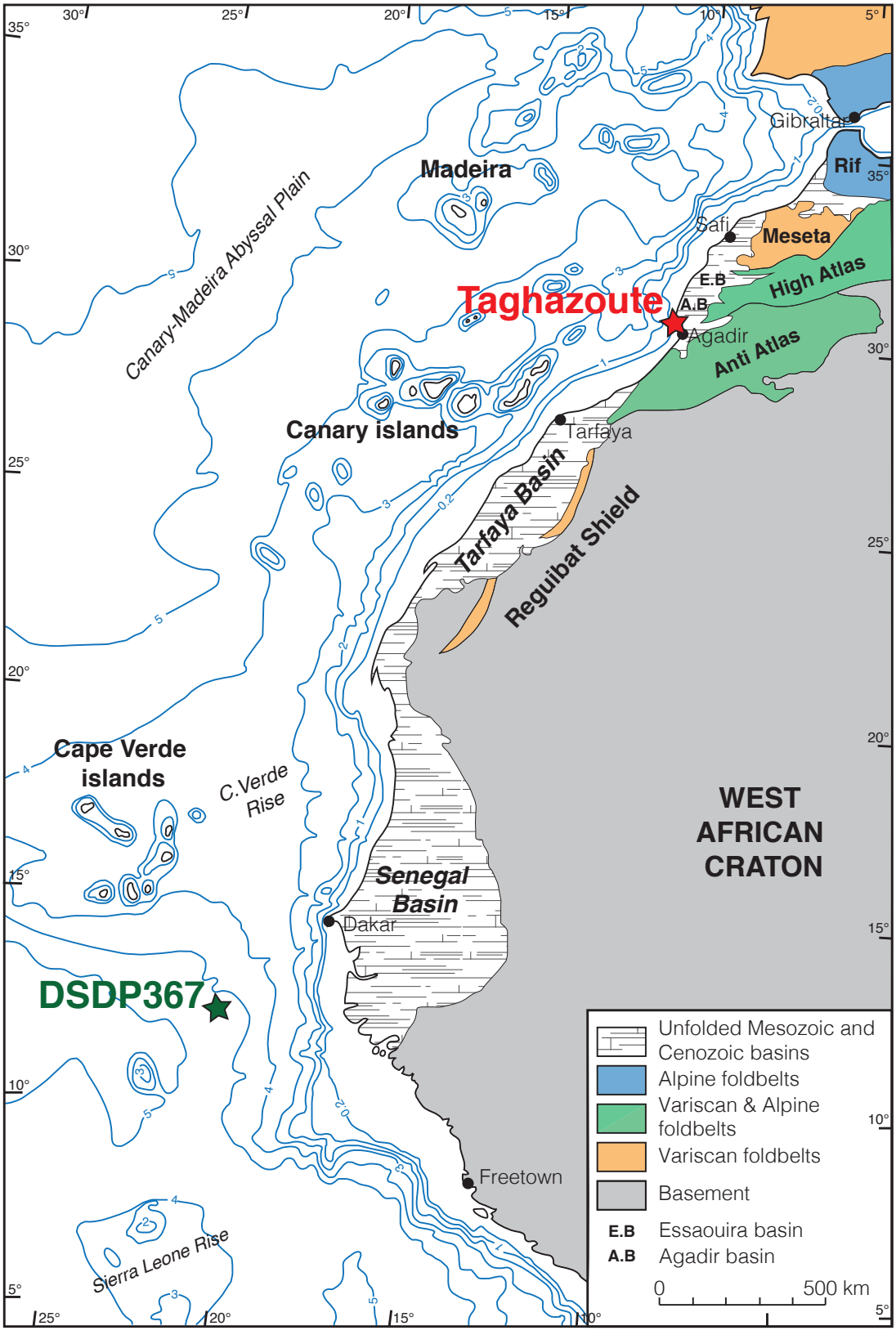



FIGURE *I.4 – Carte localisant les sites étudiés. Adaptée de Seibold (1982). Les contours noirs correspondent aux traits de côte actuels et les lignes bleues indiquent la bathymétrie actuelle (en km).*

*et al.* (2010) et le log stratigraphique de la section est présenté dans la figure I.5.

Comme affiché dans la figure I.5 et dans les études de *Jati et al.* (2010) et *Gertsch et al.* (2010), l'excursion positive en $\delta^{13}C$ est reconnue à la limite Cénomanien-Turonien et atteste de l'enregistrement de l'OAE2 à Taghazoute. En revanche, le dépôt de black shales est dans le cas de Taghazoute postérieur à l'anomalie isotopique (Figure I.5). Ce décalage est attribué à une profondeur trop faible durant l'OAE2 à Taghazoute pour le dépôt de sédiments de type black shales, qui se déposeront plus tard lorsque le niveau marin est assez profond (*Gertsch et al.*, 2010).

En détail, la section est composée pour le Cénomanien de sédiments carbonatés néritiques (<200m de profondeur). Un certain nombre de cycles de transgression et régression sont enregistrés dans les alternances de marnes et de calcaires (∼100m) et sont parfois interrompus par des bancs de lumachelles à huitres (zone intertidale). La partie Turonienne est composée de black shales attestant d'une profondeur plus importante et d'une anoxie de la colonne d'eau. Si le début du Turonien est composé exclusivement de black shales (∼20m), ils sont ensuite interstratifiés avec des alternances marnes-calcaires de 1 à 3m d'épaisseur (Figure I.5). La limite Cénomanien-Turonien est confirmée par la disparition de l'espèce *R. Cushmani* et l'apparition de l'espèce *H. Helvetica* à 107m (*Jati et al.*, 2010).

### 2.2.2 Echantillonage

L'intégralité des échantillons de Taghazoute étudiés au cours de ma thèse ont été échantillonnés en Octobre 2013 avec l'aide d'Etienne Jaillard et de Fabienne Giraud. Parmi la centaine d'échantillons collectés durant cette mission, 34 ont été sélectionnés pour les analyses géochimiques avec un pas d'échantillonnage resserré au début de l'excursion isotopique et à limite C-T (Figure I.5).

## 2.3 Site DSDP 367

### 2.3.1 Description de la section

Le site 367 est localisé aujourd'hui au large des côtes sénégalaises (∼300 km) et a été choisi comme équivalent profond de la section de Taghazoute. Foré durant le Leg 41 du projet *Deep Sea Drilling Project* en Mars 1975 dans le basin du Cap-Vert, l'un des objectifs principaux de cette campagne était de comparer l'évolution sédimentaire des bassins centre-atlantiques aux

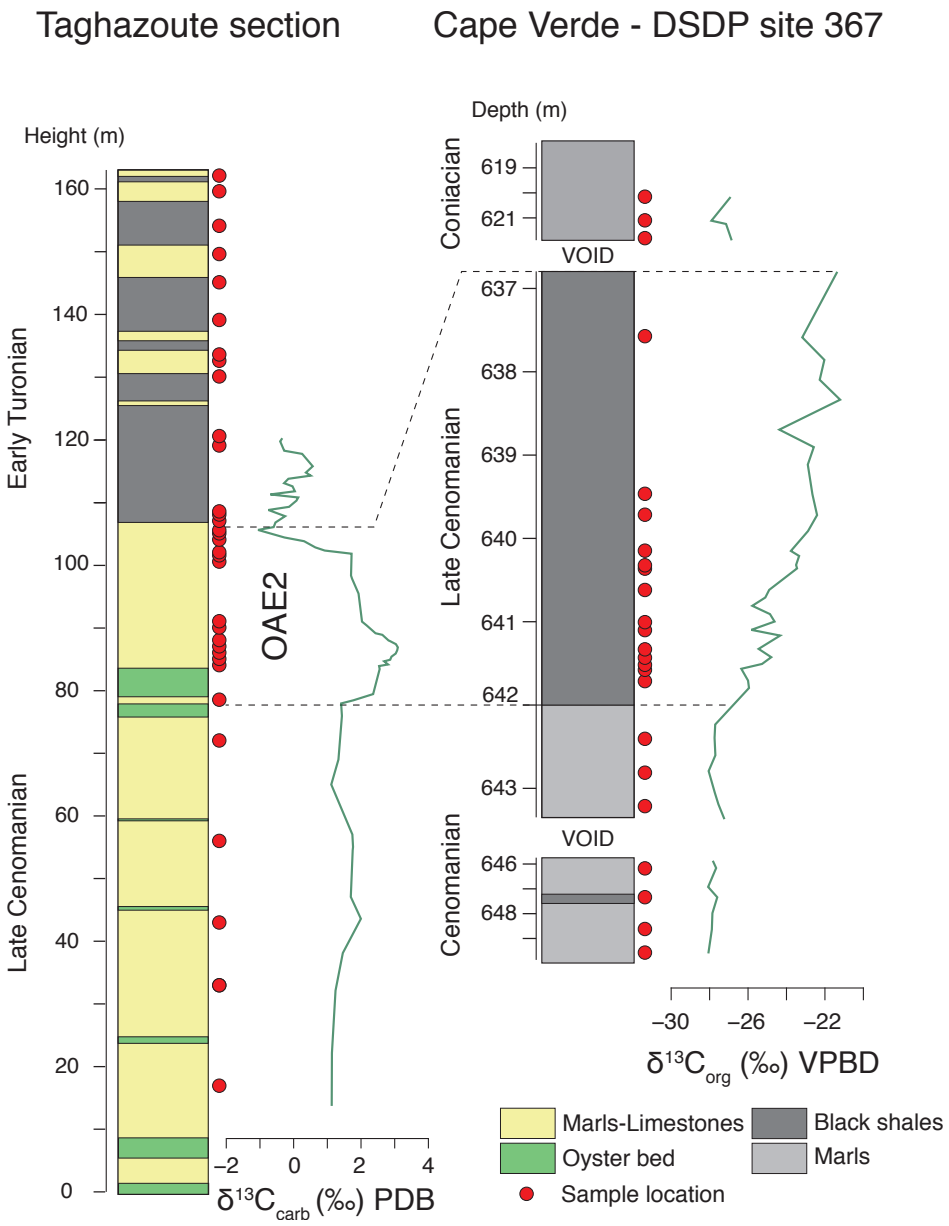



FIGURE *I.5 – Logs simplifiés des sections de Taghazoute et du Cap-Vert. Les données en $\delta^{13}C$ proviennent de Jati et al. (2010), Kuypers et al. (2002) et C. Thomazo (comm. pers.). Tirée de Pimbert et al. (Submitted to GCA)*

bassins nord-américains (*Lancelot & Seibold*, 1978). De la même façon que dans les bassins nord-américains, la section comprend une épaisseur de black shales d'âge Cénomanien qui est associée à l'OAE2 (*Herbin et al.*, 1986). Ici le dépôt de black shales est synchrone de l'excursion positive du $\delta^{13}C$ et les résultats isotopiques de *Kuypers et al.* (2002) et *C. Thomazo (comm. pers.)* sont affichés dans la figure I.5. Notons que deux hiatus d'échantillonage existent et nous

privent d'échantillons Turonien. Les échantillons post-OAE2 sont ici d'âge Coniacien (*Lancelot & Seibold*, 1978).

Du fait d'une paléobathymetrie estimée à 3700m (*Chenet & Francheteau*, 1979), la section est très homogène et composée en grande partie de black shales. Néanmoins, seront nommés "black shales" les échantillons les plus riches en matière organique (>10% COT) et "marnes" les moins riches en matière organique ou en dehors de l'excursion isotopique de l'OAE2 (figure I.5).

### 2.3.2 Echantillonage

Les échantillons du forage DSDP 367 ont été obtenus par Christophe Thomazo par demande au 'repository' IODP et 24 ont été sélectionnés pour analyse. J'ai opté pour un échantillonnage régulier le long de la coupe avec un échantillonnage plus resserré au début de l'OAE2 (Figure I.5). La seconde partie de l'OAE2 (637-339m) reste cependant peu échantillonnée en raison du manque de matériel.

Chapitre II

# Principes et méthodes analytiques

Cette section détaille les différents principes et méthodes analytiques utilisés lors de ce travail de thèse, à savoir les différentes étapes de préparation chimique menant à l'analyse des concentrations en éléments majeurs, traces et des compositions isotopiques du Nd, de l'Hf et du Pb. Avant de décrire précisément les protocoles analytiques qui mèneront à ces analyses, nous introduirons le prétraitement qu'ont subi dans certains cas nos échantillons, à savoir la séparation par "leaching" des fractions qui composent un sédiment.

## Sommaire


**1 Lessivage et dissolution des échantillons . . . . . 41**

1.1 Méthodes de lessivages . . . . . 41

1.2 Dissolution totale des échantillons . . . . . 42

**2 Concentrations en Elements Traces . . . . . 42**

2.1 Préparation des échantillons . . . . . 44

2.2 Mesures sur ICP-MS . . . . . 44

2.3 Validation des données . . . . . 47

**3 Compositions isotopiques du Nd, Hf et Pb . . . . . 52**

3.1 Séparation des éléments sur colonnes . . . . . 52

3.2 Mesures sur MC-ICP-MS . . . . . 55

3.3 Validation des résultats . . . . . 56

**4 Concentrations en Elements Majeurs . . . . . 61**

4.1 Préparation des échantillons . . . . . 61

4.2 Mesures sur ICP-AES . . . . . 61

4.3 Validation des données . . . . . 62

Dans la plupart des cas, les différentes étapes d'attaque chimique sont effectuées sur poudre. Tous les échantillons analysés lors de cette thèse ont été broyés par mes soins au laboratoire ISTerre dans des bols en agate à l'aide d'un broyeur planétaire. Ce procédé permet d'obtenir une poudre très fine et homogène. La qualité des mesures, est évaluée en effectuant pour chaque série d'analyse (∼11 échantillons) un duplicata (même échantillon passé deux fois) et un blanc de chimie qui subira le même protocole que les échantillons afin de quantifier la correction à apporter aux résultats si nécessaire.

# 1 Lessivage et dissolution des échantillons

## 1.1 Méthodes de lessivages

Comme décrit dans l'introduction de cette thèse, les compositions chimiques des différentes fractions qui constituent un sédiment apportent différentes informations. En plus des analyses réalisées sur roche totale, j'ai séparé ces fractions suivant deux méthodes chimiques. Cette séparation, ou "leaching" est effectuée par attaque de l'échantillon par un ou deux acides faiblement concentrés. Le surnageant ou "leachate" correspondant à une fraction biogénique/authigène est ainsi séparé du résidu correspondant à une fraction décarbonatée et détritique. Dans un souci de clarté, l'idée générale du leaching sur roche totale est résumée dans la figure II.1.

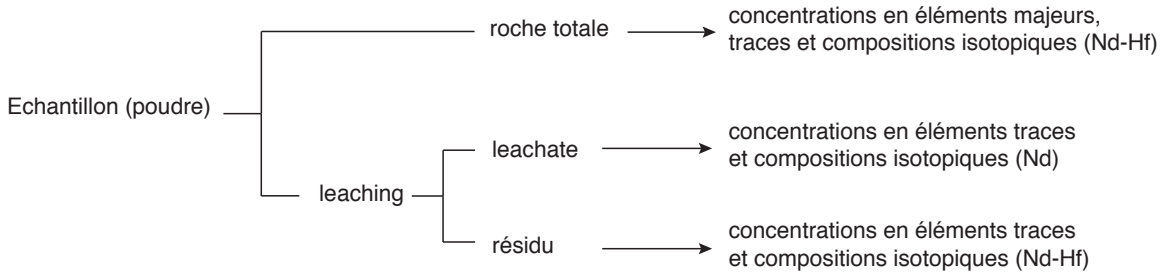



FIGURE *II.1 – Schema résumant le traitement des différentes fractions d'un sédiment.*

**Méthode 1 - *Gourlan et al.* (2008) :** Environ 300mg de poudre est attaquée par ∼10mL 1N acide acétique dans un bain à ultrasons pendant 2 heures. Le surnageant est ensuite prélevé, centrifugé à deux reprises puis évaporé à sec. Le résidu est repris dans 3mL 1N HBr en bain ultrasons pendant 1 heure, puis le surnageant est prélevé et jeté. Le résidu est ensuite rincé 2 à

3 fois à l'eau ultra-pure puis évaporé à sec.

**Méthode 2 - *Chester & Hughes* (1967); *Rutberg et al.* (2000); *Bayon et al.* (2002) :** Environ 300mg de poudre est attaquée par ∼10mL 0.35N acide acétique pendant 2 heures en bain ultrasons puis 12h à température ambiante. Le leachate est ensuite prélevé, centrifugé à deux reprises puis évaporé à sec. Le résidu est ensuite attaqué par ∼10mL 0.05 N HH (Hydroxylamine Hydrochloride) pendant 2 heures en bain ultrasons puis 12h à température ambiante. Le leachate est lui aussi prélevé, centrifugé et évaporé à sec. Le résidu est rincé 2 à 3 fois à l'eau ultra pure puis évaporé à sec.

### 1.2 Dissolution totale des échantillons

L'attaque par acide fort en bombes PARR des échantillons est une étape indispensable afin de dissoudre complètement les échantillons de sédiments. En effet, une dissolution incomplète des minéraux les plus résistants tels les zircons peut entrainer une incertitude importante sur certains éléments clefs comme le Zr ou l'Hf, dont le bilan est dominé par la présence ou absence de zircon. Chaque analyse sur roche totale et résidu de leaching nécessite donc une attaque par acide fort dans un mélange 2mL HF 24N + 20 gouttes $HClO_4$ + 20-30 gouttes $HNO_3$ 14N en bombe PARR à 140°C pendant trois semaines lui assurant une dissolution totale. Notons que les leachates ne nécessitent aucune dissolution en bombe ou savillex.

Après dissolution, les échantillons sont transvasés dans des béchers savillex, évaporés et repris deux à trois fois en $HNO_3$ 14N puis dilué dans un volume de 40mL à 120 mL $HNO_3$ 7N selon la masse de poudre attaquée. Une fraction de cette solution (∼10mL) , appelée solution mère, est conservée en pilulier et stockée au réfrigérateur pour l'analyse des concentrations en éléments traces. Le reste est conservé pour l'analyse des compositions isotopiques.

Les étapes des protocoles analytiques que subiront les différentes fractions sont résumées dans la figure II.2.

## 2 Concentrations en Elements Traces

L'analyse des concentrations en éléments traces est aujourd'hui principalement réalisée par spectrométrie de masse (ICP-MS). Cette technique permet une analyse relativement rapide de près de 40 éléments, des masses légères ($^{7}$Li) aux masses lourdes ($^{238}$U) par ionisation des

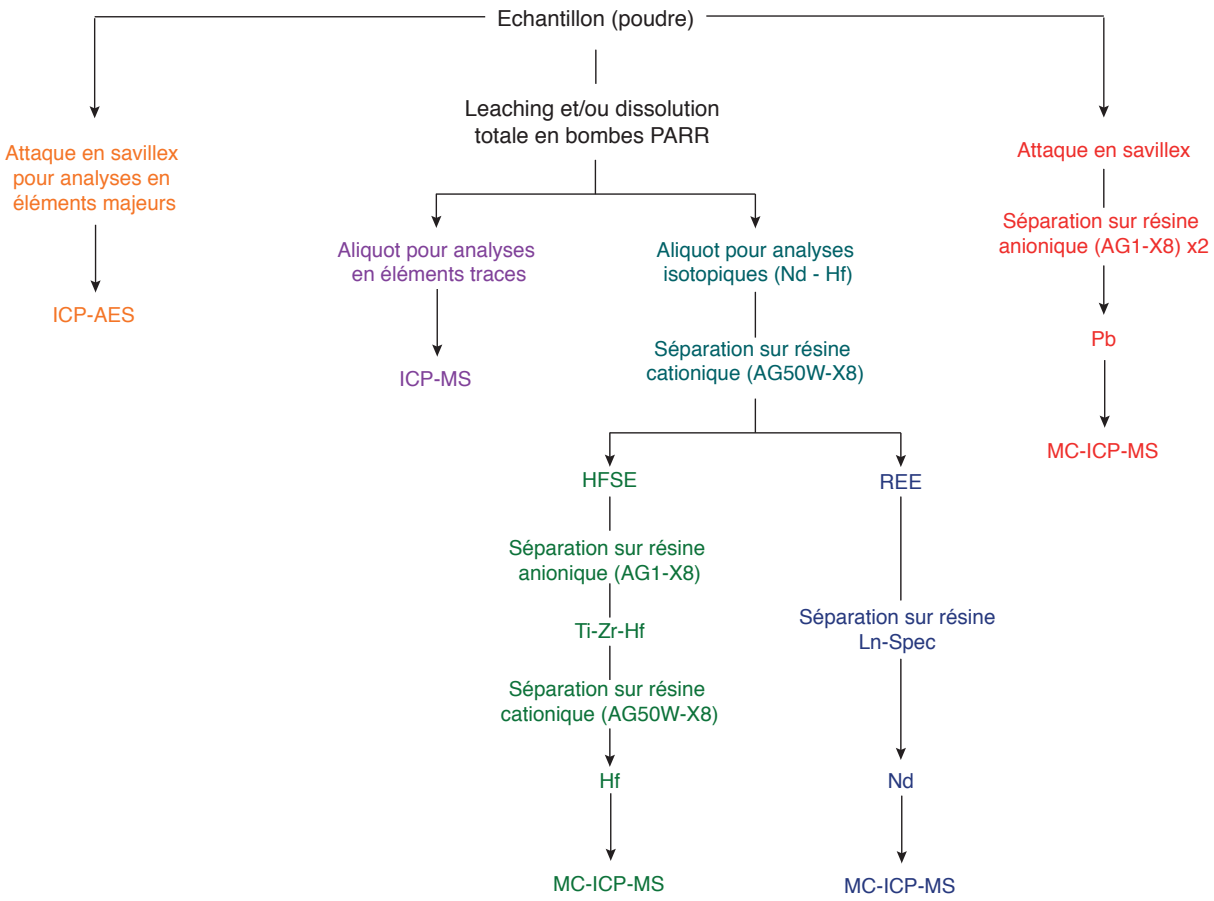



FIGURE *II.2 – Récapitulatif des différentes procédures analytiques utilisées pour l'analyse des concentrations en éléments majeurs et traces et des compositions isotopiques du Nd, de l'Hf et du Pb.*

échantillons en phase liquide. J'ai effectué ces analyses et mesures à ISTerre sur ICP-MS de marque Agilent 7500ce puis Thermo X serie 2.

## 2.1 Préparation des échantillons

Pour la préparation des solutions qui seront analysées sur l'ICP-MS, une fraction de solution mère contenant l'equivalent de 8mg d'échantillon est prélevée, spikée avec 300mg de solution contenant une quantité connue de Be, Ge, In, Tm et Bi. Cette solution de spike est utilisée afin de mesurer puis corriger la dérive instrumentale inhérente à la machine. L'aliquote pesée est ensuite évaporée puis diluée dans 40mL $HNO_3$ 2% + 0.025 N HF (dilution par 5000) avant passage sur ICP-MS.

**Séquence :** La séquence d'analyse classique est constituée comme ceci :

- Solution de reprise ($HNO_3$ 2% + traces HF)
- 1-2 blancs de chimie
- Solutions d'interférences (Ba, Ce et Pr+Nd) qui permettront de corriger les interférences isobariques
- 3-4 standards internationaux (Jsd2, Jsd3, Lksd1, BEN ou BHVO-2)
- Standard de calibration externe : BR24
- Echantillons et duplicatas
- Réplicas et 'bis'

## 2.2 Mesures sur ICP-MS

### 2.2.1 Principe de Fonctionnement de l'ICP-MS

L'ICP-MS est un spectromètre de masse utilisant une torche plasma à haute température (> 8000 K) pour ioniser les échantillons en phase liquide. Les échantillons sont introduits au sein du plasma grâce à une pompe péristaltique et un nébuliseur. Le faisceau d'ions traverse ensuite une interface composée de 2 lentilles et d'un système de pompage visant à diminuer la pression à l'entrée d'une lentille d'extraction à des valeurs d'environ $2.10^{-6}$ mbar. Le faisceau d'ions est ensuite introduit dans une cellule de collision. Cette cellule permet d'éliminer les molécules polyatomiques de plus grande taille par une diminution forcée du libre parcours moyen des ions au sein de la chambre de collision. Les ions formés passent par un système de focalisation

(lentilles) accélérant le faisceau. Celui-ci est ensuite acheminé vers le quadrupôle qui analysera les différents ions selon leur rapport masse/charge (m/z) avant de les quantifier grâce à un détecteur (multiplicateur d'électrons).

### 2.2.2 Corrections des données brutes

Le détecteur de l'ICP-MS délivre ses résultats sous forme de coups par seconde (cps), mais ces données brutes doivent être corrigées avant de pouvoir calculer les concentrations en éléments traces des échantillons.

**Correction des interférences isobariques :** Lors de l'ionisation des atomes, certains éléments se combinent avec des atomes d'oxygène et/ou d'hydrogène pour former des oxydes et hydroxydes. Ces complexes possèdent des masses égales à celles d'éléments analysés et interfèrent avec nos mesures. Il est donc nécessaire de quantifier et de corriger le taux de formation de ces oxydes et hydroxydes par l'analyse de solutions d'interférences (Ba, Ce et Pr+Nd). Notons que l'appareil est optimisé avant analyse pour un taux d'oxydes le plus faible possible.

Afin d'illustrer ce propos, prenons l'exemple du $^{163}$Dy : cet élément est analysé à la masse 163 mais peut-être interféré par l'hydroxyde $^{146}$NdOH. La formation de cet hydroxyde est contrôlée par le calcul du rapport $f_{Dy-Nd}$ (eq. II.1) de la solution d'interférence Pr+Nd qui ne contient pas de Dy.

$$f_{Dy-Nd} = \frac{(I^{143}Dy)_{sol.int.}}{(I^{146}Nd)_{sol.int.}} \tag{II.1}$$

L'intensité corrigée des interférences est calculée selon l'équation suivante :

$$(I^{163}Dy)_{int.corr.ech} = (I^{163}Dy)_{mes.ech} - f_{Dy-Nd} \times (I^{146}Nd)_{mes.ech} \tag{II.2}$$

où $I$ représente l'intensité en cps des différents éléments mesurés ($mes.ech$) ou corrigés ($int.corr.ech$) de l'échantillon.

**Correction de la dérive instrumentale :** L'ICP-MS possède une instabilité propre, appelée dérive instrumentale et qui varie au long d'une séquence d'analyse. Il est donc nécessaire de mesurer cette dérive afin de la corriger. Pour cela, chaque échantillon est "spiké" avec une quantité connue de divers éléments de masses différentes (Be, Ge, In, Tm et Bi). Chaque élément

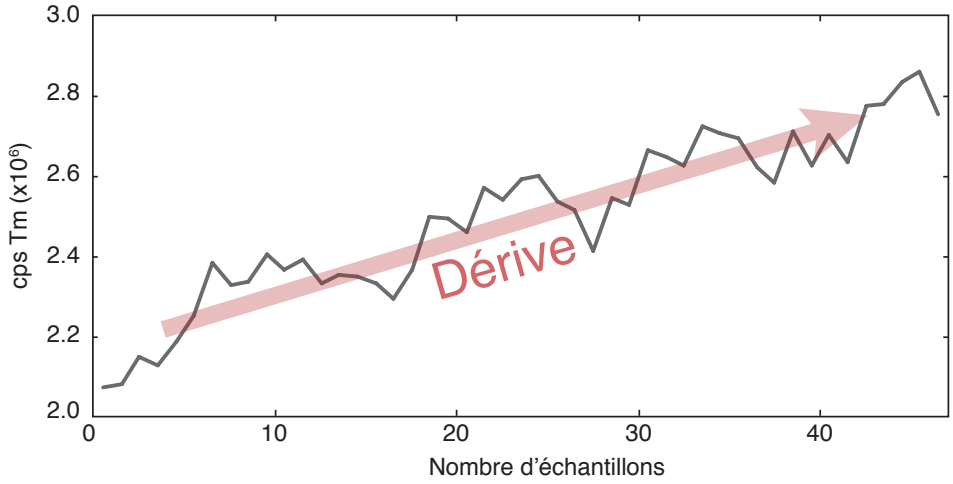



FIGURE *II.3 – Illustration de la dérive instrumentale de l'ICP-MS durant une séquence d'analyse sur l'élément* $^{169}Tm$.

est ensuite corrigé grâce aux éléments du spike encadrant la masse concernée. Cette dérive est illustrée par la figure II.3 représentant le signal de l'élément Tm au cours d'une séquence d'analyse.

Une fois de plus, utilisons le $^{163}$Dy pour illustrer cette correction : le $^{163}$Dy est encadré par le $^{115}$In et le $^{169}$Tm.

$$(I^{163}Dy)_{drift.corr.ech} = (I^{163}Dy)_{int.corr.ech} \times \left[F_{sp.In} \times \left(1 - \frac{m_{Dy} - m_{In}}{m_{Tm} - m_{In}}\right) + F_{sp.Tm} \times \left(\frac{m_{Dy} - m_{In}}{m_{Tm} - m_{In}}\right)\right] \quad \text{(II.3)}$$

où $(I^{163}Dy)_{drift.corr.ech}$ représente le nombre de cps corrigé de la dérive, $m$ les masses atomiques des différents éléments et $F_{sp.}$ le facteur de spike des masses encadrant le $^{163}$Dy. Ce facteur de spike représente le rapport entre la quantité de spike dans l'échantillon mesuré et le standard de référence, ici le BR24.

### 2.2.3 Calcul des concentrations

Une fois corrigées des interférences et de la dérive instrumentale, les intensités (cps) sont converties en concentrations (ppm) grâce à une calibration externe. Cette calibration repose sur le fait que dans un séquence d'analyse, un standard dont les concentrations sont connues (BR24) est analysé régulièrement afin de comparer les cps d'un échantillon inconnu à ceux obtenus sur

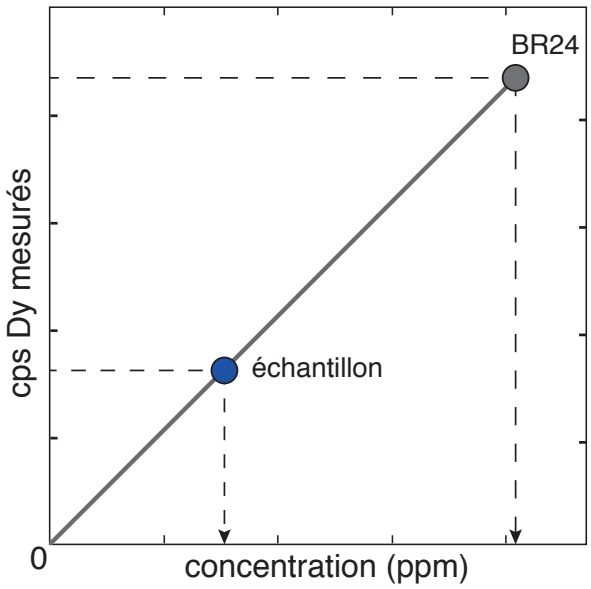



FIGURE *II.4 – Schema du calcul de concentration du Dy par calibration externe.*

le standard pour calculer des concentrations. Ce principe est schématisé dans la figure II.4. Il est néanmoins important de noter que ce calcul nécessite le calcul du rapport entre le facteur de dilution des solution de l'échantillon et du standard (eq. II.4)

$$[^{163}Dy]_{ech.} = [^{163}Dy]_{BR24} \times \left( \frac{(I^{163}Dy)_{drift.corr.ech}}{(I^{163}Dy)_{drift.corr.BR24}} \right) \times \left( \frac{F_{dil.ech.}}{F_{dil.BR24}} \right) \quad \text{(II.4)}$$

où $[^{163}Dy]$ est la concentration en ppm et $F_{dil.}$ le facteur de dilution des solutions filles analysées.

## 2.3 Validation des données

### 2.3.1 Standards internationaux

Dans chaque session d'analyse en éléments traces, 3 à 4 standards internationaux ont été analysés en parallèle afin de valider nos analyses et estimer leurs incertitudes. Ces standards sont le Jsd2 et Lksd1 pour les sédiments et le BHVO-2 pour les basaltes. Les résultats obtenus au cours de ma thèse sont reportés dans le tableau II.1. Ces valeurs montrent une assez bonne correspondance en ce qui concerne les REE et les masses lourdes (<5% pour la plupart des éléments mais une certaine variabilité sur les masses plus légères) avec les valeurs publiées dans la littérature (*Garbe-Schonberg*, 1993; *Ujiie-Mikoshiba et al.*, 2006; *Chauvel et al.*, 2011)

### 2.3.2 Duplicatas, réplicas et bis

Afin de vérifier la reproductibilité des analyses en éléments traces, chaque session d'analyse comprend un ou deux duplicatas. Le tableau II.2 présente les résultats sur ces duplicatas. Nos résultats affichent une assez bonne reproductibilité (<5% pour la plupart des éléments), excepté pour les échantillons "TGZ-I3" et "TGZ-I3 dup" qui montrent des différences entre 5 et 10% pour nombres d'éléments. Cette différence pourrait être due à la formation de complexes au sein de la solution mère de l'échantillon "TGZ-I3". En effet, lors de la fabrication de la solution fille de cet échantillon j'ai pu observer un dépôt solide (cristaux) dans le bouchon du pilulier de solution mère.

Comme indiqué dans la partie 2.1, chaque séquence d'analyse comprend plusieurs réplicas et bis. Un réplica est un échantillon dont la solution mère est utilisée deux fois pour produire deux solutions filles. Un bis est le passage de la même solution fille à plusieurs reprises durant la même séquence. Dans les deux cas, la reproductibilité est très bonne avec moins de 5% de différence entre réplicas et bis sur une grande majorité des éléments.

TABLE *II.1 – Concentrations en éléments traces des standards (ref. : Chauvel et al. (2011))*

| | BHVO-2 ($n = 22$) | | | | Jsd2 ($n = 37$) | | | | Lksd1 ($n = 33$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ppm | Moyenne | std dev | ref. | % diff | Moyenne | std dev | ref. | % diff | Moyenne | std dev | ref. | % diff |
| Li | 4.85 | 0.115 | 4.8 | 0.98 | 21.5 | 1.44 | 22.1 | -3.01 | 7.64 | 0.324 | 7.65 | -0.14 |
| Sc | 32.8 | 1.06 | 32 | 2.36 | 16.3 | 1.84 | 17.9 | -9.62 | 8.2 | 0.579 | 8.15 | 0.57 |
| Ti | 16100 | 301 | 16300 | -1.39 | 3270 | 252 | 3570 | -9.07 | 2590 | 200 | 2910 | -12.29 |
| V | 313 | 9.18 | 317 | -1.2 | 126 | 4.52 | 126 | 0.06 | 50.8 | 2.49 | 49.5 | 2.55 |
| Cr | 278 | 6.12 | 280 | -0.87 | 107 | 4.02 | 106 | 0.7 | 26.5 | 1.18 | 26.9 | -1.51 |
| Co | 44.7 | 1.22 | 45 | -0.63 | 47.9 | 1.68 | 47.5 | 0.87 | 10.6 | 0.611 | 10.6 | -0.14 |
| Ni | 119 | 2.85 | 119 | 0.27 | 91.6 | 2.84 | 91.1 | 0.56 | 16.4 | 0.804 | 16.1 | 1.63 |
| Cu | 120 | 7.66 | 127 | -5.71 | 1040 | 71.2 | 1060 | -1.84 | 40.3 | 2.62 | 43.4 | -7.81 |
| Zn | 113 | 3.3 | 103 | 8.7 | 2120 | 363 | 1980 | 6.46 | 346 | 49.2 | 318 | 8.03 |
| Ga | 21.4 | 0.547 | 22 | -2.78 | 14.3 | 0.319 | 14.2[a] | 0.74 | 9.72 | 0.419 | - | - |
| Rb | 9.14 | 0.0956 | 9.11 | 0.3 | 24.5 | 2.92 | 25.8 | -5.12 | 22.9 | 0.742 | 23.3 | -1.85 |
| Sr | 400 | 5.84 | 396 | 0.9 | 191 | 13.3 | 210 | -10.04 | 261 | 7.82 | 270 | -3.42 |
| Y | 26.7 | 0.237 | 26 | 2.59 | 18.2 | 0.736 | 18.2 | -0.21 | 21.7 | 1 | 22 | -1.21 |
| Zr | 174 | 3.08 | 172 | 0.97 | 109 | 6.67 | 103 | 5.79 | 140 | 11.5 | 129 | 7.54 |
| Nb | 18.1 | 0.353 | 18.1 | 0.23 | 4.24 | 0.219 | 4.19 | 1.23 | 4.26 | 0.212 | 4.41 | -3.62 |
| Cd | 0.0753 | 0.00836 | 0.06 | 20.3 | 1.08[b] | 0.604 | 2.34 | -117.19 | 0.377 | 0.265 | - | - |
| Cs | 0.103 | 0.0054 | 0.1 | 2.47 | 1.06 | 0.0275 | 1.05 | 0.74 | 0.747 | 0.0184 | 0.747 | -0.05 |
| Ba | 131 | 2.86 | 131 | 0.21 | 1300 | 67.4 | 1230 | 5.19 | 407 | 8.86 | 403 | 1 |
| La | 15.1 | 0.287 | 15.2 | -0.54 | 10.5 | 0.71 | 10.8 | -3.32 | 13.9 | 0.464 | 13.7 | 1.55 |
| Ce | 37.7 | 0.803 | 37.5 | 0.52 | 22 | 0.948 | 22.1 | -0.55 | 26.1 | 0.871 | 25.5 | 2.41 |
| Pr | 5.38 | 0.111 | 5.35 | 0.58 | 2.85 | 0.18 | 2.94 | -3.22 | 4.08 | 0.12 | 3.98 | 2.55 |
| Nd | 24.6 | 0.592 | 24.5 | 0.52 | 11.8 | 0.725 | 12.1 | -2.12 | 17.1 | 0.498 | 16.7 | 2.25 |
| Sm | 6.13 | 0.158 | 6.07 | 1.02 | 2.8 | 0.145 | 2.86 | -2.28 | 3.75 | 0.082 | 3.69 | 1.59 |
| Eu | 2.05 | 0.0548 | 2.07 | -0.89 | 0.813 | 0.0465 | 0.872 | -7.23 | 0.931 | 0.0208 | 0.926 | 0.59 |
| Gd | 5.94 | 0.244 | 6.24 | -5.1 | 2.8 | 0.11 | 2.85 | -1.96 | 3.42 | 0.101 | 3.41 | 0.41 |
| Tb | 0.904 | 0.0318 | 0.92 | -1.77 | 0.453 | 0.0209 | 0.465 | -2.59 | 0.535 | 0.0165 | 0.536 | -0.19 |
| Gd | 6.07 | 0.234 | 6.24 | -2.85 | 2.86 | 0.132 | 2.85 | 0.36 | 3.52 | 0.101 | 3.41 | 3.06 |
| Dy | 5.28 | 0.205 | 5.31 | -0.63 | 2.97 | 0.14 | 3.04 | -2.4 | 3.41 | 0.109 | 3.44 | -0.77 |
| Ho | 0.979 | 0.0415 | 0.98 | -0.11 | 0.63 | 0.0285 | 0.641 | -1.69 | 0.72 | 0.0236 | 0.728 | -1.13 |
| Er | 2.55 | 0.11 | 2.54 | 0.2 | 1.89 | 0.0844 | 1.91 | -1.19 | 2.13 | 0.0772 | 2.16 | -1.54 |
| Yb | 1.95 | 0.164 | 2 | -2.47 | 1.89 | 0.0801 | 1.91 | -1.12 | 2.05 | 0.0695 | 2.13 | -3.9 |
| Lu | 0.275 | 0.0104 | 0.274 | 0.5 | 0.286 | 0.00974 | 0.288 | -0.79 | 0.309 | 0.00938 | 0.319 | -3.15 |
| Hf | 4.34 | 0.148 | 4.36 | -0.47 | 2.76 | 0.103 | 2.74 | 0.61 | 3.37 | 0.227 | 3.12 | 7.49 |
| Ta | 1.12 | 0.0386 | 1.14 | -1.46 | 0.344 | 0.0189 | 0.345 | -0.2 | 0.248 | 0.0109 | 0.255 | -2.65 |
| Tl | 0.0301 | 0.00161 | 0.0279 | 7.21 | 0.597 | 0.0139 | 0.61 | -2.11 | 0.443 | 0.00936 | 0.463 | -4.55 |
| Pb | 1.56 | 0.0306 | 1.54 | 1.28 | 165 | 11.4 | 154 | 6.8 | 82.7 | 2.63 | 83.6 | -1.11 |
| Th | 1.24 | 0.0331 | 1.22 | 1.5 | 2.42 | 0.161 | 2.43 | -0.6 | 2.03 | 0.171 | 1.87 | 7.74 |
| U | 0.408 | 0.013 | 0.403 | 1.24 | 1.09 | 0.0416 | 1.09 | 0.12 | 8.66 | 0.297 | 8.35 | 3.54 |

[a] *Garbe-Schonberg* (1993), [b] *Ujiie-Mikoshiba et al.* (2006)

TABLE *II.2 – Concentrations en éléments traces des duplicatas*

| ppm | TGZ-CO4m | TGZ-CO4m dup | %diff | TGZ-I3 det | TGZ-I3 det dup | %diff | TGZ-I3 | TGZ-I3 dup | %diff |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | 28.4 | 29.5 | 3.73 | 21.8 | 22 | 0.91 | 8.13 | 8.25 | 1.45 |
| V | 98.1 | 95.7 | -2.51 | 135 | 132 | -2.27 | 76.6 | 70.4 | -8.81 |
| Zn | 29.7 | 29.7 | 0 | 108 | 101 | -6.93 | 57.2 | 51.9 | -10.21 |
| Ga | 13.8 | 13.6 | -1.47 | 6.3 | 6.33 | 0.47 | 2.78 | 2.57 | -8.17 |
| As | 4.16 | 4.11 | -1.22 | 1.59 | 1.65 | 3.64 | 1.26 | 1.19 | -5.88 |
| Rb | 35.7 | 35.3 | -1.13 | 37.6 | 36.4 | -3.3 | 13.8 | 13.3 | -3.76 |
| Sr | 475 | 466 | -1.93 | 33.5 | 30.3 | -10.56 | 524 | 476 | -10.08 |
| Y | 16.2 | 15.9 | -1.89 | 4.18 | 4.14 | -0.97 | 6.75 | 6.22 | -8.52 |
| Zr | 141 | 140 | -0.71 | 55.5 | 55.6 | 0.18 | 19.1 | 19.4 | 1.55 |
| Nb | 17.5 | 17 | -2.94 | 4.36 | 4.2 | -3.81 | 1.57 | 1.52 | -3.29 |
| Mo | 1.93 | 1.9 | -1.58 | 13.8 | 13.5 | -2.22 | 5.43 | 4.77 | -13.84 |
| Cd | 0.0449 | 0.0416 | -7.93 | 0.367 | 0.338 | -8.58 | 0.238 | 0.215 | -10.7 |
| Cs | 2.56 | 2.53 | -1.19 | 2.25 | 2.15 | -4.65 | 0.815 | 0.777 | -4.89 |
| Ba | 62.5 | 62.3 | -0.32 | 69.5 | 67.1 | -3.58 | 43.1 | 41.1 | -4.87 |
| La | 21.2 | 21 | -0.95 | 6.2 | 6.3 | 1.59 | 5.68 | 5.31 | -6.97 |
| Ce | 42.9 | 42.6 | -0.7 | 10.7 | 10.6 | -0.94 | 7.3 | 6.89 | -5.95 |
| Pr | 5.17 | 5.12 | -0.98 | 1.24 | 1.25 | 0.8 | 1.06 | 0.985 | -7.61 |
| Nd | 19.5 | 19.4 | -0.52 | 4.4 | 4.47 | 1.57 | 4.11 | 3.77 | -9.02 |
| Sm | 3.84 | 3.8 | -1.05 | 0.734 | 0.743 | 1.21 | 0.77 | 0.709 | -8.6 |
| Eu | 0.858 | 0.856 | -0.23 | 0.134 | 0.142 | 5.63 | 0.173 | 0.161 | -7.45 |
| Gd | 3.15 | 3.17 | 0.63 | 0.514 | 0.501 | -2.59 | 0.722 | 0.677 | -6.65 |
| Tb | 0.489 | 0.485 | -0.82 | 0.08 | 0.0756 | -5.82 | 0.11 | 0.0999 | -10.11 |
| Gd | 3.23 | 3.24 | 0.31 | 0.516 | 0.531 | 2.82 | 0.757 | 0.694 | -9.08 |
| Dy | 2.95 | 2.98 | 1.01 | 0.534 | 0.5 | -6.8 | 0.699 | 0.64 | -9.22 |
| Ho | 0.576 | 0.584 | 1.37 | 0.122 | 0.119 | -2.52 | 0.149 | 0.137 | -8.76 |
| Er | 1.66 | 1.67 | 0.6 | 0.398 | 0.383 | -3.92 | 0.449 | 0.402 | -11.69 |
| Yb | 1.61 | 1.6 | -0.63 | 0.504 | 0.43 | -17.21 | 0.401 | 0.378 | -6.08 |
| Lu | 0.235 | 0.233 | -0.86 | 0.071 | 0.0677 | -4.87 | 0.0616 | 0.0574 | -7.32 |
| Hf | 3.37 | 3.36 | -0.3 | 1.41 | 1.4 | -0.71 | 0.48 | 0.488 | 1.64 |
| Ta | 1.07 | 1.05 | -1.9 | 0.289 | 0.275 | -5.09 | 0.105 | 0.101 | -3.96 |
| Tl | 0.406 | 0.403 | -0.74 | 0.717 | 0.696 | -3.02 | 0.29 | 0.263 | -10.27 |
| Pb | 8.21 | 8.08 | -1.61 | 2.93 | 3 | 2.33 | 1.47 | 1.34 | -9.7 |
| Th | 6.42 | 6.48 | 0.93 | 1.48 | 1.5 | 1.33 | 1.21 | 1.08 | -12.04 |
| U | 2.44 | 2.47 | 1.21 | 1.34 | 1.37 | 2.19 | 2.64 | 2.34 | -12.82 |

TABLE *II.2 – Concentrations en éléments traces des duplicatas (suite)*

| ppm | TGZ-H21 | TGZ-H21 dup | % diff | CV11 | CV11 dup | % diff | CV33 | CV33 dup | % diff |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | 8.88 | 8.89 | 0.11 | 36.2 | 35.6 | -1.69 | 16.3 | 16.7 | -2.4 |
| V | 204 | 207 | 1.45 | 1420 | 1450 | 2.07 | 580 | 563 | 3.02 |
| Zn | 272 | 278 | 2.16 | 1970 | 2070 | 4.83 | 406 | 388 | 4.64 |
| Ga | 3.81 | 3.94 | 3.3 | 16.7 | 17.5 | 4.57 | 15.7 | 15.1 | 3.97 |
| As | 7.94 | 8.08 | 1.73 | 5.52 | 5.46 | -1.1 | 85.8 | 81.9 | 4.76 |
| Rb | 21.6 | 22.2 | 2.7 | 55.4 | 69.4 | 20.17 | 40.7 | 39.5 | 3.04 |
| Sr | 541 | 555 | 2.52 | 210 | 209 | -0.48 | 165 | 162 | 1.85 |
| Y | 16.2 | 16.3 | 0.61 | 20.9 | 20.6 | -1.46 | 16.6 | 16.1 | 3.11 |
| Zr | 31.8 | 28.4 | -11.97 | 118 | 115 | -2.61 | 78.3 | 76.6 | 2.22 |
| Nb | 1.98 | 2.02 | 1.98 | 11.2 | 11 | -1.82 | 6.54 | 6.45 | 1.4 |
| Mo | 9.95 | 10.1 | 1.49 | 66.9 | 65.2 | -2.61 | 111 | 108 | 2.78 |
| Cd | 1.24 | 1.29 | 3.88 | - | - | - | 0.964 | 0.957 | 0.73 |
| Cs | 1.16 | 1.19 | 2.52 | 5.05 | 5.27 | 4.17 | 2.74 | 2.75 | -0.36 |
| Ba | 45.4 | 46.1 | 1.52 | 584 | 586 | 0.34 | 1700 | 1810 | -6.08 |
| La | 9.56 | 9.73 | 1.75 | 19.2 | 20.5 | 6.34 | 15.2 | 15 | 1.33 |
| Ce | 9.82 | 9.92 | 1.01 | 33.4 | 34 | 1.76 | 22.5 | 22.3 | 0.9 |
| Pr | 1.55 | 1.6 | 3.13 | 4.01 | 4.16 | 3.61 | 3.18 | 3.15 | 0.95 |
| Nd | 6.01 | 6.12 | 1.8 | 15 | 15.5 | 3.23 | 11.4 | 11.4 | 0 |
| Sm | 1.1 | 1.17 | 5.98 | 2.89 | 2.98 | 3.02 | 2.25 | 2.29 | -1.75 |
| Eu | 0.249 | 0.253 | 1.58 | 0.633 | 0.627 | -0.96 | 0.496 | 0.496 | 0 |
| Gd | 1.22 | 1.21 | -0.83 | 2.57 | 2.61 | 1.53 | 2 | 2.03 | -1.48 |
| Tb | 0.177 | 0.187 | 5.35 | 0.404 | 0.406 | 0.49 | 0.312 | 0.306 | 1.96 |
| Gd | 1.24 | 1.25 | 0.8 | 2.66 | 2.68 | 0.75 | 2.09 | 2.07 | 0.97 |
| Dy | 1.19 | 1.24 | 4.03 | 2.65 | 2.7 | 1.85 | 1.99 | 1.99 | 0 |
| Ho | 0.278 | 0.282 | 1.42 | 0.589 | 0.592 | 0.51 | 0.431 | 0.429 | 0.47 |
| Er | 0.859 | 0.845 | -1.66 | 1.85 | 1.87 | 1.07 | 1.28 | 1.31 | -2.29 |
| Yb | 0.802 | 0.798 | -0.5 | 2.05 | 2.06 | 0.49 | 1.28 | 1.27 | 0.79 |
| Lu | 0.124 | 0.128 | 3.13 | 0.327 | 0.338 | 3.25 | 0.202 | 0.198 | 2.02 |
| Hf | 0.693 | 0.628 | -10.35 | 2.92 | 2.9 | -0.69 | 1.78 | 1.78 | 0 |
| Ta | 0.121 | 0.119 | -1.68 | 0.714 | 0.714 | 0 | 0.412 | 0.409 | 0.73 |
| Tl | 0.764 | 0.768 | 0.52 | 4.14 | 4.06 | -1.97 | 7.15 | 7.09 | 0.85 |
| Pb | - | - | - | 13 | 12.9 | -0.78 | 7.47 | 7.49 | -0.27 |
| Th | 1.62 | 1.63 | 0.61 | 6.54 | 6.68 | 2.1 | 4.02 | 3.93 | 2.29 |
| U | 5.34 | 5.33 | -0.19 | 6.18 | 6.15 | -0.49 | 9.41 | 9.31 | 1.07 |

# 3 Compositions isotopiques du Nd, Hf et Pb

Les systèmes isotopiques étudiés ici nécessite une phase de purification (séparation des éléments d'intérêt d'une matrice complexe) afin d'être analysés sur spectromètre de masse. Ces séparations ont été réalisées par chromatographie aqueuse sur résines échangeuses d'ions au laboratoire ISTerre à Grenoble avant d'être analysées à l'ENS Lyon sur Multi-Collector ICP-MS (MC-ICP-MS, Nu plasma). Ce dernier est très utilisé aujourd'hui pour la mesure des rapports isotopiques en raison d'une méthode d'introduction de l'échantillon en phase liquide rapide et une haute précision des mesures. Les étapes de séparation sont résumées dans la figure II.2.

## 3.1 Séparation des éléments sur colonnes

### 3.1.1 Colonne I : Séparation du Nd & Hf

Pour toutes les fractions analysées (leachates, résidus de leaching ou roche totale), un passage sur une première colonne cationique est nécessaire afin d'isoler les HFSE (High Field Strength Elements) et les REE (Rare Earth Elements) contenant respectivement l'Hf et le Nd. En raison des faibles concentrations en Hf de nos échantillons, j'ai été contraint d'attaquer de grandes quantités d'échantillons (∼300mg de poudre). Ces masses importantes entrainent une saturation des colonnes habituellement utilisées au sein du laboratoire ISTerre (2mL AG50W-X8, 200-400 mesh, h=4cm/Ø=0.8cm) et ont été remplacées par de plus grandes colonnes (∼10mL AG50W-X8, 200-400 mesh, $h$=5.5cm/Ø=1.5cm). Le profil d'élution de ces nouvelles colonnes calibrées au début de ma thèse est reporté figure II.5.

Après prélèvement d'une aliquote pour les analyses en éléments traces, le reste est évaporé à sec puis repris dans 4mL 2N HCl + 0.3N HF et chargé sur les premières colonnes. L'affinité des HFSE pour l'acide fluorhydrique permet une élution de ceux-ci par 14mL 2N HCl + 0.3N HF (II.5). Un certain nombre d'éléments sont éliminés par 20mL HCl 2N puis 20 mL 3.5N HCl (comme le Sr). Les terres rares sont ensuite éluées par 30mL 6N HCL (fig. II.5).

### 3.1.2 Séparation du Nd

En sortie de la première colonne, la fraction contenant les REE est évaporée puis reprise dans 0.2mL 0.175N HCl avant d'être chargée sur une seconde colonne (résine Ln-Spec, $h$=6.5cm/Ø=0.36cm). Chaque colonne suit un profil d'élution particulier et est calibrée auparavant. En général la col-

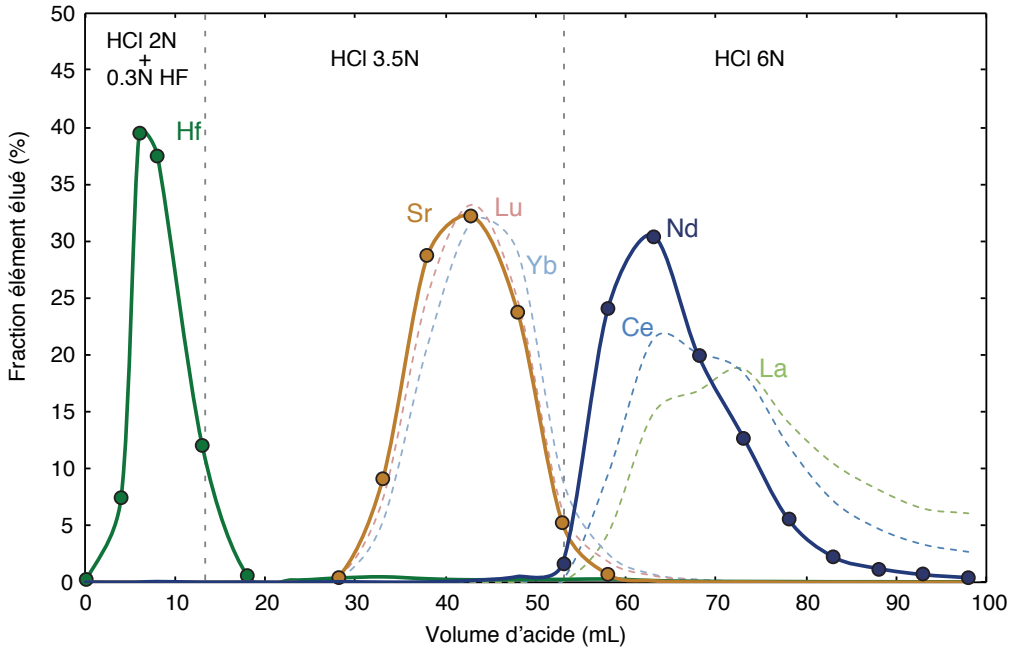



FIGURE *II.5 – Profil d'élution sur résine cationique AG50W-X8 des nouvelles colonnes. L'acide associé aux différentes étapes d'élution des éléments d'intérêt est indiqué. Bien que nous n'ayons pas analysé les isotopes du Sr, nous pouvons voir qu'il peut être recueilli pour analyse grâce à ce protocole.*

lecte du Nd se fait après 9 à 10mL 0.175N HCl comme indiquée dans la figure II.6.

### 3.1.3 Séparation de l'Hf

Après évaporation à sec, la fraction contenant les HFSE est reprise dans 1mL 0.5N HCl + 0.5N HF puis chargée sur une seconde colonne (AG1-X8, 100-200 mesh, $h$=4cm/Ø=0.8cm) où l'on éliminera les éléments majeurs par 20mL 0.5N HCl+ 0.5N HF avant de collecter les éléments Hf-Ti-Zr dans 10mL HCl 6N. 40 gouttes d'$HClO_4$ sont ajoutées à la fraction Hf-Ti-Zr puis évaporées jusqu'à un volume de quelques $\mu$L. L'opération est répétée 2 fois avec 20 gouttes d'$HClO_4$ afin de pouvoir évaporer toute trace d'HF. La solution est ensuite reprise dans 0.3mL 2.5N HCl + traces $H_2O_2$ puis chargée sur les dernières colonnes (AG50W-X8, 200-400 mesh, $h$=8cm/Ø=0.4cm). Le Ti est élué grâce à 7mL 2.5N HCl + traces $H_2O_2$ puis la fraction Hf-Zr est collectée dans 5mL 2.5N HCl + 0.3N HF.

L'élimination du Ti est essentielle compte-tenu de son effet néfaste sur les spectromètres lors de l'analyses des rapports isotopiques de l'Hf (*Patchett & Tatsumoto*, 1980; *Blichert-toft et al.*, 1997). En effet, une proportion trop importante de Ti dans la fraction Hf causerait une dérive

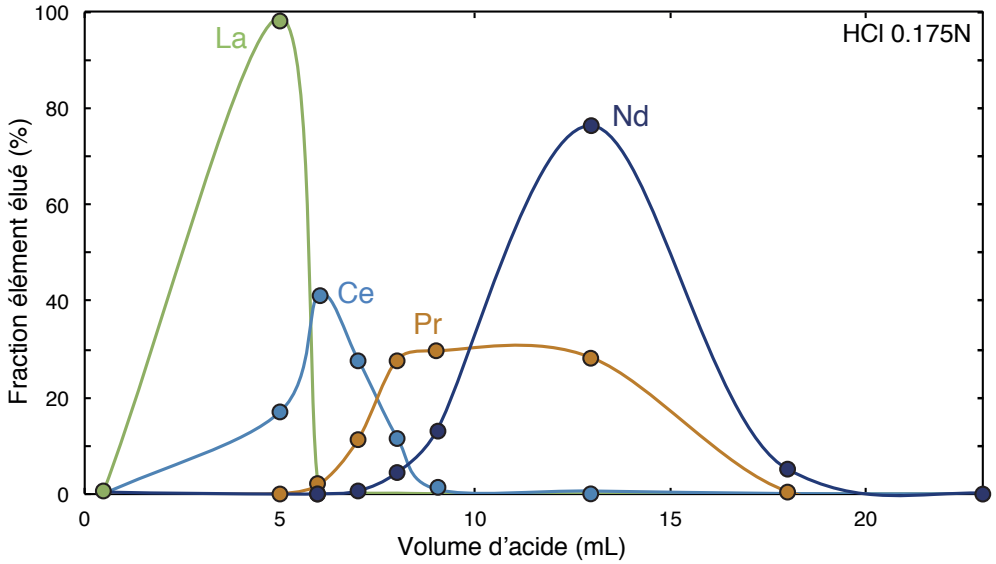



FIGURE *II.6 – Profil d'élution des Terres Rarres sur résine Ln-Spec. Le Nd est élué à partir de 9-10mL de 0.175N HCl. Profil réalisé lors de la calibration des colonnes en Novembre 2014.*

des compositions isotopiques lors des mesures.

### 3.1.4 Séparation du Pb

La purification du Pb est effectuée sur une attaque différente de celle utilisée pour les isotopes du Nd, Hf et éléments traces. Environ 50mg de poudre sont attaqués dans 1mL 24N HF + 1mL 14N $HNO_3$ durant 3 jours. Après attaque, une goutte d'acide HBr concentré est ajoutée à la solution avant évaporation à sec. L'échantillon est ensuite repris dans 1mL 0.7N HBr avant d'être chargé puis rincé par 0.5mL 0.7N HBr sur colonne (0.1mL AG1-X8, 100-200 mesh). La colonne est rincée par 0.2mL 2N HCl. Le Pb est collecté dans 2mL 7N HCl. L'operation est répétée une seconde fois afin de purifier le Pb.

### 3.1.5 Rendements

Avant l'analyse sur MC-ICP-MS, il est nécessaire de quantifier les quantités de Nd, Hf ou Pb isolés lors des séparations sur colonnes afin de pouvoir les diluer à des concentrations constantes et proches de celles des standards analysés lors de la séquence. Ces analyses sont effectuées très simplement au laboratoire ISTerre sur ICP-MS sur chaque échantillon et sur chaque blanc de chimie. La quantification est réalisée grâce à l'analyse en parallèle de 6 solutions mono-

élémentaire de différentes concentrations pour calibration externe.

## 3.2 Mesures sur MC-ICP-MS

### 3.2.1 Principe de fonctionnement

Le MC-ICP-MS est un appareil couplant un spectromètre de masse à torche plasma (ICP-MS), un analyseur à secteur magnétique et un multi-collecteur (MC) composé de plusieurs récepteurs (cage de Faraday) permettant d'analyser plusieurs masses simultanément et de mesurer précisément des rapports isotopiques.

Le système d'introduction est semblable à celui décrit en partie 2.2.1. Après ionisation, le faisceau traverse deux cônes avant d'être focalisé par un système de lentilles. Le faisceau passe ensuite au travers des secteurs électriques puis magnétiques, permettant une séparation selon leur rapport masse/charge des ions de masses très proches (ex : $^{143}$Nd et $^{144}$Nd) avant leur mesure dans les cages collectrices.

### 3.2.2 Fractionnement de masse

Lors de la mesure des compositions isotopiques sur MC-ICP-MS, les processus d'ionisation entrainent un fractionnement des isotopes dépendant de leur masse et les rapports mesurés sont biaisés. Par exemple, lors de la mesure du rapport isotopique $^{143}$Nd/$^{144}$Nd, la transmission de l'isotope le plus léger ($^{143}$Nd) est moins efficace que l'isotope le plus lourd ($^{144}$Nd) et la valeur mesurée sera plus faible que le rapport isotopique réel. Ce fractionnement peut être corrigé par l'analyse du rapport de deux isotopes stables dont la valeur est connue. Pour reprendre notre exemple, la valeur $^{143}$Nd/$^{144}$Nd peut-être corrigée par l'analyse simultanée du rapport $^{146}$Nd/$^{144}$Nd (0.7219 dans les matériaux naturels). Notons que cette correction n'est pas linéaire mais utilise une loi exponentielle.

### 3.2.3 Interférences

L'analyse de certains isotopes peut être perturbée par la présence d'isotopes interférents. Bien que la majorité des éléments interférents ne franchisse pas les étapes de purification, il est néanmoins possible que de faibles quantités soient présentes lors de l'analyse. C'est pour cela qu'ils sont mesurés lors de l'analyse afin de corriger leur présence. Reprenons l'exemple du rapport $^{143}$Nd/$^{144}$Nd : la masse $^{144}$Nd est susceptible d'être interférée par la masse $^{144}$Sm. Il est

| Elément | Rapport isotopique | isotope(s) interférant(s) | Masse(s) contrôlée(s) |
|---|---|---|---|
| Nd | $^{143}Nd/^{144}Nd$ | $^{144}Sm$ | $^{147}Sm$ |
| Hf | $^{176}Hf/^{177}Hf$ | $^{176}Lu$, $^{176}Yb$ | $^{175}Lu$,$^{172}Yb$ |
| Pb | $^{206}Pb/^{204}Pb$<br>$^{207}Pb/^{204}Pb$<br>$^{208}Pb/^{204}Pb$ | $^{204}Hg$ | $^{202}Hg$ |

TABLE *II.3 – Liste des isotopes interférents lors de l'analyse des rapports isotopiques de l'Hf, du Nd et du Pb.*

donc nécessaire de mesurer le Sm sur un masse sans interférence ($^{147}Sm$) afin de quantifier la correction à appliquer sur la masse 144. Les isotopes interférents sur les rapports isotopiques du Nd, Hf et Pb sont résumés dans le tableau II.3.

## 3.3 Validation des résultats

### 3.3.1 Résultats sur les blancs de chimie

Les différents blancs de chimie obtenus lors des phases de purification sont présentés dans le tableau II.4. Certaines de ces valeurs sont relativement hautes (>300pg pour le Nd et >100pg pour l'Hf) et peuvent être expliquées par les importants volumes d'acides utilisés à la fois pour les étapes de leachings (1 ou 2 fois 10mL acide acétique et/ou HH), lors des dilutions pour la préparation des solutions mères (de 40 à 120 mL 7N $HNO_3$) mais aussi lors des séparations isotopiques (5 fois les volumes classiques pour la colonne I).

| Élement | Masse (pg) | | |
|---|---|---|---|
| | Roche totale | Résidu insoluble | Leaching |
| Nd | 103 19 124 1041<br>61 | 171 340 | 334 18 339 87<br>138 164 15 33 |
| Hf | 4 <1 10 62 | 41 174 | - |
| Pb | <1 44 | - | - |

TABLE *II.4 – Masses de Nf, Hf et Pb dans les blancs de chimie. Les valeurs notées <1 représentent des valeurs inférieures aux limites de détection de la machine.*

On notera la présence d'un blanc à 1041pg en Nd mais qui ne présente pas de pollution en Hf (62pg). Cette pollution est probablement due à un bécher mal lavé. De plus le duplicata présent dans cette série montre une excellente reproductibilité (CV33 et CV33 dup, fig.II.9). Néanmoins, l'impact d'une telle pollution, qui représente jusqu'a 0.5% de la masse de Nd isolé dans les échantillons les plus faiblement concentrés de cette série, ne dévie pas la composition isotopique de ces échantillons d'une valeur supérieure à l'erreur analytique.

### 3.3.2 Résultats sur standards

Comme tout appareil, un MC-ICP-MS en fonctionnement sera affecté par une dérive instrumentale. Afin de contrôler et de corriger cette dérive, des standards dont la composition isotopique est connue et publiée sont passés tous les deux ou trois échantillons (fig.II.7). Pour le standard "AMES Rennes Nd", 164 analyses ont été réalisées avec un moyenne de 0.511968±20 contre une valeur publiée de 0.511961±13 par *Chauvel et al.* (2011). Pour le standard "AMES Grenoble Hf", 88 analyses ont été réalisés avec une moyenne de 0.282170±21 contre une valeur publiée de 0.282160±12 (*Chauvel et al.*, 2011). Les compositions isotopiques en Nd et Hf de nos échantillons sont à la fin d'une session corrigées de l'écart moyen à la valeur de référence du standard analysé.

Les valeurs isotopiques moyennes en Pb obtenues sur le standard NBS 981 (fig.II.8) sont $^{208}Pb/^{204}Pb$=36.6793±0.0357, $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.4866±0.0115 et $^{206}Pb/^{204}Pb$=16.9332±0.0084 ($n$ = 16). Ces valeurs sont systématiquement plus basses que les valeurs de référence publiée par *Jochum et al.* (2011a) ($^{208}Pb/^{204}Pb$=36.7309±0.0034, $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.5011±0.0014 et $^{206}Pb/^{204}Pb$=16.9435±0.0015). Nos valeurs mesurées sont donc corrigées grâce aux valeurs de standard encadrant chaque échantillon.

### 3.3.3 Duplicatas de chimie

Les résultats obtenus sur les différents duplicatas en Nd et Hf sont affichés dans la figure II.9. Ces valeurs montrent l'excellente reproductibilité de nos données avec une variation inférieure à 0.25 $\varepsilon_{Nd}$ et 0.5 $\varepsilon_{Hf}$ (<30ppm de différence pour les valeurs en Nd et <100ppm pour les compositions en Hf).

En revanche, les duplicatas obtenus pour les isotopes du Pb montrent une variabilité assez haute, posant la question de la qualité de nos valeurs en Pb (jusqu'a 668ppm de différence entre

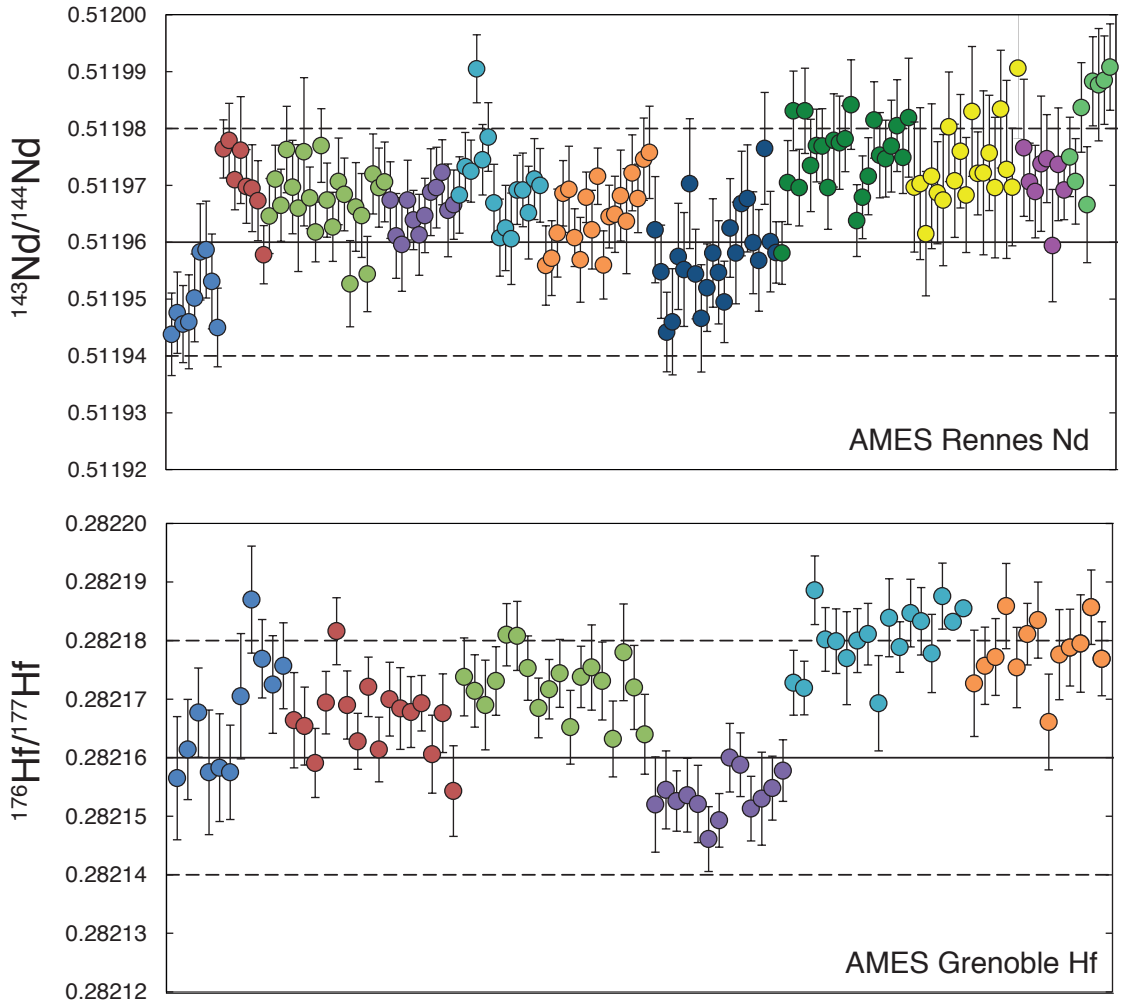



FIGURE *II.7 – Résultats obtenus sur les standard "AMES Rennes Nd" et "AMES Grenoble Hf" durant cette thèse. Chaque couleur correspond à une session d'analyse. Les barres d'erreur représentent l'erreur analytique interne à la machine. Les valeurs publiées des standards sont indiquées par une ligne noire, les lignes en pointillées représentent la variabilité (2σ) des standards (Chauvel & Blichert-Toft, 2001; Chauvel et al., 2011).*

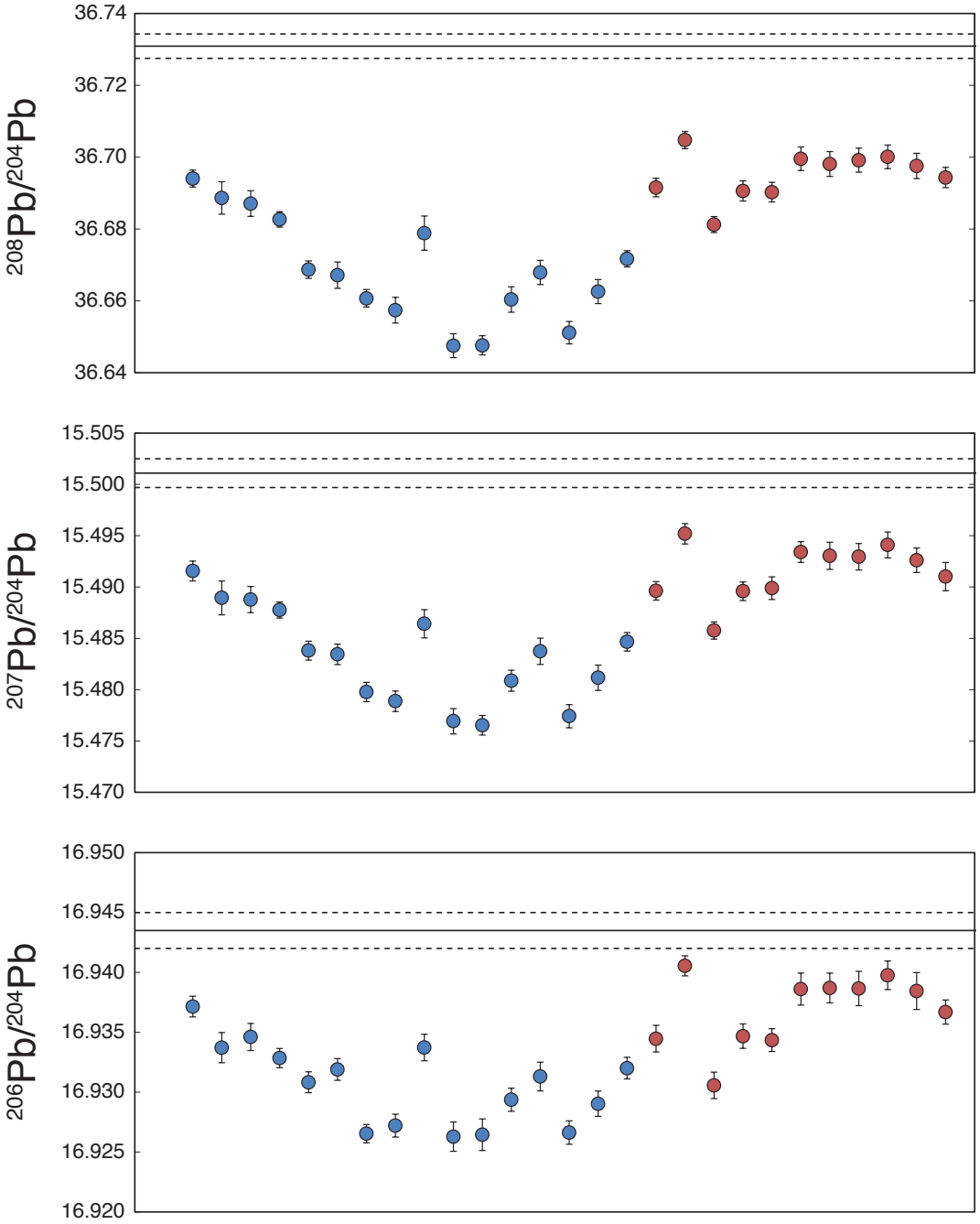



FIGURE *II.8 – Valeurs du NBS 981 obtenues sur MC-ICP-MS lors de cette thèse. La valeur publiée du NBS 981 est indiquée par une ligne noire, les lignes en pointillées représentent la variabilité (2σ) du standard (Jochum et al., 2011a).*

un échantillon et son duplicata). Ces résultats sont inquiétant et méritent une seconde analyse des ces échantillons.

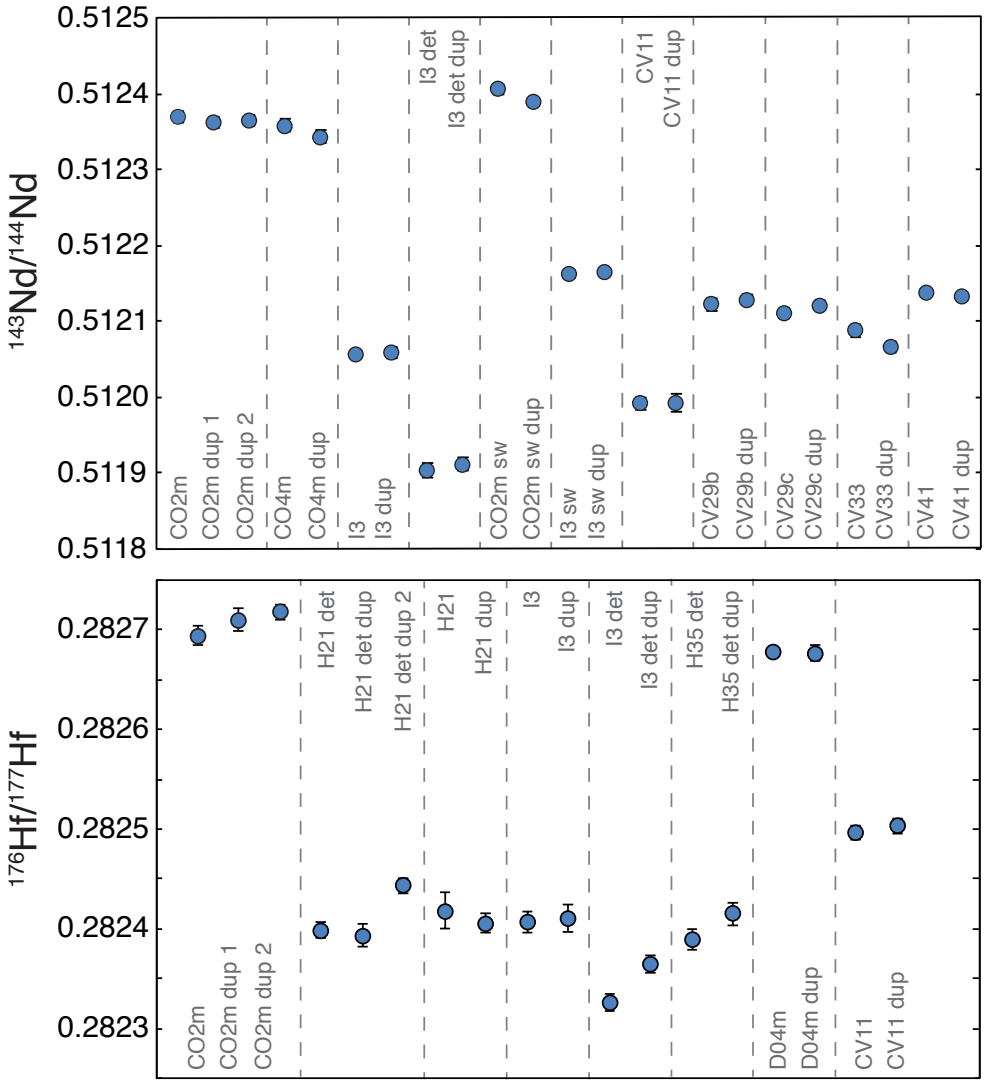



FIGURE *II.9 – Compositions isotopiques en Nd et Hf des duplicatas de chimie. Pour la plupart des échantillons la barre d'erreur analytique correspond à la taille du point. Les lignes en pointillés séparent les différents échantillons dupliqués.*

# 4 Concentrations en Elements Majeurs

Les analyses en éléments majeurs ont été réalisées au laboratoire ISTerre sur spectromètre d'émission atomique (ICP-AES) de marque Varian 720-ES.

## 4.1 Préparation des échantillons

La protocole utilisé est celui décrit par *Chauvel & Blichert-Toft* (2001). Environ 50mg de poudre est attaqué en savillex dans 1mL $HNO_3$ 14N + 15 gouttes HF 14N pendant 3 jours à 90°. Une fois dissout, l'échantillon est transvasé dans un flacon de 250mL, auquel on ajoute 20mL d'acide borique à 25mg.$L^{-1}$ avant de compléter à 250mL avec de l'eau distillée. La solution est laissée au repos pendant une semaine avant analyse.

Les analyses en éléments majeurs sont complétées pas une mesure de la perte au feu (L.O.I) des échantillons. Cette mesure permet d'estimer le degré d'altération de la roche par un calcul des fractions que la perte au feu détruira (eau, matière organique, sulfures ou carbonates) et qui sont contenues dans l'échantillon. Pour ce faire, nous pesons 1g de poudre dans un creuset puis le soumettons à une température de 1000°C pendant 1h. Après un refroidissement en dessiccateur jusqu'à température ambiante, les échantillons sont une nouvelle fois pesés. La L.O.I correspond au rapport entre la masse perdue pendant le chauffage et la masse initiale. Elle est exprimée en pourcentage (comme les oxydes d'éléments majeurs mesurés par ICP-AES).

## 4.2 Mesures sur ICP-AES

### 4.2.1 Principe de Fonctionnement de l'ICP-AES

Après un repos d'une semaine, les solutions d'échantillons sont analysées en phase liquide sur ICP-AES. L'échantillon est introduit dans le plasma grâce à une pompe péristaltique et un nébuliseur. Les atomes sont ensuite ionisés dans le plasma. Les électrons des atomes ainsi excités, lors de leur retour à leur état fondamental émettent un photon dont l'énergie (ou longueur d'onde) est propre à chaque élément. Le rayon lumineux résultant est mesuré grâce à un récepteur optique (ici CCD ou Charge-Coupled Device).

**Séquence :** La séquence d'analyses est classiquement la suivante :

— Solution de reprise ($HNO_3$ 2% + traces HF)

— 1 blanc de chimie

— 3-4 standards internationaux (Jsd2, Jsd3, Lksd1, BEN ou BHVO-2)

— Standards de calibration externe : BCR2 (plusieurs dilutions)

— Echantillons

— Duplicatas et 'bis'

### 4.2.2 Calcul des concentrations en éléments majeurs

L'appareil délivre ses résultats sous forme de coups par seconde (cps). Les concentrations de chaque échantillon sont calculées en utilisant la relation linéaire entre concentrations et cps des différentes dilutions du standard BCR2 analysées. En ce qui concerne le Mg et le Ca, il est nécessaire d'utiliser une loi quadratique en raison des fortes concentrations en ces éléments que nos échantillons présentent. Les concentrations obtenues sont en g.L$^{-1}$ d'élément, il est donc nécessaire de transformer ces concentrations en poids d'oxydes dans la roche. Pour illustrer notre propos, prenons l'exemple du Si :

$$\%SiO_2 = \left([Si]_{g/L} \times F_{dil.ech}/1000\right) \times \left(\frac{(Nb_{Si} \times M_{Si} + Nb_O \times M_O) \times 100}{Nb_{Si} \times M_{Si} \times 1000}\right) \quad \text{(II.5)}$$

où $F_{dil.ech}$ est le facteur de dilution de l'échantillon, $Nb$ correspond au nombre de cations ou anions de l'oxyde concerné et $M$ à la masse molaire des cations ou anions en $g.mol^{-1}$.

## 4.3 Validation des données

Afin de valider nos résultats, les échantillons standard BR24, Jsd2 et Jsd3 ont été analysés en tant qu'inconnus. L'écart aux valeurs publiées pour ces échantillons est inférieur à 5% pour le $SiO_2$, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $Fe_2O_3$t et MnO, et inférieur à 7.5% pour le MgO, CaO, $Na_2O$, $K_2O$ et $P_2O_5$. Les résultats sur duplicatas (table II.5) démontrent une excellente reproductibilité avec moins de 1% de différence entre les analyses sur la majorité des éléments.

TABLE *II.5 – Concentrations en éléments majeurs des duplicatas de chimie (en % en poids d'oxyde). <L.D. signifie que les valeurs sont inférieures aux limites de detection de la machine.*

| % Pds oxyde | TGZ-CO4m | TGZ-CO4m dup | % diff | TGZ-H21 | TGZ-H21 dup | % diff |
|---|---|---|---|---|---|---|
| SiO2 | 31.4 | 31.2 | 0.64 | 12.8 | 12.8 | 0 |
| TiO2 | 0.704 | 0.701 | 0.43 | 0.096 | 0.096 | 0 |
| Al2O3 | 9.96 | 9.94 | 0.2 | 2.11 | 2.11 | 0 |
| Fe2O3 t | 4.38 | 4.36 | 0.46 | 0.879 | 0.879 | 0 |
| MnO | 0.024 | 0.024 | 0 | <L.D. | <L.D. | <L.D. |
| MgO | 2.34 | 2.32 | 0.85 | 0.803 | 0.8 | 0.37 |
| CaO | 23.9 | 23.7 | 0.84 | 39.6 | 39.9 | -0.76 |
| Na2O | 0.512 | 0.502 | 1.95 | 0.285 | 0.385 | -35.1 |
| K2O | 1 | 1.01 | -1 | 0.568 | 0.571 | -0.53 |
| P2O5 | 0.113 | 0.114 | -0.88 | 0.632 | 0.638 | -0.95 |

Chapitre III

# Etude isotopique (Nd-Hf) des sédiments déposés durant les Evénements Océaniques Anoxiques

Ce chapitre présente la première étude du système isotopique Nd-Hf et plus particulièrement de son découplage dans les sédiments marins de Taghazoute (Maroc) et du Site 367 (Cap-Vert). Nous avons également analysé ces échantillons afin d'obtenir leurs concentrations en éléments majeurs et traces. Ce manuscrit soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vise à caractériser les processus responsables des fortes variations isotopiques et élémentaires observées dans les sédiments déposés lors de l'Evénement Océanique Anoxique 2.

Les résultats isotopiques obtenus pour ces deux sections marines nous permettent de tirer deux conclusions majeures :

— Les faibles variations en terme de découplage du système Nf-Hf semblent indiquer qu'aucun changement majeur de l'altération continentale n'est enregistré dans les sections marines profondes et peu profondes.

— En revanche, les fortes variations isotopiques ($\varepsilon_{Nd}$-$\varepsilon_{Hf}$) et élémentaires enregistrées dans les sédiments marocains illustrent un changement de source majeur à travers la limite C-T.

## Sommaire

**Abstract** . . . . . **70**

**1 Introduction** . . . . . **71**

**2 Site description** . . . . . **72**

2.1 Taghazoute section, Agadir basin, Morocco : a neritic context . . . . . 72

2.2 DSDP Site 367, Cape Verde basin : an abyssal site . . . . . 75

**3 Methods** . . . . . **75**

3.1 Major elements . . . . . 75

3.2 Trace elements and Nd-Hf isotopic compositions . . . . . 75

**4 Results** . . . . . **77**

4.1 Major elements . . . . . 77

4.2 Trace elements . . . . . 77

4.3 Nd & Hf isotopic compositions . . . . . 80

**5 Discussion** . . . . . **80**

5.1 Is the Oceanic Anoxic Event 2 due to increased continental weathering ? . . 80
5.2 Source effect . . . . . 86
**6 Conclusions . . . . . 90**
**Bibliographie . . . . . 91**
**7 Supplementary material . . . . . 101**

# A Nd-Hf isotopic perspective on sediments deposited during Oceanic Anoxic Events

Submitted to *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Anthony Pimbert[1]*, Alexandra T. Gourlan[1], Catherine Chauvel[1] & Etienne Jaillard[1].

[1] Université Grenoble Alpes, CNRS, IRD, ISTerre, F-38000 Grenoble, France.

*Corresponding author : anthony.pimbert@univ-grenoble-alpes.fr

Note : Figures were included in the manuscrit to facilitate reading and several tables were removed until publication.

## Abstract

*Oceanic Anoxic Events (OAE) correspond to periods of massive deposition of organic-rich sediments known as black shales and during which the carbon isotopic composition of seawater was modified. The process triggering the event is not known but a significant increase of nutrients in the ocean is often proposed. While sudden increase of volcanic eruptions could be a source, enhanced weathering on continental platforms is also possible. As Nd and Hf isotopes can be decoupled during erosion and weathering on continents, they can be used as a tool to investigate changes in continental weathering across these major events. Similarly, Nd and Hf isotopes should record the input of volcanic products in sediments due to the contrasting isotopic compositions of the two types of material.*

*We present the first Nd-Hf isotopic study of sediments deposited before, during and after the OAE2 (Cenomanian-Turonian, 93.5Ma) in two different marine sections : the Taghazoute section (Morocco) represents a neritic setting and the DSDP Site 367 (Cape Verde) corresponds to an abyssal domain. Before and during the OAE2, no significant atmospheric volcanic input can be detected at both locations : at Site 367,* $\varepsilon_{\mathrm{Nd}}$ *and* $\varepsilon_{\mathrm{Hf}}$ *remain around -10.5 and -8 and in Taghazoute, they remain at -6.5 and -5 respectively. In addition, the constant relationship between Nd and Hf isotopes as estimated through* $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Hf}}$ *values and the unchanged trace element ratios indicate no obvious change in continental weathering when approaching the event. The overall geochemical composition of sedimentary deposits at both locations remains unchanged through the anoxic event.*

*A clear geochemical change occurs in the neritic Taghazoute site after the anoxic event. We suggest that it is due to a change in the average composition of eroded materials on the African platform due to the major sea level rise occurring at the Cenomanian-Turonian boundary. While pre-OAE2 and OAE2 eroded materials included old cratonic material and more recent volcanic products, the post-OAE2 sediments only originated from the old craton. No similar effect can be detected in the abyssal domain of Site 367. Overall, our new data suggest that only sediments deposited in neritic domain can record processes occurring on the nearby continent. The fraction of sediments deposited in abyssal plains and coming from continental areas represent large-scale mixture of materials most probably transported by wind.*

# 1 Introduction

Since their first description by *Schlanger & Jenkyns* (1976), oceanic anoxic events or OAEs have been intensively studied, mainly because they record perturbations of the carbon cycle during Cretaceous times (*Jenkyns*, 2010). During these events, the global anoxia of oceanic basins led to the deposition of characteristic organic-rich deposits known as black shales that are often but not always synchronous with $\delta^{13}C$ anomalies (*Scholle & Arthur*, 1980; *Westermann et al.*, 2014). These carbon isotopic excursions, measured on marine carbonates or organic matter, are either positive or negative and are due to changes in burial rates of organic carbon ($^{12}C$). Among all known OAE, the one occurring at the Cenomanian/Turonian boundary (93.5Ma) and called OAE2 is one of the strongest event and it exhibits a positive $\delta^{13}C$ excursion (*Keller et al.*, 2004). If OAE have been intensively studied over the past 40 years, the nature of the mechanism triggering the events is still highly debated. While pioneer studies attributed the deposition of organic-rich facies to the expansion of the oxygen minimum zone during warming events (*Arthur & Schlanger*, 1979; *Arthur et al.*, 1987), most studies consider that enhanced nutrient input triggered marine productivity followed by widespread oceanic anoxia (*Demaison & Moore*, 1980; *Pedersen & Calvert*, 1991; *Mort et al.*, 2007; *Trabucho Alexandre et al.*, 2010). In this scenario, the nutrients originate either from the volcanic activity of large igneous provinces (*Sinton & Duncan*, 1997; *Kerr*, 1998; *Turgeon & Brumsack*, 2006; *Kuroda et al.*, 2007; *MacLeod et al.*, 2008; *Pogge von Strandmann et al.*, 2013) or from enhanced continental weathering (*Jenkyns*, 2010; *Trabucho Alexandre et al.*, 2010; *Monteiro et al.*, 2012).

Geochemical and isotopic data are common tools to study the deposition conditions and the provenance of sedimentary materials. Coupled Nd-Hf studies are of special interest for oceanic sediments because of the large decoupling of the two isotopic systems in sedimentary materials while most other terrestrial materials follow a tight correlation called the "Terrestrial Array" by *Vervoort et al.* (1999). While sand-rich sediments have Nd and Hf isotopes falling mainly along the Terrestrial Array, finer oceanic clays have more radiogenic Hf at any given Nd isotopic composition and the decoupling is most extreme in authigenic sediments such as Fe-Mn crusts and nodules (*Patchett et al.*, 1984; *Albarède et al.*, 1998; *van de Flierdt et al.*, 2004; *Bayon et al.*, 2006; *van de Flierdt et al.*, 2007; *Carpentier et al.*, 2013; *Garçon et al.*, 2013). The origin of the decoupling is still a matter of debate (*Bayon et al.*, 2006; *Carpentier et al.*, 2009; *Garçon et al.*, 2013) but it remains that Nd-Hf compositions of sediments could be a powerful tool to trace

continental weathering products as the source of nutrients during oceanic anoxic events. If the source of nutrients is volcanic, Nd and Hf isotopes should not be decoupled but would be shifted to more radiogenic values.

Here, we present the first systematic study of Hf and Nd isotopes measured on marine sediments from two Atlantic OAE2 sites. We combine the isotopic data to major and trace elements to investigate the relative roles of volcanic eruptions, continental weathering and source changes over a time period starting before the anoxic event and finishing after the event.

## 2 Site description

We selected two sites located on the Eastern side of the Atlantic Ocean as shown in Figure III.1.

### 2.1 Taghazoute section, Agadir basin, Morocco : a neritic context

The Taghazoute site is located on the Moroccan Atlantic coast where Cretaceous sedimentary deposits outcrop along the shoreline. Samples were collected along a section that includes sediments deposited between the upper Cenomanian and the Turonian (∼93.5 Ma). The section is located 25km north of Agadir near the Taghazoute village (Fig. III.1, 30°33'13"N, 9°44'23"W) (*Jati et al.*, 2010). The full lithological, isotopic (C and O) and paleontological description of the section are found in *Jati et al.* (2010) and *Gertsch et al.* (2010) but can briefly be summarized as follow : the sedimentary section was deposited under shallow to medium depth seawater and the studied interval consists of approximately 100 m of an alternation of marl and limestone (Fig. III.2) interrupted by two oyster beds of Cenomanian age (>93.5 Ma, occurrence of R. Cushmani, *Jati et al.* 2010) and more than 50m of black shales (fine and laminated organic-rich sediments) interlayered with meter-scale marl-limestone alternations of Turonian age (<93.5 Ma, occurrence of H. Helvetica, *Jati et al.* 2010). The Taghazoute section differs from most other OAE2 sections in that black-shale deposits do not occur synchronically with the positive carbon isotopic excursion that defines the global anoxic event (see Figure III.2 ; the decoupling is explained by insufficient water depth in the Agadir basin preventing synchronous deposition of black shales (*Gertsch et al.*, 2010). A total of 34 samples were selected along the section with an increased sampling density at the onset of OAE2 (∼84m) and the C-T boundary (∼107m)(Fig. III.2).

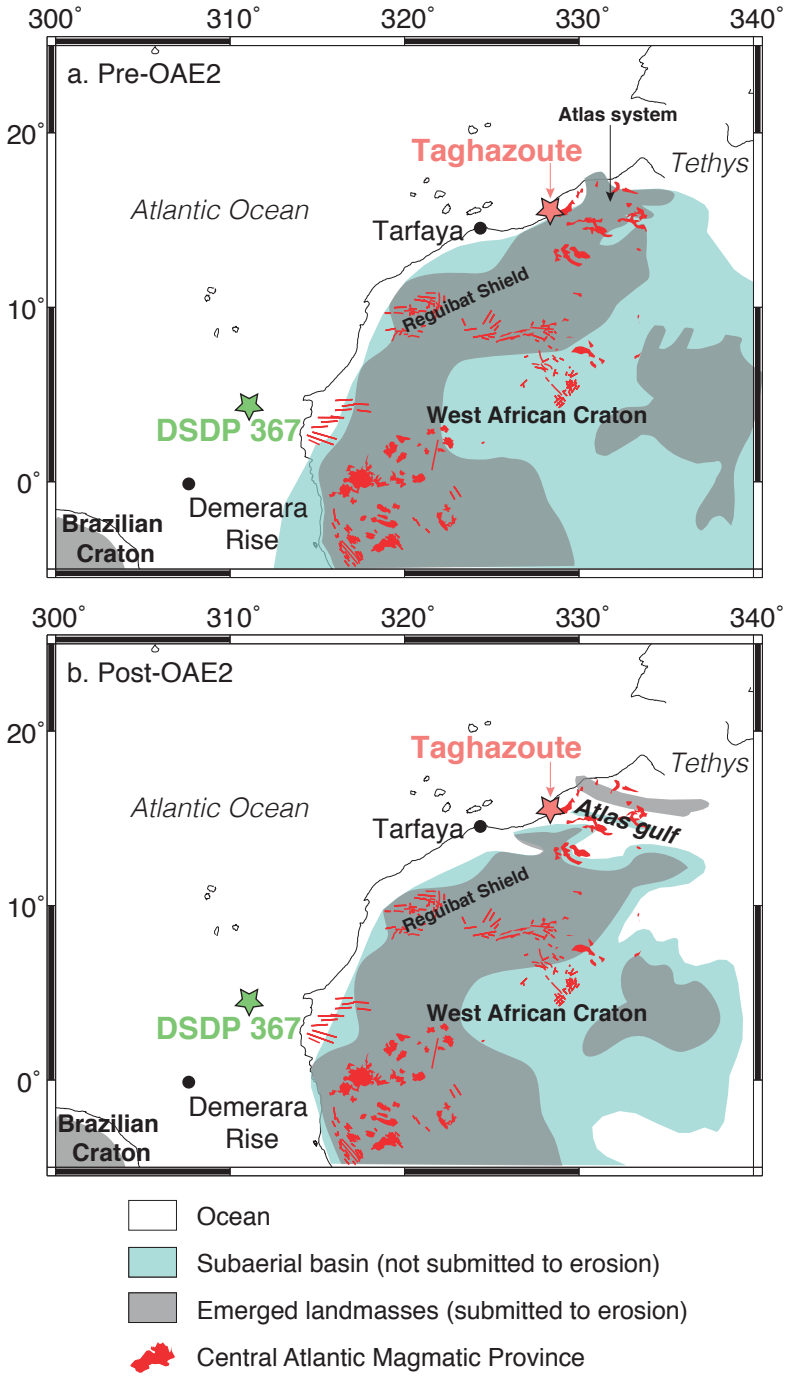



FIGURE *III.1 – Cretaceous palaeogeographical reconstruction of North Africa (a) before OAE2 and (b) after OAE2. Dark lines represent reconstructed present-day shorelines (using GEOMAR plate tectonic service at http ://www.odsn.de/odsn/services/paleomap/paleomap.html). The location and extend of emerged landmasses and subaerial basins come from Guiraud et al. (2005).*

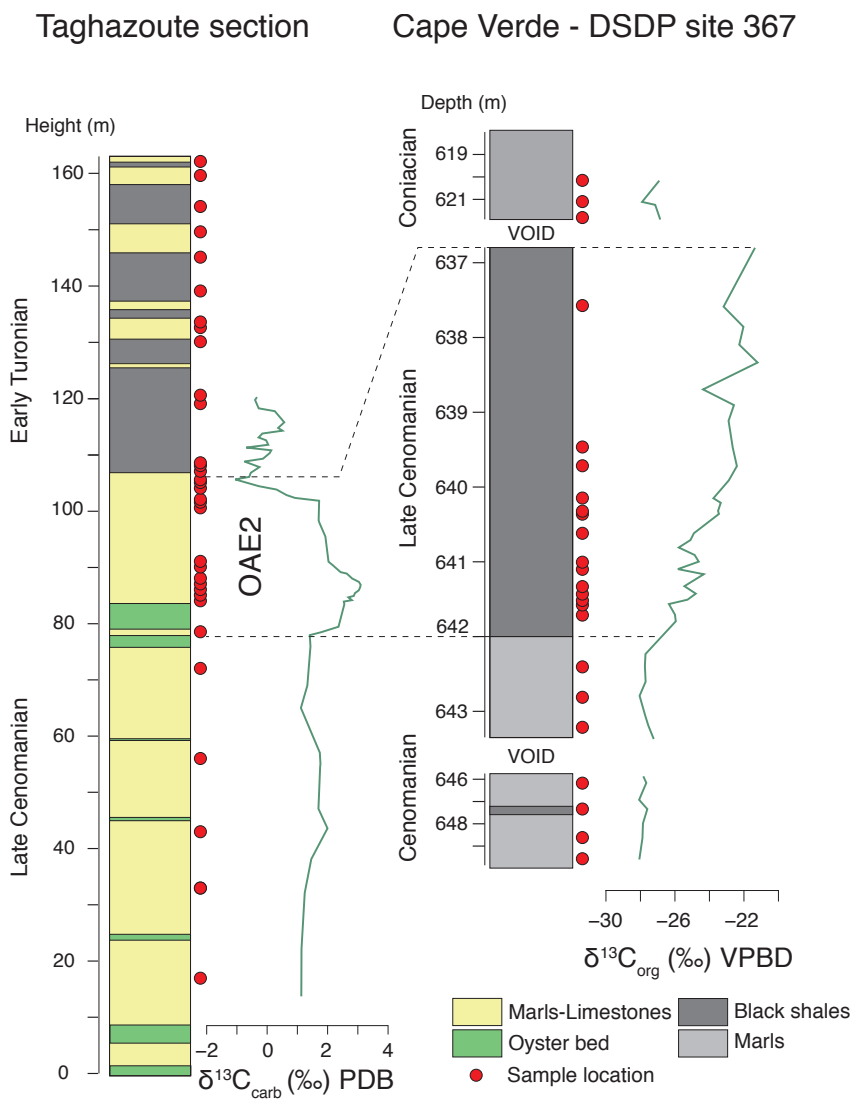



FIGURE *III.2 – Simplified stratigraphic logs of Taghazoute section (outcrop) and Site 367 (core) after Kuypers et al. (2002), Jati et al. (2010), Gertsch et al. (2010) and Westermann et al. (2014). Red circles indicate sample locations. The Taghazoute* $\delta^{13}C$ *values are from Jati et al. (2010) and the Site 367* $\delta^{13}C$ *values from Kuypers et al. (2002) and C. Thomazo (pers. comm.). The dashed lines mark the isotopic excursion that defines the OAE2.*

### 2.2 DSDP Site 367, Cape Verde basin : an abyssal site

With a late Cretaceous bathymetry estimated at 3700m by *Chenet & Francheteau* (1979), the Cape Verde DSDP Leg 41 Site 367 (Fig. III.1, 12°29.2'N ; 20°02.8'W) was chosen as a deep analogue of the Taghazoute section. The studied part of the core is the late Cenomanian portion (∼95 to 93.5 Ma). It presents the characteristic OAE2 positive $\delta^{13}C$ excursion (*Kuypers et al.*, 2002) and is composed of marls and black shales (III.2) with low to very high amounts of Total Organic Content (TOC, <2% outside of OAE2 to >50% inside OAE2, *Herbin et al.* 1986, *Kuypers et al.* 2002, *Westermann et al.* 2014). A sampling void deprives us of Turonian samples, and post-OAE2 samples are of Coniacian ages (∼86 Ma) and have low TOC values (<10%, *Herbin et al.* 1986 ; *Kuypers et al.* 2002 ; *Westermann et al.* 2014). Twenty-four samples were selected along the section depending mostly on available quantities but they cover the complete section (see Fig. III.2).

## 3 Methods

All samples were crushed at ISTerre in agate mortar to ensure fine and homogeneous powders.

### 3.1 Major elements

Whole-rock major element analyses were carried out at ISTerre on a Varian 720-ES ICP-AES. About 50 mg of rock powder was dissolved and sample preparation followed *Chauvel et al.* (2011). We used different dilutions of the standard BCR-2 for external calibration and assessed accuracy and reproducibility of the measurements by running international reference material BIR1 and Jsd2 as unknowns. The precision is better than 5% for most oxides, but goes up to 50% for P2O5 or K2O when contents are lower than 0.05% (see Table S1 and S2).

### 3.2 Trace elements and Nd-Hf isotopic compositions

Whole-rock samples were measured for both Nd-Hf isotopic compositions and trace element concentrations. About ∼300 mg powder was dissolved in PARR bombs in an $HClO_4$-$HNO_3$-HF mixture for 3 weeks. After evaporation and conditioning in 14N $HNO_3$, solutions were split into two aliquots : one to determine the trace element contents and a second one to isolate Hf and Nd for isotopic measurement. For samples with low detrital content, up to 90% of the solutions

were kept for isotopic analyses due to their low Hf concentrations.

Additionally, we determined the Nd-Hf isotopic compositions and REE concentrations of decarbonated fractions in order to quantify potential bias in the whole-rock dataset due to the presence of REE-rich authigenic material in the sediment. About 300 mg powder was leached before dissolution of the residue with a mixture identical to whole-rock procedure. Carbonates were removed from the Taghazoute samples using 1N acetic acid (*Gourlan et al.*, 2008, 2010) and Site 367 samples were treated with a different technique because of their low carbonate content : they were treated with a sequential leaching procedure composed of 0.35N acetic acid followed by 0.05N HH as suggested by *Chester & Hughes* (1967), *Rutberg et al.* (2000) and *Bayon et al.* (2002).

Trace element analyses were carried out on a Thermo X serie 2 ICP-MS at ISTerre following the procedure described in *Chauvel et al.* (2011). Concentrations were calculated relative to the BR24 concentrations and are provided in Table S3. The only exception is arsenic whose concentrations were calculated relative to Jsd2 due to the low As content of BR24 and the high As content of our samples (see Table S3). Duplicate analyses of several samples and values obtained for international standards run as unknowns are provided in Tables S1 and S3 and provide an estimated error of ±5% on most concentrations.

Nd and Hf were isolated following a modified version of the method presented in *Chauvel et al.* (2011) : instead of using a relatively small first column (∼ 2mL), we used a larger resin volume (10 mL AG50W-X8, 200-400 mesh) because of the large amount of sample. The rest of the chemical procedure was identical. Nd and Hf isotopic compositions were measured at ENS Lyon on a Nu Plasma MC-ICP-MS and mass fractionation bias was corrected using $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$ and $^{179}Hf/^{177}Hf = 0.7325$. The Nd AMES-Rennes reference standard was analyzed every two or three samples and yielded an average value of $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.511967 \pm 20$ ($2\sigma$, n=80) over all sessions. The Hf AMES-Grenoble standard was measured in the same way and yielded an average value of $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282170 \pm 21$ ($2\sigma$, n=60). The analytical drift was corrected after each session using published values ($^{143}Nd/^{144}Nd$=0.511961±13, *Chauvel & Blichert-Toft* 2001 and $^{176}Hf/^{177}Hf$=0.282160±12, *Chauvel et al.* 2011). Reproducibility as calculated using complete duplicate analyses of several samples (see Table S4) can be estimated as better than 25 and 95 ppm, values corresponding to 0.25 $\varepsilon_{Nd}$ and 0.5 $\varepsilon_{Hf}$ units respectively. Total procedure blanks were relatively high due to the large volume of acid required on the first column (118 pg

on average for Nd (n=7) and 44 pg for Hf (n=7)) but can be neglected relative to the amount of Nd or Hf isolated for each sample (50-4000 ng for Nd and 25-800 ng for Hf).

# 4 Results

## 4.1 Major elements

Major element contents of whole rocks are listed in Table S2 and shown in Fig. III.3. They are extremely variable : for example, $Al_2O_3$ varies from 0.17 to 19%, $SiO_2$ from 1.44 to 52.4% and CaO from 0.3 to 56% (8.5% max in Site 367). For the Taghazoute samples, the variability is mainly due to mixing of biogenic carbonate with low $SiO_2$ and high CaO, with a detrital Al-rich material (Figure. III.3) but the Turonian black shales deviate from the general array due to addition of biogenic silica-rich material. Samples from Site 367 follow a different trend and show a greater influence of a biogenic high-silica component (Figure. III.3).

## 4.2 Trace elements

Trace element concentrations are listed in Table S3 and patterns normalized to average upper continental crust (UCC, *Rudnick & Gao* 2003) are shown in Figure III.4 Overall, samples from Site 367 have higher concentrations than the Taghazoute samples.

In Taghazoute, most trace element contents (REE, HFSE or Alkaline Earth) are correlated with $Al_2O_3$ content ($r > 0.9$ for Th, Nb, La or Rb). The pre-OAE2 Cenomanian samples (>93.5 Ma) display flat patterns with the exceptions of strong depletions in Ba, Co and Cu and significant enrichments in Sr, Li, Mo, Zn and As (Fig. III.4.b). The post-OAE2 Turonian samples (<93.5 Ma, black shales) are generally poorer in trace elements but display several marked enrichments in $P_2O_5$, U, Sr, V, Mo Ni and Zn, elements that are typically enriched in organic matter (Fig. III.4.a, *Brumsack* 2006). Additionally, black shales have marked negative Ce anomalies ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$=0.32-0.8) and variable enrichment in heavy REE ($[Nd/Yb]_{UCC}$=2.41-4.05) (see Fig. S1). The comparison between REE patterns of whole-rocks and decarbonated fractions (Fig. S1, Table S5) shows important differences : an absence of negative Ce anomalies in the decarbonated fractions and relatively flat REE patterns for the black-shale decarbonated fractions. At Site 367, the correlation between trace element contents and $Al_2O_3$ is quite weak ($r < 0.7$ for Th, Nd, La or Rb). Samples display a strong enrichment in $P_2O_5$, Ba, U, V and most transition

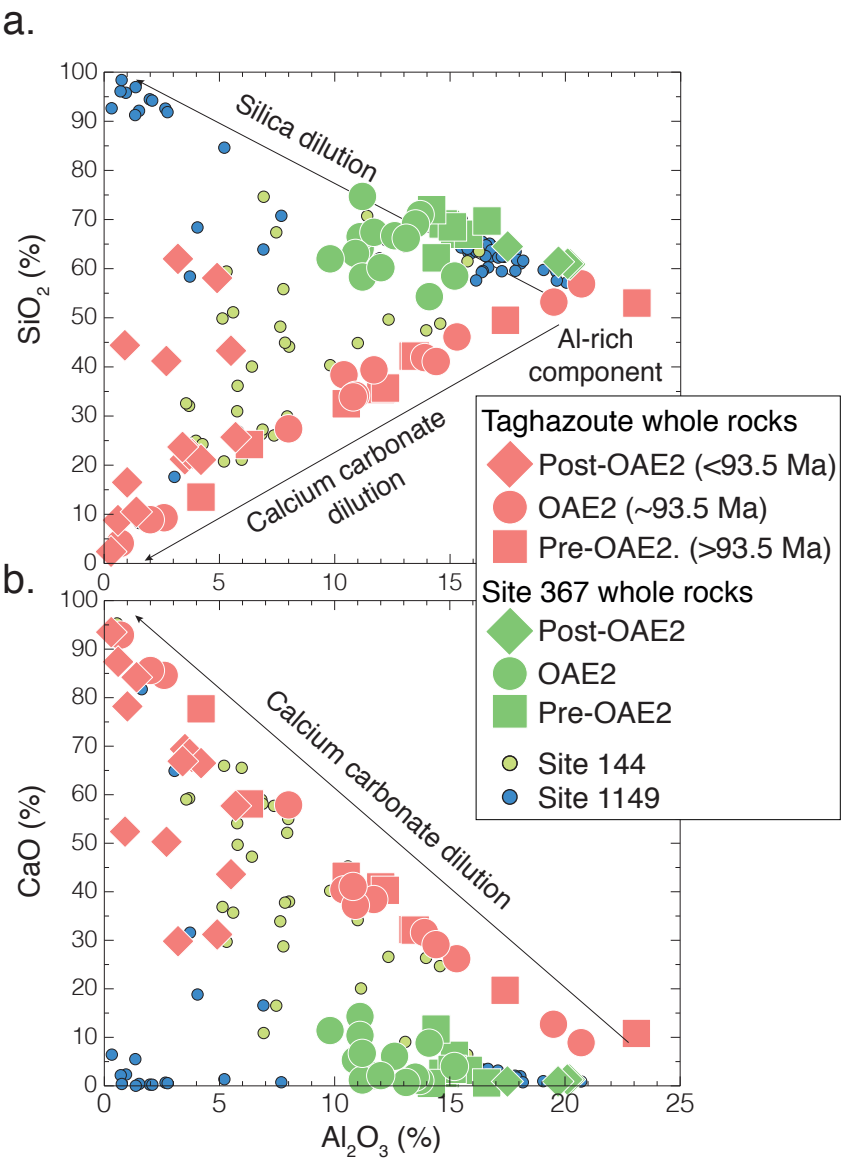



FIGURE *III.3 – Relationship between major elements in Taghazoute and Site 367 whole-rock samples. (a) $SiO_2$ vs. $Al_2O_3$ and (b) CaO vs. $Al_2O_3$. Data published by Carpentier et al. (2009) on Demerara Rise ODP Site 144 samples and by Plank et al. (2007) on ODP Site 1149 are also shown. Plotted data correspond to compositions normalized to 100% after subtraction of loss on ignition (L.O.I.) values (see Table S2).*

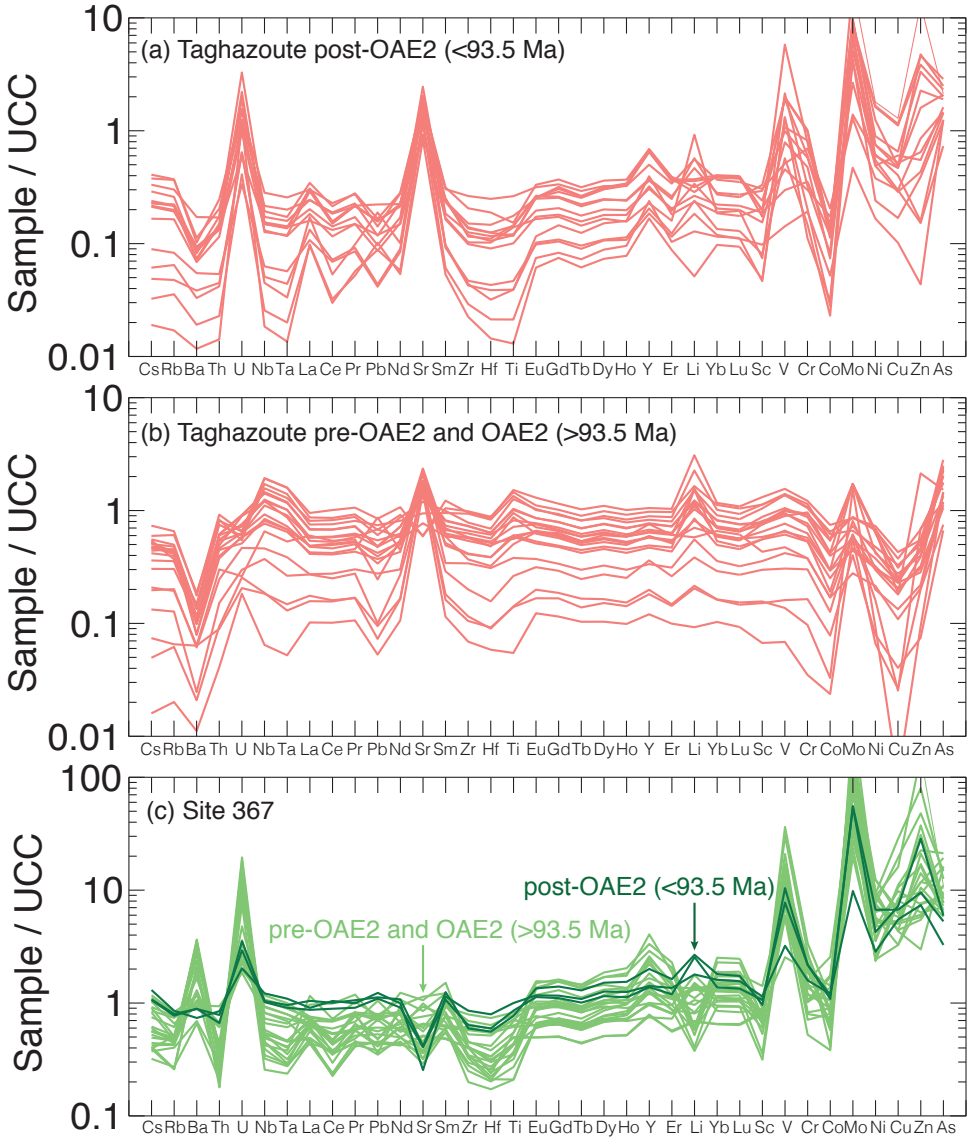



FIGURE *III.4 – Whole-rock trace element patterns normalized to average Upper Continental Crust values from Rudnick & Gao (2003) for (a) post-OAE2 samples from Taghazoute section, (b) pre- and syn-OAE2 samples from Taghazoute section, and (c) all samples from Site 367 (light green : pre- and syn-OAE2 samples, dark green : post-OAE2 samples).*

metals (Ni, Cu, Zn) and variable depletion in HFSE+Th, Co and Sc (Fig. III.4.c). Cenomanian (pre OAE2 & OAE2) samples differ from Coniacian (post OAE2) samples by their marked Ce depletion ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$=0.45-0.96) and enrichment in heavy REE ($[Nd/Yb]_{UCC}$=1.99-3.87) (see Fig. S.1). Unlike the Taghazoute case, the decarbonated fractions of organic-rich samples of Site 367 still exhibit negative Ce anomalies and HREE enrichment (Fig. S1, Table S5).

### 4.3 Nd & Hf isotopic compositions

Data for both locations are reported in Table S4 and shown in Figure III.5 where they all plot in the field defined by modern oceanic clays and muds from the literature. However, in detail, sediments from Taghazoute show a larger isotopic variability than samples from Site 367 and they display a significant temporal shift : while Cenomanian samples (>93.5 Ma, including OAE2) have relatively radiogenic values ($\varepsilon_{Nd}$=-6.5±0.7 and $\varepsilon_{Hf}$=-5.3±2.9), the Turonian samples (post OAE2) have much less radiogenic values ($\varepsilon_{Nd}$=-10.9±1.3 and $\varepsilon_{Hf}$=-13.1±3.4). The same systematic difference also occurs for the decarbonated fractions but the shift between whole rock and detrital fraction is larger for the post-OAE2 samples (∼2 $\varepsilon_{Nd}$) than for the Cenomanian samples (∼1 $\varepsilon_{Nd}$) with no real difference in terms of Hf isotopic compositions (see Figure III.5).

Sediments from Site 367 have far less variable isotopic compositions with no significant temporal change. While whole rocks have $\varepsilon_{Nd}$ ranging from -12.5 to -8.9 and $\varepsilon_{Hf}$ ranging from -11.8 to -5 before and during the OAE2, the more recent samples cluster around $\varepsilon_{Nd}$=-11.5 and $\varepsilon_{Hf}$=-8.5. The decarbonated fractions have generally slightly lower $\varepsilon_{Nd}$ values (0.6 $\varepsilon_{Nd}$ on average) for similar $\varepsilon_{Hf}$ values (see III.5).

## 5 Discussion

### 5.1 Is the Oceanic Anoxic Event 2 due to increased continental weathering ?

While numerous studies investigated the role of LIPs in the triggering of OAEs (*MacLeod et al.*, 2008; *Martin et al.*, 2012; *Owens et al.*, 2012), few explored a potential continental weathering origin, and those only focused on the study of the seawater-inherited fraction of the sedimentary material (*Jenkyns*, 2010; *Pogge von Strandmann et al.*, 2013). Here we focus on the study of bulk sediments and their detrital fraction as they directly reflect the continental material and hence, have the potential to trace changes in continental processes such as weathe-

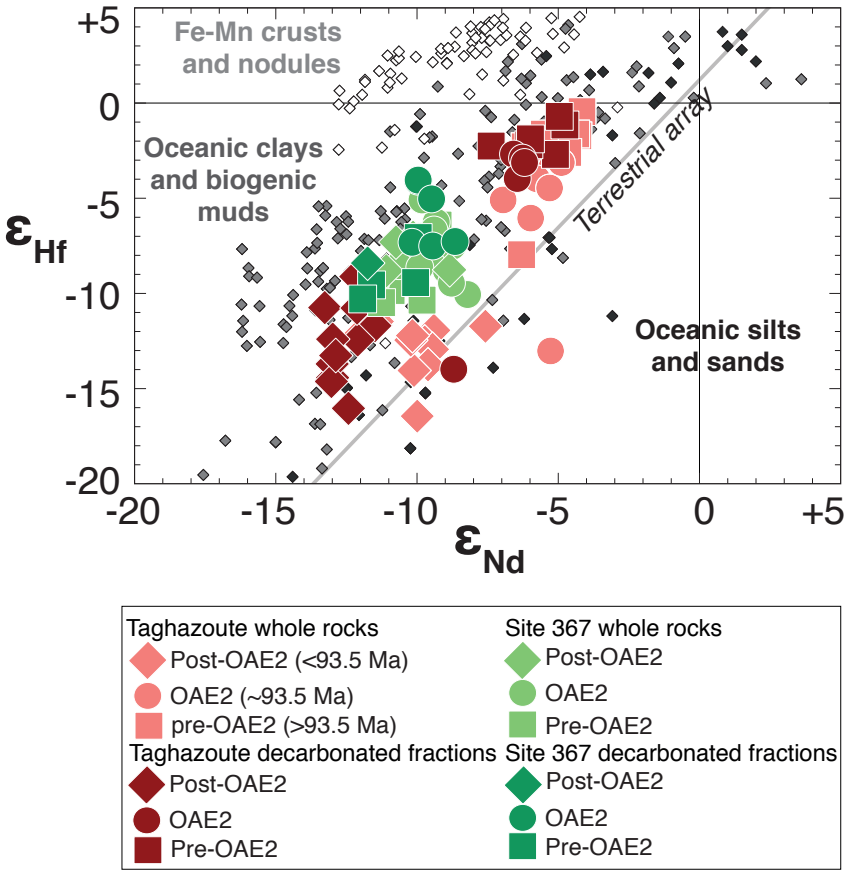



FIGURE *III.5* – $\varepsilon_{Hf}$ *vs.* $\varepsilon_{Nd}$ *diagram showing data for whole-rock and decarbonated fractions for Taghazoute and Site 367 samples. Also shown are oceanic sediment data from the literature : Fe-Mn nodules and crusts are from Albarède et al. (1997), Godfrey et al. (1997), Albarède et al. (1998), David et al. (2001) and van de Flierdt et al. (2006). Oceanic clays and biogenic muds are from White et al. (1986), Othman et al. (1989), McLennan et al. (1990), Pearce et al. (1999), Vervoort et al. (1999), Woodhead et al. (2001), Vlastélic et al. (2005), Prytulak et al. (2006), Carpentier et al. (2008, 2009), Chauvel et al. (2009), Bayon et al. (2009) and Vervoort et al. (2011). Oceanic silts and sands are from McLennan et al. (1990), Vervoort et al. (1999), Prytulak et al. (2006), Bayon et al. (2009), Carpentier et al. (2008, 2009) and Vervoort et al. (2011). The terrestrial array is that of Vervoort et al. (2011). The* $\varepsilon_{Hf}$ *and* $\varepsilon_{Nd}$ *values of Taghazoute and Site 367 samples correspond to the initial values given in Table S4.*

ring. Additionally, if volcanic products were deposited before or during the OAE2, the isotopic composition of sediments should reflect this radiogenic contribution.

Oceanic sediments are the only terrestrial rocks that significantly and consistently deviate from the "terrestrial array" in Nd-Hf isotopic space (*Vervoort et al.*, 1999). In detail, most ferro-manganese oxy-hydroxides, biogenic muds and oceanic clays have high $\varepsilon_{Hf}$ at a given $\varepsilon_{Nd}$, while silt- and sand-rich sediments show small to no deviation from the terrestrial array (Figure III.5). If the cause of the vertical deviation in $\varepsilon_{Nd}$ vs $\varepsilon_{Hf}$ space is debated, recent studies agree that erosion of continental masses plays an important role in the decoupling of the Nd-Hf isotopic systems (*Bayon et al.*, 2006; *Carpentier et al.*, 2009; *Garçon et al.*, 2013). Indeed, continental clays transported by river sediments also have high Hf isotopes at any given Nd isotopic compositions and continental sands also lie on the terrestrial array. The extent of Nd-Hf decoupling can therefore be used to trace the nature of the material eroded on continents and should be a good proxy to changes in continental erosion and weathering across major climatic changes.

### 5.1.1 The isotopic signal

The first important observation is that for both sections, the pre-OAE2 and OAE2 samples have steady isotopic compositions with no significant shift toward radiogenic (i.e. volcanic) values (Figure III.5 and Table S4). Hence, if large volcanic eruptions contributed to the onset of OAE2 as proposed by *Kuroda et al.* (2007), their impact is not recorded in the geochemistry of sediments in the two investigated sections.

Concerning the Nd-Hf isotopic system and its decoupling, Nd and Hf isotopic ratios for Taghazoute and Site 367 samples define a well-correlated trend with a fairly constant deviation from the terrestrial array (Fig. III.5), regardless of depositional setting. To quantify the extent of decoupling between Nd and Hf isotopes before, during and after OAE2, we use the $\Delta\varepsilon_{Hf}$ value (*Johnson & Beard*, 1993) that measures the vertical deviation of $\varepsilon_{Hf}$ from the terrestrial array of *Vervoort et al.* (2011) as shown in Figure III.6. In order to remove the possible effect of differences in the age of the eroded continent, all data were projected to the UCC $\varepsilon_{Nd}$ value (*Chauvel et al.*, 2014) as shown in Figure III.6.

For both locations, little variation is observed through time with $\Delta\varepsilon_{Hf} = 3.5 \pm 3.6$ in Taghazoute and $\Delta\varepsilon_{Hf} = 7.5 \pm 1.5$ for Site 367 indicating a predominance of clays in both sections with a stronger clay signature for Site 367. As an example, *Garçon et al.* (2013) observed a difference

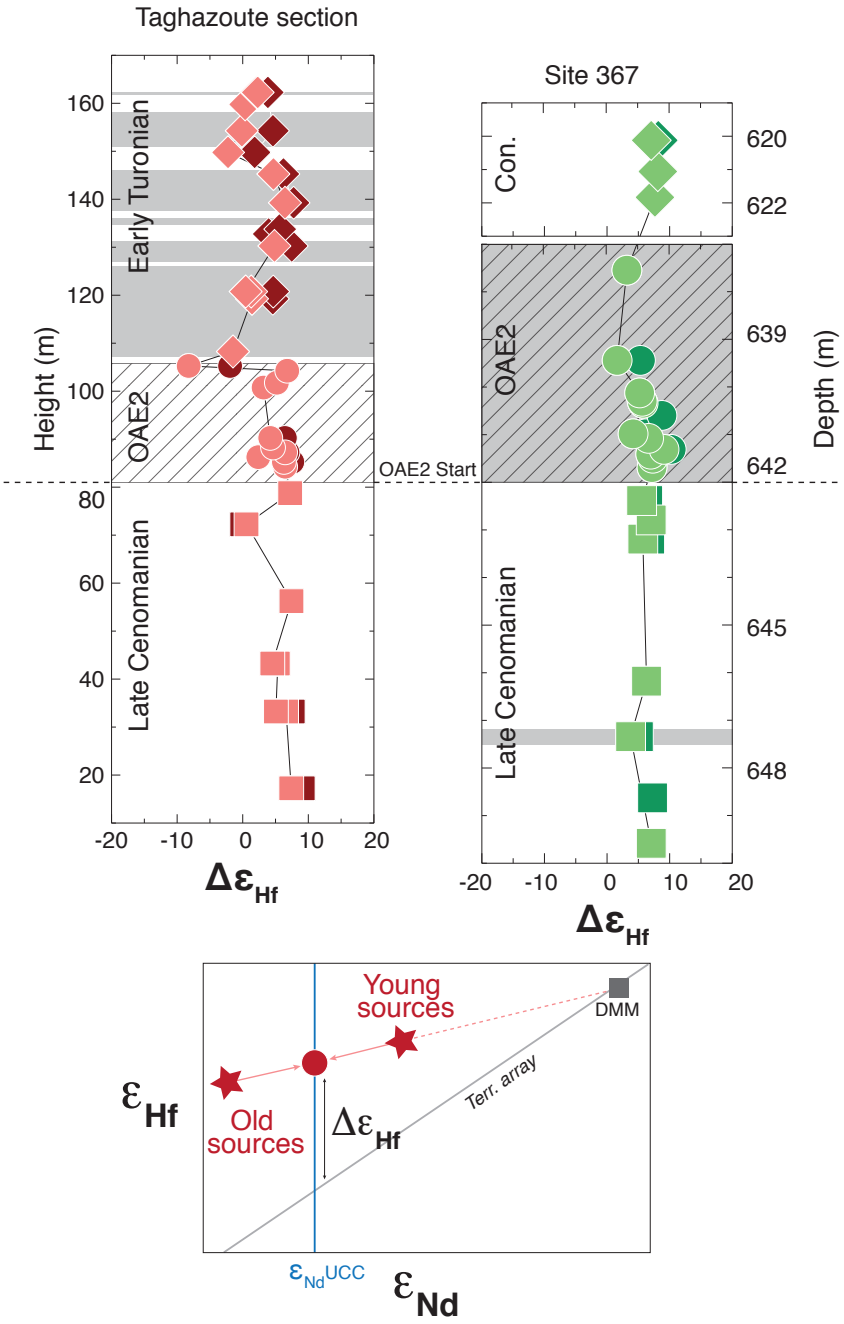



FIGURE *III.6 – Whole-rock* $\Delta\varepsilon_{Hf}$ *values plotted along the vertical profiles of Taghazoute section and Site 367. Same symbols as in Figure 5. The hatched areas indicate the location of OAE2 and the grey areas show black shales. The bottom sketch shows how* $\Delta\varepsilon_{Hf}$ *values were calculated : it is the vertical deviation of* $\varepsilon_{Hf}$ *values from the present-day terrestrial array of Vervoort et al. (2011) but all* $\varepsilon_{Hf}$ *values were first projected to a single* $\varepsilon_{Nd}$ *value chosen as that of UCC Chauvel et al. (2014). As shown in the sketch figure, the projection originates at the average depleted mantle value of Workman & Hart (2005). This correction helps minimizing bias introduced by differences in average age of the eroded materials.*

of ∼10 $\Delta\varepsilon_{Hf}$ between fine-grained and coarse-grained sediments in Indian rivers and *Carpentier et al.* (2009), *Carpentier et al.* (2014) reported even larger differences in the Lesser Antilles forearc sediments. Along the same lines, *Bayon et al.* (2009) reported up to 18 $\Delta\varepsilon_{Hf}$ units between fine-grained and coarse-grained sediments collected within the Congo Basin, highlighting the impact of subaerial sedimentary processes on isotopic compositions.

For Taghazoute and Site 367 samples, the most important feature is the absence of significant increase or decrease of $\Delta\varepsilon_{Hf}$ when approaching the OAE2 (Fig. III.6). This observation is true for the whole-rock data but it also applies to the decarbonated fractions of the same samples. The constancy of $\Delta\varepsilon_{Hf}$ when approaching the OAE2 suggests the absence of any significant change in the erosion, transport and weathering of the continental sources, processes that would lead to changing proportions of fine to coarser material as suggested by *Bayon et al.* (2009) or *Garçon et al.* (2013).

### 5.1.2 The trace element signal

Trace elements can also be good tracers of changes in the erosion and weathering of emerged continents. Chemical weathering of continental sources has been evaluated in broader terms by *Taylor & McLennan* (1985) and *Rudnick & Gao* (2003) using trace element ratios of insoluble over soluble elements (commonly used soluble elements include major elements such as Na or K and trace elements such as U, Li, Rb and Sr (*Gaillardet et al.*, 2003), while the insoluble elements are usually Th and REE (*Taylor & McLennan*, 1985)). Additionally, *Carpentier et al.* (2013) reported that whole-rock trace element ratios such as Th/U and Th/Rb are systematically low when sediments originate from a juvenile continent and high when they come from an old and mature craton ; they attributed the difference to a loss of U and Rb through chemical weathering of the old cratons. In our case, Th/U or any ratio involving U is difficult to use because of the strong enrichment in uranium in black shales in both sections. The same can be said of Sr because of the high Sr content of carbonates present in the Taghazoute samples. This leaves Th/Rb ratio as the only robust proxy to the nature of the sediment sources.

Figure III.7 shows that Th/Rb ratios do not follow the same pattern along the Taghazoute and Site 367 sections. While Th/Rb remains essentially constant (0.103 ± 0.021) at Site 367 with an average value slightly lower than that of the upper continental crust (0.125 ; *Rudnick & Gao* 2003) a clear shift occurs as time goes past in Taghazoute. Before and during OAE2,

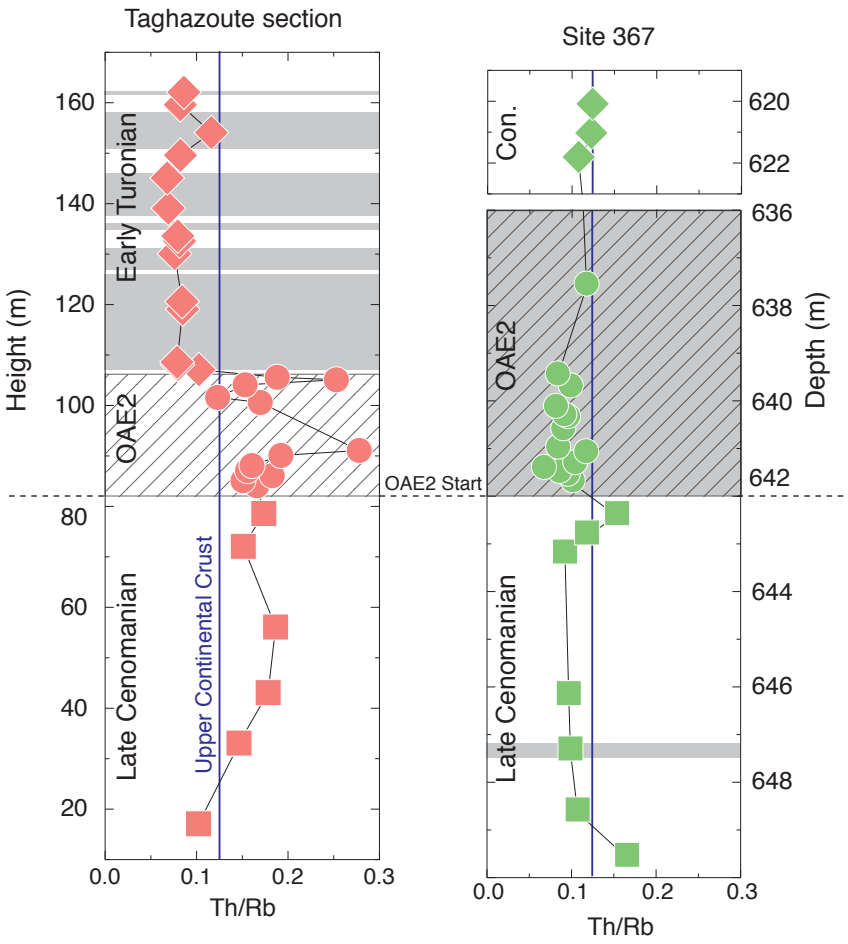



FIGURE *III.7 – Whole-rock Th/Rb ratios plotted along the vertical profiles of Taghazoute section and Site 367. Same symbols as in Figure 5. The hatched areas indicate the location of OAE2 and the grey areas show black shales. The upper continental crust Th/Rb ratio is from Rudnick & Gao (2003).*

samples have high ratios (0.174 ± 0.039). In contrast, the post-OAE2 samples have much lower values (0.085 ± 0.012) that are roughly similar to Site 367 and UCC values (Fig. III.7). Since ratios of elements not affected by weathering effects such as Th/Nb or Nb/La display similar shifts at Taghazoute (see Fig. III.8), it does not favor a weathering origin for the change.

In summary, both trace element ratios and Nd-Hf isotopic data demonstrate that no obvious change in the nature and composition of the eroded continental material can be detected in the Atlantic deep-water site sampled at Site 367 and along the Moroccan coast before and during the anoxic event. If increased nutrients coming from continental areas triggered the anoxic event, they all originated from similarly weathered continental material and no obvious change in the intensity of the weathering can be detected.

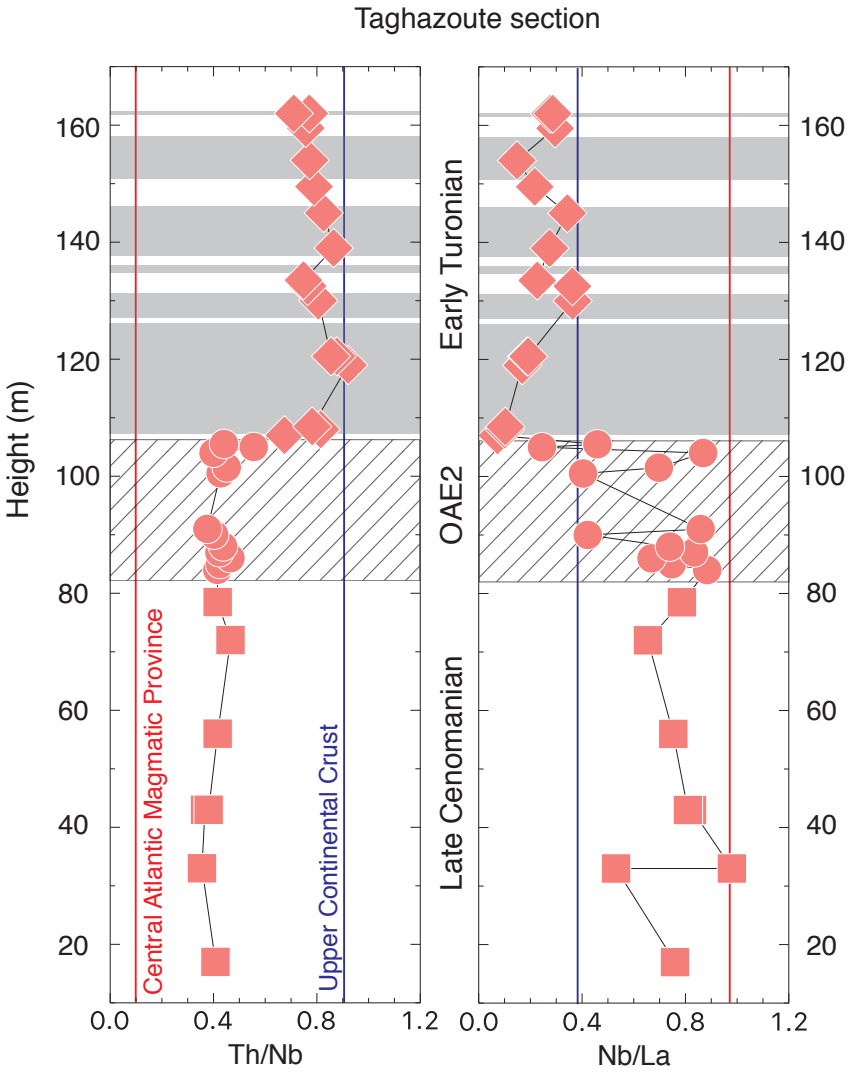



FIGURE *III.8 – Whole-rock Th/Nb and Nb/La ratios plotted along the vertical profile of Taghazoute section. Same symbols as in Figure 5. The hatched areas indicate the location of OAE2 and the grey areas show black shales. The UCC Th/Nb and Nb/La ratios are from Rudnick & Gao (2003) and the average Central Atlantic Magmatic Province values are from Deckart et al. (2005).*

## 5.2 Source effect

While no significant change in the decoupling of Nd and Hf isotopes is observed approaching OAE2, our results show isotopic changes that are most probably related to changes in source material. The nature and amplitude of the change being different at Taghazoute and Site 367, we discuss them separately in the following sections.

### 5.2.1 Taghazoute section : a neritic location

At Taghazoute, the sediments were deposited in a neritic domain, close to the African coast. Up section, the samples show a clear negative isotopic shift ($\sim$ 5 $\varepsilon_{Nd}$ and $\sim$ 8 $\varepsilon_{Hf}$ units, Fig. III.5 & III.9) from relatively radiogenic values before and during OAE2 ($\varepsilon_{Nd}$ = -6.3 $\pm$ 1.6) to more continental values ($\varepsilon_{Nd}$ = -10.9 $\pm$ 2.5) after the OAE2, a shift that indicates a strong source change after the OAE2. The shift is observed not only in bulk samples but also in the decarbonated fractions. In details, the decarbonated fractions have $\varepsilon_{Nd}$ values similar to the bulk sediment values when hardly any organic material is present, but a significant difference of about 2 $\varepsilon_{Nd}$ occurs in the black shales. We interpret this difference as being due to the extraction of several authigenic fractions present in the whole rock and removed during leaching. In addition, the REE patterns of the decarbonated fractions have clear crustal characteristics and appear void of any authigenic signature (see Fig. S1). This suggests that the decarbonated fractions obtained for Taghazoute samples reflect the pure detrital component present in the sediment, while the bulk sediments are slightly contaminated by material with an authigenic or biological origin when those are present in large quantities, such as in the black shales. Nevertheless, the first-order Nd isotopic shift defined by the bulk sediment data remains real and has an amplitude that is as large as that of the pure detrital signal (Figure III.9).

While the Taghazoute post-OAE2 samples have Nd isotopic compositions similar to those reported for other sites in the Atlantic Ocean at about $\varepsilon_{Nd}$ = -11 (i.e., Demerara Rise (*Carpentier et al.*, 2008; *Martin et al.*, 2012) as shown in Figure III.9 or Tarfaya (*Ali et al.*, 2014)), it is not the case of the older samples that have significantly more radiogenic compositions at about $\varepsilon_{Nd}$ = -6. Such difference reflects the influence of peculiar lithologies feeding the Agadir basin up to the end of OAE2 but not afterwards.

In Western Africa and on a global scale, the Cenomanian-Turonian boundary is marked by a large marine transgression (*Haq et al.*, 1987). During the Cenomanian, the Atlantic shoreline was located east of Taghazoute but was not very far from the present situation (see Figure III.1). After the transgression, the shoreline moved significantly eastward and the Atlas Gulf formed connecting the Atlantic Ocean to the Tethys Ocean (Figure III.1). Evidences for such palaeogeographical reconstructions are mainly based on changes in the marine faunas and we refer the reader to *Luning et al.* (2004) and references therein for further details.

The relatively radiogenic Nd isotopic composition of the Cenomanian sediments is unexpec-

ted in a region dominated by Precambrian outcropping rocks (West African Craton, Reguibat Shield, Fig. III.1), whose Nd isotopic composition is generally about $\varepsilon_{Nd}$ = -12.2±1.2 (*Grousset et al.*, 1992; *Abouchami et al.*, 2013; *Chauvel et al.*, 2014) but the presence of numerous outcrops of dikes and lava flows linked to the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) that formed ~200 Ma ago, could explain the relatively radiogenic Nd of the sediments. Indeed, these volcanic products have $\varepsilon_{Nd} \sim +5$ (*Deckart et al.*, 2005) and are quite common in the emerged region located close to Taghazoute (see Figure III.1 and *Knight et al.* 2004). Erosion of such material could explain the Nd isotopes of the Cenomanian sediments but it should also impact the trace element patterns of the sediments because their characteristics differ from those of usual continental materials. In Figure III.8, we show that the Nb/La and Th/Nb ratios of the Cenomanian sediments are consistent with such interpretation since they plot at intermediate values between the upper continental value and the CAMP average value.

After the OAE2, the surface of emerged continent diminished considerably in the Taghazoute region and the eroded terranes were mainly made of old granitic rocks (see Figure III.1). It limited the erosion of formerly outcropping CAMP basalts. At Taghazoute, the source material became mainly old continental crust, the sediment Nd isotopic compositions shifted to unradiogenic values ($\varepsilon_{Nd} \sim$ -13) and the trace element ratios acquired the signature of the Paleozoic basement composing the West African Craton (III.8 and III.9).

### 5.2.2 Site 367 : an abyssal domain

The situation of Site 367 is quite different. Site 367 is located 330 km from the coast (Fig. III.1) and sediments were deposited at great depth making the source of the detrital material much wider and more difficult to determine. Major and trace element contents indicate that Site 367 samples are composed of a mix of detrital and organic-rich fractions but are not dominated by detrital material as seen in Taghazoute (Fig. III.3 ; correlation coefficient $r < 0.8$ for most REE relative to $Al_2O_3$). Moreover, most decarbonated fractions of the black shales from Site 367 still display Ce anomalies and low $[Nd/Yb]_{UCC}$ ratios (Fig. S1). These characteristics indicate that the leaching procedure did not remove all authigenic material present in these organic-rich samples. The decarbonated fractions most probably do not correspond to real detrital fractions and variations in trace element ratios and $\varepsilon_{Nd}$ values have to be carefully interpreted.

When compared to the Taghazoute section, Site 367 samples display small variations and

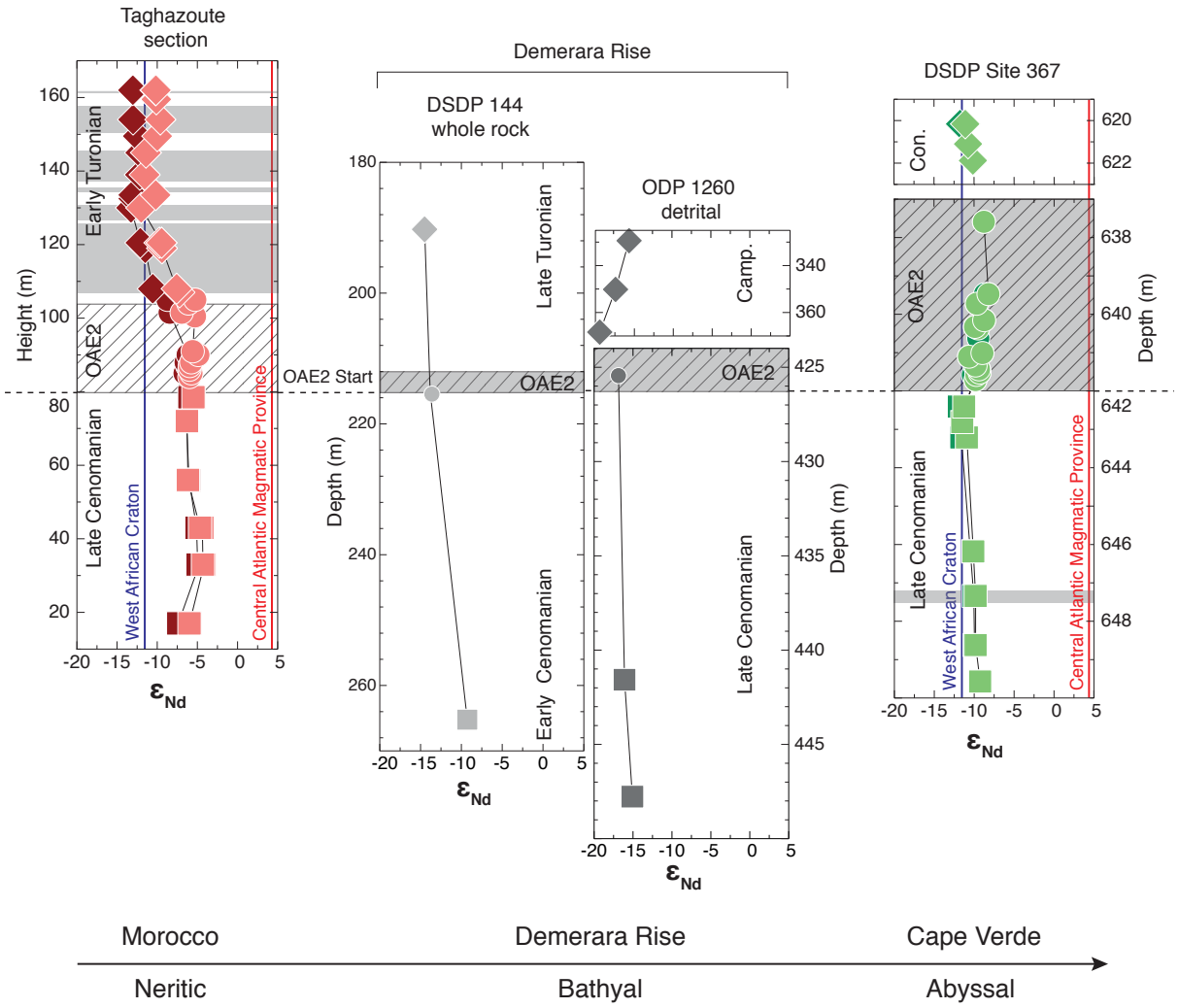



FIGURE *III.9 – Whole-rock and decarbonated fraction* $\varepsilon_{Nd}$ *values plotted along the vertical profiles of Taghazoute section and Site 367. Same symbols as in Figure 5. The decarbonated fractions of Site 367 are so similar to the whole-rock data that symbols cannot be seen. The* $\delta^{13}C$ *isotopic defining the OAE2 is indicated by hatched areas and the black shale deposits are shown by grey areas. The Demerara Rise DSDP 144 whole-rock data are from Carpentier et al. (2008) and those for ODP Site 1260 are from Martin et al. (2012). The West African Craton* $\varepsilon_{Nd}$ *values were calculated using Saharan dust values from Grousset et al. (1992); Abouchami et al. (2013); Chauvel et al. (2014) and the CAMP* $\varepsilon_{Nd}$ *values correspond to the average value of tholeiites published by Deckart et al. (2005). Initial isotopic values are plotted for samples from Taghazoute section, Site 367 and Site 144. In contrast, the Site 1260 data are present-day isotopic ratios because of the absence of Sm and Nd concentrations in the dataset of Martin et al. (2012). Overall, the difference between initial ratios and present-day ratios is on average 1* $\varepsilon_{Nd}$ *unit.*

their $\varepsilon_{Nd}$ resemble both the post-OAE2 Taghazoute and African continental terranes values (*Grousset et al.*, 1988; *Abouchami et al.*, 2013; *Chauvel et al.*, 2014). No clear change occurs through time suggesting that the source of sediments remained constant before, during and after the anoxic event. The average $\varepsilon_{Nd}$ value is also similar to those obtained on bathyal sections such as Demerara Rise (Fig. III.9) revealing the absence of major change in the sources supplying the Atlantic basin (Fig. III.1). This could be explained by the vicinity of the West African and Brazilian Cratons whose shorelines were stable in this region through the late Cretaceous and that control most of the input in the ocean for Site 367 and Demerara Rise sections (Fig. III.1). Indeed, studies of modern Atlantic sediments have shown that wind transport plays an important role in the input of continental material to the Atlantic basin (*Goldstein & Jacobsen*, 1988; *Grousset et al.*, 1988, 1998, 1992; *Grousset & Biscaye*, 2005) with a major provider, the Saharan desert. Present-day Saharan aerosols have $\varepsilon_{Nd}$ values of -12.2±1.2 (*Grousset et al.*, 1992; *Abouchami et al.*, 2013; *Chauvel et al.*, 2014), that are similar to the Nd composition of the material fed to the Agadir basin after the OAE2 (Fig. III.9) and that we interpreted as African basement. If climatic reconstructions indicate that only semi-arid conditions reigned over this region during Cretaceous times (*Krassilov & Bacchia*, 2013; *Donnadieu et al.*, 2016), seasonal period of droughts are thought to have reigned over the West Africa Craton (*Amiot et al.*, 2010) and would have contributed to dust transport toward the Atlantic. Contribution of such material could explain the composition of the sediments deposited in the Cretaceous Atlantic Ocean and sampled at Site 367, Demerara Rise and at Taghazoute section after the OAE2 (see Figure III.9).

## 6 Conclusions

This work represents the first systematic study of the behavior of Nd and Hf isotopes in marine sediments across a Cretaceous Oceanic Anoxic Event. No significant Nd-Hf decoupling approaching or across the OAE2 occurs in two different marine environments. This reflects the absence of a major change in the erosion and weathering on the continental source of sediments. The two isotopic systems also do not register any significant input of volcanic material before or during the anoxic event. If volcanism provided the nutrients that triggered the crisis, no record can be found in the sediment deposits.

While no isotopic shift occurs prior to (or during) the OAE, significant shifts occur along

the Taghazoute section after the anoxic event. Nd-Hf isotopes and trace element ratios show a provenance change in the source of sediments in this neritic setting. At Taghazoute, the trace element ratios and radiogenic $\varepsilon_{Nd}$ and $\varepsilon_{Hf}$ values of Cenomanian samples suggest a significant contribution of CAMP volcanic products outcropping in the Atlas system. After the OAE2, these volcanic outcrops became flooded around the Atlas region and their influence diminished. The source became then only the old West African Craton. In the deep ocean, at Site 367, no change occurs showing that the source of sediments deposited far from continents is far less influenced by local processes.

## Acknowledgments

We thank Sarah Bureau and Sylvain Campillo for their help in the clean lab as well as their assistance with ICP, Philippe Telouk for his help during MC-ICP-MS analyses at ENS Lyon. We also thank Christophe Thomazo who provided samples from Site 367. This study was financed by grant ANR-12-BS06-0011 (Anox-Sea) and Labex OSUG@2020.

## Bibliographie

Abouchami, W., et al. (2013), Geochemical and isotopic characterization of the bodélé depression dust source and implications for transatlantic dust transport to the Amazon basin, *Earth and Planetary Science Letters*, *380*, 112–123, doi :10.1016/j.epsl.2013.08.028. (Cité en pages 88, 89 et 90.)

Albarède, F., S. L. Goldstein, & D. Dautel (1997), The Neodymium isotopic composition of manganese nodules from the Southern and Indian oceans, the global oceanic Neodymium budget, and their bearing on deep ocean circulation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*, 1277–1291, doi :10.1016/S0016-7037(96)00404-8. (Cité en pages 16 et 81.)

Albarède, F., A. Simonetti, J. D. Vervoort, J. Blichert-Toft, & W. Abouchami (1998), A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules, *Geophysical Research Letters*, *25*, 3895–3898, doi :10.1029/1998GL900008. (Cité en pages 16, 71 et 81.)

Ali, S., K. Stattegger, D. Garbe-Schönberg, M. Frank, S. Kraft, & W. Kuhnt (2014), The provenance of Cretaceous to Quaternary sediments in the Tarfaya basin, SW Morocco : Evidence

from trace element geochemistry and radiogenic Nd-Sr isotopes, *Journal of African Earth Sciences*, *90*, 64–76, doi :10.1016/j.jafrearsci.2013.11.010. (Cité en page 87.)

Amiot, R., et al. (2010), Oxygen and carbon isotope compositions of middle Cretaceous vertebrates from North Africa and Brazil : Ecological and environmental significance, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *297*(2), 439–451, doi :10.1016/j.palaeo.2010.08.027. (Cité en page 90.)

Arthur, M. A., & S. O. Schlanger (1979), Cretaceous "oceanic anoxic events" as causal factors in development of reef-reservoired giant oil fields, *AAPG Bulletin*, *63*(6), 870–885. (Cité en pages 26 et 71.)

Arthur, M. A., S. O. Schlanger, & H. C. Jenkyns (1987), The Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event, II. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation, *Geological Society, London, Special Publications*, *26*, 401–420, doi :10.1144/GSL.SP.1987.026.01.25. (Cité en page 71.)

Bayon, G., C. R. German, R. M. Boella, J. A. Milton, R. N. Taylor, & R. W. Nesbitt (2002), An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis, *187*, 179–199. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 131, 134, 137 et 161.)

Bayon, G., N. Vigier, K. W. Burton, A. B. Jean Carignan, J. Etoubleau, & N.-C. Chu (2006), The control of weathering processes on riverine and seawater Hafnium isotope ratios, *Geology*, *34*, 433, doi :10.1130/G22130.1. (Cité en pages 71, 82 et 193.)

Bayon, G., K. Burton, G. Soulet, N. Vigier, B. Dennielou, J. Etoubleau, E. Ponzevera, C. German, & R. Nesbitt (2009), Hf and Nd isotopes in marine sediments : Constraints on global silicate weathering, *Earth and Planetary Science Letters*, *277*, 318–326, doi : 10.1016/j.epsl.2008.10.028. (Cité en pages 15, 16, 81, 84 et 193.)

Brumsack, H.-J. (2006), The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments : Implications for Cretaceous black shale formation, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *232*, 344–361, doi :10.1016/j.palaeo.2005.05.011. (Cité en pages 77, 133, 199 et 204.)

Carpentier, M., C. Chauvel, & N. Mattielli (2008), Pb-Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system, *Earth and Planetary Science Letters*, *272*, 199–211, doi :10.1016/j.epsl.2008.04.036. (Cité en pages 16, 81, 87 et 89.)

Carpentier, M., C. Chauvel, R. C. Maury, & N. Mattielli (2009), The "zircon effect" as recorded by the chemical and Hf isotopic compositions of Lesser Antilles forearc sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, *287*(1), 86–99. (Cité en pages 15, 16, 71, 78, 81, 82 et 84.)

Carpentier, M., D. Weis, & C. Chauvel (2013), Large U loss during weathering of upper continental crust : The sedimentary record, *Chemical Geology*, *340*, 91–104, doi :10.1016/j.chemgeo.2012.12.016. (Cité en pages 71 et 84.)

Carpentier, M., D. Weis, & C. Chauvel (2014), Fractionation of Sr and Hf isotopes by mineral sorting in Cascadia Basin terrigenous sediments, *Chemical Geology*, *382*, 67–82, doi :10.1016/j.chemgeo.2014.05.028. (Cité en page 84.)

Chauvel, C., & J. Blichert-Toft (2001), A Hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, *190*, 137–151, doi : 10.1016/S0012-821X(01)00379-X. (Cité en pages 58, 61, 76, 123 et 164.)

Chauvel, C., J. C. Marini, T. Plank, & J. N. Ludden (2009), Hf-Nd input flux in the izu-mariana subduction zone and recycling of subducted material in the mantle, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *10*, 1–23, doi :10.1029/2008GC002101. (Cité en pages 16 et 81.)

Chauvel, C., S. Bureau, & C. Poggi (2011), Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials, *Geostandards and Geoanalytical Research*, *35*, 125–143. (Cité en pages 47, 49, 57, 58, 75, 76, 122, 123 et 163.)

Chauvel, C., M. Garçon, S. Bureau, A. Besnault, B.-m. Jahn, & Z. Ding (2014), Constraints from loess on the Hf-Nd isotopic composition of the upper continental crust, *Earth and Planetary Science Letters*, *388*, 48–58, doi :10.1016/j.epsl.2013.11.045. (Cité en pages 82, 83, 88, 89 et 90.)

Chenet, P. Y., & J. Francheteau (1979), Bathymetric reconstruction method : application to the Central Atlantic Basin between 10°N and 40°N, *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, *51-53*, 1501–1514. (Cité en pages 35, 75 et 163.)

Chester, R., & M. J. Hughes (1967), A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments, *Chemical Geology*, *2*, 249–262, doi :10.1016/0009-2541(67)90025-3. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 120, 121, 122, 161, 163 et 167.)

David, K., M. Frank, R. K. O. Nions, N. S. Belshaw, & J. W. Arden (2001), The Hf isotope composition of global seawater and the evolution of Hf isotopes in the deep Pacific Ocean from Fe - Mn crusts. (Cité en pages 16 et 81.)

Deckart, K., H. Bertrand, & J. P. Liégeois (2005), Geochemistry and Sr, Nd, Pb isotopic composition of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) in Guyana and Guinea, *Lithos*, *82*, 289–314, doi :10.1016/j.lithos.2004.09.023. (Cité en pages 86, 88 et 89.)

Demaison, G. J., & G. T. Moore (1980), Anoxic environments and oil source bed genesis, *Organic Geochemistry*, *2*, 9–31, doi :10.1016/0146-6380(80)90017-0. (Cité en pages 26, 29 et 71.)

Donnadieu, Y., E. Pucéat, M. Moiroud, F. Guillocheau, & J.-F. Deconinck (2016), A better-ventilated ocean triggered by Late Cretaceous changes in continental configuration, *Nature Communications*, *7*, 10,316, doi :10.1038/ncomms10316. (Cité en pages 90 et 178.)

Gaillardet, J., J. Viers, & B. Dupré (2003), Trace Elements in River Waters, *Treatise on Geochemistry*, *5-9*, 225–272, doi :10.1016/B0-08-043751-6/05165-3. (Cité en page 84.)

Garçon, M., C. Chauvel, C. France-Lanord, P. Huyghe, & J. Lavé (2013), Continental sedimentary processes decouple Nd and Hf isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *121*, 177–195, doi :10.1016/j.gca.2013.07.027. (Cité en pages 15, 71, 82 et 84.)

Gertsch, B., T. Adatte, G. Keller, A. A. A. M. Tantawy, Z. Berner, H. P. Mort, & D. Fleitmann (2010), Middle and late Cenomanian oceanic anoxic events in shallow and deeper shelf environments of western Morocco, *Sedimentology*, *57*, 1430–1462, doi :10.1111/j.1365-3091.2010.01151.x. (Cité en pages 33, 72 et 74.)

Godfrey, L., D.-C. Lee, W. Sangrey, a. Halliday, V. Salters, J. Hein, & W. White (1997), The Hf isotopic composition of ferromanganese nodules and crusts and hydrothermal manganese deposits : Implications for seawater Hf, *Earth and Planetary Science Letters*, *151*, 91–105, doi :10.1016/S0012-821X(97)00106-4. (Cité en pages 16 et 81.)

Goldstein, S., & S. Jacobsen (1988), Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material : implications for crustal evolution., *Earth and Planetary Science Letters*, *87*, 249–265. (Cité en page 90.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, & C. J. Allègre (2008), Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma : Neodymium isotope evidence, *Earth and Planetary Science Letters*, *267*, 353–364, doi :10.1016/j.epsl.2007.11.054. (Cité en pages 15, 41, 76, 119, 120, 121, 131, 161, 163 et 167.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, C. J. Allègre, P. Tapponnier, J.-L. Birck, & J.-L. Joron (2010), Northern Hemisphere climate control of the Bengali rivers discharge during the past 4 Ma, *Quaternary Science Reviews*, *29*, 2484–2498, doi :10.1016/j.quascirev.2010.05.003. (Cité en pages 15, 76, 119, 120, 121 et 161.)

Grousset, F. E., & P. E. Biscaye (2005), Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes, *Chemical Geology*, *222*, 149–167, doi :10.1016/j.chemgeo.2005.05.006. (Cité en page 90.)

Grousset, F. E., P. E. Biscaye, A. Zindler, J. Prospero, & R. Chester (1988), Neodymium Isotopes As Tracers in Marine-Sediments and Aerosols : North-Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, *87*, 367–378, doi :10.1016/0012-821x(88)90001-5. (Cité en page 90.)

Grousset, F. E., P. Rognon, G. Coudé-Gaussen, & P. Pédemay (1992), Origins of peri-Saharan dust deposits traced by their Nd and Sr isotopic composition, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *93*, 203–212, doi :10.1016/0031-0182(92)90097-O. (Cité en pages 88, 89 et 90.)

Grousset, F. E., M. Parra, A. Bory, P. Martinez, P. Bertrand, G. Shimmield, & R. M. Ellam (1998), Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments : Last Glacial Maximum vs today, *Quaternary Science Reviews*, *17*, 395–409, doi : 10.1016/S0277-3791(97)00048-6. (Cité en page 90.)

Guiraud, R., W. Bosworth, J. Thierry, & A. Delplanque (2005), Phanerozoic geological evolution of Northern and Central Africa : An overview, *Journal of African Earth Sciences*, *43*, 83–143, doi :10.1016/j.jafrearsci.2005.07.017. (Cité en page 73.)

Haq, B. U., J. Hardenbol, & P. R. Vail (1987), Chronology of fluctuating sea levels since the triassic., *Science (New York, N.Y.)*, *235*, 1156–1167, doi :10.1126/science.235.4793.1156. (Cité en pages 87 et 163.)

Herbin, J. P., L. Montadert, C. Muller, R. Gomez, J. Thurow, & J. Wiedmann (1986), Organic-rich sedimentation at the Cenomanian-Turonian boundary in oceanic and coastal basins in the North Atlantic and Tethys, *Geological Society Special Publications*, *21*, 389–422, doi : 10.1144/gsl.sp.1986.021.01.28. (Cité en pages 26, 34 et 75.)

Jati, M., D. Grosheny, S. Ferry, M. Masrour, M. Aoutem, N. Içame, F. Gauthier-Lafaye, & D. Desmares (2010), The Cenomanian-Turonian boundary event on the Moroccan Atlantic margin (Agadir basin) : Stable isotope and sequence stratigraphy, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *296*, 151–164, doi :10.1016/j.palaeo.2010.07.002. (Cité en pages 31, 33, 34, 72, 74, 120, 162, 163 et 199.)

Jenkyns, H. C. (2010), Geochemistry of oceanic anoxic events, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *11*, n/a–n/a, doi :10.1029/2009GC002788. (Cité en pages 27, 28, 29, 30, 71 et 80.)

Johnson, C. M., & B. L. Beard (1993), Evidence from Hafnium isotopes for ancient sub-oceanic mantle beneath the Rio Grande rift, *Nature*, *362*, 441–444, doi :10.1038/362441a0. (Cité en page 82.)

Keller, G., Z. Berner, T. Adatte, & D. Stueben (2004), Cenomanian-Turonian and $\delta$13C, and $\delta$18O, sea level and salinity variations at Pueblo, Colorado, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *211*, 19–43, doi :10.1016/j.palaeo.2004.04.003. (Cité en pages 29 et 71.)

Kerr, A. C. (1998), Oceanic plateau formation : a cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary ?, *Journal of the Geological Society*, *155*, 619–626, doi :10.1144/gsjgs.155.4.0619. (Cité en pages 30, 71 et 176.)

Knight, K. B., S. Nomade, P. R. Renne, A. Marzoli, H. Bertrand, & N. Youbi (2004), The Central Atlantic Magmatic Province at the Triassic-Jurassic boundary : Paleomagnetic and 40Ar/39Ar evidence from Morocco for brief, episodic volcanism, *Earth and Planetary Science Letters*, *228*, 143–160, doi :10.1016/j.epsl.2004.09.022. (Cité en page 88.)

Krassilov, V., & F. Bacchia (2013), New Cenomanian florule and a leaf mine from southeastern Morocco : Palaeoecological and climatological inferences, *Cretaceous Research*, *40*, 218–226, doi :10.1016/j.cretres.2012.07.005. (Cité en page 90.)

Kuroda, J., N. Ogawa, M. Tanimizu, M. Coffin, H. Tokuyama, H. Kitazato, & N. Ohkouchi (2007), Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic

Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *256*, 211–223, doi :10.1016/j.epsl.2007.01.027. (Cité en pages 30, 71, 82, 176 et 178.)

Kuypers, M. M. M., R. D. Pancost, I. A. Nijenhuis, & J. S. Sinninghe Damsté (2002), Enhanced productivity led to increased organic carbon burial in the euxinic North Atlantic basin during the late Cenomanian oceanic anoxic event, *Paleoceanography*, *17*, 3–1–3–13, doi :10.1029/2000PA000569. (Cité en pages 29, 34, 74, 75, 120 et 163.)

Laughton, A. S., D. H. Matthews, & R. L. Fisher (1970), The structure of the Indian Ocean. (Non cité.)

Luning, S., S. Kolonic, E. M. Belhadj, Z. Belhadj, L. Cota, G. Barié, & T. Wagner (2004), Integrated depositional model for the Cenomanian-Turonian organic-rich strata in North Africa, *Earth-Science Reviews*, *64*, 51–117, doi :10.1016/S0012-8252(03)00039-4. (Cité en page 87.)

MacLeod, K. G., E. E. Martin, & S. W. Blair (2008), Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic, *Geology*, *36*, 811, doi :10.1130/G24999A.1. (Cité en pages 14, 30, 71, 80, 162, 176 et 177.)

Martin, E., K. MacLeod, A. Jiménez Berrocoso, & E. Bourbon (2012), Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, *327-328*, 111–120, doi :10.1016/j.epsl.2012.01.037. (Cité en pages 14, 15, 30, 80, 87, 89, 137, 162, 163, 165, 167, 176, 177 et 178.)

McLennan, S. M., S. R. Taylor, M. T. McCulloch, & J. B. Maynard (1990), Geochemical and Nd-Sr isotopic compositions of deep-sea turbidies : crustal evolution and plate tectonic associations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*, 2015–2050. (Cité en pages 16 et 81.)

Monteiro, F. M., R. D. Pancost, A. Ridgwell, & Y. Donnadieu (2012), Nutrients as the dominant control on the spread of anoxia and euxinia across the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE2) : Model-data comparison, *Paleoceanography*, *27*, n/a–n/a, doi : 10.1029/2012PA002351. (Cité en pages 30, 31 et 71.)

Mort, H. P., T. Adatte, K. B. Föllmi, G. Keller, P. Steinmann, V. Matera, Z. Berner, & D. Stüben (2007), Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2, *Geology*, *35*, 483, doi :10.1130/G23475A.1. (Cité en pages 30 et 71.)

Othman, B. D., W. M. White, & J. Patchett (1989), The Geochemistry of Marine-Sediments, Island-Arc Magma Genesis, and Crust Mantle Recycling, *Earth and Planetary Science Letters*, *94*, 1–21. (Cité en pages 16 et 81.)

Owens, J. D., T. W. Lyons, X. Li, K. G. Macleod, G. Gordon, M. M. M. Kuypers, A. Anbar, W. Kuhnt, & S. Severmann (2012), Iron isotope and trace metal records of iron cycling in the proto-North Atlantic during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE-2), *Paleoceanography*, *27*, n/a–n/a, doi :10.1029/2012PA002328. (Cité en pages 30 et 80.)

Patchett, P. J., W. M. White, H. Feldmann, S. Kielinczuk, & A. W. Hofmann (1984), Hafnium / rare earth element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth ' s mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, *69*, 365–378. (Cité en pages 15 et 71.)

Pearce, J. A., P. D. Kempton, G. M. Nowell, & S. R. Noble (1999), Hf - Nd Element and Isotope Perspective on the Nature and Provenance of Mantle and Subduction Components in Western Pacific Arc - Basin Systems, *40*, 1579–1611. (Cité en pages 16 et 81.)

Pedersen, T., & S. E. Calvert (1991), Anoxia vs. Productivity : What Controls the Formation of Organic-Carbon-Rich Sediments and Sedimentary Rocks ?, *AAPG Bulletin*, *75*, 499, doi : 10.1306/0C9B282B-1710-11D7-8645000102C1865D. (Cité en pages 29 et 71.)

Plank, T., K. a. Kelley, R. W. Murray, & L. Q. Stern (2007), Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *8*, n/a–n/a, doi : 10.1029/2006GC001444. (Cité en page 78.)

Pogge von Strandmann, P. a. E., H. C. Jenkyns, & R. G. Woodfine (2013), Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2, *Nature Geoscience*, *6*, 668–672, doi :10.1038/ngeo1875. (Cité en pages 31, 71 et 80.)

Prytulak, J., J. D. Vervoort, T. Plank, & C. Yu (2006), Astoria Fan sediments, DSDP site 174, Cascadia Basin : Hf-Nd-Pb constraints on provenance and outburst flooding, *Chemical Geology*, *233*, 276–292, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.03.009. (Cité en pages 16 et 81.)

Rudnick, R. L., & S. Gao (2003), 3.01 - Composition of the Continental Crust, *Treatise on Geochemistry*, *3*, 1–64, doi :http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4. (Cité en pages 77, 79, 84, 85, 86, 101, 125, 168 et 169.)

Rutberg, R. L., S. R. Hemming, & S. L. Goldstein (2000), Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from Neodymium isotope ratios, *Nature*, *405*, 935–938, doi :10.1038/35016049. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 161, 163 et 167.)

Schlanger, S. O., & H. C. Jenkyns (1976), Cretaceous Oceanic Anoxic Events : Causes and Concequences, *Geologie En Minbouw*, *55*, 179–184. (Cité en pages 26, 29, 71, 120 et 161.)

Scholle, P. A., & M. A. Arthur (1980), Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones : potential stratigraphic and petroleum exploration tool., *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, *64*, 67–87, doi :10.1306/2F91892D-16CE-11D7-8645000102C1865D. (Cité en pages 27, 29 et 71.)

Sinton, C. W., & R. A. Duncan (1997), Potential links between ocean plateau volcanism and global ocean anoxia at the Cenomanian-Turonian boundary, *Economic Geology*, *92*, 836–842, doi :10.2113/gsecongeo.92.7-8.836. (Cité en pages 30, 71 et 176.)

Taylor, S. R., & S. M. McLennan (1985), The Continental Crust : its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks, ., p. 312, doi : 10.1017/S0016756800032167. (Cité en page 84.)

Trabucho Alexandre, J., E. Tuenter, G. A. Henstra, K. J. van der Zwan, R. S. W. van de Wal, H. A. Dijkstra, & P. L. de Boer (2010), The mid-Cretaceous North Atlantic nutrient trap : Black shales and OAEs, *Paleoceanography*, *25*, PA4201, doi :10.1029/2010PA001925. (Cité en pages 26, 27 et 71.)

Turgeon, S., & H.-J. Brumsack (2006), Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy, *Chemical Geology*, *234*, 321–339, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.05.008. (Cité en page 71.)

van de Flierdt, T., M. Frank, D. C. Lee, A. N. Halliday, B. C. Reynolds, & J. R. Hein (2004), New constraints on the sources and behavior of Neodymium and Hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*, 3827–3843, doi : 10.1016/j.gca.2004.03.009. (Cité en page 71.)

van de Flierdt, T., S. R. Hemming, S. L. Goldstein, & W. Abouchami (2006), Radiogenic isotope fingerprint of Wilkes Land-Adélie Coast Bottom Water in the circum-Antarctic Ocean, *Geophysical Research Letters*, *33*, 1–5, doi :10.1029/2006GL026020. (Cité en pages 16 et 81.)

van de Flierdt, T., S. L. Goldstein, S. R. Hemming, M. Roy, M. Frank, & A. N. Halliday (2007), Global Neodymium-Hafnium isotope systematics - revisited, *Earth and Planetary Science Letters*, *259*, 432–441, doi :10.1016/j.epsl.2007.05.003. (Cité en page 71.)

Vervoort, J. D., P. J. Patchett, J. Blichert-toft, F. Albare, & N. Supe (1999), Relationships between Lu - Hf and Sm - Nd isotopic systems in the global sedimentary system, *168*, 79–99. (Cité en pages 15, 16, 71, 81 et 82.)

Vervoort, J. D., T. Plank, & J. Prytulak (2011), The Hf-Nd isotopic composition of marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *75*, 5903–5926, doi :10.1016/j.gca.2011.07.046. (Cité en pages 15, 16, 81, 82 et 83.)

Vlastélic, I., M. Carpentier, & E. Lewin (2005), Miocene climate change recorded in the chemical and isotopic (Pb, Nd, Hf) signature of Southern Ocean sediments, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *6*, n/a–n/a, doi :10.1029/2004GC000819. (Cité en pages 16, 81 et 119.)

Westermann, S., D. Vance, V. Cameron, C. Archer, & S. A. Robinson (2014), Heterogeneous oxygenation states in the Atlantic and Tethys oceans during Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *404*, 178–189, doi :10.1016/j.epsl.2014.07.018. (Cité en pages 71, 74, 75 et 133.)

White, W. M., J. Patchett, & D. BenOthman (1986), Hf isotope ratios of marine sediments and Mn nodules : evidence for a mantle source of Hf in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, *79*, 46–54, doi :10.1016/0012-821X(86)90039-7. (Cité en pages 16 et 81.)

Woodhead, J. D., J. M. Hergt, J. P. Davidson, & S. M. Eggins (2001), Hafnium isotope evidence for 'conservative' element mobility during subduction zone processes, *Earth and Planetary Science Letters*, *192*, 331–346, doi :10.1016/S0012-821X(01)00453-8. (Cité en pages 16 et 81.)

Workman, R. K., & S. R. Hart (2005), Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM), *Earth and Planetary Science Letters*, *231*, 53–72, doi :10.1016/j.epsl.2004.12.005. (Cité en page 83.)

# 7 Supplementary material

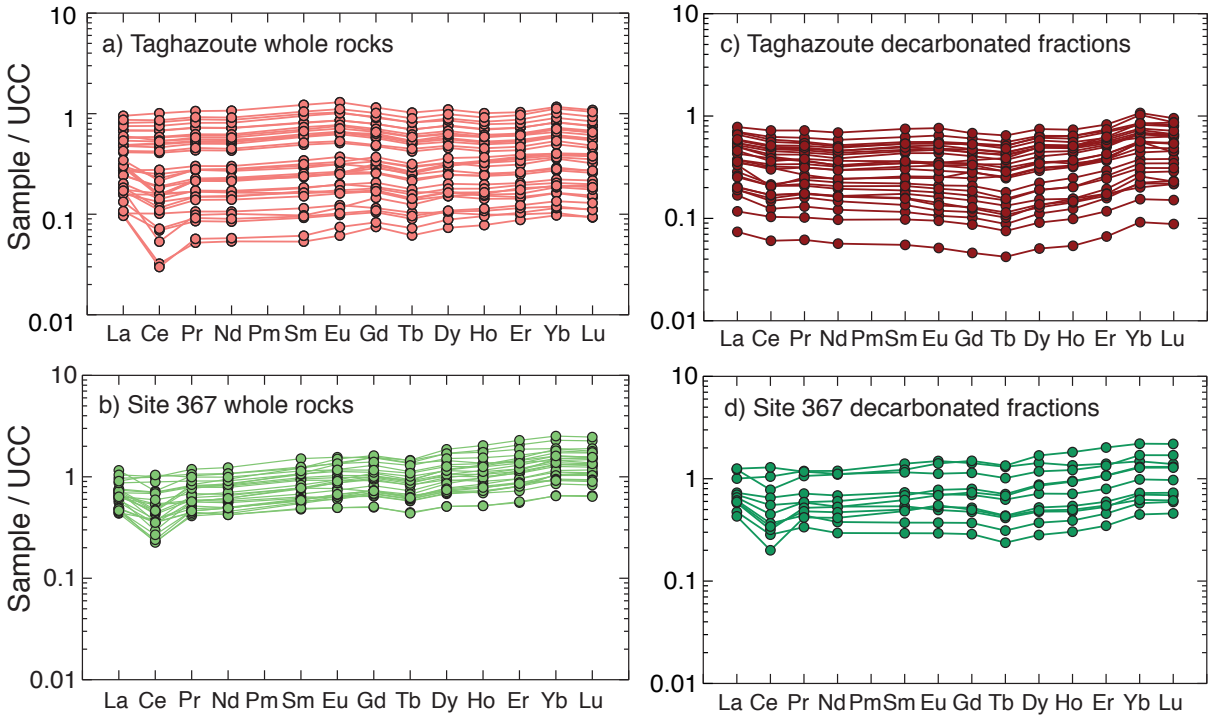



*Figure S1 : Rare earth element patterns normalized to upper continental crust values of Rudnick & Gao (2003) for whole rock from Taghazoute (a), Site 367 (b) and the corresponding decarbonated fractions (c and d).*

| Wt % | **Avg. BIR (n=2)** | BIR Ref. (Govindaraju, 1994) | % Diff. | **Avg. Jsd2 (n=2)** | Jsd2 Ref. (Imai,1996)***** | % Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al2O3 | 15.6 | 15.4 | 1.5 | 12.5 | 12.3 | 1.5 |
| CaO | 13.5 | 13.4 | 1.0 | 3.6 | 3.66 | 1.5 |
| SiO2 | 47.55 | 47.7 | 0.5 | 61.3 | 60.8 | 1.0 |
| TiO2 | 0.977 | 0.97 | 1.0 | 0.6 | 0.61 | 0.5 |
| Fe2O3 | 11.45 | 11.3 | 1.5 | 11.4 | 11.7 | 2.5 |
| MnO | 0.172 | 0.176 | 2.5 | 0.1 | 0.12 | 2.0 |
| MgO | 9.69 | 9.7 | 0.5 | 2.7 | 2.73 | 0.5 |
| Na2O | 1.83 | 1.81 | 1.0 | 2.4 | 2.44 | 1.5 |
| K2O | 0.020 | 0.03 | -50.0 | 1.1 | 1.15 | 2.5 |
| P2O5 | 0.020 | 0.027 | -35.0 | 0.1 | 0.11 | 5.5 |

******N. Imai, S. Terashima, S. Itoh and A. Ando (1996) 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, Sedimentary rock series, Geostandards Newsletter, 20,165-216.*

*Table S1-1 : Trace element and major element concentrations of standards*

| | BHVO-2 | | BHVO-2 Ref. | | BEN | | BEN Ref. | | Lksd1 | | Lksd1 Ref. | | Jsd2 | | Jsd2 Ref. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Avg. ppm (*n=13*) | 1σ | Source: see Table 8 from Chauvel et al. (2011) | Diff. (%) | Avg. ppm (*n=5*) | 1σ | Source: Jochum et al. (2016) | Diff. (%) | Avg. ppm (*n=23*) | 1σ | Source: see Table 8 from Chauvel et al. (2011) | Diff. (%) | Avg. ppm (*n=27*) | 1σ | Source: see Table 8 from Chauvel et al. (2011) | Diff. (%) |
| Li | 4.83 | 0.0751 | 4.8 | 0.5 | 12.5 | 0.799 | 13 | 4.0 | 8.65 | 3.5 | 7.65 | 11.5 | 20.9 | 1.34 | 22.1 | 5.5 |
| Sc | 32.8 | 1.2 | 32 | 2.5 | 22.9 | 1.68 | 22.5 | 4.5 | 9.02 | 2.41 | 8.15 | 10.0 | 16 | 1.97 | 17.9 | 12.0 |
| Ti | 16077 | 368 | 16300 | 1.5 | 15100 | 922 | 15400 | 2.0 | 2630 | 399 | 2910 | 10.5 | 3283 | 314 | 3570 | 9.0 |
| V | 315 | 10.2 | 317 | 0.5 | 228 | 16.4 | 226 | 1.0 | 58.4 | 26 | 49.5 | 15.5 | 127 | 5.36 | 126 | 1.0 |
| Cr | 278 | 6.6 | 280 | 0.5 | 344 | 26.8 | 340 | 1.5 | 34.3 | 26 | 26.9 | 21.5 | 107 | 4.9 | 106 | 1.0 |
| Co | 45.1 | 1.31 | 45 | 0.1 | 61 | 4.24 | 60 | 2.0 | 14.2 | 12.2 | 10.6 | 25.5 | 48.3 | 1.76 | 47.5 | 2.0 |
| Ni | 120 | 3 | 119 | 0.5 | 265 | 18.9 | 258 | 2.5 | 23.7 | 24.3 | 16.1 | 32.5 | 92.4 | 3.15 | 91.1 | 1.5 |
| Cu | 118 | 8.99 | 127 | 8.0 | 68.3 | 5.04 | 69.3 | 1.5 | 118 | 256 | 43.4 | 63.0 | 1030 | 82.2 | 1060 | 2.5 |
| Zn | 112 | 2.93 | 103 | 7.5 | 122 | 11.5 | 119 | 3.0 | 485 | 441 | 318 | 34.5 | 2140 | 426 | 1980 | 7.5 |
| Ga* | 21.5 | 0.569 | 21.4* | 0.5 | 17.5 | 1.62 | 18.7 | 6.5 | 10.2 | 1.55 | - | - | 14.4 | 0.294 | 14.2** | 0.5 |
| As* | 5.66 | 0.463 | 0.7* | 87.5 | 6.36 | 2.12 | 1.8 | 72.0 | 34.2 | 1.77 | 30.9 | 9.5 | 34.2 | 7.41 | 37.8 | 10.5 |
| Rb | 9.15 | 0.0889 | 9.11 | 0.5 | 45.2 | 3.12 | 46.8 | 3.5 | 23.1 | 0.944 | 23.3 | 1.0 | 23.9 | 3.19 | 25.8 | 8.0 |
| Sr | 399 | 5.22 | 396 | 0.5 | 1320 | 76.4 | 1380 | 4.5 | 256 | 20.1 | 270 | 5.5 | 187 | 13.5 | 210 | 12.5 |
| Y | 26.7 | 0.181 | 26 | 2.5 | 27.7 | 1.61 | 29 | 4.5 | 21.3 | 1.57 | 22 | 3.5 | 18 | 0.729 | 18.2 | 1.5 |
| Zr | 175 | 3.03 | 172 | 1.5 | 262 | 15.3 | 274 | 4.5 | 136 | 17.3 | 129 | 5.5 | 109 | 7.77 | 103 | 5.5 |
| Nb | 18.3 | 0.383 | 18.1 | 1.0 | 109 | 5.54 | 116 | 6.5 | 4.28 | 0.243 | 4.41 | 3.0 | 4.27 | 0.25 | 4.19 | 2.0 |
| Mo* | 5.39 | 0.269 | 4.07* | 25.5 | 2.32 | 0.15 | 3 | 29.5 | 9.86 | 1.66 | 10**** | 1.5 | 14.8 | 0.297 | 14.2** | 4.0 |
| Cd* | 0.0789 | 0.00894 | 0.152* | 92.5 | 0.139 | 0.0542 | 0.12 | 14.0 | 0.408 | 0.322 | - | - | 1.17 | 0.707 | 2.34*** | 50.0 |
| Cs | 0.105 | 0.00551 | 0.1 | 4.5 | 0.728 | 0.0474 | 0.752 | 3.5 | 0.776 | 0.0972 | 0.747 | 4.0 | 1.06 | 0.0296 | 1.05 | 0.5 |
| Ba | 132 | 3.71 | 131 | 0.5 | 1030 | 82.1 | 1050 | 2.5 | 491 | 279 | 403 | 18.0 | 1300 | 81.2 | 1230 | 5.5 |
| La | 15.1 | 0.369 | 15.2 | 0.5 | 80.6 | 5.43 | 83 | 3.0 | 13.6 | 1.17 | 13.7 | 1.0 | 10.2 | 0.716 | 10.8 | 5.5 |
| Ce | 37.8 | 1.03 | 37.5 | 0.5 | 151 | 11.9 | 155 | 2.5 | 25.7 | 1.6 | 25.5 | 1.0 | 21.7 | 0.987 | 22.1 | 2.0 |
| Pr | 5.38 | 0.144 | 5.35 | 0.5 | 17 | 1.13 | 17.4 | 2.5 | 3.97 | 0.397 | 3.98 | 0.5 | 2.79 | 0.177 | 2.94 | 5.5 |
| Nd | 24.6 | 0.77 | 24.5 | 0.6 | 64.8 | 4.16 | 67 | 3.5 | 16.6 | 1.68 | 16.7 | 1.0 | 11.6 | 0.715 | 12.1 | 4.5 |
| Sm | 6.12 | 0.206 | 6.07 | 0.5 | 11.8 | 0.771 | 12.2 | 3.5 | 3.65 | 0.304 | 3.69 | 1.0 | 2.75 | 0.14 | 2.86 | 4.0 |
| Eu | 2.04 | 0.0691 | 2.07 | 1.5 | 3.53 | 0.233 | 3.67 | 4.0 | 0.919 | 0.0428 | 0.926 | 1.0 | 0.799 | 0.0458 | 0.872 | 9.5 |
| Gd | 5.89 | 0.297 | 6.24 | 6.0 | 9.36 | 0.643 | 9.87 | 5.5 | 3.35 | 0.243 | 3.41 | 2.0 | 2.76 | 0.107 | 2.85 | 3.5 |
| Tb | 0.9 | 0.0409 | 0.92 | 2.5 | 1.2 | 0.0718 | 1.26 | 5.0 | 0.525 | 0.0304 | 0.536 | 2.0 | 0.447 | 0.0204 | 0.465 | 4.5 |
| Gd | 6.03 | 0.3 | 6.24 | 2.5 | 9.18 | 0.582 | 9.87 | 7.5 | 3.44 | 0.23 | 3.41 | 1.0 | 2.82 | 0.129 | 2.85 | 1.5 |
| Dy | 5.22 | 0.256 | 5.31 | 2.0 | 6.18 | 0.398 | 6.44 | 4.5 | 3.34 | 0.167 | 3.44 | 3.0 | 2.92 | 0.137 | 3.04 | 4.0 |
| Ho | 0.97 | 0.0523 | 0.98 | 1.0 | 1.05 | 0.066 | 1.08 | 3.0 | 0.704 | 0.0366 | 0.728 | 3.5 | 0.622 | 0.0287 | 0.641 | 3.5 |
| Er | 2.52 | 0.14 | 2.54 | 1.0 | 2.5 | 0.164 | 2.59 | 3.5 | 2.08 | 0.102 | 2.16 | 4.0 | 1.87 | 0.0878 | 1.91 | 2.5 |
| Yb | 1.91 | 0.206 | 2 | 5.0 | 1.79 | 0.127 | 1.84 | 2.5 | 2.02 | 0.094 | 2.13 | 5.5 | 1.87 | 0.0844 | 1.91 | 2.5 |
| Lu | 0.272 | 0.0127 | 0.274 | 0.5 | 0.242 | 0.0177 | 0.245 | 1.0 | 0.304 | 0.0128 | 0.319 | 5.0 | 0.283 | 0.0102 | 0.288 | 2.0 |
| Hf | 4.34 | 0.194 | 4.36 | 0.5 | 5.54 | 0.334 | 5.64 | 2.0 | 3.28 | 0.295 | 3.12 | 5.0 | 2.73 | 0.109 | 2.74 | 0.5 |
| Ta | 1.13 | 0.0506 | 1.14 | 1.5 | 5.46 | 0.317 | 5.57 | 2.0 | 0.26 | 0.0265 | 0.255 | 2.0 | 0.345 | 0.022 | 0.345 | 0.5 |
| Tl | 0.0305 | 0.00136 | 0.0279 | 8.5 | 0.0417 | 0.004 | 0.041 | 2.0 | 0.456 | 0.0492 | 0.463 | 1.5 | 0.596 | 0.0143 | 0.61 | 2.5 |
| Pb | 1.55 | 0.0337 | 1.54 | 1.0 | 3.88 | 0.246 | 4.17 | 7.5 | 89.5 | 20.8 | 83.6 | 6.5 | 161 | 10.9 | 154 | 4.5 |
| Th | 1.25 | 0.0424 | 1.22 | 2.0 | 10.4 | 0.636 | 10.7 | 3.5 | 2.07 | 0.212 | 1.87 | 9.5 | 2.38 | 0.17 | 2.43 | 2.5 |
| U | 0.411 | 0.0161 | 0.403 | 2.0 | 2.31 | 0.136 | 2.39 | 3.5 | 8.08 | 2.21 | 8.35 | 3.5 | 1.09 | 0.0506 | 1.09 | 0.5 |

**Jochum, K.P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S.A., Haug, G.H., Andreae, M.O. and Enzweiler, J. (2015) Reference Values Following ISO Guidelines for Frequently Requested Rock Reference Materials. GGR 35.*

***Garbe-Schonberg, C.-D. (1993) Simultaneous Determination of Thirty-Seven Trace Elements in Twenty-Eight International Rock Standards By Icp-Ms. Geostandards Newsletter 17, 81-97.*

****Ujiie-Mikoshiba, M., Imai, N., Terashima, S., Tachibana, Y. and Okai, T. (2006) Geochemical mapping in northern Honshu, Japan. Applied Geochemistry 21, 492-514.*

*****Govindaraju, K. (1994) 1994 Compilation of working values and descriptions for 383 geostandards. Geostandards Newsletter 118, 1-158.*

*Table S1-2 : Trace element and major element concentrations of standards.*

papier1/TableS2.pdf

*Table S2-1 : Major element concentrations of Taghazoute section and Site 367 sediments. Normalized data were re-calculated to 100% after removal of L.O.I. values.*

papier1/TableS2b.pdf

*Table S2-2 : Major element concentrations of Taghazoute section and Site 367 sediments. Normalized data were re-calculated to 100% after removal of L.O.I. values.*

papier1/TableS3a.pdf

*Table S3-1 : Whole-rock trace element concentrations (in ppm) of Taghazoute section and Site 367 marine sediments.*

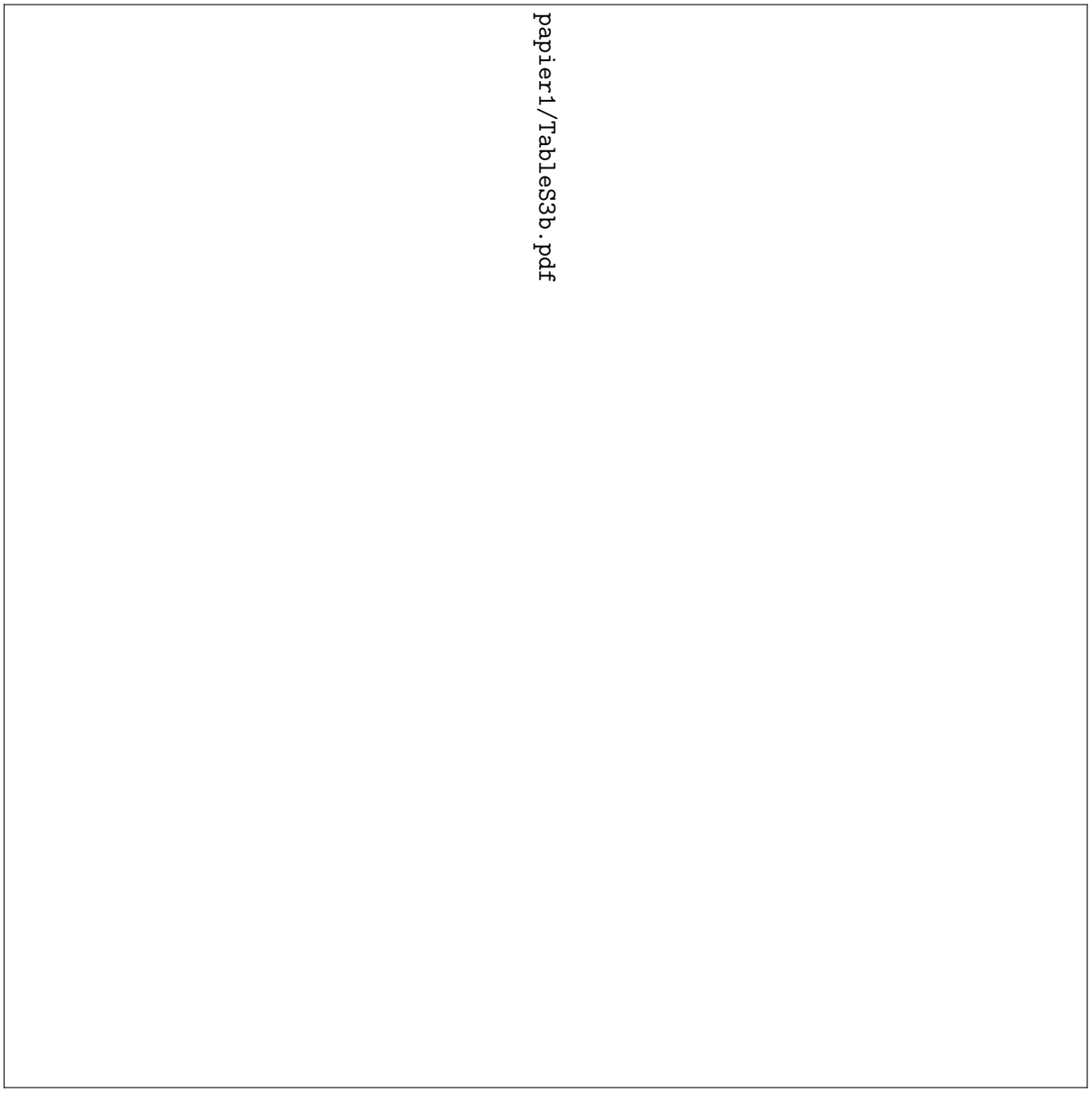



*Table S3-2 : Whole-rock trace element concentrations (in ppm) of Taghazoute section and Site 367 marine sediments.*

papier1/TableS3c.pdf

*Table S3-3 : Whole-rock trace element concentrations (in ppm) of Taghazoute section and Site 367 marine sediments.*

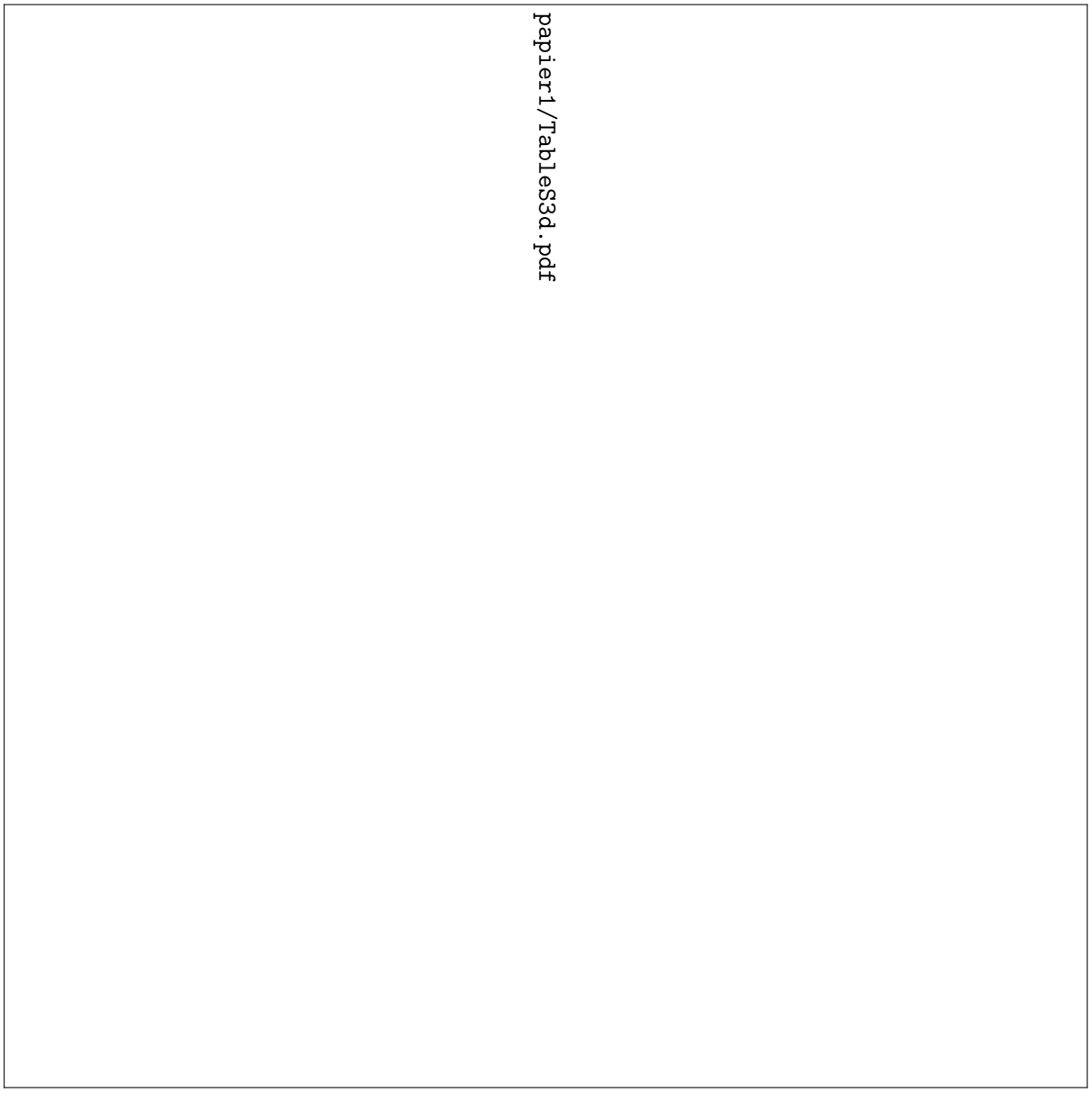



*Table S3-4 : Whole-rock trace element concentrations (in ppm) of Taghazoute section and Site 367 marine sediments.*

papier1/TableS4a.pdf

*Table S4-5 : Nd and Hf isotopic compositions of Taghazoute and site 367 OAE2 sections and for whole rock and decarbonated fractions.*

papier1/TableS4b.pdf

*Table S4-5 : Nd and Hf isotopic compositions of Taghazoute and site 367 OAE2 sections and for whole rock and decarbonated fractions.*

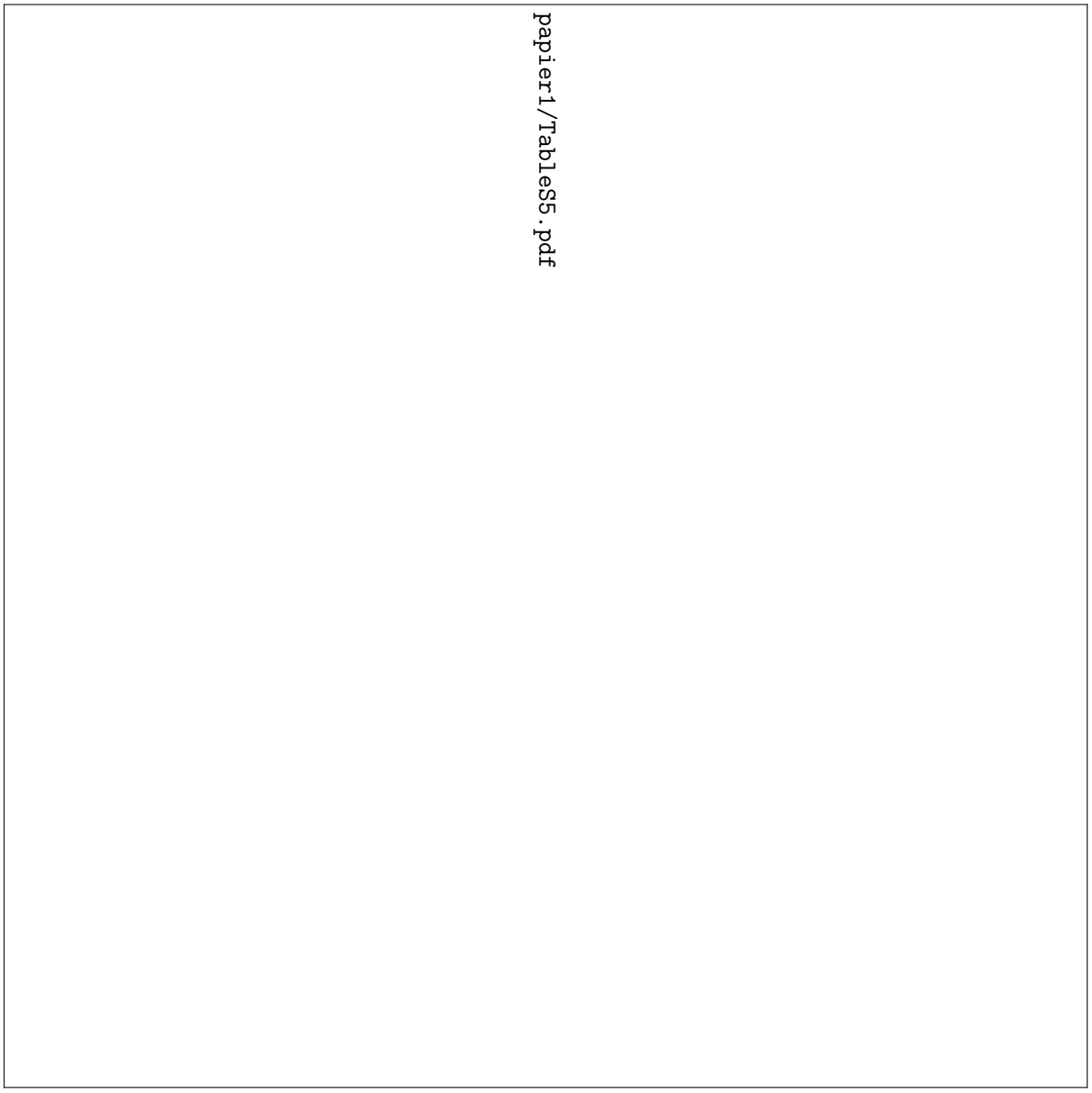
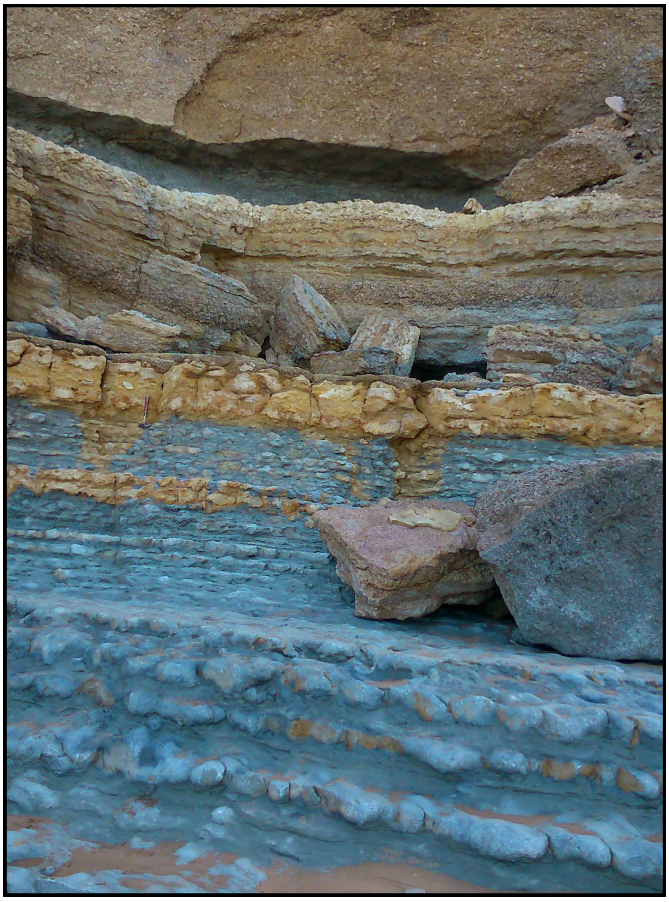



*Table S5 : Leaching residue REE-Hf concentrations of Taghazoute section and Site 367 marine sediments.*

Chapitre IV

# Leaching de sédiments marins : Etude géochimique complète des éléments traces et des compositions isotopiques en Nd

---



Le manuscrit présenté ci-dessous est un travail en cours et dont la soumission est prevue prochainement dans la revue *Chemical Geology*. Nous avons réalisé une étude complète des concentrations en éléments traces des fractions obtenues par méthode de leaching. Ce travail a pour but de caractériser les facteurs contrôlant la composition de ces fractions par la comparaison de différents méthodes de leachings mais aussi des principales lithologies des sédiments marins.

La comparaison de différentes méthodes de leaching sur près de quarante éléments traces met en évidence que :

— Peu importe la méthode de leaching utilisée, les spectres de terres rares présentent systématiquement des formes similaires.

— Un leaching simple (acide acétique) est souvent suffisant afin d'extraire la composition isotopique en Nd de fractions authigènes.

— De nombreux éléments traces autres que les terres rares sont efficacement extraits lors des processus de leaching.

## Sommaire

**Abstract** . . . . . **118**

**1 Introduction** . . . . . **119**

**2 Sample selection** . . . . . **120**

**3 Methods** . . . . . **120**

3.1 Leaching methods . . . . . 121

3.2 Trace elements and Nd isotopes . . . . . 122

**4 Results** . . . . . **123**

4.1 Alkali and alkaline earth elements . . . . . 124

4.2 High Field Strength Elements (HFSE) and Th . . . . . 124

4.3 Rare Earth Elements, Y, Sc and Nd isotopes . . . . . 125

4.4 Redox sensitive elements and transition metals . . . . . 126

4.5 Tl, Pb and Arsenic . . . . . 126

**5 Discussion** . . . . . **126**

5.1 The effect of the leaching method . . . . . 128
5.2 The impact of lithology on trace element content . . . . . 131
5.3 Authigenic fraction control . . . . . 135
**6 Conclusions and perspectives . . . . . 137**
**Bibliographie . . . . . 138**
**7 Supplementary material . . . . . 147**

# Trace element and Nd isotope geochemistry of leachings performed on bulk marine sediments

To be submitted to *Chemical Geology*

Anthony Pimbert[1], Catherine Chauvel[1] & Alexandra T. Gourlan[1].

[1] Université Grenoble Alpes, CNRS, IRD, ISTerre, F-38000 Grenoble, France.

Note : Figures were included in the manuscrit to facilitate reading and several tables were removed until publication.

## Abstract

*The extraction of Nd isotopic compositions from authigenic Fe-Mn crusts dispersed in marine sediments using weak acid leaching has become a reliable tool to reconstruct past oceanic circulation. While some studies report rare earth element (REE) concentrations accompanying Nd isotopic compositions to assess of the authigenic nature of the extracted fractions, none explored the complete trace element content of these fractions. We present here the first extended trace element characterization of leachates obtained for different lithologies with two of the most commonly used leaching methods (acetic acid only or acetic acid-hydroxylamine hydrochloride sequential leaching).*

*While the extracted REE patterns and Nd isotopic compositions are all similar regardless of the leaching method used, several trace elements are more efficiently extracted from the sediments when Hydroxylamine Hydrochloride (HH) is used. The high vanadium content exhibited by HH leachates illustrates the dissolution of specific authigenic Fe oxides that preferentially adsorbed vanadium. The same way, thorium and several detrital elements show stronger contents when HH is used and illustrates the extraction of detrital fractions from the bulk sediments when repeated leaching steps are involved.*

*This study also highlights the strong impact of sediment lithology on the trace element content of the extracted fractions. While the leaching of organic-rich sediments (black shales) lead to the dissolution of organic matter with clear authigenic REE characteristics and enrichments in redox-sensitive trace metals, leaching of carbonate-rich and aluminium-rich sediments cause the extraction of both carbonates (high Sr content) and Fe-Mn oxyhydroxides (high REE content). Moreover, repeated leaching steps on carbonate-rich sediments raise the possibility of an external detrital contamination of the leached fractions and question the utility of sequential leachings.*

*The consistent behaviour of High Field Strength Elements or Alkali regardless of both leaching methods and lithologies indicate the extraction of an ever-present authigenic fraction during leaching whose nature is to be determined. Finally, this study revealed the untapped potential of marine sediment leaching for the extraction of numerous trace elements involved in biogeochemical cycles such as transition metals.*

# 1 Introduction

For over 30 years, Sr, Nd and Pb isotopes have been used to trace changes in seawater composition over time periods ranging from few years to millions of years. While analysis of present seawater faces large analytical challenges due to the extremely low Nd and Pb contents in seawater, finding the material that recorded an uncontaminated seawater signal in the past is extremely difficult. While most studies take advantage of the natural enrichment in rare earth elements (REE) of fish debris (*Arrhenius & Bramlette*, 1954; *Bernat*, 1975) to determine Nd composition of seawater at a given time (*Wright et al.*, 1984; *Shaw & Wasserburg*, 1985; *Staudigel et al.*, 1985), other studies focused on foraminifera (*Vance & Burton*, 1999; *Burton & Vance*, 2000) or on Fe-Mn crusts and nodules to record changes in seawater composition through Nd or Pb isotopic compositions (*Abouchami et al.*, 1997; *Burton et al.*, 1997; *Christensen et al.*, 1997; *O'Nions et al.*, 1998; *Blanckenburg*, 1999; *Burton et al.*, 1999; *Reynolds et al.*, 1999; *Vlastélic et al.*, 2005).

If these methods have proven reliable, they present obvious spatial and temporal disadvantages as fish teeth are not ubiquitous and often in small quantities, and Fe-Mn nodules grow very slowly and limit temporal resolution (*Bayon et al.*, 2002) ; finally, foraminifera have extremely low REE concentrations (*Vance & Burton*, 1999).

To resolve these problems, acid leaching has been widely used to extract Nd from carbonates and authigenic Fe-Mn oxides dispersed in bulk sediments (*Chester & Hughes*, 1967; *Rutberg et al.*, 2000; *Bayon et al.*, 2002; *Frank et al.*, 2002a; *Bayon et al.*, 2004; *Puceat et al.*, 2005; *Gutjahr et al.*, 2007; *Gourlan et al.*, 2008, 2010; *Gutjahr et al.*, 2010). Such method can be used for virtually any marine sediment of any age and it allows the acquisition of data for both authigenic and detrital fractions (*Bayon et al.*, 2002). In most cases, the chemical protocol involves a sequential extraction using acetic acid to dissolve carbonates followed by a Hydroxylamine Hydrochloride (HH) solution to dissolve Fe-Mn oxides (*Chester & Hughes*, 1967; *Rutberg et al.*, 2000; *Bayon et al.*, 2002). Other authors (*Gourlan et al.*, 2008, 2010) used only acetic acid to leach the sediments. Both types of leaching have proven reliable to extract a Nd-rich fraction whose composition is identical to the fish debris signature (*Bayon et al.*, 2002; *Gourlan et al.*, 2008; *Martin et al.*, 2010), but little is known about the nature of the component that is leached out (*Gutjahr et al.*, 2007; *Martin et al.*, 2010; *Elmore et al.*, 2011; *Wilson et al.*, 2013). Indeed, most studies focusing on its geochemical characteristics only report REE concentrations when the

content of other elements could be diagnostic and offer openings to study the behavior of other isotopic systems in past oceans.

Here, we present data for 39 trace elements and we report on their partitioning during leaching of marine sediments with different lithology. Our dataset includes results for the different leaching steps of the widely-used sequential procedure (*Chester & Hughes*, 1967) and for leachates obtained by acetic-only leaching (*Gourlan et al.*, 2008, 2010). We also report the Nd isotopic compositions of a subset of samples in order to compare the leaching methods. Using these data, we examine the partitioning of element groups during leaching, we compare results between the two main leaching methods and we explore the effect of sediment lithology on the composition of the leached fraction.

## 2 Sample selection

To cover a range of lithologies we selected two marine sites with different depositional settings. The first is located on the Moroccan shelf near Agadir (Taghazoute section, N30°33'13", W9°44'23") and presents shallow to medium depth and carbonated deposits (*Jati et al.*, 2010). The second is the DSDP Site 367 located near Cape Verde islands (N12°29.2', W20°02.8') and consists entirely of deep-sea sediments (*Kuypers et al.*, 2002). In both cases, samples have an age of about 93 Ma and include the organic-rich black shales deposited during the Oceanic Anoxic Event 2 (*Schlanger & Jenkyns*, 1976). Three main lithologies are represented in the sections : organic-rich samples (n=20), aluminum-rich sediments (n=9) and carbonate-rich samples (n=9). Organic-rich samples are composed of black shales (TOC>1%, *Arthur & Sageman* 1994), variable carbonate content (0.3-56 wt.% CaO, *Pimbert et al.* Submitted to GCA) and low aluminum content (0.2-7.7 wt.% Al2O3). Aluminum-rich samples have Al2O3 content (>10 wt.%) and carbonate-rich samples have high CaO content (>25 wt.%) and low Al2O3 content (<10 wt.%).

## 3 Methods

All samples were crushed at ISTerre laboratory using an agate mortar to obtain a fine and homogenous powder. All leaching procedures were performed on these powders.

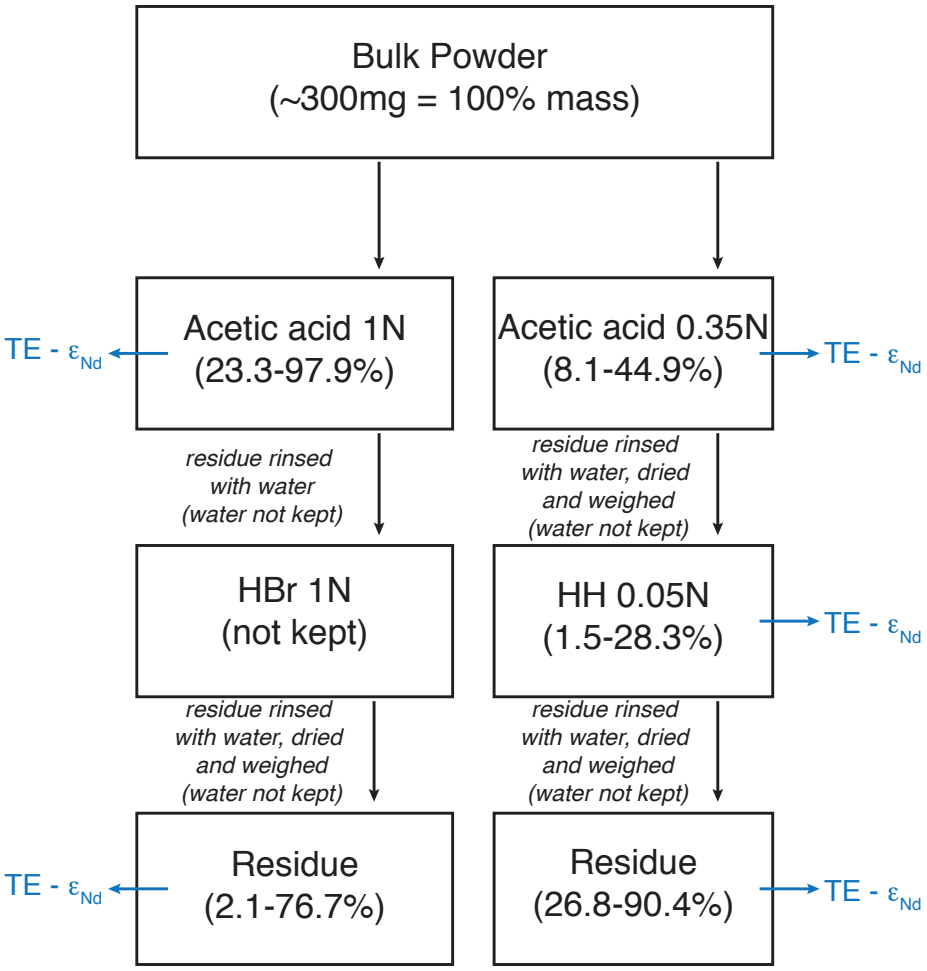



FIGURE *IV.1 – Diagram showing the steps of both leaching methods described and used for this study. The left part details the steps of the acetic-only method of Gourlan et al. (2008). The right part details the steps of the sequential leaching from Chester & Hughes (1967); Rutberg et al. (2000) and Bayon et al. (2002).*

## 3.1 Leaching methods

The steps of each leaching method are summarized in figure IV.1. The range of mass fraction (in %) of every step analyzed is also given to appreciate the physical effect of the different leaching methods on the samples.

### 3.1.1 1N acetic acid (*Gourlan et al.*, 2008, 2010)

Approximately 300 mg of rock powder were treated with 10 mL of 1N acetic acid for 2 hours in an ultrasonic bath at ambient temperature. The supernatant was collected then transferred

in a clean tube and centrifuged. Then, the supernatant was collected, transferred in a tube and centrifuged a second time. The supernatant was then transferred in a savillex vial for evaporation to dryness. The residual rock powder was rinsed with 3mL 1N HBr to remove residual carbonates, then rinsed twice with water and dissolved in PARR bombs in a HClO4-HNO3-HF mixture for 2 to 3 weeks at 150°C as described in *Pimbert et al.* (Submitted to GCA).

### 3.1.2 Sequential extraction (*Chester & Hughes*, 1967; *Rutberg et al.*, 2000; *Bayon et al.*, 2002)

For the first step, approximately 300 mg of rock powder were leached at ambient temperature using ∼10 mL 0.35N acetic acid for 2 hours in an ultrasonic bath followed by 12h without ultrasounds. The supernatant was collected, transferred in a tube then centrifuged. The operation was repeated twice as described earlier. The supernatant was collected and transferred in a savillex vial before evaporation to dryness. For the second step, the leaching residue was rinsed twice with water before being treated at ambient temperature with ∼10 mL 0.05N Hydroxylamine Hydrochloride for 2 hours in an ultrasonic bath followed by 12h without ultrasounds. The supernatant was treated as earlier (two centrifugations) then evaporated to dryness in a savillex vial. After rinsing with water, the residue was treated as in section 3.1.1.

## 3.2 Trace elements and Nd isotopes

After evaporation to dryness, all leachates and residues were taken up into 40 to 120 mL 7N HNO3. This large range of volume is due to the high quantities of material leached for carbonated samples (up to ∼98% of 300mg, Fig. IV.1). In these cases, it is essential to dissolve the aliquot in a large volume to avoid the formation of precipitates.

The trace element analyses were performed on 2% $HNO_3$ solutions with a dilution factor of ∼5000. The internal drift correction follows the procedure described in *Chauvel et al.* (2011) and was done using five elements spread over the mass range (Be, Ge, In, Tm and Bi) and using a Thermo X Series 2 ICP-MS. Trace element concentrations were calculated relative to the BR24 concentrations that can be found in Table 8 of *Chauvel et al.* (2011) and are listed in Tables S2 and S3. The only exception was As that was calculated relative to Jsd2 to avoid error amplification when extrapolating from low to high contents. Repeated analyses of international standard Jsd2 (except for As), Lksd1 and BHVO-2 as well as complete duplicate analyses provide

an error estimated at ±5% for most elements (see Tables S1, S2 and S3).

Due to the formation of precipitates inside the leached fractions during the leaching protocols, we were unable to weigh the mass of leachates. Therefore, we used the difference between the untouched sample powder and the residual fraction after leaching to calculate leached fractions weights. But the rinsing, centrifuging and/or HBr steps included in the leaching protocols (Fig. IV.1) that are necessary to ensure the removal of detrital phases imply that a fraction of the extracted material was not analyzed. In result, while the concentrations calculated for leached fractions are underestimated, they are for all elements and have no effect on the shape of normalized trace elements patterns that can be used for discussion.

For a subset of samples, we used an aliquot of the 7N $HNO_3$ solution to isolate Nd and measure its isotopic composition. We used a two columns procedure adapted from *Chauvel et al.* (2011). REE were separated from the matrix using a 10 mL cation-resin column (AG50W-X8, 200-400mesh) and Nd was isolated from other REE using a Ln-spec resin column. Nd isotopic compositions were measured at ENS Lyon using a Nu Plasma 500 HR MC-ICP-MS. Mass fractionation correction is relative to $^{146}Nd/\hat{}144\text{Nd} = 0.7219$. Repeated analysis of the Nd-AMES-Rennes standard through several sessions gave an average $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511971\pm15$ (n=76) and for each session data were normalized to the published value of 0.511961±13 (*Chauvel & Blichert-Toft*, 2001). Complete duplicate analysis of one sample reproduced within the 2 s.e. analytical error (see table S4). Procedural blanks were ∼113 pg (n=7) and are negligible relative to the quantities of Nd isolated (60 to 4000 ng).

## 4 Results

Results for the trace element content of leachates and residues are given in Tables S2 & S3. Thirty-four samples representing different lithologies were treated using one of the two leaching procedures (acetic acid or sequential treatment) and four samples using both. Rare earth element data of leaching residues were previously published in *Pimbert et al.* (Submitted to GCA). Nd isotopic data obtained on the various leachates are listed in Table S4. To avoid confusion due to the large dataset we grouped elements to present the results.

Figure IV.2 summarizes the overall characteristics of the three leachates when normalized to the whole rock contents published in *Pimbert et al.* (Submitted to GCA). Such normalization has the advantage to highlight the behavior of trace elements during leaching : for each element,

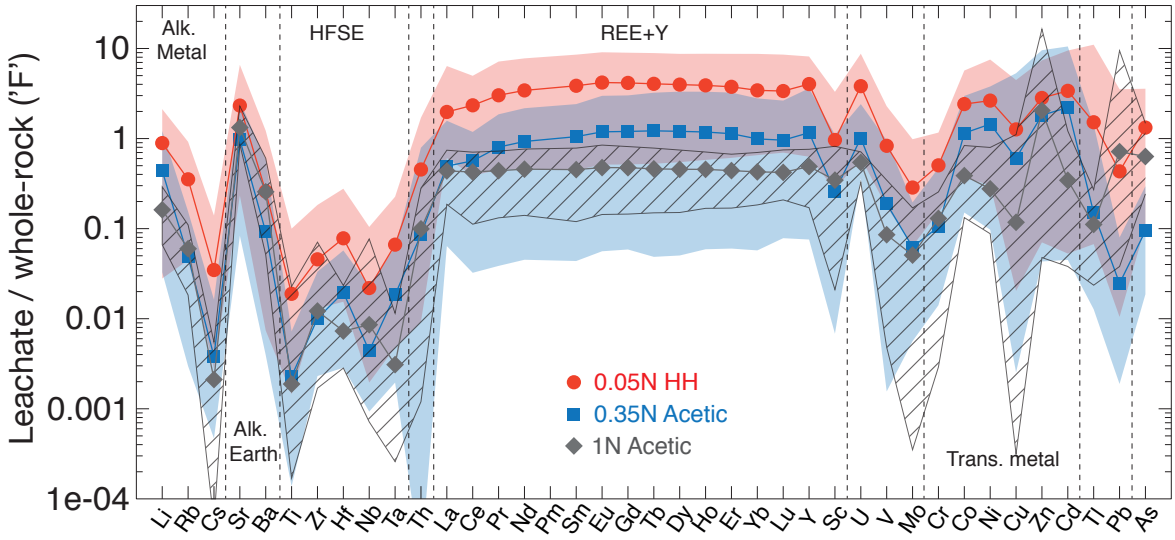



FIGURE *IV.2 – Average trace element patterns normalized to corresponding whole rock concentrations (enrichment factor 'F') obtained for acetic leaching (0.35N : blue square, 1N : grey diamond) and 0.05N hydroxylamine hydrochloride (red circle). Shaded areas represent for each method the entirety of concentrations from minimum to maximum values.*

if the enrichment factor F is <1 the element is not well extracted and if it is >1 the element is highly extracted from the sample.

## 4.1 Alkali and alkaline earth elements

The extraction efficiency generally decreases with increasing atomic mass within each group (see Figure IV.2). The Alkali metals (Li, Rb and Cs) are not quantitatively extracted from the samples in any of the leachates but the highest efficiency is obtained with the 0.05N HH solution and the lowest with the 1N acetic acid. The alkaline earths follow a similar pattern but are more efficiently extracted from the sediment with an enrichment factor F of ∼1 to ∼2 for Sr and of ∼0.1 to ∼0.25 for Ba.

## 4.2 High Field Strength Elements (HFSE) and Th

The five HFSE (Ti, Zr, Hf, Nb and Ta) are quite poorly removed from the starting sample (0.001<F<0.1) and, as was the case for the Alkali and alkaline earth elements, the HH solution has the most efficient extraction capacity (Figure IV.2). Th extraction is more efficient than HFSE extraction but can also be highly variable (see fields in Figure IV.2). Here again, the

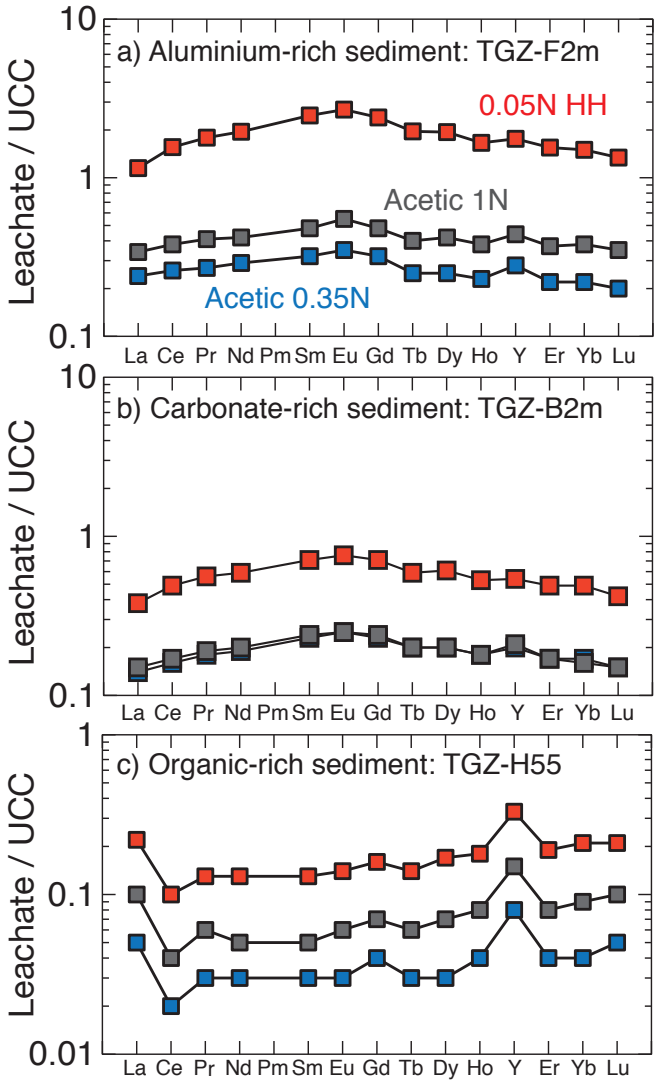



FIGURE *IV.3 – : Rare earth elements concentrations normalized to the average Upper Continental Crust values of Rudnick & Gao (2003) obtained for HH leachates (red square), 1N acetic acid (grey square) and 0.35N acetic acid (blue square) for 3 samples representative of (a) Aluminum-rich lithology, (b) Carbonate-rich lithology and (c) Organic-rich lithology.*

highest extraction rate is obtained when using HH (F∼0.45).

## 4.3 Rare Earth Elements, Y, Sc and Nd isotopes

REE, Yttrium and Scandium are all removed quite efficiently during leaching and yield average F varying between 0.25 for acetic acid (0.35N) and 4 for HH (Figure IV.2). In detail, REE

patterns yield negative to positive Ce anomaly and varying Nd/Yb ratio but all are similar regardless of the leaching method (Fig. IV.3). The same way, most Nd isotopic compositions obtained with two to three leaching methods correspond within error (Fig. IV.4). Only two organic-poor samples from Taghazoute section give Nd isotopic compositions slightly more radiogenic with acetic leachings than with HH leachings (up to 0.74 $\varepsilon_{Nd}$ unit) but similar values in-between 1N and 0.35N acetic leachates.

### 4.4 Redox sensitive elements and transition metals

The extraction efficiency of redox sensitive elements (U, V and Mo) decreases from U to Mo regardless of leaching method (see Fig. IV.2). Although U is well extracted ($0.5<F<3.8$) from the starting sample, V and in a greater way Mo are less extracted ($0.05<F<0.85$).

Transition metals display a greater range of enrichment factor as shown by the large fields in figure IV.2. While most elements behave in a similar way ($0.1<F<3$ on average), Cu is some cases is poorly extracted ($F<0.0001$) and Zn highly extracted ($F>16$, Fig. IV.2).

### 4.5 Tl, Pb and Arsenic

As for transition metals, these 3 elements exhibit a large range of enrichment factor depending on leaching methods or lithology ($0.002<F<10$, Fig. IV.2). Nonetheless, Pb seems to be more efficiently extracted when acetic 1N is used ($F\sim0.7$) than with the other methods ($0.02<F<0.4$).

## 5 Discussion

In the vast majority of cases, leaching of bulk marine sediments is used in order to analyze an authigenic and seawater-inherited Nd isotopic composition. While REE contents are in some cases reported (*Gutjahr et al.*, 2007, 2010; *Martin et al.*, 2010; *Charbonnier et al.*, 2012; *Moiroud et al.*, 2013), other trace elements are almost never considered and could give new information on leaching processes and on the nature of the leached component. Before investigating the impact of sediment lithology on the trace element content of leached fractions, we will compare and discuss the two most commonly used leaching methods.

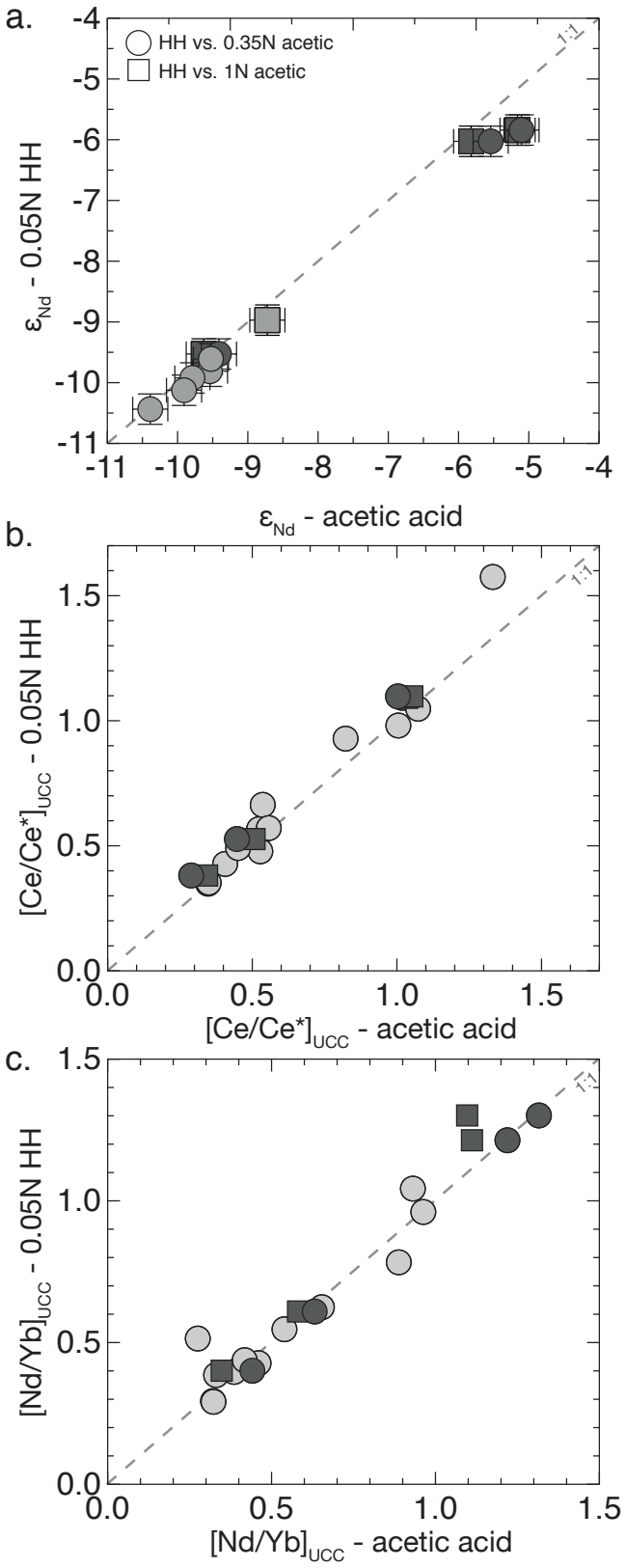



FIGURE *IV.4 – Diagrams plotting (a) $\varepsilon_{Nd}$ values, (b) $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ and (c) $[Nd/Yb]_{UCC}$ for leachates obtained with 0.05N HH (y-axis) and acetic acid (x-axis). Dark squares and dark circles indicate leachates obtained with different methods on same sample.*

## 5.1 The effect of the leaching method

### 5.1.1 REE and Nd isotopes extraction

Figure IV.3 shows that REE patterns of leached fractions display similar shape whether 1N acetic acid or 0.05N Hydroxylamine Hydrochloride is used. Moreover, we analyzed the often-discarded 0.35N acetic acid leached fraction and reported REE patterns similar to the two other methods despite lower concentrations (Fig. IV.3). The similarities of REE patterns are better illustrated in Figure IV.4 where are plotted the Ce anomalies (Fig. IV.4.b) of the three leached fractions as well as the slope of REE patterns (Fig. IV.4.c) in all leachates and where most samples align along a 1 :1 correlation. The same way, Nd isotopic compositions of 1N acetic acid leachates correspond within error to 0.05N HH leachates but also to leached fractions obtained with 0.35N acetic acid (Fig. IV.4.a). These similarities indicate that the different fractions extracted during leachings recorded similar REE and Nd isotopic compositions and that only concentrations differ between methods.

The different leaching methods investigated here all produce similar REE patterns and Nd isotopic compositions. Therefore, the sole study of REE is insufficient to discern the effect of leaching methods and an extended trace element record could bring new insights.

### 5.1.2 Extended trace element study

In order to facilitate the comparison of leaching methods for a large number of trace elements, Figure IV.5 presents for each element the enrichment ratios $F_{HH}/F_{0.35Nacetic}$ and $F_{HH}/F_{1Nacetic}$. This representation has the advantage to highlight any specific enrichment or depletion of trace elements when different leaching methods are used. As an example, the higher but constant REE concentrations of HH leachates when compared to 1N acetic or to 0.35N acetic leachates (as seen in Fig. IV.3) are indicated by constant enrichment ratios of 3 and 6 respectively in Figure IV.5.

While most elements exhibit enrichments ratios of ~3 ($F_{HH}/F_{1Nacetic}$) or ~6 ($F_{HH}/F_{0.35Nacetic}$), several elements such as Th, Ti and V or Cu display higher enrichment factor in HH leachates ($F_{HH}/F_{0.35Nacetic} > 40$ for V, Fig. IV.5). These differences between methods have never been observed before and could give new insights on the nature of the fractions being dissolved during the different leaching steps.

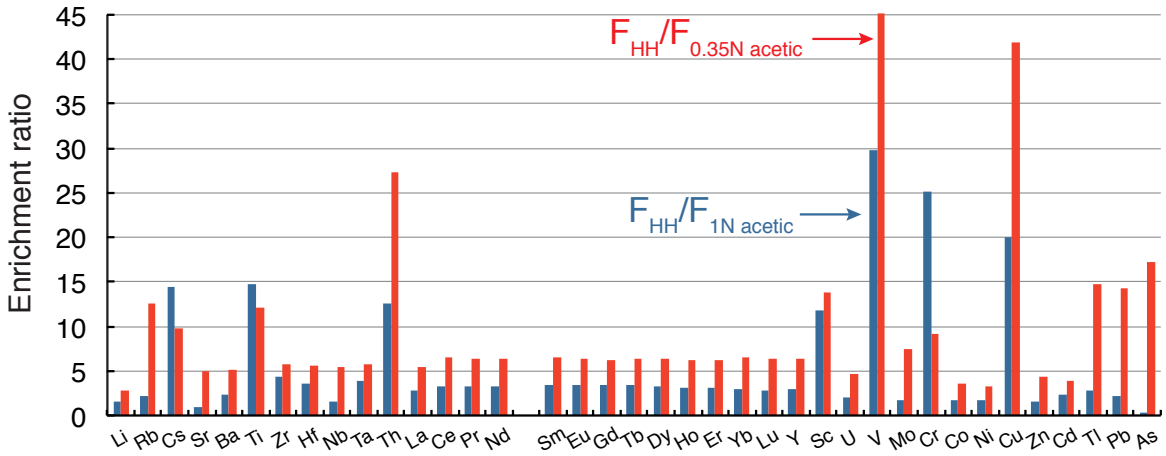



FIGURE *IV.5 – Enrichment ratio (F/F) or comparison between leachates obtained with Hydroxylamine Hydrochloride and Acetic Acid (red : 0.35N, blue : 1N)*

### 5.1.3 Vanadium : Fe oxides dissolution

Vanadium is the trace element that displays the strongest enrichment ratios ($F_{HH}/F_{1Nacetic}$~30 and $F_{HH}/F_{0.35Nacetic}$~45, see Fig. IV.5). Vanadium is often used as a paleo-redox proxy in bulk sediments due to his strong enrichment in anoxic-euxinic deposits and is associated with U and Mo that display similar characteristic (see *Tribovillard et al.* 2006 for a review). However, only V exhibits high enrichment ratios and reflects the peculiar origin of this element.

In oxic waters, Uranium is not thought to be scavenged by particulates (*Anderson et al.*, 1989; *Tribovillard et al.*, 2006), Molybdenum is easily adsorbed onto Mn-oxyhydroxides (*Goldberg et al.*, 1998) while Vanadium is thought to readily adsorbed onto both Fe- and Mn-oxyhydroxides (*Calvert & Piper*, 1984; *Wehrli & Stumm*, 1989). Hence, the specific V enrichment observed in HH leachates could reflect the dissolution of Fe-oxyhydroxides that adsorbed V preferentially. *Wilson et al.* (2013) proposed that during sequential leaching, while carbonates and Mn-associated phases are extracted during acetic acid leaching, only Fe-oxides are accessible during the following HH leaching step. Hence, the highly efficient extraction of V during the HH leaching step agrees with the model proposed by *Wilson et al.* (2013).

### 5.1.4 Th and Ti : detrital influence

On one hand, Th and Ti in marine sediments derive mostly from continental detritus (*Plank & Langmuir*, 1998). The high Th content of HH leachates ($F_{HH}/F_{0.35Nacetic}$~27, Fig. IV.5) could indicate the dissolution of a detrital component during the second step of the sequential leaching. On the other hand, high Th/Al ratios can be observed in Fe-Mn oxyhydroxides-rich sediments due to the adsorption of Th onto oxides (*Bacon & Anderson*, 1982; *Plank & Langmuir*, 1998). Thus, the strong values observed could also reflect the dissolution of specific Th-rich metal oxides during HH leachings. However, *Plank & Langmuir* (1998) reported high Th/Al ratios in slowly deposited deep-sea sediments while the strongest Th enrichments we observed in HH leachates appear in carbonate-rich sediments (Table S2). Hence, it seems more probable that Th and Ti high content originate from the extraction of a minor detrital component released during HH leaching. Several trace elements associated to detrital origin (Rb and Cs, *Plank & Langmuir* 1998) show higher enrichment factor when HH is used and comfort that idea (Fig. IV.5). Furthermore, Nd isotopic compositions of the two samples ("TGZ-B2m" and "TGZ-F2m", Tables S2 and S4) that display the strongest Th and Ti enrichments in HH leachates are lightly shifted towards more negative $\varepsilon_{Nd}$ values (Fig. IV.4.a), supporting the contribution of a detrital component that would exhibit more negative isotopic values.

Our results concur with the study of *Wilson et al.* (2013) that concluded that repeated leaching steps tend to facilitate the extraction of external detrital phases. However, while they recommended a direct HH leaching step without prior decarbonation (0.35N acetic acid), we find that acetic acid leaching are often enough to extract most trace elements and produce uncontaminated seawater Nd isotopic compositions (Fig. IV.4.a).

### 5.1.5 Transition metals

Several transition and basic metals such as Cr, Tl, Pb, As and Cu display high enrichment ratios ($F_{HH}/F_{0.35Nacetic} > 40$ for Cu, Fig. IV.5). Most transition metals behave in the marine environment as micronutrients and can be adsorbed onto several particles such as organic compounds or Fe-Mn oxides (see *Tribovillard et al.* 2006). Unfortunately, no known specific behavior of Cu or Cr relative to Cr or Ni might explain the enrichment ratios observed for Cu or Cr. More work is needed in order to understand what caused the specific enrichments of only part of these elements.

## 5.2 The impact of lithology on trace element content

Figure IV.6 presents the average trace element content for three major marine sediments lithologies (carbonate-rich, aluminum-rich and organic-rich) obtained with the leaching methods described earlier. Additionally, figure IV.7 displays the mass fraction of each element extracted (i.e. not in the residue) from the whole-rock powder during leachings for the three lithologies cited earlier. This section aims not only at constraining the impact of sample lithology on the trace element content of leachates but also at determining the nature of the leached authigenic fractions when different lithologies are investigated.

### 5.2.1 Organic-rich sediments : Authigenic organic matter dissolution

Organic-rich sediments (black shales) display very specific trace elements patterns when rare earth elements or redox-sensitive elements are concerned (see Fig IV.6.a). Fig. IV.3.c illustrates the peculiar REE patterns of leachates from organic-rich samples compared to others lithologies. REE patterns of black shales are all characterized by moderate to strong negative Ce anomalies ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) and by higher slopes (or $[Yb/Nd]_{UCC}$ ratio). These characteristics are typical features of seawater chemical composition that exhibits a strong negative Ce anomaly and HREE enrichment relative to LREE (*Elderfield & Greaves*, 1982). Hence, the contribution of a seawater inherited authigenic fraction is clearly recorded in all leachates of black shales.

While most studies consider that during leachings, carbonates and/or Fe-Mn oxyhydroxides are the authigenic fractions being dissolved (*Bayon et al.*, 2002; *Gourlan et al.*, 2008; *Martin et al.*, 2010; *Wilson et al.*, 2013), carbonate- and aluminum-rich lithologies show flat patterns and no Ce anomaly (see Fig. IV.3.a and b). Hence, the specific seawater signature exhibited by leachates of black shales reflects the dissolution of an authigenic fraction present only in black shales. *Martin et al.* (2010) pointed out the high Nd concentrations derived from leaching of black shales and proposed a possible dissolution of fish debris by HH leaching. However, acetic leachates (0.35N or 1N) display similar REE patterns, and especially similar Ce anomaly or HREE enrichment relative to LREE than HH leachates (see Fig. IV.4.b) despite very unlikely chances for weak acetic acid to dissolve fish debris (*Martin et al.*, 2010). It seems more probable than these REE patterns result from the dissolution of organic matter, which is the defining characteristic of black shales and would have inherited a seawater signature. In other words, we propose that the major authigenic fraction extracted during leaching of organic-rich samples is

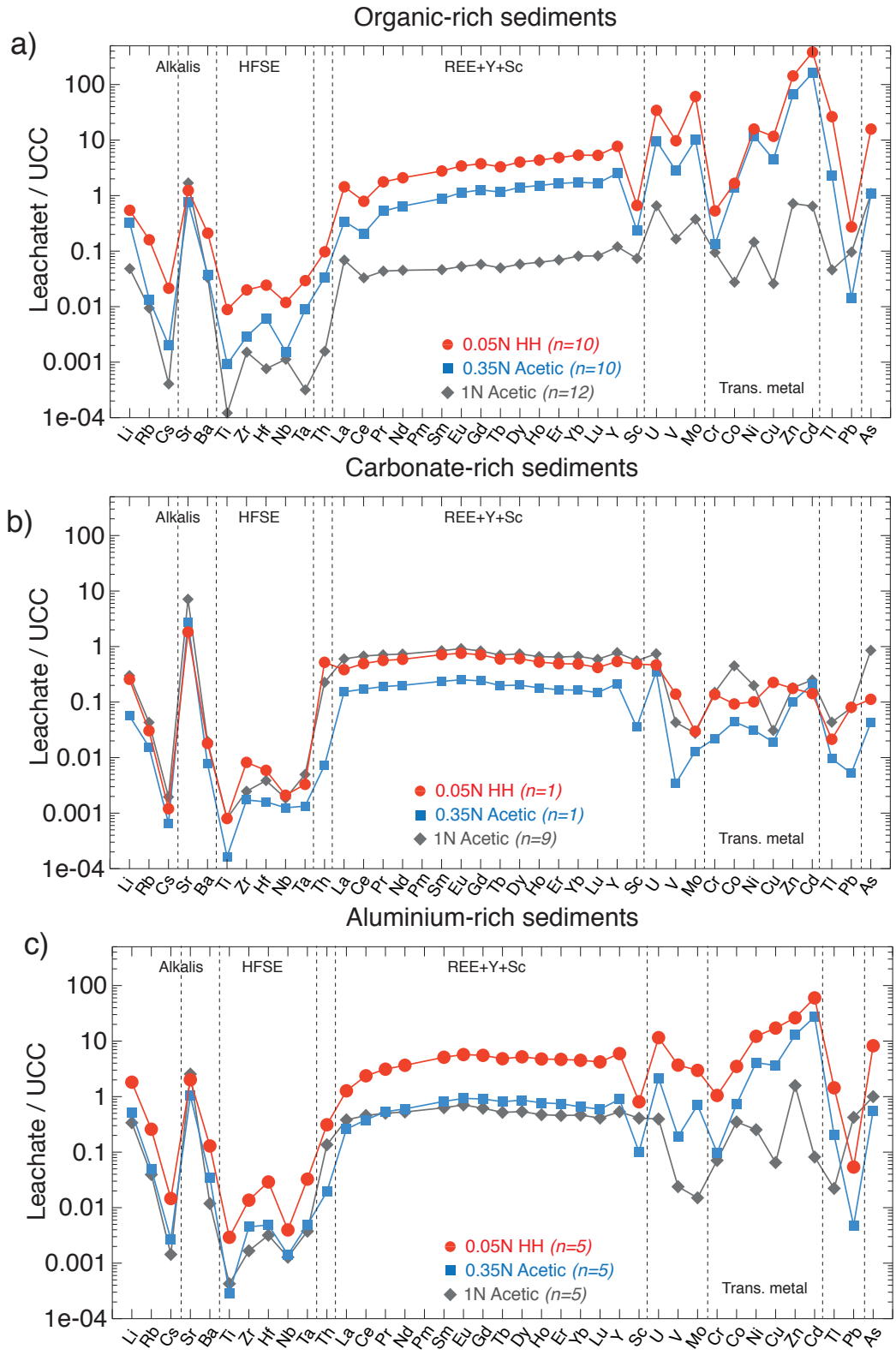



FIGURE *IV.6 – Average trace element patterns normalized to UCC values for leachates of (a) Organic-rich sediments, (b) Carbonate-rich sediments and (c) Aluminum-rich sediments obtained with Acetic Acid (0.35N : blue square, 1N : grey diamond) and 0.05N Hydroxylamine Hydrochloride (red circle)*

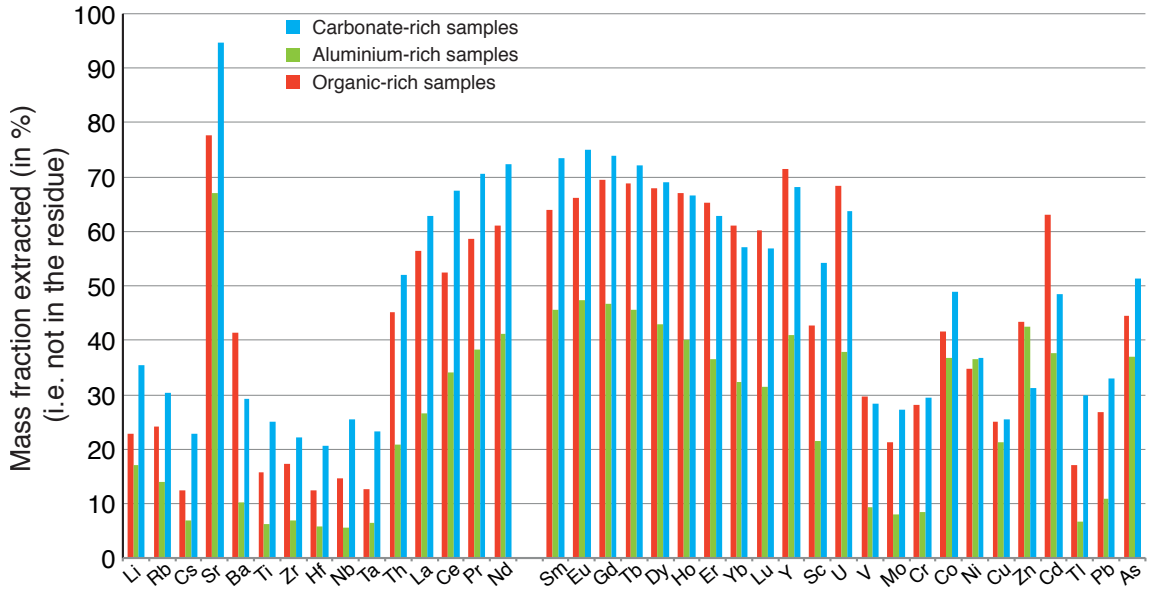



FIGURE *IV.7 – Average mass fraction (in %) of element extracted from the initial sample during leaching processes for Carbonate-rich sediments (blue), Aluminum-rich sediments (green) and Organic-rich sediments (red). The mass fraction of element extracted was calculated by subtracting the mass of each element in the leaching residue to the mass of element in the initial whole-rock sample.*

in fact, organic matter.

This is supported by the strong enrichment in redox-associated trace metals (U, V and Mo) in leachates from black shales when compared to other lithologies and to most elements (Fig. IV.6.a). These elements are well known for their enrichment in anoxic to euxinic deposits (*Brumsack*, 2006; *Tribovillard et al.*, 2006; *Algeo & Tribovillard*, 2009; *Westermann et al.*, 2014). These enrichments are due to the removal of U, V and Mo from seawater by their reduction to insoluble forms and uptake by organometallic complexes (*Tribovillard et al.*, 2006). Furthermore, the extraction of U during dissolution of organic matter becomes apparent in Figure IV.7 where close to 70% of the available U is extracted from whole-rock samples when black shales are leached.

The dissolution of organic matter is also illustrated by relatively high transition metals concentrations (Fig. IV.6.a) that are extracted as efficiently as REE. Transition metals are known micro-nutrients (*Tribovillard et al.*, 2006) and can be enriched in organic-rich sediments where they are adsorbed onto humic and fulvic acids.

Moreover, leaching residue of organic-rich sediments still display negative Ce anomaly, higher

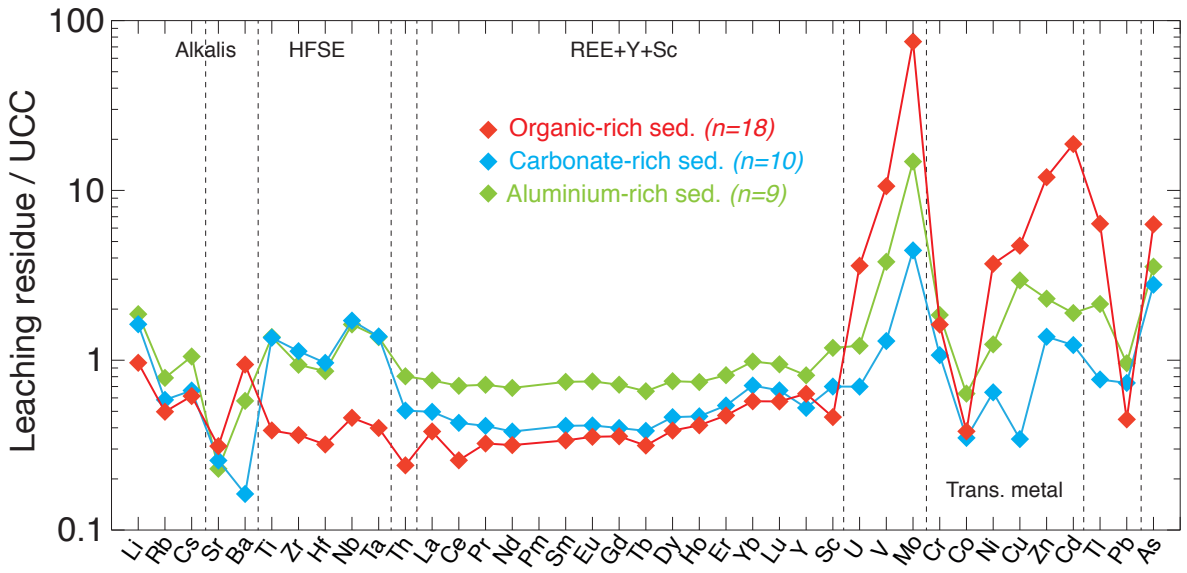



FIGURE *IV.8 – Average trace element patterns of leaching residue normalized to UCC values for Carbonate-rich sediments (blue), Aluminum-rich sediments (green) and Organic-rich sediments (red).*

content of redox-associated and transition metals (see Fig. IV.8). These patterns indicate that during the leaching steps, not all organic fractions were extracted. This is important because it diminishes the chances to extract detrital material from the sample during leachings.

### 5.2.2 Carbonate-rich sediments : Carbonates & Oxides contribution

As shown in Figure IV.7, numerous elements are highly extracted from the starting whole-rock sample during leaching of carbonate-rich sediments (>95% for Sr and >60% for most REE). Because Sr substitutes with Ca or Mg in carbonates (*Baker et al.*, 1982; *Renard et al.*, 1983; *Compton*, 1992), Sr displays high concentrations in carbonate-rich sediments. The high enrichment of Sr in leachates of carbonate-rich samples (Fig. IV.6) as well as extremely low content in the corresponding leaching residues (Fig. IV.8) illustrates the dissolution and extraction of carbonates during leaching. The extracted fractions also exhibit relatively high REE values that display enrichment in MREE relative to HREE and LREE (Fig. IV.5.b). These "bell-shaped" patterns are well known and are interpreted as authigenic Fe-Mn oxyhydroxides (*Elderfield & Greaves*, 1981; *Palmer*, 1985; *Bayon et al.*, 2002; *Gutjahr et al.*, 2007; *Martin et al.*, 2010). As carbonates are thought to contain REE only at ppb levels (*Palmer*, 1985), it seems that the leached fractions are composed of both carbonates (high Sr content) and authigenic oxides (high

REE content), both Mn-oxides thought to be extracted with carbonated phases during acetic leachings and Fe-oxides, extracted during HH leachings (*Wilson et al.*, 2013).

### 5.2.3 Aluminum-rich sediments

Overall, leachates of aluminium-rich sediments are characterized by higher trace element content than carbonate-rich sediments but similar REE patterns (Fig. IV.3.a-b), relatively high Sr content and moderate to high U and transition metals values (see Fig. IV.6.c). On the other hand, Figure IV.7 shows that during leaching of aluminum-rich sediments, the mass fraction extracted from the starting sample is lower than for organic-rich or carbonated samples (<40 % for most elements). This is explained by the low carbonate content (<25%) and the lack of organic matter in aluminum-rich samples.

Aluminum-rich sediments are slowly deposited in deep-sea settings and are characterized by high REE content (*Plank & Langmuir*, 1998) related to higher accumulation rates of hydrogenous oxides (Fe-Mn). Thus, the bell-shaped REE patterns of leachates of aluminum-rich sediments that resemble patterns or leachates or carbonate-rich samples reflect the extraction of REE from authigenic Fe-Mn oxyhydroxides. In addition to hydrogenetic Fe-Mn crusts, the trace element content of extracted fractions reflects the contribution of carbonates (high Sr content) and organic compounds (high U and transition metals) that are also present in aluminum-rich sediments but in lower content than organic-rich or carbonate-rich lithologies.

## 5.3 Authigenic fraction control

In the two previous sections, we focused our study on trace elements that display strong discrepancies when different leaching method and/or lithologies are compared. Thus, we did not discussed Alkali elements (Li, Rb, Cs and Ba), High Field Strength Elements (Ti, Zr, Hf, Nb and Ta) or Basic metals (Pb, Tl and As) because they exhibit relatively homogenous trace element content in leachates (see Fig. IV.6). This consistent behavior implies a common and ubiquitous origin for these elements.

Although very low HFSE concentrations are expected to be include in authigenic material as they are attributed to detrital material (*Plank & Langmuir*, 1998), their concentrations in leachates are not null (Fig. IV.6). The same way, Th, Alkali or Basic metals are attributed to detrital material in marine sediments (*Plank & Langmuir*, 1998) but show here strong dis-

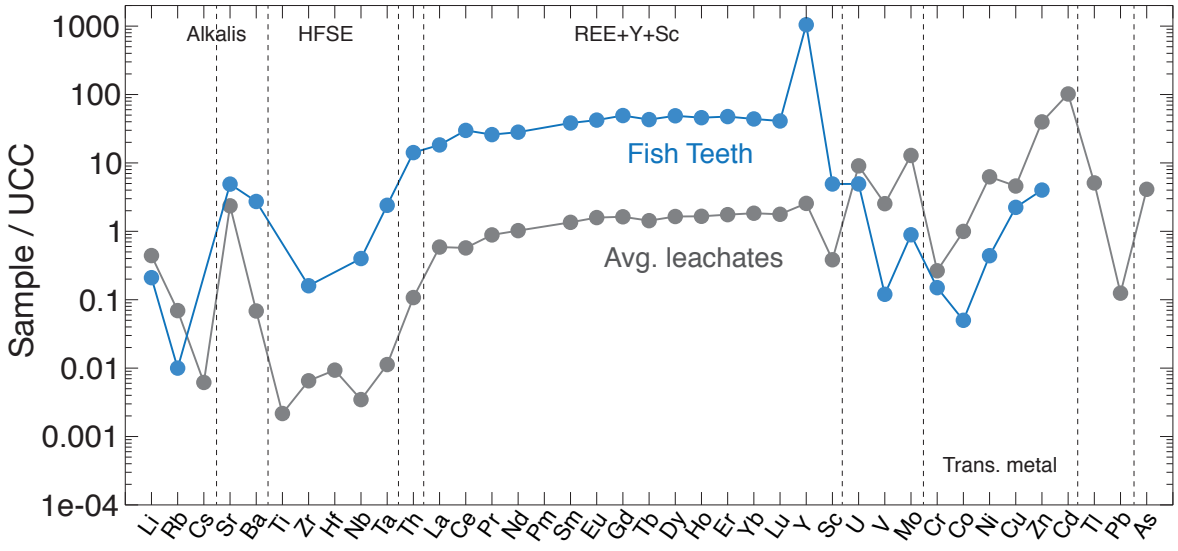



FIGURE *IV.9 – Comparison between trace element patterns normalized to UCC values of the average leachates content (all leaching methods and all lithologies) and average trace element data of Eocene fish teeth from Huck et al. (2016).*

crepancies in concentrations. While Rb, Cs and Pb are not extracted during leachings, other elements such as Li, Sr, Ba and Th exhibit relatively high concentrations in certain leachates (see Fig. IV.6). This erratic behavior is somewhat puzzling and raises the question of the factors controlling Alkali and HFSE content of leachates.

Part of the answer could reside in recent trace element data published by *Huck et al.* (2016) where trace element analysis of Eocene fish teeth produced trace element patterns that resemble closely our averaged leaching data for Alkali, HFSE, REE and Th (see Fig. IV.9). The striking similarity between trace element patterns could be interpreted as the dissolution of phosphatic fish debris during leaching. As cited earlier, *Martin et al.* (2010) proposed this process to explain the strong REE content of HH leachates of organic- and phosphates-rich samples. However we observe similar patterns in organic poor samples where few if no fish debris are present (Fig. IV.6.b and c). Hence, the Alkali and HFSE content of our leachates reflect the dissolution of an authigenic fraction precipitating from seawater and collecting trace element in the same proportion as biogenic phosphates. As these elements display similar content whether the fractions leached are obtained from organic-, carbonate- or aluminum-rich sediments, Fe-Mn oxyhydroxides that are ever-present in all lithologies are the most probable authigenic fraction

carrying this trace element pattern. Obviously, more work is needed in order to characterize the precise nature of this authigenic component. A first step could be a complete trace element characterization of hydrogenetic Fe-Mn crusts.

# 6 Conclusions and perspectives

The characterization of marine sediments representing organic-, carbonate- and aluminum-rich lithologies for thirty-nine trace elements as well as Nd isotopic compositions obtained with the most used leaching methods pointed out several key factors controlling trace element composition of leachates.

Firstly, we demonstrated the similarity of REE patterns and Nd isotopic compositions obtained with the diverse leaching methods, indicating the dissolution of authigenic fractions that recorded similar chemical composition during leaching processes. This study highlighted the dissolution of different authigenic fractions when HH (Fe-oxyhydroxides) or acetic acid (Mn-oxyhydroxides and carbonates) is used. Several trace elements that are usually associated with detrital material show higher concentrations when HH is used and raise the question of the utility of such a leaching step as most elements of interest (mainly REE) are extracted in sufficient quantities with a simpler acetic acid leaching.

Secondly, we brought to light the strong impact of sediment lithology on the trace element patterns of leachates. While organic-rich sediments exhibit a strong authigenic signature with few chances for a detrital contamination of the leachates, fractions extracted from previously decarbonated carbonate-rich sediments (0.05N HH) could be affected by a detrital contamination through high Th content.

But if lithology seems to control the concentrations of REE, redox-associated or transition metals in leachates, most Alkali and HFSE originate from a pure authigenic fraction as shown by similar patterns between leachates data and recent fish teeth trace element content.

Until now, most studies concerning leaching of bulk marine sediments focused on REE behavior for the analysis of Nd isotopic compositions trapped in authigenic fractions (*Bayon et al.*, 2002, 2004; *Martin et al.*, 2012; *Wilson et al.*, 2013) and in some cases the analysis of Sr or Pb isotopic compositions (*Bayon et al.*, 2002). In the recent years, more and more studies of heavy stable isotopic systems and their variations have emerged and have been investigated across major climatic events. These novel approaches often concern transition metals that are associated

with biogeochemical cycles such as Ni (*Gall et al.*, 2013; *Cameron & Vance*, 2014), Cr (*Jeandel et al.*, 2007; *Reinhard et al.*, 2014; *Gueguen et al.*, 2016; *Wang et al.*, 2016) or redox-sensitive elements such as Mo (*Dickson et al.*, 2014, 2016; *Cheng et al.*, 2016; *Goldberg et al.*, 2016). This study pointed out that numerous trace elements were extracted as efficiently as rare earth elements from bulk marine sediments. These elements include U, V and Mo as well as most transition metals or even Lithium. While more work is required in order to define if these elements are extracted from authigenic or detrital fractions, this work demonstrated that leaching of bulk sediments has more to offer than previously thought.

## Acknowledgments

We would like to thank S. Bureau and S. Campillo for their help with laboratory work and trace element analysis on ICP. We also thank P. Telouk for his help during isotopic analysis at ENS Lyon. This study was funded by ANR project 'ANOX-Sea' and Labex OSUG@2020.

## Bibliographie

Abouchami, W., S. Goldstein, S. Gazer, a. Eisenhauer, & a. Mangini (1997), Secular changes of Lead and Neodymium in central Pacific seawater recorded by a Fe-Mn crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*, 3957–3974, doi :10.1016/S0016-7037(97)00218-4. (Cité en pages 14 et 119.)

Algeo, T., & N. Tribovillard (2009), Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation, *Chemical Geology*, *268*, 211–225, doi :10.1016/j.chemgeo.2009.09.001. (Cité en page 133.)

Anderson, R. F., M. Q. Fleisher, & A. P. LeHuray (1989), Concentration, oxidation state, and particluate flux of uranium in the Black Sea, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*, 2215–2224. (Cité en page 129.)

Arrhenius, G., & M. Bramlette (1954), Localization of Radioactive and Stable Heavy nuclides in ocean sediments, *Nature*, pp. 1954–1955. (Cité en pages 13, 119 et 176.)

Arthur, M., & B. Sageman (1994), Marine black shales : A review of depositional mechanisms

and environments of ancient deposits : Annual Review Earth and Planetary Sciences, v. 22. (Cité en pages 26, 120 et 199.)

Bacon, M. P., & R. F. Anderson (1982), Distribution of Thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea, *Journal of Geophysical Research*, *87*, 2045–2056, doi : 10.1029/JC087iC03p02045. (Cité en page 130.)

Baker, P., J. M. Gieskes, & H. Elderfield (1982), Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments–Evidence From SR/CA Ratios and Interstitial Dissolved SR2+ Data, *SEPM Journal of Sedimentary Research*, *Vol. 52*, 71–82, doi : 10.1306/212F7EE1-2B24-11D7-8648000102C1865D. (Cité en page 134.)

Bayon, G., C. R. German, R. M. Boella, J. A. Milton, R. N. Taylor, & R. W. Nesbitt (2002), An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis, *187*, 179–199. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 131, 134, 137 et 161.)

Bayon, G., C. R. German, K. W. Burton, R. W. Nesbitt, & N. Rogers (2004), Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE, *Earth and Planetary Science Letters*, *224*, 477–492, doi :10.1016/j.epsl.2004.05.033. (Cité en pages 15, 119, 137 et 161.)

Bernat, M. (1975), Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin, *Cah. ORSTOM Ser. Geol*, *7*, 65–83. (Cité en pages 13 et 119.)

Blanckenburg, F. V. (1999), Tracing Past Ocean Circulation ?, *Science*, *286*, 1862–1863, doi : 10.1126/science.286.5446.1862b. (Cité en pages 12, 13, 14 et 119.)

Brumsack, H.-J. (2006), The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments : Implications for Cretaceous black shale formation, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *232*, 344–361, doi :10.1016/j.palaeo.2005.05.011. (Cité en pages 77, 133, 199 et 204.)

Burton, K. W., & D. Vance (2000), Glacial-interglacial varaitions in the Neodymium isotpoe composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera, *Earth and Planetary Science Letters*, *176*, 425–441. (Cité en pages 14, 119 et 161.)

Burton, K. W., H.-F. Ling, & R. K. O'Nions (1997), Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. (Cité en pages 14 et 119.)

Burton, K. W., D. C. Lee, J. N. Christensen, A. N. Halliday, & J. R. Hein (1999), Actual timing of Neodymium isotopic variations recorded by Fe-Mn crusts in the western North Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, *171*, 149–156, doi :10.1016/S0012-821X(99)00138-7. (Cité en pages 14, 119 et 161.)

Calvert, S. E., & D. Z. Piper (1984), Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES site a, Northern Equatorial Pacific : Multiple diagenetic metal sources in the deep sea, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*, 1913–1928, doi :10.1016/0016-7037(84)90374-0. (Cité en page 129.)

Cameron, V., & D. Vance (2014), Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *128*, 195–211, doi :10.1016/j.gca.2013.12.007. (Cité en page 138.)

Charbonnier, G., et al. (2012), Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas : Testing the potential of Fe-Mn oxyhydroxide coatings on foraminifera tests for deep-time investigations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *99*, 39–56, doi :10.1016/j.gca.2012.09.012. (Cité en page 126.)

Chauvel, C., & J. Blichert-Toft (2001), A Hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, *190*, 137–151, doi : 10.1016/S0012-821X(01)00379-X. (Cité en pages 58, 61, 76, 123 et 164.)

Chauvel, C., S. Bureau, & C. Poggi (2011), Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials, *Geostandards and Geoanalytical Research*, *35*, 125–143. (Cité en pages 47, 49, 57, 58, 75, 76, 122, 123 et 163.)

Cheng, M., et al. (2016), Marine Mo biogeochemistry in the context of dynamically euxinic mid-depth waters : A case study of the lower Cambrian Niutitang shales, South China, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *183*, 79–93, doi :10.1016/j.gca.2016.03.035. (Cité en page 138.)

Chester, R., & M. J. Hughes (1967), A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments, *Chemical Geology*, *2*, 249–262, doi :10.1016/0009-2541(67)90025-3. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 120, 121, 122, 161, 163 et 167.)

Christensen, J. N., A. N. Halliday, L. V. Godfrey, J. R. Hein, & D. K. Rea (1997), Climate and Ocean Dynamics and the Lead Isotopic Records in Pacific Ferromanganese Crusts, *Science*, *277*, 913–918, doi :10.1126/science.277.5328.913. (Cité en pages 14 et 119.)

Compton, J. S. (1992), Early Diagenesis and the Origin of Diagenetic Carbonate in Sediment Recovered From the Argo Basin , Northeastern Indian Ocean ( Site 765 ), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, *123*, 77–88. (Cité en page 134.)

Dickson, A. J., A. S. Cohen, & A. L. Coe (2014), Continental margin molybdenum isotope signatures from the early Eocene, *Earth and Planetary Science Letters*, *404*, 389–395, doi : 10.1016/j.epsl.2014.08.004. (Cité en page 138.)

Dickson, A. J., H. C. Jenkyns, D. Porcelli, S. van den Boorn, & E. Idiz (2016), Basin-scale controls on the molybdenum-isotope composition of seawater during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *178*, 291–306, doi :10.1016/j.gca.2015.12.036. (Cité en page 138.)

Elderfield, H., & M. J. Greaves (1981), Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules, *Earth and Planetary Science Letters*, *55*, 163–170, doi :10.1016/0012-821X(81)90095-9. (Cité en page 134.)

Elderfield, H., & M. J. Greaves (1982), The rare earth elements in seawater, *Nature*, *296*, 214–219, doi :10.1038/296214a0. (Cité en page 131.)

Elmore, a. C., a. M. Piotrowski, J. D. Wright, & a. E. Scrivner (2011), Testing the extraction of past seawater Nd isotopic composition from North Atlantic deep sea sediments and foraminifera, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *12*, n/a–n/a, doi :10.1029/2011GC003741. (Cité en pages 15, 119, 161 et 167.)

Frank, M., M. Resources, R. O. Water, D. S. Overflow, L. Seawater, L. D. Water, & A. Intermediate (2002), Radiogenic isotopes : tracers of past ocean circulation and erosional input, *Reviews of Geophysics*. (Cité en pages 12, 13, 119 et 161.)

Gall, L., H. M. Williams, C. Siebert, A. N. Halliday, R. J. Herrington, & J. R. Hein (2013), Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic, *Earth and Planetary Science Letters*, *375*, 148–155, doi :10.1016/j.epsl.2013.05.019. (Cité en page 138.)

Goldberg, S., C. Su, & H. S. Forster (1998), Sorption of molybdenum on oxides, clay minerals, and soils, *Adsorption of Metals by Geomedia. Academic Press, San Diego*, pp. 401–426. (Cité en page 129.)

Goldberg, T., S. W. Poulton, T. Wagner, S. F. Kolonic, & M. Rehkämper (2016), Molybdenum drawdown during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *440*, 81–91, doi :10.1016/j.epsl.2016.02.006. (Cité en page 138.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, & C. J. Allègre (2008), Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma : Neodymium isotope evidence, *Earth and Planetary Science Letters*, *267*, 353–364, doi :10.1016/j.epsl.2007.11.054. (Cité en pages 15, 41, 76, 119, 120, 121, 131, 161, 163 et 167.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, C. J. Allègre, P. Tapponnier, J.-L. Birck, & J.-L. Joron (2010), Northern Hemisphere climate control of the Bengali rivers discharge during the past 4 Ma, *Quaternary Science Reviews*, *29*, 2484–2498, doi :10.1016/j.quascirev.2010.05.003. (Cité en pages 15, 76, 119, 120, 121 et 161.)

Gueguen, B., C. T. Reinhard, T. J. Algeo, L. C. Peterson, S. G. Nielsen, X. Wang, H. Rowe, & N. J. Planavsky (2016), The chromium isotope composition of reducing and oxic marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *184*, 1–19, doi :10.1016/j.gca.2016.04.004. (Cité en page 138.)

Gutjahr, M., M. Frank, C. Stirling, V. Klemm, T. Vandeflierdt, & a. Halliday (2007), Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments, *Chemical Geology*, *242*, 351–370, doi :10.1016/j.chemgeo.2007.03.021. (Cité en pages 15, 119, 126, 134 et 161.)

Gutjahr, M., B. a. Hoogakker, M. Frank, & I. N. McCave (2010), Changes in North Atlantic Deep Water strength and bottom water masses during Marine Isotope Stage 3 (45-35kaBP), *Quaternary Science Reviews*, *29*, 2451–2461, doi :10.1016/j.quascirev.2010.02.024. (Cité en pages 119 et 126.)

Huck, C. E., T. V. D. Flierdt, F. J. Jiménez-Espejo, M. Steven, T. van de Flierdt, F. J. Jiménez-Espejo, S. M. Bohaty, U. Röhl, & S. J. Hammond (2016), Robustness of fossil fish teeth for seawater Neodymium isotope reconstructions under variable redox conditions in an ancient

shallow marine setting, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, pp. n/a–n/a, doi :10.1002/2015GC006218. (Cité en pages 136, 161, 171 et 175.)

Jati, M., D. Grosheny, S. Ferry, M. Masrour, M. Aoutem, N. Içame, F. Gauthier-Lafaye, & D. Desmares (2010), The Cenomanian-Turonian boundary event on the Moroccan Atlantic margin (Agadir basin) : Stable isotope and sequence stratigraphy, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *296*, 151–164, doi :10.1016/j.palaeo.2010.07.002. (Cité en pages 31, 33, 34, 72, 74, 120, 162, 163 et 199.)

Jeandel, C., T. Arsouze, F. Lacan, P. Techine, & J. Dutay (2007), Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean : A compilation, with an emphasis on the margins, *Chemical Geology*, *239*, 156–164, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.11.013. (Cité en pages 13, 138 et 161.)

Kuypers, M. M. M., R. D. Pancost, I. A. Nijenhuis, & J. S. Sinninghe Damsté (2002), Enhanced productivity led to increased organic carbon burial in the euxinic North Atlantic basin during the late Cenomanian oceanic anoxic event, *Paleoceanography*, *17*, 3–1–3–13, doi :10.1029/2000PA000569. (Cité en pages 29, 34, 74, 75, 120 et 163.)

Martin, E. E., S. W. Blair, G. D. Kamenov, H. D. Scher, E. Bourbon, C. Basak, & D. N. Newkirk (2010), Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales, *Chemical Geology*, *269*, 414–431, doi :10.1016/j.chemgeo.2009.10.016. (Cité en pages 15, 119, 126, 131, 134, 136, 161, 171 et 175.)

Moiroud, M., E. Pucéat, Y. Donnadieu, G. Bayon, K. Moriya, J. F. Deconinck, & M. Boyet (2013), Evolution of the Neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin : New constrains on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean, *Chemical Geology*, *356*, 160–170, doi :10.1016/j.chemgeo.2013.08.008. (Cité en pages 15 et 126.)

O'Nions, R., M. Frank, F. von Blanckenburg, & H.-F. Ling (1998), Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans, *Earth and Planetary Science Letters*, *155*, 15–28, doi :10.1016/S0012-821X(97)00207-0. (Cité en pages 14 et 119.)

Palmer, M. R. (1985), Rare earth elements in foraminifera tests, *Earth and Planetary Science Letters*, *73*, 285–298. (Cité en pages 134 et 169.)

Pimbert, A., A. Gourlan, & C. Chauvel (Submitted to GCA), A Nd-Hf isotopic perspective on sediments deposited during Oceanic Anoxic Events, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (Cité en pages 34, 120, 122, 123, 163, 167, 172 et 203.)

Plank, T., & C. H. Langmuir (1998), The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. (Cité en pages 130, 135 et 204.)

Puceat, E., C. Lecuyer, & L. Reisberg (2005), Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous, *Earth and Planetary Science Letters*, *236*, 705–720, doi :10.1016/j.epsl.2005.03.015. (Cité en pages 14, 119 et 178.)

Reinhard, C. T., N. J. Planavsky, X. Wang, W. W. Fischer, T. M. Johnson, & T. W. Lyons (2014), The isotopic composition of authigenic chromium in anoxic marine sediments : A case study from the Cariaco Basin, *Earth and Planetary Science Letters*, *407*, 9–18, doi : 10.1016/j.epsl.2014.09.024. (Cité en page 138.)

Renard, M., G. Richebois, & R. Letolle (1983), Trace element and stable isotope geochemistry of Paleocene to Coniacian carbonate samples from Hole 516F : comparison with North Atlantic and Tethyan sites, *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, *72*, 399–420. (Cité en page 134.)

Reynolds, B. C., M. Frank, & R. K. O'Nions (1999), Nd- and Pb-isotope time series from Atlantic ferromanganese crusts : Implications for changes in provenance and paleocirculation over the last 8 Myr, *Earth and Planetary Science Letters*, *173*, 381–396, doi :10.1016/S0012-821X(99) 00243-5. (Cité en pages 14 et 119.)

Rudnick, R. L., & S. Gao (2003), 3.01 - Composition of the Continental Crust, *Treatise on Geochemistry*, *3*, 1–64, doi :http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4. (Cité en pages 77, 79, 84, 85, 86, 101, 125, 168 et 169.)

Rutberg, R. L., S. R. Hemming, & S. L. Goldstein (2000), Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from Neodymium isotope ratios, *Nature*, *405*, 935–938, doi :10.1038/35016049. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 161, 163 et 167.)

Schlanger, S. O., & H. C. Jenkyns (1976), Cretaceous Oceanic Anoxic Events : Causes and Concequences, *Geologie En Minbouw*, *55*, 179–184. (Cité en pages 26, 29, 71, 120 et 161.)

Shaw, H. F., & G. J. Wasserburg (1985), Sm-Nd in marine carbonates and phosphates : Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*, 503–518, doi :10.1016/0016-7037(85)90042-0. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Staudigel, H., P. Doyle, & A. Zindler (1985), Sr and Nd isotope systematics in fish teeth, *Earth and Planetary Science Letters*, *76*, 45–56, doi :10.1016/0012-821X(85)90147-5. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Tribovillard, N., T. J. Algeo, T. Lyons, & A. Riboulleau (2006), Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies : An update, *Chemical Geology*, *232*, 12–32, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.02.012. (Cité en pages 129, 130 et 133.)

Vance, D., & K. Burton (1999), Neodymium isotopes in planktonic foraminifera : a record of the response of continental weathering and ocean circulation rates to climate change, *173*, 365–379. (Cité en pages 14 et 119.)

Vlastélic, I., M. Carpentier, & E. Lewin (2005), Miocene climate change recorded in the chemical and isotopic (Pb, Nd, Hf) signature of Southern Ocean sediments, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *6*, n/a–n/a, doi :10.1029/2004GC000819. (Cité en pages 16, 81 et 119.)

Wang, X., C. T. Reinhard, N. J. Planavsky, J. D. Owens, T. W. Lyons, & T. M. Johnson (2016), Sedimentary chromium isotopic compositions across the Cretaceous OAE2 at Demerara Rise Site 1258, *Chemical Geology*, *429*, 85–92, doi :10.1016/j.chemgeo.2016.03.006. (Cité en page 138.)

Wehrli, B., & W. Stumm (1989), Vanadyl in natural waters : Adsorption and hydrolysis promote oxygenation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*, 69–77, doi :10.1016/0016-7037(89)90273-1. (Cité en page 129.)

Westermann, S., D. Vance, V. Cameron, C. Archer, & S. A. Robinson (2014), Heterogeneous oxygenation states in the Atlantic and Tethys oceans during Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *404*, 178–189, doi :10.1016/j.epsl.2014.07.018. (Cité en pages 71, 74, 75 et 133.)

Wilson, D. J., A. M. Piotrowski, A. Galy, & J. a. Clegg (2013), Reactivity of Neodymium carriers in deep sea sediments : Implications for boundary exchange and paleoceanography, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *109*, 197–221, doi :10.1016/j.gca.2013.01.042. (Cité en pages 15, 119, 129, 130, 131, 135, 137 et 167.)

Wright, J., R. S. Seymour, & H. F. Shaw (1984), REE and Nd isotopes in conodont apatite : Variations with geological age and depositional environment, *Geological Society of America Special Papers*, *196*, 325–340, doi :10.1130/SPE196-p325. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

# 7 Supplementary material

| | BHVO-2 | | BHVO-2 Ref. Source: Chauvel et al. (2011) | | | Lksd1 | | Lksd1 Ref. Source: Chauvel et al. (2011) | | | Jsd2 | | Jsd2 Ref. Source: Chauvel et al. (2011) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Avg. ppm *(n=10)* | 1σ | | Diff. (%) | | Avg. ppm *(n=19)* | 1σ | | Diff. (%) | | Avg. ppm *(n=19)* | 1σ | | Diff. (%) |
| Li | 4.87 | 0.15 | 4.8 | 1.44 | Li | 7.51 | 0.50 | 7.65 | -1.88 | Li | 21.64 | 1.54 | 22.10 | -2.10 |
| Sc | 32.58 | 0.92 | 32 | 1.78 | Sc | 8.04 | 0.60 | 8.15 | -1.39 | Sc | 17.30 | 0.95 | 17.90 | -3.47 |
| Ti | 16040.00 | 211.87 | 16300 | -1.62 | Ti | 2604.74 | 179.73 | 2910 | -11.72 | Ti | 3246.67 | 210.51 | 3570.00 | -9.96 |
| V | 309.40 | 7.07 | 317 | -2.46 | V | 51.35 | 2.30 | 49.5 | 3.60 | V | 125.78 | 5.70 | 126.00 | -0.18 |
| Cr | 275.80 | 5.59 | 280 | -1.52 | Cr | 26.67 | 1.30 | 26.9 | -0.85 | Cr | 107.28 | 4.02 | 106.00 | 1.19 |
| Co | 44.15 | 0.94 | 45 | -1.93 | Co | 10.68 | 0.71 | 10.6 | 0.75 | Co | 47.72 | 2.30 | 47.50 | 0.47 |
| Ni | 118.40 | 2.63 | 119 | -0.51 | Ni | 16.42 | 0.96 | 16.1 | 1.92 | Ni | 91.09 | 3.96 | 91.10 | -0.01 |
| Cu | 123.30 | 3.13 | 127 | -3.00 | Cu | 39.83 | 2.07 | 43.4 | -8.97 | Cu | 1018.33 | 65.50 | 1060.00 | -4.09 |
| Zn | 114.40 | 2.99 | 103 | 9.97 | Zn | 328.89 | 17.95 | 318 | 3.31 | Zn | 1988.33 | 120.16 | 1980.00 | 0.42 |
| Ga* | 21.27 | 0.51 | 21.37 | -0.47 | Ga | 9.90 | 0.58 - | | | Ga** | 14.47 | 0.72 | 14.20 | 1.84 |
| As* | 4.79 | 1.15 | 0.7 | 85.39 | As | 35.93 | 6.49 | 30.9 | 14.00 | As | 37.87 | 0.72 | 37.80 | 0.19 |
| Rb | 9.13 | 0.10 | 9.11 | 0.24 | Rb | 22.51 | 0.82 | 23.3 | -3.51 | Rb | 25.52 | 0.98 | 25.80 | -1.09 |
| Sr | 400.80 | 6.34 | 396 | 1.20 | Sr | 251.42 | 19.04 | 270 | -7.39 | Sr | 192.61 | 14.73 | 210.00 | -9.03 |
| Y | 26.71 | 0.31 | 26 | 2.66 | Y | 21.44 | 1.00 | 22 | -2.63 | Y | 18.25 | 0.62 | 18.20 | 0.27 |
| Zr | 171.80 | 1.93 | 172 | -0.12 | Zr | 141.53 | 3.06 | 129 | 8.85 | Zr | 108.56 | 2.74 | 103.00 | 5.12 |
| Nb | 17.95 | 0.17 | 18.1 | -0.84 | Nb | 4.14 | 0.12 | 4.41 | -6.51 | Nb | 4.15 | 0.07 | 4.19 | -0.86 |
| Mo* | 6.23 | 0.78 | 4.07 | 34.65 | Mo**** | 10.18 | 1.02 | 10 | 1.75 | Mo** | 16.05 | 1.53 | 14.20 | 11.53 |
| Cd* | 0.07 | 0.00 | 0.152 | -115.91 | Cd | 0.33 | 0.05 - | | | Cd*** | 0.76 | 0.13 | 2.34 | -209.50 |
| Cs | 0.10 | 0.00 | 0.1 | -0.72 | Cs | 0.75 | 0.02 | 0.747 | 0.25 | Cs | 1.07 | 0.02 | 1.05 | 1.61 |
| Ba | 130.70 | 0.67 | 131 | -0.23 | Ba | 409.74 | 10.03 | 403 | 1.64 | Ba | 1307.78 | 30.07 | 1230.00 | 5.95 |
| La | 15.07 | 0.09 | 15.2 | -0.86 | La | 13.83 | 0.34 | 13.7 | 0.95 | La | 10.86 | 0.33 | 10.80 | 0.51 |
| Ce | 37.57 | 0.25 | 37.5 | 0.19 | Ce | 25.88 | 0.78 | 25.5 | 1.48 | Ce | 22.36 | 0.62 | 22.10 | 1.14 |
| Pr | 5.38 | 0.03 | 5.35 | 0.63 | Pr | 4.05 | 0.12 | 3.98 | 1.70 | Pr | 2.95 | 0.10 | 2.94 | 0.34 |
| Nd | 24.63 | 0.17 | 24.5 | 0.53 | Nd | 16.96 | 0.51 | 16.7 | 1.55 | Nd | 12.24 | 0.44 | 12.10 | 1.13 |
| Sm | 6.15 | 0.04 | 6.07 | 1.30 | Sm | 3.74 | 0.09 | 3.69 | 1.34 | Sm | 2.87 | 0.11 | 2.86 | 0.33 |
| Eu | 2.06 | 0.02 | 2.07 | -0.29 | Eu | 0.94 | 0.02 | 0.926 | 1.10 | Eu | 0.85 | 0.03 | 0.87 | -3.08 |
| Gd | 5.99 | 0.12 | 6.24 | -4.12 | Gd | 3.40 | 0.11 | 3.41 | -0.25 | Gd | 2.83 | 0.11 | 2.85 | -0.81 |
| Tb | 0.91 | 0.01 | 0.92 | -1.23 | Tb | 0.54 | 0.02 | 0.536 | 0.02 | Tb | 0.46 | 0.02 | 0.47 | -0.38 |
| Gd | 6.12 | 0.05 | 6.24 | -1.91 | Gd | 3.53 | 0.10 | 3.41 | 3.36 | Gd | 2.93 | 0.10 | 2.85 | 2.75 |
| Dy | 5.35 | 0.05 | 5.31 | 0.67 | Dy | 3.45 | 0.11 | 3.44 | 0.31 | Dy | 3.05 | 0.10 | 3.04 | 0.20 |
| Ho | 0.99 | 0.01 | 0.98 | 0.99 | Ho | 0.73 | 0.02 | 0.728 | -0.20 | Ho | 0.64 | 0.02 | 0.64 | 0.56 |
| Er | 2.57 | 0.03 | 2.54 | 1.21 | Er | 2.16 | 0.07 | 2.16 | 0.02 | Er | 1.93 | 0.06 | 1.91 | 1.01 |
| Yb | 2.01 | 0.02 | 2 | 0.55 | Yb | 2.07 | 0.06 | 2.13 | -3.03 | Yb | 1.91 | 0.06 | 1.91 | 0.23 |
| Lu | 0.28 | 0.00 | 0.274 | 1.83 | Lu | 0.31 | 0.01 | 0.319 | -1.69 | Lu | 0.29 | 0.01 | 1.91 | 0.21 |
| Hf | 4.34 | 0.03 | 4.36 | -0.53 | Hf | 3.52 | 0.18 | 3.12 | 11.34 | Hf | 2.81 | 0.08 | 2.74 | 2.47 |
| Ta | 1.12 | 0.01 | 1.14 | -1.88 | Ta | 0.25 | 0.01 | 0.255 | -3.50 | Ta | 0.34 | 0.01 | 0.35 | -1.62 |
| Tl | 0.03 | 0.00 | 0.0279 | 5.17 | Tl | 0.45 | 0.01 | 0.463 | -2.65 | Tl | 0.60 | 0.02 | 0.61 | -2.04 |
| Pb | 1.57 | 0.02 | 1.54 | 1.97 | Pb | 83.78 | 3.86 | 83.6 | 0.22 | Pb | 165.17 | 12.85 | 154.00 | 6.76 |
| Th | 1.23 | 0.00 | 1.22 | 0.73 | Th | 1.95 | 0.15 | 1.87 | 4.21 | Th | 2.47 | 0.09 | 2.43 | 1.42 |
| U | 0.40 | 0.00 | 0.403 | 0.07 | U | 8.63 | 0.30 | 8.35 | 3.21 | U | 1.10 | 0.03 | 1.09 | 1.31 |

*Jochum et al. (2016), **Garbe-Schönberg et al. (1993), ***Ujiie-Mikoshiba et al. (2006), ****Govindaraju (1994)

*Table S1 : Trace element concentrations of standards used during the course of this study.*

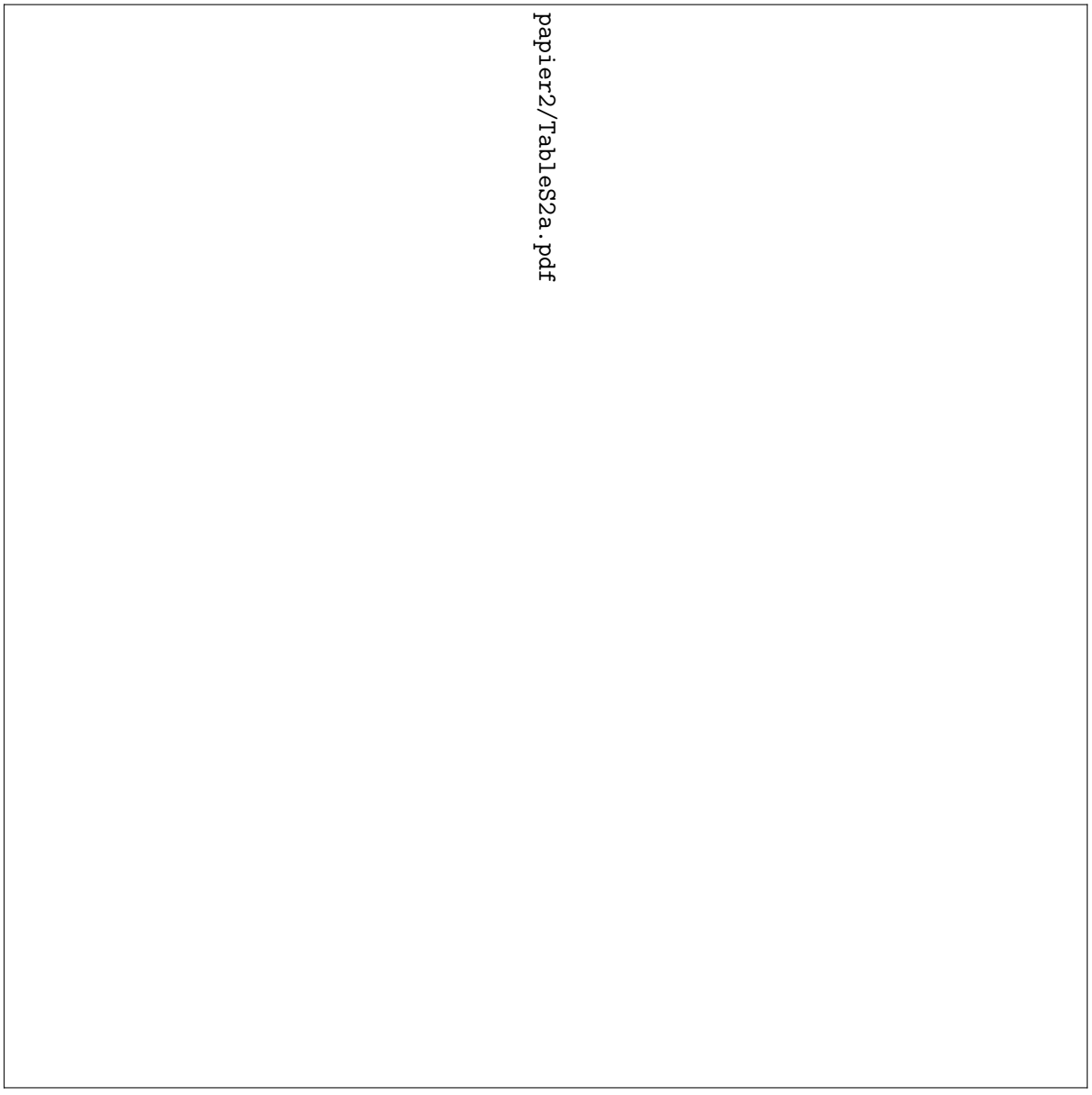



*Table S2-1 : Trace element concentrations leachates obtained with 1N Acetic Acid, 0.35N Acetic Acid and 0.05N Hydroxylamine for Carbonate-rich, Aluminum-rich and Organic-rich sediments.*

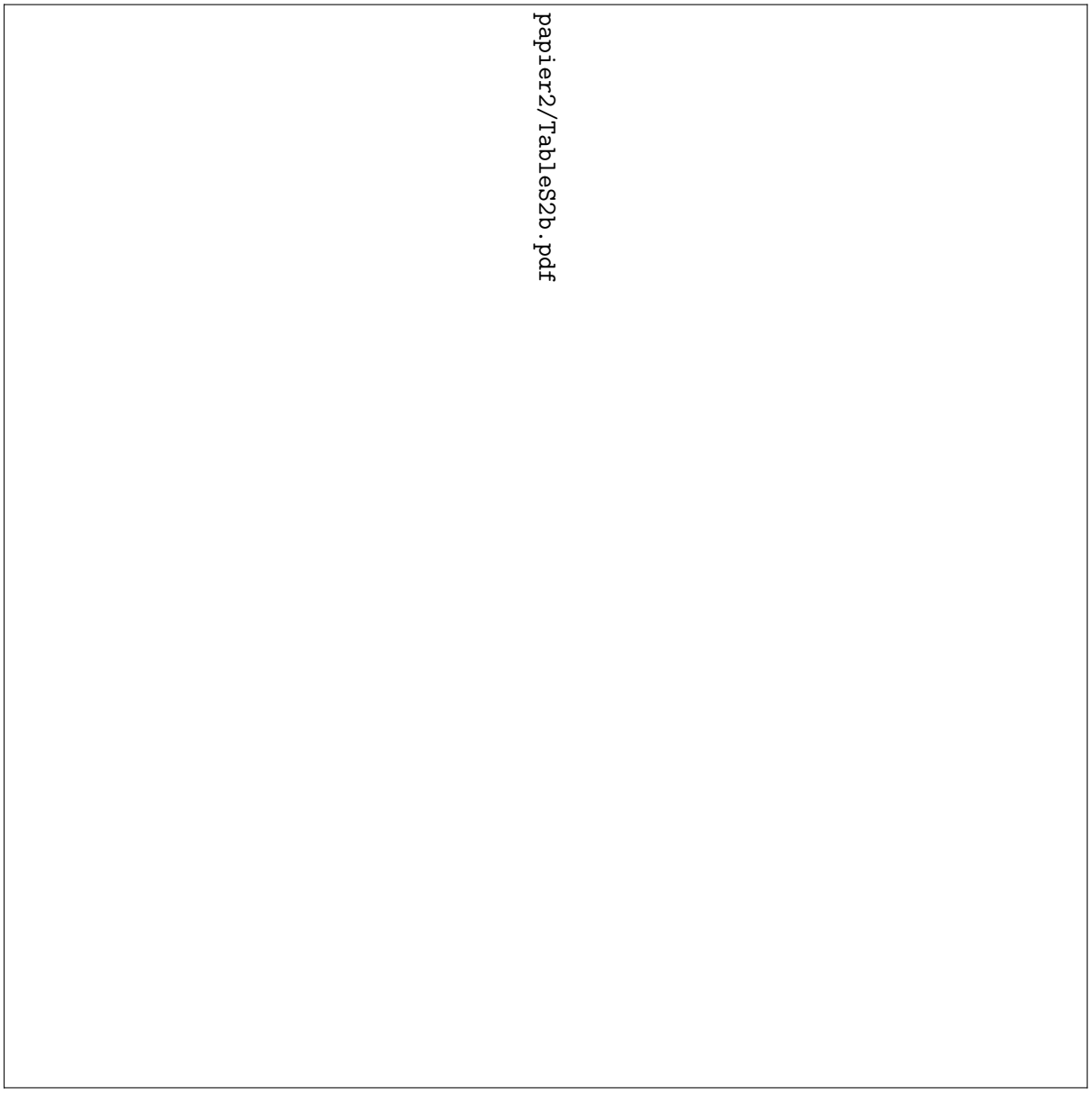



*Table S2-2 : Trace element concentrations leachates obtained with 1N Acetic Acid, 0.35N Acetic Acid and 0.05N Hydroxylamine for Carbonate-rich, Aluminum-rich and Organic-rich sediments.*

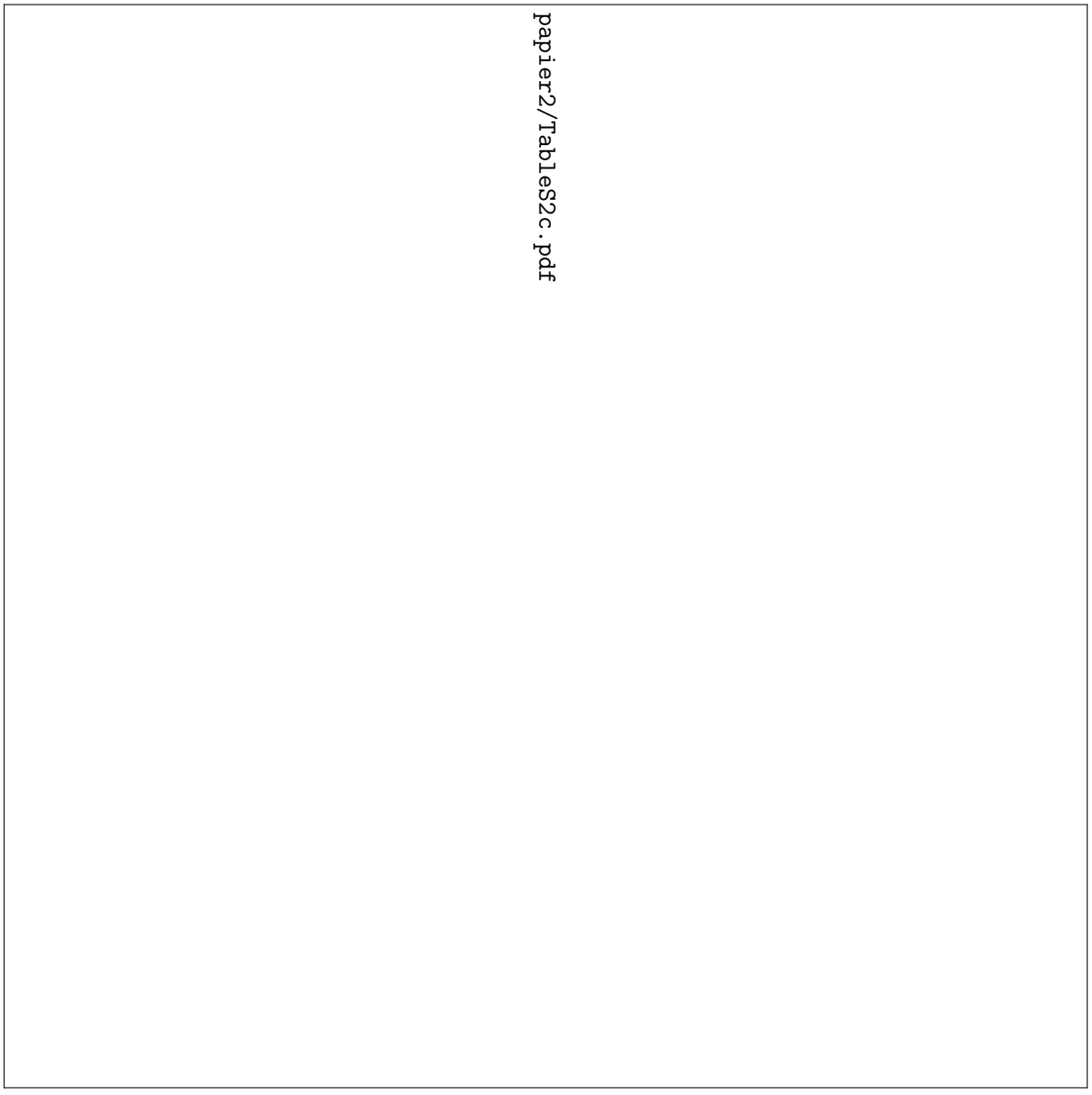



*Table S2-3 : Trace element concentrations leachates obtained with 1N Acetic Acid, 0.35N Acetic Acid and 0.05N Hydroxylamine for Carbonate-rich, Aluminum-rich and Organic-rich sediments.*

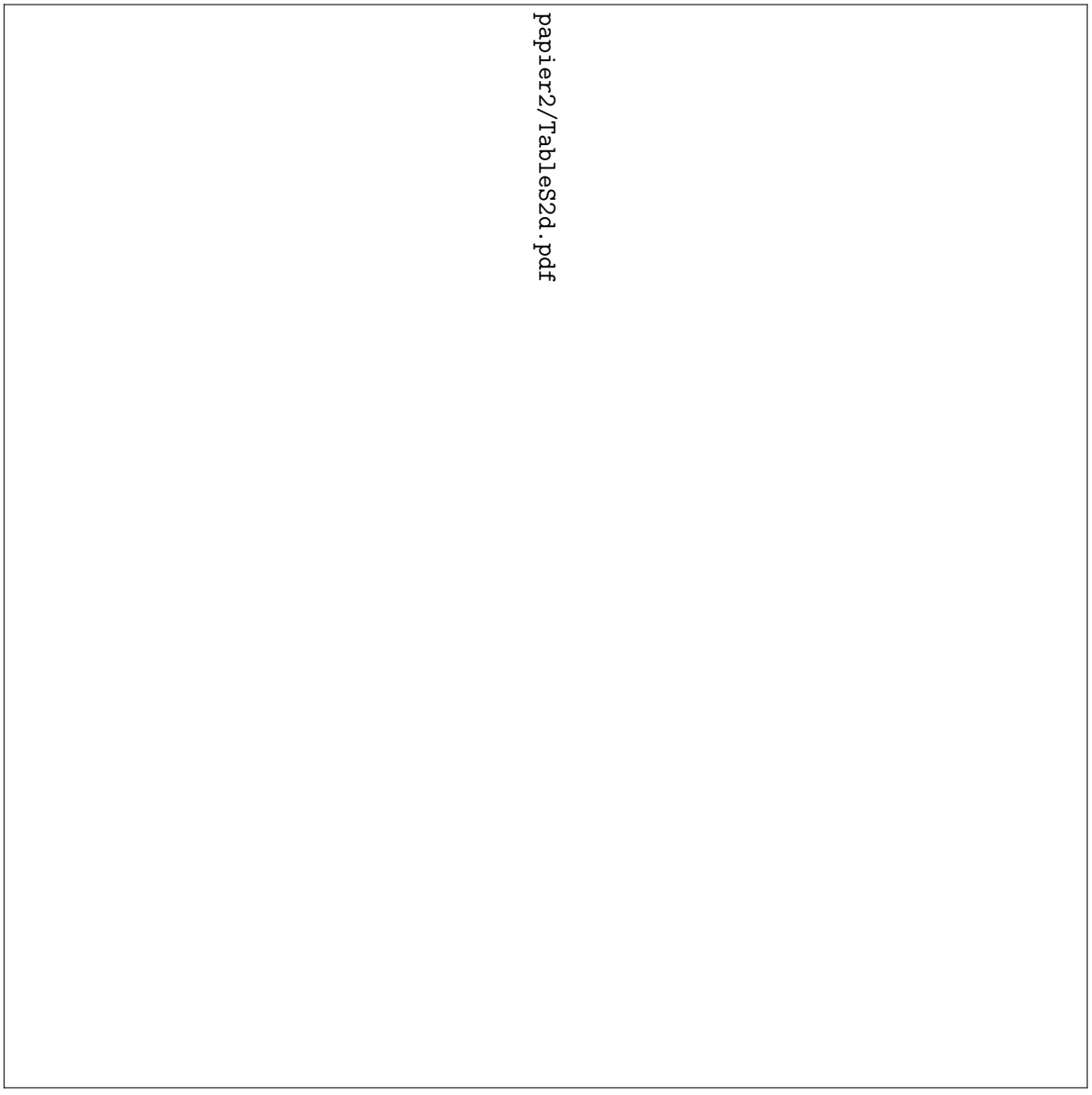



*Table S2-4 : Trace element concentrations leachates obtained with 1N Acetic Acid, 0.35N Acetic Acid and 0.05N Hydroxylamine for Carbonate-rich, Aluminum-rich and Organic-rich sediments.*

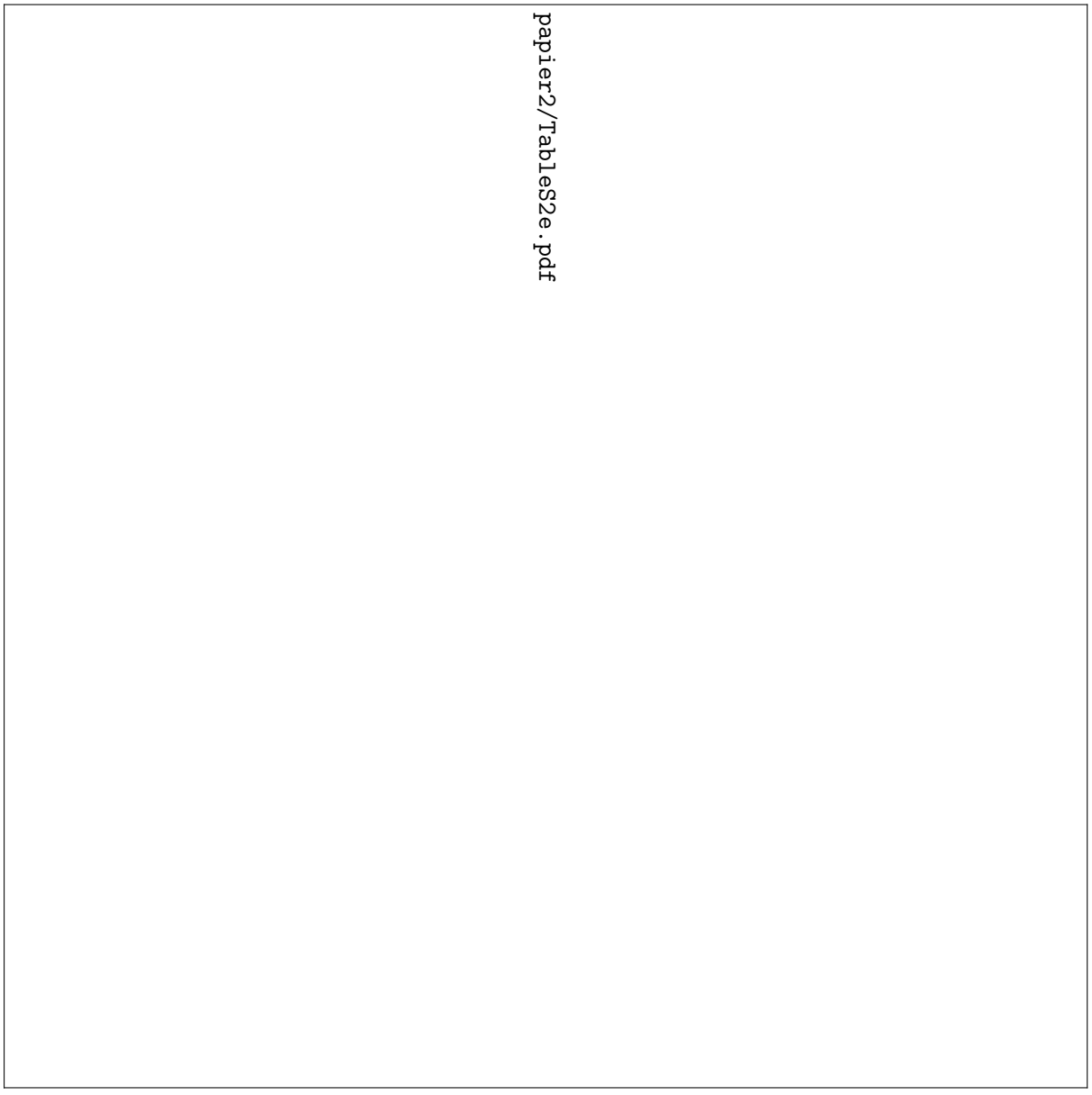



*Table S2-5 : Trace element concentrations leachates obtained with 1N Acetic Acid, 0.35N Acetic Acid and 0.05N Hydroxylamine for Carbonate-rich, Aluminum-rich and Organic-rich sediments.*

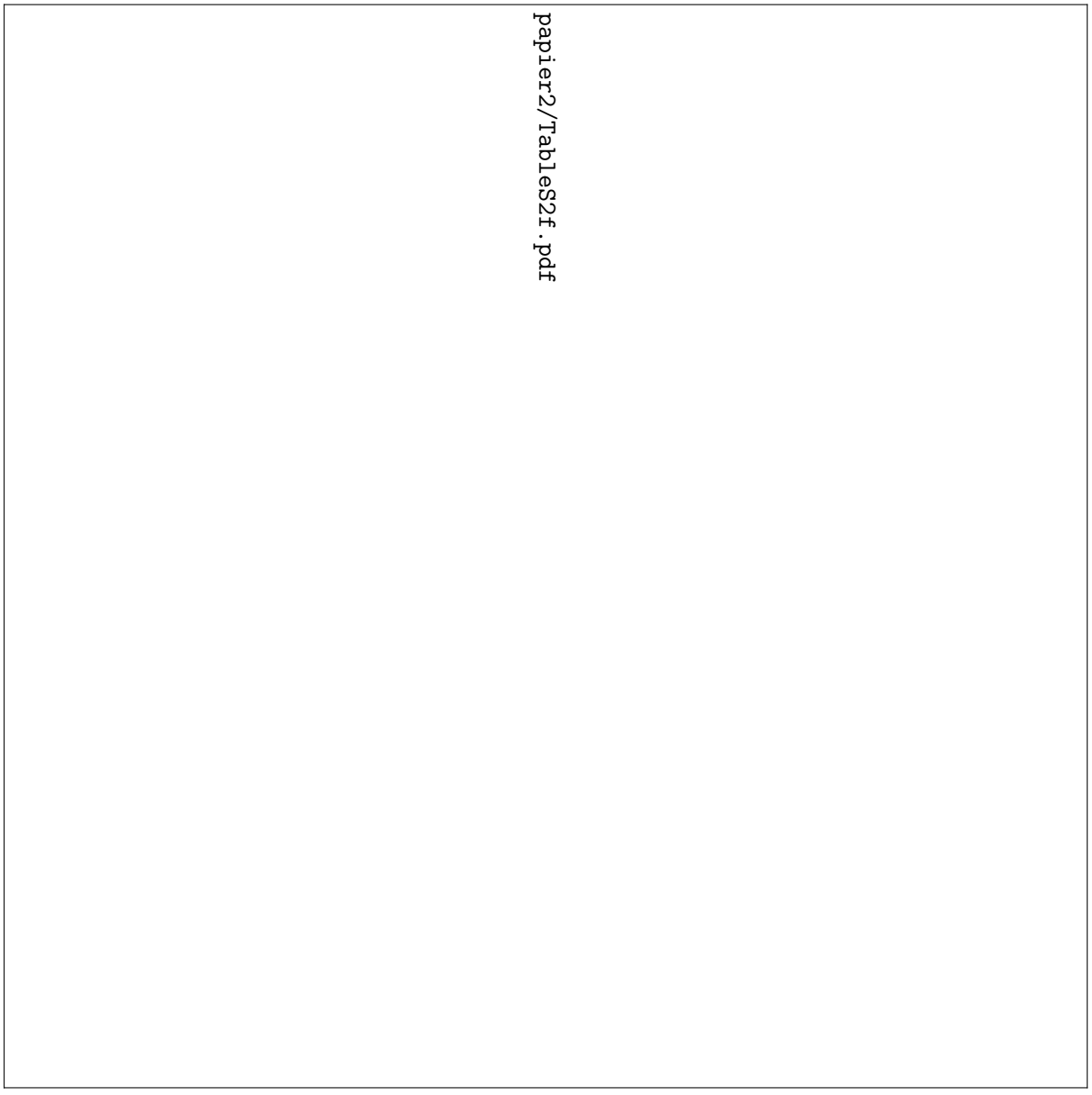



*Table S2-6 : Trace element concentrations leachates obtained with 1N Acetic Acid, 0.35N Acetic Acid and 0.05N Hydroxylamine for Carbonate-rich, Aluminum-rich and Organic-rich sediments.*

Chapitre V

# Etude géochimique ($\varepsilon_{Nd}$ vs. REE) des fractions authigènes de sédiments marins déposés durant l'Evénement Océanique Anoxique 2

---

Le chapitre suivant est présenté sous la forme d'un manuscrit en préparation est dont la soumission est prévue à la revue *Paleoceanography*. Cette étude se propose de determiner si les compositions isotopiques (Nd) de fractions authigènes (debris de poissons, oxides Fe-Mn, ...) enregistrent réellement la composition chimique passée de l'eau de mer. Afin de répondre à cette question, nous avons analysé les compositions isotopiques (Nd) de fractions authigènes de sédiments déposés à différentes profondeurs. De plus, les sédiments analysés ici sont associés à l'Evénement Océanique Anoxique 2. La dernière section du manuscrit se concentre sur le potentiel enregistrement paléocéanographique des deux sections étudiées.

— Ces nouveaux résultats semblent indiquer que les fractions authigènes de sédiments déposés à faible profondeur (Maroc) peuvent incorporer un composant terrigène, modifiant les compositions isotopiques en Nd des fractions extraites par leaching.
— A forte profondeur (Cap-Vert), les fractions authigènes ont semble-t-il enregistré une composition océanique pure. Les compositions isotopiques en Nd extraites dans ce cas confirme l'introduction de matériel magmatique dans l'Océan Atlantique durant l'OAE2.

## Sommaire

**Abstract** . . . . . **160**
**1 Introduction** . . . . . **161**
**2 Sampling sites** . . . . . **162**
**3 Methods** . . . . . **163**
**4 Results** . . . . . **164**
**5 Discussion** . . . . . **167**
5.1 Extraction of Nd isotopic compositions by leaching . . . . . 167
5.2 What controls $\varepsilon_{Nd}$ variability in leachates of marine sediments ? . . . . . 168
5.3 Paleoceanography of Site 367 : radiogenic LIP input during OAE2 . . . . . 176
**6 Conclusions** . . . . . **178**
**Bibliographie** . . . . . **180**

# On the use of extracted authigenic $\varepsilon_{Nd}$ in shallow to deep marine settings : combined isotopic and REE study of OAE2 marine sediments

In prep. (to be submitted to *Paleoceanography*)

Anthony Pimbert[1], Alexandra T. Gourlan[1] & Catherine Chauvel[1]

[1] Université Grenoble Alpes, CNRS, IRD, ISTerre, F-38000 Grenoble, France.

Note : Figures were included in the manuscrit to facilitate reading and several tables were removed until publication.

## Abstract

*The Nd isotopic composition ($\varepsilon_{Nd}$) preserved in authigenic fractions is often regarded as reflecting the untouched Nd isotopic composition of past seawater and has been widely used for paleoceanographic studies. However, recent studies on pore fluids suggested that the Nd isotopic compositions of authigenic fractions are affected by the overlying sediments and questioned the use of this proxy for oceanic reconstructions. In order to constrain the pristine seawater nature of authigenic fractions, we present new $\varepsilon_{Nd}$ results obtained by leaching of marine sediments deposited in neritic (Taghazoute, Morocco) and abyssal locations (Site 367, Cape Verde) during the Cenomanian-Turonian boundary (C-T, ∼93.5Ma).*

*When combined with rare earth element content (Ce anomaly or Nd/Yb), $\varepsilon_{Nd}$ values show strong correlations that reflect the incorporation of detrital material in the authigenic fractions. This way, the strong $\varepsilon_{Nd}$ negative shift (∼4 $\varepsilon_{Nd}$) we observed after the C-T at Taghazoute can be explain by the sole incorporation of small amounts (<2.5%) of clay in the authigenic material. On the other hand, the absence of correlation between $\varepsilon_{Nd}$ and Ce anomalies at Site 367 illustrates the untouched seawater composition of extracted authigenic fractions. This new results and previously published REE-$\varepsilon_{Nd}$ data from various ages (Jurassic to Miocene) and various depositional environments confirm the interaction between detrital and authigenic fractions in shallow marine settings. While authigenic fractions obtained from bathyal and abyssal sediments seem unaffected by terrestrial inputs, a site-by-site study of REE vs. $\varepsilon_{Nd}$ is still recommended to assess the pristine nature of authigenic material.*

*Additionally, the new $\varepsilon_{Nd}$ results obtained at Site 367 exhibits a positive excursion (+2 $\varepsilon_{Nd}$) during the establishment of the Oceanic Anoxic Event 2. This shift towards more radiogenic values is also observed in the bathyal section of Demerara Rise and indicates the contribution of a magmatic component (Caribbean Plateau) in the deep central Atlantic Ocean during OAE2 as well as an absence of communication between the central and the north Atlantic basins.*

# 1 Introduction

Often expressed as $\varepsilon_{Nd}$, the neodymium isotopic composition (Nd IC) of water masses mainly reflect their lithologic provenance (*Jeandel et al.*, 2007) and its moderate oceanic residence time (∼500 years, *Tachikawa* 2003) makes it a useful oceanic circulation proxy. In paleoceanographic studies, the Nd IC of preserved authigenic fraction contained in marine sediments such as fish teeth and debris, foraminifera or Fe-Mn nodules is often used to recover the past composition of seawater (*Wright et al.*, 1984; *Shaw & Wasserburg*, 1985; *Staudigel et al.*, 1985; *Burton et al.*, 1999; *Burton & Vance*, 2000; *Frank et al.*, 2002a). Additionally, the extraction by leaching of the rare earth elements (REE) and Nd IC from authigenic Fe-Mn oxyhydroxides coatings of foraminifera and mineral particles present in most marine sediments allows an extended temporal and spatial sampling (*Chester & Hughes*, 1967; *Rutberg et al.*, 2000; *Bayon et al.*, 2002, 2004; *Gutjahr et al.*, 2007; *Gourlan et al.*, 2008, 2010; *Martin et al.*, 2010; *Elmore et al.*, 2011; *Blaser et al.*, 2016).

While most studies consider that the Nd IC preserved in authigenic fractions is that of past-seawater, several recent studies questioned the pristine nature of authigenic $\varepsilon_{Nd}$. More precisely, these studies pointed out that during diagenesis, detrital fraction can influence the isotopic composition of pore waters and hence, the Nd isotopic compositions of authigenic fractions such as Fe-Mn coatings (*Abbott et al.*, 2015, 2016; *Du et al.*, 2016). Also, *Huck et al.* (2016) mentioned the possibility that in terrigenous-dominated settings and under varying redox conditions, Nd IC of authigenic fractions (fish teeth in this case) might have been contaminated by the close continental shelf. If no consensus has been reached yet, these studies pointed out the need for a careful use of Nd IC extracted from authigenic fractions.

To resolve this problem, we propose a geochemical tool to assess the untouched seawater nature of Nd isotopic compositions obtained by leaching of bulk marine sediments. To do so, we present new $\varepsilon_{Nd}$ values obtained by leaching of marine sediments that represent pelagic to neritic domains as well as oxic to anoxic conditions. By combing these new data with previously published REE concentrations (*Pimbert et al.*, In prep. a), we aim at evaluating the robustness of authigenic material as recorder of seawater composition in various environments.

Additionally, as the two marine sections investigated for the purpose of this study include the well-known Oceanic Anoxic Event 2 or OAE2 (93.5 Ma, *Schlanger & Jenkyns* 1976) we also discuss the relevance of the $\varepsilon_{Nd}$ results obtained for paleoceanographic uses. Indeed, Nd

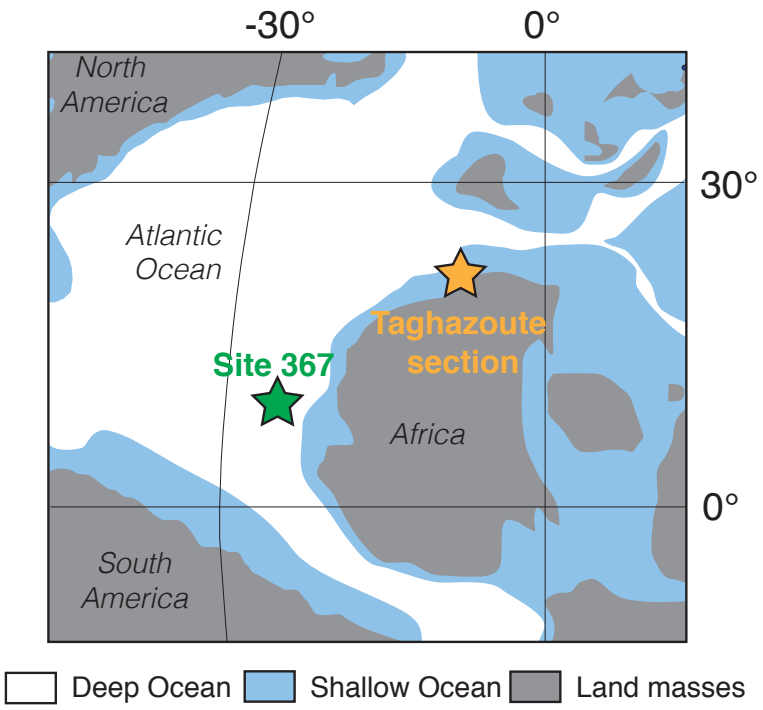



FIGURE *V.1 – Palaeogeographical reconstruction of the proto-Atlantic ocean during late Cretaceous (∼90Ma) adapted from Zheng et al. (2013).*

isotopic composition of past seawater during the late Cretaceous is often used in order to identify the mechanisms responsible for the triggering of this widespread deposition of organic-rich sediments under anoxic conditions (*MacLeod et al.*, 2008; *Robinson et al.*, 2010; *Martin et al.*, 2012; *Robinson & Vance*, 2012; *Zheng et al.*, 2013).

## 2 Sampling sites

In order to investigate the robustness of Nd isotopic compositions obtained by bulk sediments leaching, we decided to study two Cenomanian-Turonian marine sections representing different depositional settings but both constituted of lithologies deposited under oxic to anoxic conditions (see Fig. V.1). The first site is located on the Moroccan coast close to the Taghazoute locality (Agadir region, 30°33'13"N, 9°44'23"W) and is constituted of shallow marine deposits as proved by several oyster beds present within the marls and limestones that compose the Cenomanian part of the section (*Jati et al.*, 2010). Turonian samples (post-OAE2, <93.5Ma) are witness of the

global oceanic transgression associated with the C/T boundary (*Haq et al.*, 1987) and are mostly black shales (which are typical OAEs deposits). But, in this case, black shales were deposited after the positive isotopic excursion that defines OAE2 (*Jati et al.*, 2010). Ages reported in Table V.1 were calculated using the ages obtain by $\delta^{13}$C correlation (*El-Sabbagh et al.*, 2011) for Taghazoute section. Twenty-nine samples were leached and analyzed for Nd isotopic compositions. The second site (DSDP Site 367, Fig. V.1) is also located on the African west coast (12°29.2'N ; 20°02.8'W) and was chosen as a deep analogue of the Taghazoute section with a paleobathymetry estimated at 3700m (*Chenet & Francheteau*, 1979). The section spreads from late Cenomanian (pre-OAE2 and OAE2, >93.5Ma) to early Coniacian (post-OAE2, <93.5Ma). The section is composed of typical deep-sea muds outside of the isotopically recognized OAE2 (*Kuypers et al.*, 2002) and constituted of black shales during OAE2. Ages reported in Table V.1 were calculated according to the age model proposed by *Martin et al.* (2012) for Site 367. Thirteen samples were submitted to leaching and analyzed for Nd isotopic ratios. A detailed description of both sections, i.e. their lithologies and localization of each samples, can be found in *Pimbert et al.* (Submitted to GCA). For both sections, samples analyzed for Nd IC were also analyzed for trace elements and that be found in *Pimbert et al.* (In prep. a).

## 3 Methods

Nd isotopic compositions were obtained from marine sediments using two leaching methods, generally agreed upon and thought to extract detrital-free authigenic fractions : a single acid acetic leaching as described by *Gourlan et al.* (2008) and a sequential leaching method (acid acetic - hydroxylamine hydrochloride) from *Chester & Hughes* (1967) and *Rutberg et al.* (2000) for which we analyzed both steps for Nd IC. A detailed description of both leaching methods is available in *Pimbert et al.* (In prep. a).

For isotopic compositions, Nd was purified using a two-column protocol adapted from *Chauvel et al.* (2011) and composed of a first cationic column modified to accept larger quantities of sample (10mL AG50W-X8, 200-400mesh) and a following column containing Ln-spec. Nd isotopic values were measured on a 500 HR Nu Plasma MC-ICP-MS at ENS Lyon. Mass fractionation was corrected using an exponential law with the 146Nd/144Nd value of 0.7219. To correct analytical bias, we analyzed repeatedly the Nd-AMES-Rennes that gave an average value of 0.511969±8 (n=101) and normalized our results to the published value of the Nd-

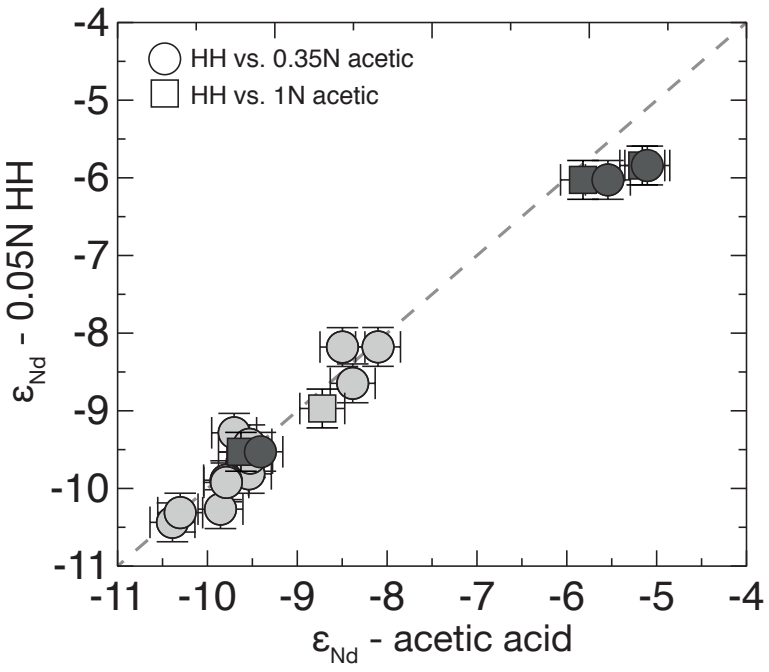



FIGURE *V.2 – Diagrams plotting $\varepsilon_{Nd}$ values for leachates obtained with 0.05N HH (y-axis) and acetic acid (0.35N : circle and 1N : square, x-axis). Dark squares and dark circles indicate leachates obtained with different methods on one sample.*

AMES-Rennes (0.511961±13 , *Chauvel & Blichert-Toft* 2001) at the end of each session. Total procedural blanks were 141pg on average (n=8) and are negligible regarding the quantities of Nd isolated (70-1500ng).

## 4 Results

As shown in Figure V.2, Nd isotopic compositions obtained with acetic acid for Taghazoute section and Site 367 (0.35N and 1N) all yield similar ratios to the ones obtained during Hydroxylamine Hydrochloride (HH) extraction ($R^2$=0.97).

Both sections show moderate to large isotopic variations across or after the OAE2 and are plotted in Figure V.3. Additionally, the complete isotopic dataset is reported in Table V.1.

For Taghazoute section, Nd isotopic compositions are characterized by a strong temporal shift across the Cenomanian-Turonian boundary (∼93.5Ma) towards unradiogenic values (Fig.V.3.a). Leachates values vary from $\varepsilon_{Nd}$(t)=-4.6±0.8 during Cenomanian (>93.5Ma) to $\varepsilon_{Nd}$(t)=-8.6±1.1 during Turonian (<93.5Ma). At site 367, values are more homogenous than

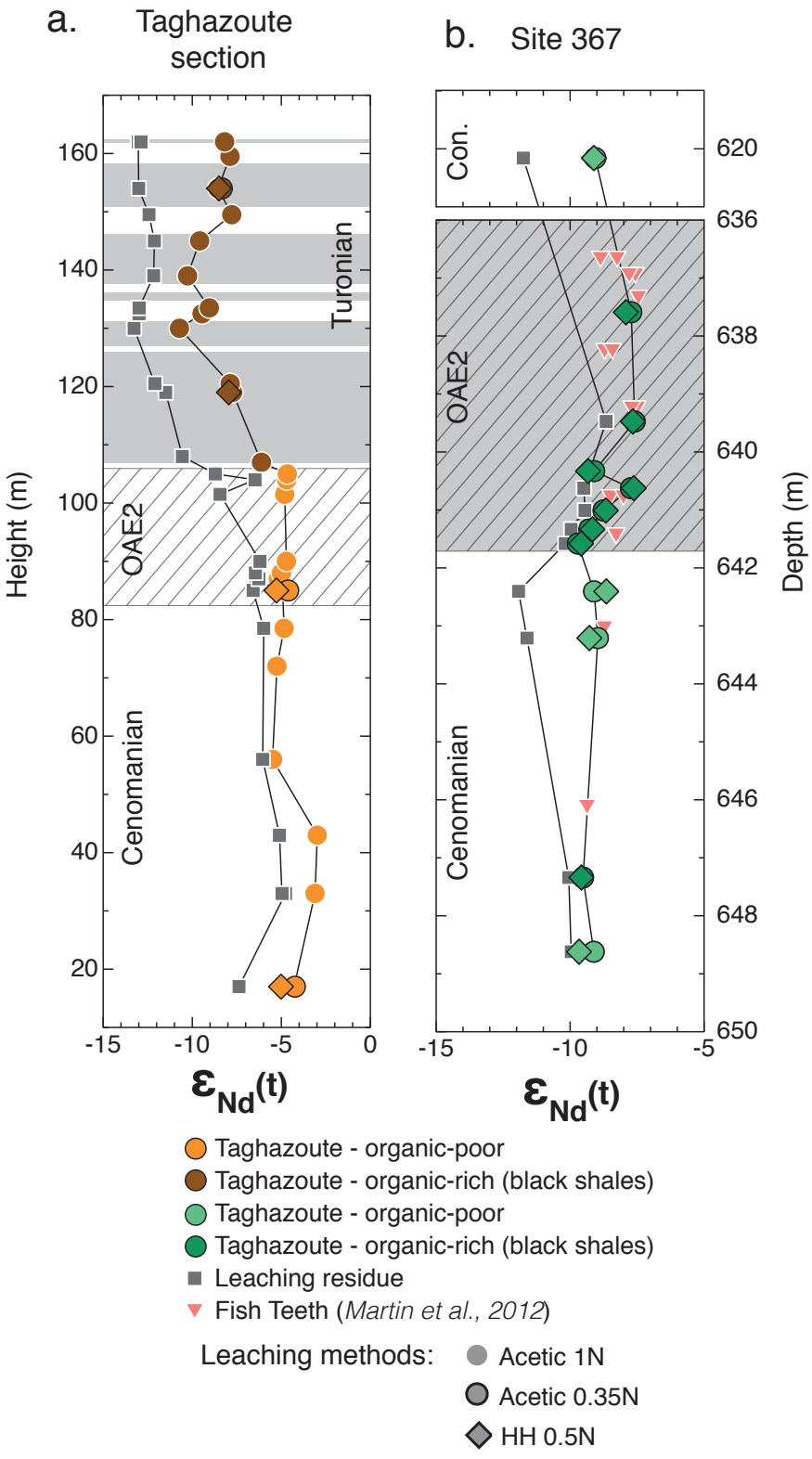



FIGURE V.3 – *Vertical profiles plotting $\varepsilon_{Nd}(t)$ values of leachates of Taghazoute section (a) and Site 367 (b). Are also plotted associated leaching residue data (grey squares) published previously (Pimbert et al. (submitted to GCA). For site 367, fish teeth data of Martin et al. (2012) are plotted for comparison. OAE2 event is represented by hatched areas. Grey areas correspond to the presence of Black Shales.*

papier3/table1.pdf

TABLE *V.1 – Nd isotopic compositions obtained by leaching with 1N Acetic Acid, 0.35N Acetic Acid and 0.05N Hydroxylamine Hydrochloride for Taghazoute section and Site 367.*

in Moroccan samples with $\varepsilon_{Nd}(t)$=-8.8±0.7 for acetic leachates (0.35N) and $\varepsilon_{Nd}(t)$=-8.9±0.8 for HH leachates (Fig.V.3.b). However, Nd isotopic values display a slight change during the establishment of the OAE2 from $\varepsilon_{Nd}(t)$∼-10 to $\varepsilon_{Nd}(t)$∼-8. For comparison we plotted fish teeth data obtained at Site 367 by *Martin et al.* (2012) in Fig V.3.b. Our leachates data closely resemble fish teeth Nd isotopic compositions when samples of similar depths are available. Are also plotted in Figure V.3 the associated leaching residues previously published by *Pimbert et al.* (Submitted to GCA).

# 5 Discussion

To test the reproducibility of such methods, we will first compare the different leaching protocols using Nd isotopic compositions and REE patterns. Then, to question the relative purity of seawater-derived leached fractions as well as $\varepsilon_{Nd}$ values for oceanic reconstructions, we will focus on the isotopic and elemental data obtained for shallow and deep sediments.

## 5.1 Extraction of Nd isotopic compositions by leaching

In the first instance, we investigated two of the most commonly used leaching methods (*Gourlan et al.*, 2008; *Rutberg et al.*, 2000; *Chester & Hughes*, 1967) to dismiss any external detrital contamination (i.e. clay input) of the leached fractions during the leaching processes. Indeed, several studies pointed out the possible extraction of detrital or volcanic minor components from the detrital (and non-authigenic) fractions when different methods and repeated leachings steps are carried out on bulk marine sediments (*Elmore et al.*, 2011; *Wilson et al.*, 2013). Figure V.2 clearly indicates that all leaching methods investigated here produced similar Nd isotopic compositions when carried out one the same sample. These similarities are supported by chemical duplicates that produced similar Nd IC regardless of the leaching method or of the section investigated (Table V.1). If during leaching, an external detrital fraction would have been extracted with authigenic material, it seems unlikely that it would have been extracted in the exact same amount in duplicates.

The same way, the complete study of trace element content obtained with these same leaching methods can be found in *Pimbert et al.* (In prep. a) and demonstrated that different leaching methods produced similar REE patterns. It appears that regardless of the leaching method, similar Nd isotopic compositions and REE patterns are extracted during leaching processes.

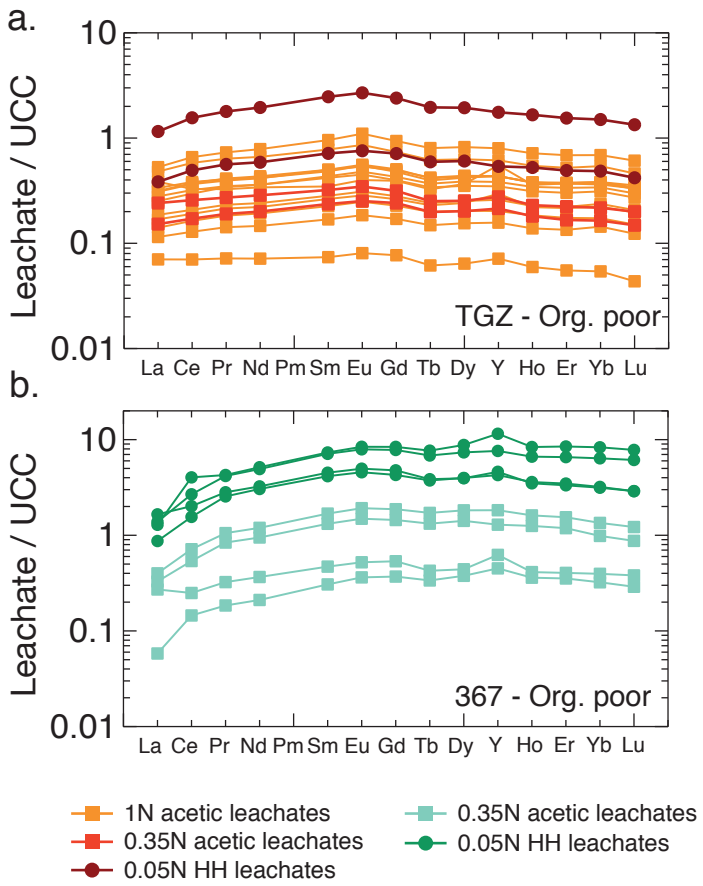



FIGURE *V.4 – Rare Earth Element and Y patterns normalized to the average upper continental crust values of Rudnick & Gao (2003) for leachates of organic-poor samples from Taghazoute section (a) and Site 367 (b).*

Therefore, we can exclude any external input of detrital material that would be due to one specific leaching method and we conclude that extracted fractions are in fact authigenic.

## 5.2 What controls $\varepsilon_{Nd}$ variability in leachates of marine sediments ?

The extraction of Nd isotopic values preserved in authigenic fraction from sedimentary archives has one simple goal, being able to reconstruct past oceanic circulation and its fluctuations through $\varepsilon_{Nd}$ variations. For this study, the $\varepsilon_{Nd}$ values we obtained on leachates exhibit strong variations across or near OAE2 and could indicate an important turmoil in global oceanic circulation. Taghazoute samples are characterized by a strong shift (~4 $\varepsilon_{Nd}$ units, Fig.V.3.a) from radiogenic to unradiogenic values across the Cenomanian-Turonian boundary while samples from Site 367 feature a mild positive shift (~2 $\varepsilon_{Nd}$ units, Fig.V.3.b) towards radiogenic values. Howe-

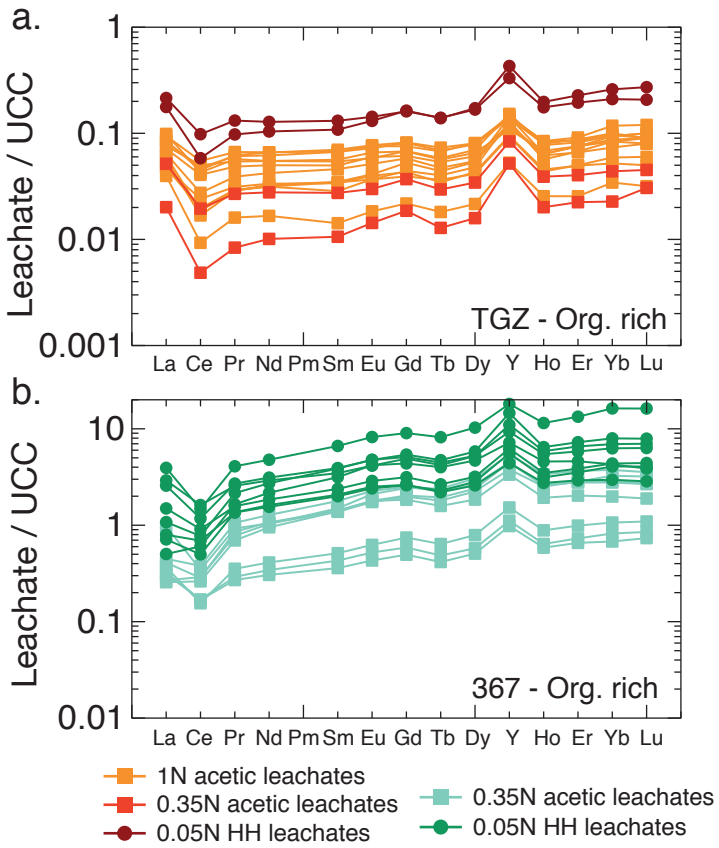



FIGURE *V.5 – Rare Earth Element and Y patterns normalized to the average upper continental crust values of Rudnick & Gao (2003) for leachates of organic-rich samples (black shales) from Taghazoute section (a) and Site 367 (b).*

ver, the geographical situation of Taghazoute section, and the detrital $\varepsilon_{Nd}$ values that display a trend similar to leachates values could illustrate the effect of continental material on the Nd isotopic compositions of the extracted authigenic fractions.

The same way, REE patterns and more precisely the none to positive Ce anomalies yielded by leachates of organic-poor samples from Site 367 (Fig. V.4.b) differ greatly from expected REE compositions of authigenic fractions that should yield negative Ce anomalies inherited from seawater (*Palmer*, 1985; *Palmer & Elderfield*, 1986). Unlike the rest of Rare Earth Elements that exist in seawater in the trivalent form, cerium will undergo oxidation from the soluble form Ce(III) to its insoluble form Ce(IV). This mechanism leads to the known oxic seawater composition (*Palmer*, 1985; *Palmer & Elderfield*, 1986) characterized by a negative Ce anomaly as well as a HREE enrichment relative to LREE when normalized to upper crust values (*Rudnick*

*& Gao*, 2003). Hence, negative Ce anomalies and HREE enrichment are clear characteristics of the REE composition of seawater.

### 5.2.1 Clay incorporation in authigenic material in shallow marine setting

Authigenic fractions extracted from Taghazoute samples can be sorted according to their lithologies. Leachates of organic-poor samples exhibit higher $\varepsilon_{Nd}$ values and bell-shaped REE patterns (Fig. V.4.a) while black shales leachates yield lower $\varepsilon_{Nd}$ values, HREE enrichment and negative Ce anomalies (Fig. V.5.a). More interestingly, we observe noteworthy trends in leachates of black shales between Ce anomalies and $\varepsilon_{Nd}$ values (Fig. V.6a) or between Ce anomalies and $[Nd/Yb]_{UCC}$ (Fig. V.6.b). In detail, black shales with the largest Ce negative anomalies exhibit the highest $\varepsilon_{Nd}$ as well as the lowest $[Nd/Yb]_{UCC}$ ratios while black shales with no Ce negative anomalies show the lowest $\varepsilon_{Nd}$ values and $[Nd/Yb]_{UCC}$ ratios more close to 1. The correlations yielded by Ce anomalies, Nd/Yb ratios and $\varepsilon_{Nd}$ variations can be explained by a binary mixing between an authigenic fraction yielding seawater characteristics (strong negative Ce anomaly) and detrital material that exhibit no or few Ce anomaly and in this case unradiogenic $\varepsilon_{Nd}$ values. It seems then that authigenic fractions incorporated a fraction of detrital material. Similar observations have been made by *Olivier & Boyet* (2006) for Jurassic microbialites (plotted on Figures V.6 & V.7) and have been interpreted as a contamination by terrigenous material of the microbial crusts (thought to represent pristine seawater) when located close to continental sources.

To appreciate the amount of contaminant incorporated in the authigenic fractions, we built a binary mixing model between a terrigenous end-member and a seawater-inherited authigenic end-member that simulates the trend described by Taghazoute black shales (black line, Fig. V.6.a). As the detrital contaminant of marine authigenic fractions would most likely be constituted of clays, we used the trace element content of the clay fraction of river sediments measured by *Garçon et al.* (2014) as terrigenous (continental) end-member of the model. Because the Nd isotopic compositions of this clay fraction depends on the source of the detrital material, we shifted the Nd IC of this end-member towards unradiogenic values to resemble the actual clay fraction that would be incorporated in our samples. For the second end-member (seawater signature), we choose to use the average trace element composition of microbialites used by *Olivier & Boyet* (2006) for a similar modeling as they interpreted this end-member as an untouched authigenic

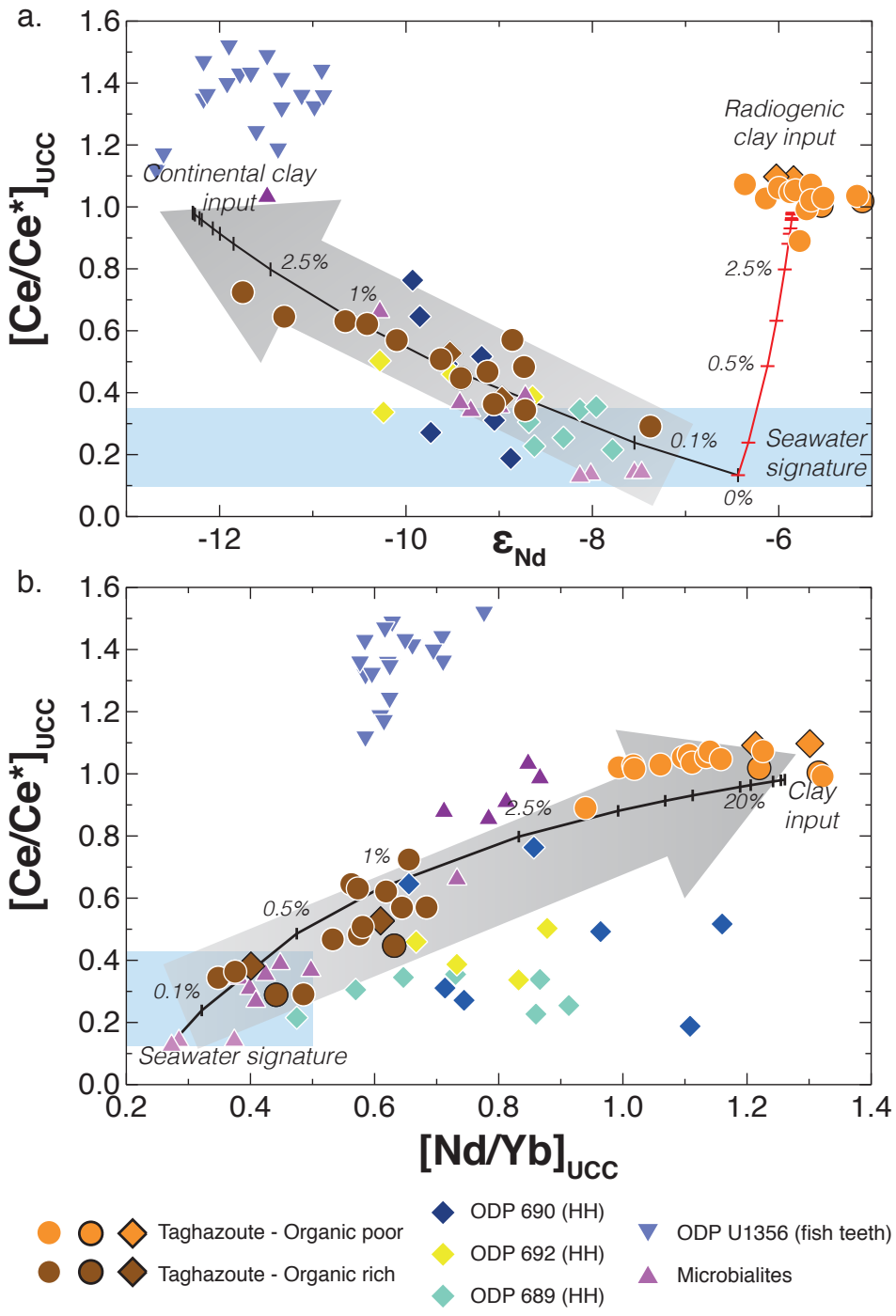



FIGURE V.6 – *Diagrams plotting Ce anomalies ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) versus (a) $\varepsilon_{Nd}$ and (b) $[Nd/Yb]_{UCC}$ of leachates from Taghazoute section. Diamonds are HH leachates of Cenozoic bathyal marine sediments (Martin et al., 2010). Upward triangles are Jurassic microbialites of various settings (Olivier & Boyet, 2006). Downward triangles are Eocene fish teeth of shallow marine setting published by Huck et al. (2016). The mixing curves represents binary mixing models between a pure authigenic component ($(^{143}Nd/^{144}=0.51230$, $[Nd]=0.3865ppm$, $[Ce]=0.19825ppm$, $[La]=0.87375ppm$ and $[Yb]=0.1025ppm$) adapted from Olivier & Boyet (2006) and two modified clay components ($^{143}Nd/^{144}Nd=0.51200$ for the continental end-member or $(^{143}Nd/^{144}=0.51233$ for the radiogenic end-member, $[Nd]=90.5ppm$, $[Ce]=206ppm$, $[La]=103ppm$ and $[Yb]=5.21ppm$) adapted from Garçon et al. (2014).*

fraction. Only the Nd isotopic compositions have been modified to include the full isotopic variability exhibited by Taghazoute black shales.

This simple mixing model shows that small amounts of clay material (>1%) are enough to hide the seawater REE characteristics (Fig. V.6.a) and shift Nd isotopic compositions almost four $\varepsilon_{Nd}$ units towards unradiogenic compositions. The same way, a similar mixing model reproduces the trend exhibited by black shales using the same end-members as previously but focusing on trace elements (Ce anomaly vs. Nd/Yb ratio). Again, the model predicts that low amounts of detritus (>1%) are enough to mask seawater REE attributes (Fig. V.6.b) and is consistent with Nd isotopic compositions modeling (Fig. V.6b). To summarize, the strong isotopic variations we observe in authigenic fractions extracted from black shales at Taghazoute can be explained by the sole incorporation of clay material in these authigenic fractions.

The absence of Ce anomaly and the terrigenous-like Nd/Yb ratios of organic-poor samples (Fig. V.4.a) indicate a strong terrigenous contamination of the leached authigenic fraction. While the trace element mixing model agrees with a strong detrital input (>20%, Fig. V.6.b), it fails to fit our data when Nd isotopic compositions are concerned (Fig. V.6.a). The higher $\varepsilon_{Nd}$ values displayed by leachates of organic-poor samples (Cenomanian, >93.5 Ma) disagree with the expected unradiogenic isotopic compositions of our chosen clay end-member. Therefore, the radiogenic values obtained for leachates of Cenomanian samples at Taghazoute reflects the incorporation of radiogenic detrital material in the extracted authigenic fractions. If such values are unexpected in a Precambrian cratonic region, the input from numerous magmatic outcrops associated with the Central Atlantic Magmatic Province (∼200 Ma) have been proposed to explain the radiogenic value of associated whole rocks and decarbonated fractions (*Pimbert et al.*, Submitted to GCA) and could partly explain the radiogenic values of our leachates. This hypothesis is confirmed by a second mixing model (red line, Fig. V.6.a) showing that the input of >20% of a radiogenic clay fraction is sufficient to explain the general REE and Nd IC content of the authigenic fractions extracted from organic-poor samples. For this model, the Nd isotopic composition of the terrigenous end-member was modified to resemble the average isotopic compositions of leachates of organic-poor samples.

### 5.2.2 Pure authigenic dominance in deep-sea setting

Site 367 was chosen as a deep analogous of Taghazoute section and is located more than 300km from the African coast. Therefore, if the extracted authigenic fractions were to be contaminated by detrital material, its geochemical signature would resemble the one incorporated in Taghazoute black shales. As for Taghazoute samples, organic-poor samples show none to positive Ce anomalies (Fig. V.4.b) whereas black shales display important negative Ce anomalies and low $[Nd/Yb]_{UCC}$ ratios (Fig. V.5.b).

The most important feature is the lack of correlation between $\varepsilon_{Nd}$ values and their Ce anomalies in leached black shales (Fig. V.7.a). This absence of correlation, the homogenous Nd isotopic compositions (outside of OAE2) as well as the constant low $[Nd/Yb]_{UCC}$ ratios obtained at Site 367 illustrate the limited effect of terrigenous input in such environment, far away from continental sources. In this case, authigenic fractions probably reflect a pristine seawater Nd isotopic composition.

More interesting is the REE content of the leached authigenic fractions of organic poor samples at Site 367. Although leachates of black shales present clear seawater-inherited geochemical signature, the leached fractions of organic-poor samples show more variability (Fig. V.7.b). In detail, samples with no Ce anomalies have Nd/Yb ratios similar to UCC values while samples with positive Ce anomalies show lower Nd/Yb ratios. When authigenic fractions of oxic deposits are concerned, positive Ce anomalies are typical features of hydrogenetic Fe-Mn crusts or nodules (see *Bau et al.* 2014 for a complete review, plotted in Figure V.7.b). Therefore, leachates with strong positive Ce anomalies could reflect the extraction of authigenic Fe-Mn oxyhydroxides. This is confirmed by the unchanged Nd isotopic compositions between organic-rich and organic-poor samples (Fig V.7.a). However, hydrogenetic Fe-Mn crusts and nodules as described by *Bau et al.* (2014) exhibit negative Y anomalies while leachates with positive Ce anomalies display positive Y anomalies similar to organic-rich leachates (Fig. V.4.b). *Bau et al.* (1996) reported that hydrogenetic crusts can gain Y during post-depositional processes and that phosphatized hydrogenetic crusts exhibit positive Ce anomalies, HREE enrichment and most importantly, positive Y anomalies (*Bau et al.*, 2014). Thus, the REE patterns of leachates of organic-poor samples at site 367 reflect the extraction of phosphatized hydrogenetic Fe-Mn crusts.

Leachates that show no Ce negative anomalies exhibit Nd/Yb ratios similar to UCC values ($\sim$1) and might indicate the incorporation of a terrigenous component in the authigenic fractions.

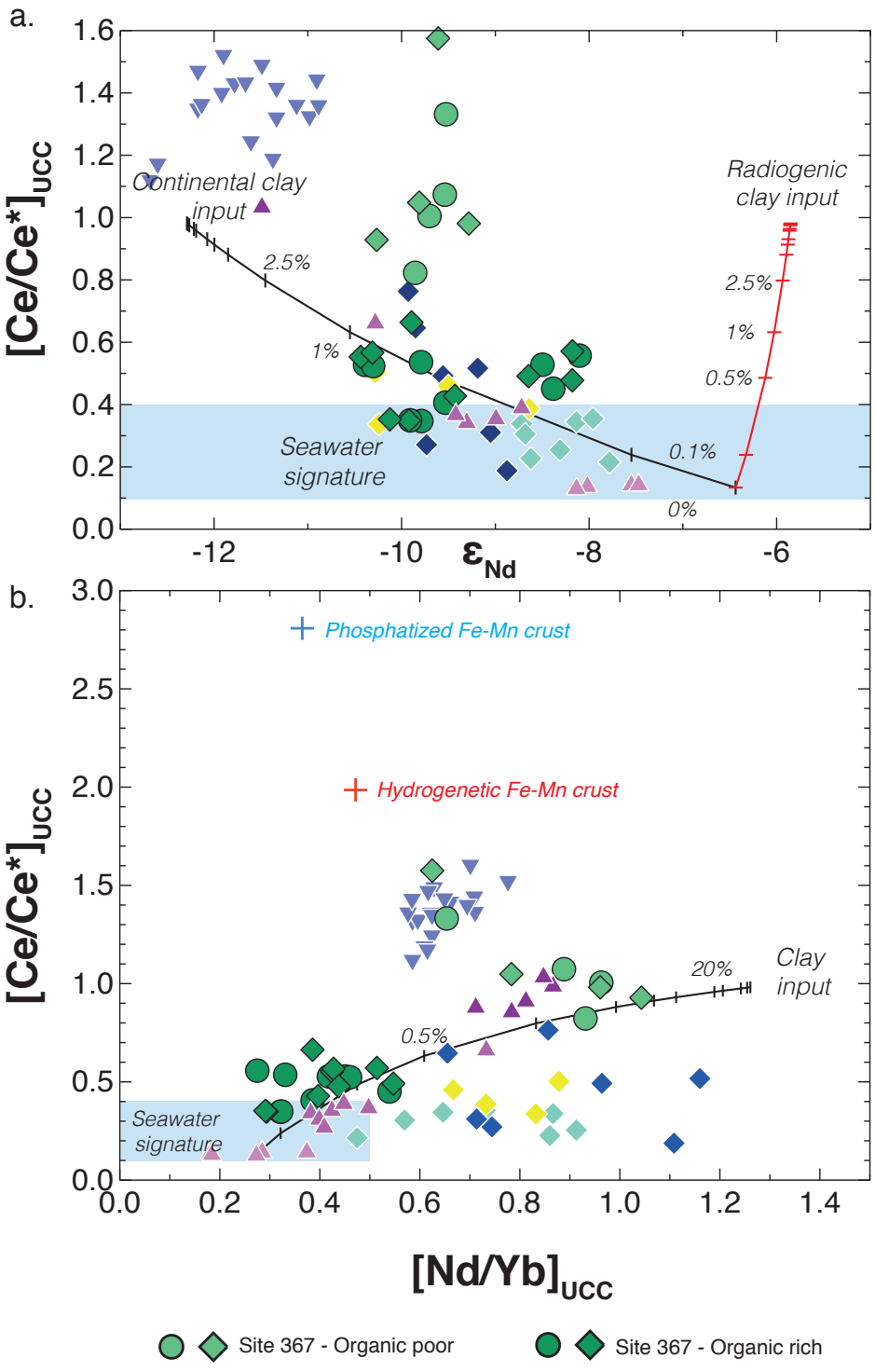



FIGURE *V.7 – Diagrams plotting Ce anomalies ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) versus (a) $\varepsilon_{Nd}$ and (b) $[Nd/Yb]_{UCC}$ of leachates from Site 367. Legends and mixing model details are available in Figure V.6.*

However, this seems highly improbable because $\varepsilon_{Nd}$ values remain constant in all samples and very low quantities of clay material are enough to shift $\varepsilon_{Nd}$ values toward terrigenous values (∼1% for 3 $\varepsilon_{Nd}$ units, see Fig. V.7.a). As a result, the leached fraction must be of authigenic nature and reflects pristine seawater but an uncertainty remains on the nature of this component.

### 5.2.3 Usability of $\varepsilon_{Nd}$ for oceanic reconstructions

The combined study of REE and Nd IC of shallow and deep marine sediments highlighted the strong contamination of authigenic fraction when located close to the continent and the pristine character of similar leached authigenic fractions when far from the coast. By comparing the results obtained for this study to other published results from sites at intermediate depths when REE concentrations and Nd IC are available, we aim at estimating the geographical limits of Nd isotopic reconstructions obtained from authigenic fractions.

As discussed earlier, $\varepsilon_{Nd}$ and REE data of Jurassic microbialites discussed by *Olivier & Boyet* (2006) and plotted in Figures V.6 and V.7 clearly illustrate the contamination of these microbial carbonates in shallow waters and close to emerged continental masses. On the other hand, the seawater characteristics of both Ce negative anomalies and Nd/Yb ratios also indicate that the deep-shelf basin located further from the other sites are not influenced by continental input.

Published data of HH leachates obtained from 3 Eocene to Miocene bathyal Atlantic sites (*Martin et al.*, 2010) are plotted in figures Figures V.6 and V.7. All data fall into the 'seawater' field indicating the pristine nature of the extracted authigenic fractions. However, for Site ODP 690 a mild correlation is observed and a slight detrital pollution might be responsible for the ∼1 $\varepsilon_{Nd}$ unit shift observed (see Fig. V.6.a). As seen in Figure V.6.b, HH leachates of the 3 ODP sites exhibit scattered Nd/Yb values and do not plot on the correlations created by Taghazoute black shales or microbialites. In this case, it seems that REE characteristics alone are not relevant to confirm the untouched seawater composition of the leachates.

Finally, Eocene fish teeth data of *Huck et al.* (2016) all yield positive Ce anomalies but no correlation is observed in their results, whether we talk about Ce anomalies vs. $\varepsilon_{Nd}$ or Ce anomalies vs. Nd/Yb ratios (see Fig. V.6-7). As they concluded in their study, fish teeth from ODP U1356 site do not seem contaminated by a local sediments input and reflect pristine seawater values.

We can conclude that if authigenic fractions of deep-sea sediments far from any source of detrital input reflect pristine seawater $\varepsilon_{Nd}$ composition, leachates or fish debris from shallow and bathyal marine sections have to be investigated carefully for oceanic reconstructions. Leachates from neritic locations all exhibit clear terrigenous input when Nd isotopic compositions are combined with REE. Fish teeth data from neritic domain seem untouched by local sediments. This is not surprising as fish debris exhibit extremely high REE concentrations (*Arrhenius & Bramlette*, 1954) and larger quantities of detrital contaminant would have to be incorporated to shift the Nd IC of the authigenic fish debris. However, a careful examination of the REE content and Nd IC is still recommended for neritic locations as detrital contamination are easier than at greater depths. Finally, leachates of sediments from bathyal sections do not display clear detrital contamination but small-scale $\varepsilon_{Nd}$ variations (1-2 $\varepsilon_{Nd}$) have to be carefully interpreted because they could reflect low amounts of detritus incorporated in authigenic material.

## 5.3 Paleoceanography of Site 367 : radiogenic LIP input during OAE2

Because no external contamination seems to affect the extracted authigenic fractions at Site 367, we can therefore discussed seawater Nd isotopic compositions and their variations across the Cenomanian-Turonian boundary.

At this site, $\varepsilon_{Nd}$(t) values of leachates exhibit a shift towards more radiogenic values (from -10 to -8) during OAE2 (Fig.V.3.b). As shown in Figure V.8, this shift is also recorded at ODP site 1258 (Fig. V.9) during OAE2 (Demerara rise, *MacLeod et al.* 2008, *Martin et al.* 2012) that represents a bathyal environment (600-1500m depth, *Martin et al.* 2012). Additionally, *Zheng et al.* (2013) reported a positive $\varepsilon_{Nd}$ shift of roughly 3 epsilon units at the Eastbourne section (United Kingdom). However, highly carbonated sediments deposited in epicontinental sea with low water depth (few hundreds of meters) could easily have incorporated a local clay component. Hence, we will only focus on bathyal and deeper OAE2 marine sections, as the complete REE dataset of the Eastbourne section is not available for investigation.

To explain this shift toward radiogenic values, several studies proposed the contribution of a mafic component and more precisely the Caribbean Plateau prior to OAE2. The large input of volcanic material in the oceans could have act as a nutrient provider (atmospheric CO2 and hydrothermal Fe) and cause the eutrophication of the oceans (*Sinton & Duncan*, 1997; *Kerr*, 1998; *Snow et al.*, 2005; *Kuroda et al.*, 2007; *Turgeon & Creaser*, 2008). For Site 367, the isotopic

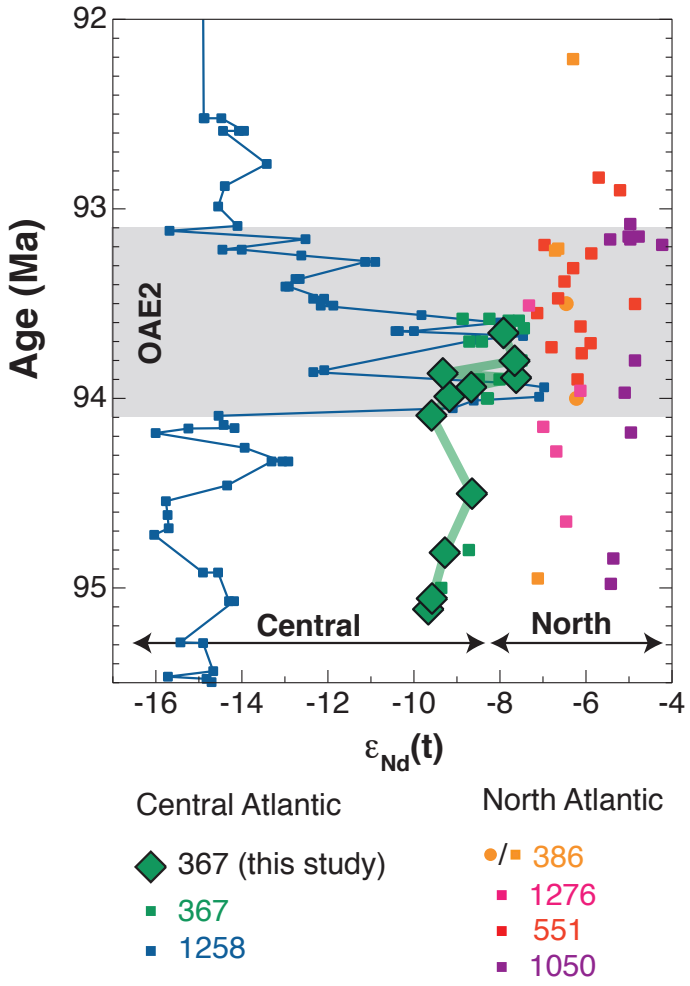



FIGURE *V.8 – Compilation of late Cretaceous $\varepsilon_{Nd}(t)$ data for the proto-Atlantic and plotting only deep-sea and lower bathyal marine sections. For Site 367, HH leachates are plotted alone as acetic acid leachates display similar Nd isotopic compositions. The grey shaded area indicates the position of OAE2. Blue squares (Demerara Rise ODP 1258), dark green squares (Cape Verde DSDP 367), red squares (Global Spur DSDP 551), orange circles (Bermuda Rise DSDP 368) and purple squares (Blake Nose ODP 1050) are from Martin et al. (2012). Orange squares (Bermuda Rise DSDP 386) and pink squares (ODP 1276) are from Robinson & Vance (2012).*

shift observed during OAE2 goes in the same direction and confirms the presence of a radiogenic component in the central Atlantic during OAE2.

Nevertheless, *MacLeod et al.* (2008); *Martin et al.* (2012) questioned magmatism to explain higher $\varepsilon_{Nd}$ values during OAE2, mainly because under oxic conditions it is thought that hydrothermal Nd is rapidly scavenged and display very short residence times (*Halliday et al.*, 1992).

In fact, *Martin et al.* (2012) rather interpreted the higher $\varepsilon_{Nd}$ values as reflecting a stronger influence of more radiogenic Tethys - North Atlantic waters (*Puceat et al.* 2005; *Soudry et al.* 2006) during OAE2 in the central Atlantic. But, our new results as well as others geochemical proxies such as Os isotopes (*Turgeon & Creaser*, 2008) or Pb isotopes (*Kuroda et al.*, 2007) of Demerara Rise and Furlo (Italy) sections clearly support the contribution of a magmatic component in several OAE2 sections through the establishment of the Caribbean Plateau. Moreover, a recent oceanic circulation modeling proposed by *Donnadieu et al.* (2016) agrees with our interpretation. Firstly, they concluded that surface currents were flowing from the Tethys to the Pacific through the Atlantic Ocean (as shown by the surface current in Figure V.9). Secondly, they suggested a deep current flowing from the Pacific to the Atlantic flowed across the Caribbean seaway that could be responsible for the input of volcanic material to the central Atlantic. We propose that a deep current bearing volcanic material is responsible for the positive $\varepsilon_{Nd}$ excursion observed in the central Atlantic during the OAE2 (see Fig. V.9).

While the isotopic signal observed in the Central Atlantic OAE2 sections seems similar and coherent, the absence of such variations in other OAE2 marine sections is more problematic. Indeed, most deep or bathyal Atlantic OAE2 marine sections (plotted in Fig. V.8) show very little isotopic variations during late Cretaceous and a similar average value of $\varepsilon_{Nd}(t)$ ∼-7 (Fig. V.8). If the establishment of a magmatic province released radiogenic material to the Atlantic Ocean, it seems than it was only recorded in the central part of the Atlantic and reflect an absence of connection between the deep oceanic masses of the North and the Central Atlantic Ocean during the OAE2 (Figure V.9).

## 6 Conclusions

The systematic confrontation of Nd isotopic compositions with rare earth elements features such as Ce anomalies or Nd/Yb ratios is a simple yet powerful tool to assess the pristine seawater nature of extracted authigenic fractions. This method pointed out the strong contribution of terrigenous material such as clay incorporated in authigenic fractions when sediments are deposited in shallow waters and close to the shelf. At Taghazoute, the incorporation of local continental material is responsible for a $\varepsilon_{Nd}$ negative shift of more than 4 $\varepsilon_{Nd}$ units after OAE2 that should be interpreted as a change of local source rather than a change in oceanic circulation. In agreement, the Nd isotopic values of microbial carbonates deposited in proximal locations are affected

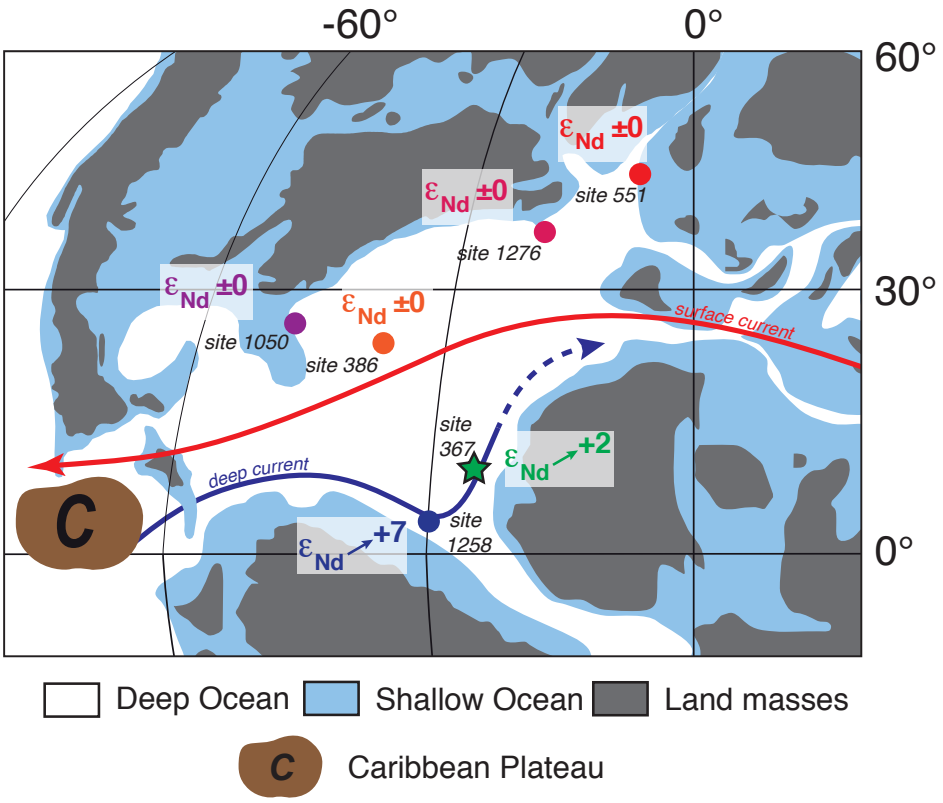



FIGURE V.9 – *Palaeogeographical reconstruction of the late Cretaceous (∼90Ma) adapted from Zheng et al. (2013). Grey areas represent emerged landmasses, blue areas represent shallow marine settings and white areas represent deep-sea settings. The red arrow illustrates the principal oceanic circulation of the late Cretaceous (Tethys Circumglobal Current or TCC, Bush 1997). The blue arrow represents the deep current needed to explain isotopic excursion observed in the central Atlantic. C represents the Caribbean Plateau.*

by similar terrigenous input and do not reflect seawater composition but a mixture of detrital and authigenic components. Our results confirm the recent observations made on authigenic phases and challenge the traditional belief that $\varepsilon_{Nd}$ of authigenic phases reflect a pure seawater composition when local sediments are abundant. Moreover, for intermediate sections (bathyal), a site-by-site study of isotopic compositions and trace element content seems to be crucial in order to assess the untouched seawater nature of the leachates. Finally, for distal marine sections such as Site 367, the absence of correlation between Nd isotopic compositions and Ce anomalies pointed out the absence of any detrital material in the leached authigenic fractions. The new seawater Nd isotopic compositions obtained here for Site 367 displays a positive shift toward more radiogenic values during OAE2. These new results tend to confirm the contribution of a volcanic component in the Central Atlantic Ocean during the OAE2 as well as an absence of communication between the Central and North Atlantic.

## Acknowledgments

We thank Sarah Bureau and Sylvain Campillo for their help during laboratory work and with ICP analyses. We also thank Philippe Telouk for his aid during MC-ICP-MS tuning and analyses at ENS Lyon. This study was financed by 'AnoxSea' ANR project and Labex OSUG@2020.

## Bibliographie

Abbott, A. N., B. A. Haley, J. McManus, & C. E. Reimers (2015), The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *154*, 186–200. (Cité en page 161.)

Abbott, A. N., B. A. Haley, & J. Mcmanus (2016), The impact of sedimentary coatings on the diagenetic Nd flux, *Earth and Planetary Science Letters*, *449*, 217–227, doi :10.1016/j.epsl.2016.06.001. (Cité en page 161.)

Arrhenius, G., & M. Bramlette (1954), Localization of Radioactive and Stable Heavy nuclides in ocean sediments, *Nature*, pp. 1954–1955. (Cité en pages 13, 119 et 176.)

Bau, M., A. Koschinsky, P. Dulski, & J. R. Hein (1996), Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferroman-

ganese crusts and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(10), 1709–1725. (Cité en page 173.)

Bau, M., K. Schmidt, A. Koschinsky, J. Hein, T. Kuhn, & A. Usui (2014), Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium, *Chemical Geology*, *381*, 1–9, doi :10.1016/j.chemgeo.2014.05.004. (Cité en page 173.)

Bayon, G., C. R. German, R. M. Boella, J. A. Milton, R. N. Taylor, & R. W. Nesbitt (2002), An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis, *187*, 179–199. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 131, 134, 137 et 161.)

Bayon, G., C. R. German, K. W. Burton, R. W. Nesbitt, & N. Rogers (2004), Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE, *Earth and Planetary Science Letters*, *224*, 477–492, doi :10.1016/j.epsl.2004.05.033. (Cité en pages 15, 119, 137 et 161.)

Blaser, P., J. Lippold, M. Gutjahr, N. Frank, J. M. Link, & M. Frank (2016), Extracting foraminiferal Nd isotope signatures from bulk deep sea sediment by chemical leaching, *Chemical Geology*, *439*, 189–204, doi :10.1016/j.chemgeo.2016.06.024. (Cité en page 161.)

Burton, K. W., & D. Vance (2000), Glacial-interglacial varaitions in the Neodymium isotpoe composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera, *Earth and Planetary Science Letters*, *176*, 425–441. (Cité en pages 14, 119 et 161.)

Burton, K. W., D. C. Lee, J. N. Christensen, A. N. Halliday, & J. R. Hein (1999), Actual timing of Neodymium isotopic variations recorded by Fe-Mn crusts in the western North Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, *171*, 149–156, doi :10.1016/S0012-821X(99)00138-7. (Cité en pages 14, 119 et 161.)

Bush, a. B. G. (1997), Numerical Simulation of the Cretaceous Tethys Circumglobal Current, *Science*, *275*, 807–810, doi :10.1126/science.275.5301.807. (Cité en page 179.)

Chauvel, C., & J. Blichert-Toft (2001), A Hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, *190*, 137–151, doi :10.1016/S0012-821X(01)00379-X. (Cité en pages 58, 61, 76, 123 et 164.)

Chauvel, C., S. Bureau, & C. Poggi (2011), Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials, *Geostandards and Geoanalytical Research*, *35*, 125–143. (Cité en pages 47, 49, 57, 58, 75, 76, 122, 123 et 163.)

Chenet, P. Y., & J. Francheteau (1979), Bathymetric reconstruction method : application to the Central Atlantic Basin between 10°N and 40°N, *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, *51-53*, 1501–1514. (Cité en pages 35, 75 et 163.)

Chester, R., & M. J. Hughes (1967), A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments, *Chemical Geology*, *2*, 249–262, doi :10.1016/0009-2541(67)90025-3. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 120, 121, 122, 161, 163 et 167.)

Donnadieu, Y., E. Pucéat, M. Moiroud, F. Guillocheau, & J.-F. Deconinck (2016), A better-ventilated ocean triggered by Late Cretaceous changes in continental configuration, *Nature Communications*, *7*, 10,316, doi :10.1038/ncomms10316. (Cité en pages 90 et 178.)

Du, J., B. A. Haley, & A. C. Mix (2016), Neodymium Isotopes in authigenic phases, bottom waters, and detrital sediments in the Gulf of Alaska and their implications for paleo-circulation reconstruction, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *193*, 14–35, doi :10.1016/j.gca.2016.08.005. (Cité en page 161.)

El-Sabbagh, A., A. A. Tantawy, G. Keller, H. Khozyem, J. Spangenberg, T. Adatte, & B. Gertsch (2011), Stratigraphy of the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event OAE2 in shallow shelf sequences of NE Egypt, *Cretaceous Research*, *32*, 705–722, doi :10.1016/j.cretres.2011.04.006. (Cité en pages 29 et 163.)

Elmore, a. C., a. M. Piotrowski, J. D. Wright, & a. E. Scrivner (2011), Testing the extraction of past seawater Nd isotopic composition from North Atlantic deep sea sediments and foraminifera, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *12*, n/a–n/a, doi :10.1029/2011GC003741. (Cité en pages 15, 119, 161 et 167.)

Frank, M., M. Resources, R. O. Water, D. S. Overflow, L. Seawater, L. D. Water, & A. Intermediate (2002), Radiogenic isotopes : tracers of past ocean circulation and erosional input, *Reviews of Geophysics*. (Cité en pages 12, 13, 119 et 161.)

Garçon, M., C. Chauvel, C. France-Lanord, M. Limonta, & E. Garzanti (2014), Which minerals control the Nd-Hf-Sr-Pb isotopic compositions of river sediments ?, *Chemical Geology*, *364*, 42–55, doi :10.1016/j.chemgeo.2013.11.018. (Cité en pages 15, 170 et 171.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, & C. J. Allègre (2008), Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma : Neodymium isotope evidence, *Earth and Planetary Science Letters*, *267*, 353–364, doi :10.1016/j.epsl.2007.11.054. (Cité en pages 15, 41, 76, 119, 120, 121, 131, 161, 163 et 167.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, C. J. Allègre, P. Tapponnier, J.-L. Birck, & J.-L. Joron (2010), Northern Hemisphere climate control of the Bengali rivers discharge during the past 4 Ma, *Quaternary Science Reviews*, *29*, 2484–2498, doi :10.1016/j.quascirev.2010.05.003. (Cité en pages 15, 76, 119, 120, 121 et 161.)

Gutjahr, M., M. Frank, C. Stirling, V. Klemm, T. Vandeflierdt, & a. Halliday (2007), Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments, *Chemical Geology*, *242*, 351–370, doi :10.1016/j.chemgeo.2007.03.021. (Cité en pages 15, 119, 126, 134 et 161.)

Halliday, N., P. Davidson, M. Owen, & M. Olivarez (1992), Metalliferous sediments and the scavenging residence time of Nd near hydrothermal vents, *Geophysical research le*, *19*, 761–764, doi :10.1029/92GL00393. (Cité en pages 12 et 177.)

Haq, B. U., J. Hardenbol, & P. R. Vail (1987), Chronology of fluctuating sea levels since the triassic., *Science (New York, N.Y.)*, *235*, 1156–1167, doi :10.1126/science.235.4793.1156. (Cité en pages 87 et 163.)

Huck, C. E., T. V. D. Flierdt, F. J. Jiménez-Espejo, M. Steven, T. van de Flierdt, F. J. Jiménez-Espejo, S. M. Bohaty, U. Röhl, & S. J. Hammond (2016), Robustness of fossil fish teeth for seawater Neodymium isotope reconstructions under variable redox conditions in an ancient shallow marine setting, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, pp. n/a–n/a, doi :10.1002/2015GC006218. (Cité en pages 136, 161, 171 et 175.)

Jati, M., D. Grosheny, S. Ferry, M. Masrour, M. Aoutem, N. Içame, F. Gauthier-Lafaye, & D. Desmares (2010), The Cenomanian-Turonian boundary event on the Moroccan Atlantic

margin (Agadir basin) : Stable isotope and sequence stratigraphy, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *296*, 151–164, doi :10.1016/j.palaeo.2010.07.002. (Cité en pages 31, 33, 34, 72, 74, 120, 162, 163 et 199.)

Jeandel, C., T. Arsouze, F. Lacan, P. Techine, & J. Dutay (2007), Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean : A compilation, with an emphasis on the margins, *Chemical Geology*, *239*, 156–164, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.11.013. (Cité en pages 13, 138 et 161.)

Kerr, A. C. (1998), Oceanic plateau formation : a cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary ?, *Journal of the Geological Society*, *155*, 619–626, doi :10.1144/gsjgs.155.4.0619. (Cité en pages 30, 71 et 176.)

Kuroda, J., N. Ogawa, M. Tanimizu, M. Coffin, H. Tokuyama, H. Kitazato, & N. Ohkouchi (2007), Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *256*, 211–223, doi :10.1016/j.epsl.2007.01.027. (Cité en pages 30, 71, 82, 176 et 178.)

Kuypers, M. M. M., R. D. Pancost, I. A. Nijenhuis, & J. S. Sinninghe Damsté (2002), Enhanced productivity led to increased organic carbon burial in the euxinic North Atlantic basin during the late Cenomanian oceanic anoxic event, *Paleoceanography*, *17*, 3–1–3–13, doi :10.1029/2000PA000569. (Cité en pages 29, 34, 74, 75, 120 et 163.)

MacLeod, K. G., E. E. Martin, & S. W. Blair (2008), Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic, *Geology*, *36*, 811, doi :10.1130/G24999A.1. (Cité en pages 14, 30, 71, 80, 162, 176 et 177.)

Martin, E., K. MacLeod, A. Jiménez Berrocoso, & E. Bourbon (2012), Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, *327-328*, 111–120, doi :10.1016/j.epsl.2012.01.037. (Cité en pages 14, 15, 30, 80, 87, 89, 137, 162, 163, 165, 167, 176, 177 et 178.)

Martin, E. E., S. W. Blair, G. D. Kamenov, H. D. Scher, E. Bourbon, C. Basak, & D. N. Newkirk (2010), Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales, *Chemical Geology*, *269*, 414–431, doi :10.1016/j.chemgeo.2009.10.016. (Cité en pages 15, 119, 126, 131, 134, 136, 161, 171 et 175.)

Olivier, N., & M. Boyet (2006), Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs, *Chemical Geology*, *230*, 105–123, doi :10.1016/j.chemgeo.2005.12.002. (Cité en pages 170, 171 et 175.)

Palmer, M. R. (1985), Rare earth elements in foraminifera tests, *Earth and Planetary Science Letters*, *73*, 285–298. (Cité en pages 134 et 169.)

Palmer, M. R., & H. Elderfield (1986), Rare earth elements and Neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *50*, 409–417, doi :10.1016/0016-7037(86)90194-8. (Cité en page 169.)

Pimbert, A., C. Chauvel, & A. Gourlan (In prep. a), Trace element and Nd isotope geochemistry of leachings performed on bulk marine sediments, *Chemical Geology*. (Cité en pages 161, 163 et 167.)

Pimbert, A., A. Gourlan, & C. Chauvel (Submitted to GCA), A Nd-Hf isotopic perspective on sediments deposited during Oceanic Anoxic Events, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (Cité en pages 34, 120, 122, 123, 163, 167, 172 et 203.)

Puceat, E., C. Lecuyer, & L. Reisberg (2005), Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous, *Earth and Planetary Science Letters*, *236*, 705–720, doi :10.1016/j.epsl.2005.03.015. (Cité en pages 14, 119 et 178.)

Robinson, S. a., & D. Vance (2012), Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous, *Paleoceanography*, *27*, n/a–n/a, doi :10.1029/2011PA002240. (Cité en pages 162 et 177.)

Robinson, S. a., D. P. Murphy, D. Vance, & D. J. Thomas (2010), Formation of "Southern Component Water" in the Late Cretaceous : Evidence from Nd-isotopes, *Geology*, *38*, 871–874, doi :10.1130/G31165.1. (Cité en page 162.)

Rudnick, R. L., & S. Gao (2003), 3.01 - Composition of the Continental Crust, *Treatise on Geochemistry*, *3*, 1–64, doi :http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4. (Cité en pages 77, 79, 84, 85, 86, 101, 125, 168 et 169.)

Rutberg, R. L., S. R. Hemming, & S. L. Goldstein (2000), Reduced North Atlantic Deep Water

flux to the glacial Southern Ocean inferred from Neodymium isotope ratios, *Nature*, *405*, 935–938, doi :10.1038/35016049. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 161, 163 et 167.)

Schlanger, S. O., & H. C. Jenkyns (1976), Cretaceous Oceanic Anoxic Events : Causes and Concequences, *Geologie En Minbouw*, *55*, 179–184. (Cité en pages 26, 29, 71, 120 et 161.)

Shaw, H. F., & G. J. Wasserburg (1985), Sm-Nd in marine carbonates and phosphates : Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*, 503–518, doi :10.1016/0016-7037(85)90042-0. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Sinton, C. W., & R. A. Duncan (1997), Potential links between ocean plateau volcanism and global ocean anoxia at the Cenomanian-Turonian boundary, *Economic Geology*, *92*, 836–842, doi :10.2113/gsecongeo.92.7-8.836. (Cité en pages 30, 71 et 176.)

Snow, L. J., R. a. Duncan, & T. J. Bralower (2005), Trace element abundances in the Rock Canyon Anticline, Pueblo, Colorado, marine sedimentary section and their relationship to Caribbean plateau construction and oxygen anoxic event 2, *Paleoceanography*, *20*, n/a–n/a, doi :10.1029/2004PA001093. (Cité en pages 30 et 176.)

Soudry, D., C. R. Glenn, Y. Nathan, I. Segal, & D. VonderHaar (2006), Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian-African shield during the Cretaceous-Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation, *Earth-Science Reviews*, *78*, 27–57, doi :10.1016/j.earscirev.2006.03.005. (Cité en page 178.)

Staudigel, H., P. Doyle, & A. Zindler (1985), Sr and Nd isotope systematics in fish teeth, *Earth and Planetary Science Letters*, *76*, 45–56, doi :10.1016/0012-821X(85)90147-5. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Tachikawa, K. (2003), Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, *Journal of Geophysical Research*, *108*, 3254, doi :10.1029/1999JC000285. (Cité en pages 12, 13 et 161.)

Turgeon, S. C., & R. a. Creaser (2008), Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode., *Nature*, *454*, 323–6, doi :10.1038/nature07076. (Cité en pages 30, 176 et 178.)

Wilson, D. J., A. M. Piotrowski, A. Galy, & J. a. Clegg (2013), Reactivity of Neodymium carriers in deep sea sediments : Implications for boundary exchange and paleoceanography, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *109*, 197–221, doi :10.1016/j.gca.2013.01.042. (Cité en pages 15, 119, 129, 130, 131, 135, 137 et 167.)

Wright, J., R. S. Seymour, & H. F. Shaw (1984), REE and Nd isotopes in conodont apatite : Variations with geological age and depositional environment, *Geological Society of America Special Papers*, *196*, 325–340, doi :10.1130/SPE196-p325. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Zheng, X.-Y., H. C. Jenkyns, A. S. Gale, D. J. Ward, & G. M. Henderson (2013), Changing ocean circulation and hydrothermal inputs during Ocean Anoxic Event 2 (Cenomanian-Turonian) : Evidence from Nd-isotopes in the European shelf sea, *Earth and Planetary Science Letters*, *375*, 338–348, doi :10.1016/j.epsl.2013.05.053. (Cité en pages 30, 162, 176 et 179.)

# Conclusions et Perspectives

# 7 Conclusions

Ce travail de thèse fut consacré à la caractérisation géochimique de sédiments marins déposés durant l'Evénement Océanique Anoxique associé à la limite Cénomanien-Turonien (OEA2, 93.5Ma). L'étude des éléments majeurs, traces et des isotopes radiogéniques (Nd-Hf-Pb) sur roche totale, fraction détritique et authigène de deux sections marines atlantiques (Taghazoute et Site 367) a permis de discuter les divers scenarios de déclenchement des Evénements Océaniques Anoxiques mais également le comportement des éléments traces lors des processus de leaching.

La plupart des études paléocéanographiques concernant les mécanismes de déclenchement des OAEs se concentrent sur l'étude des phases authigènes ayant enregistré la composition océanique passée et ne cite que rarement les fractions résiduelles détritiques. A travers cette thèse nous avons choisi de nous intéresser à la fois aux fractions authigènes et aux fractions détritiques qui composent les sédiments, le tout dans le but de tirer un maximum d'informations de ce type d'échantillons.

Les méthodes de leaching auxquelles nos échantillons ont été exposés ont permis dans un premier temps d'analyser et d'étudier le signal porté par la fraction détritique des sédiments échantillonnés. Ces fractions (ainsi que les roches totales) ont permis de mettre en évidence l'absence de découplage du système isotopique Nd-Hf ($\Delta\varepsilon_{\mathrm{Hf}}$ constant) avant, pendant et après l'OAE2 et reflète une absence de changement dans les processus d'érosion continentale à l'approche de l'OAE2. En revanche, les fortes variations isotopiques mais également de certains rapports d'éléments traces observés après l'OAE2 à Taghazoute reflètent un changement de source important. Si les sédiments déposés avant et pendant l'OAE2 semblent être composés d'un mélange de matériel continental archéen (West African Craton) et volcanique plus récent (Central Atlantic Magmatic Province), les sédiments post-OAE2 proviennent exclusivement du craton africain.

Si l'étude des fractions détritiques a permis la première étude isotopique (Nd-Hf) de sédiments déposés durant l'OAE2, leurs fractions authigènes extraites par leaching représentent un potentiel enregistrement de la composition océanique durant l'OAE2. Les fortes corrélations

entre $\varepsilon_{Nd}$ et anomalies négatives en Ce ainsi qu'entre Nd/Yb et anomalies négatives en Ce affichées par les black shales (post-OAE2) de la section de Taghazoute (domaine néritique) reflètent l'incorporation de matériel détritique (argiles) dans la fraction authigène extraite et expliquent les importantes variations isotopiques observées à Taghazoute ($\sim$5 $\varepsilon_{Nd}$). Néanmoins, les leachates de sédiments déposés en milieu océanique profond durant l'OAE2 sont caractérisés par une excursion positive en $\varepsilon_{Nd}$ (+ 2 $\varepsilon_{Nd}$). Cette excursion, observée également à l'ouest du Site 367 (Demerara Rise) illustre l'introduction de matériel volcanique dans la partie centrale de l'Océan Atlantique. En revanche, aucune excursion n'est observable dans les sections C-T de la partie Nord de l'Océan Atlantique et questionne la connexion océanique entre les deux basins durant le Crétacé. Cet apport volcanique proviendrait du plateau des Caraïbes qui s'est mis en place à cette époque.

En complément des concentrations en terres rares (REE) des fractions extraites par leaching, nous avons réalisé une étude approfondie des concentrations en éléments traces de ces mêmes phases authigènes dans le but d'étudier le comportement des éléments traces lors des processus de leaching. Trop souvent limité à l'analyses des terres rares et de quelques éléments majeurs tels que le Fe, le Mn ou l'Al, l'analyse de près de 40 éléments traces de leachates obtenus avec les deux méthodes de leaching les plus utilisées (Acetic 1N et Hydroxylamine Hydrochloride 0.05N) a permis de mettre en évidence les facteurs contrôlant la composition en éléments traces des fractions leachées. Si les différentes méthodes produisent des compositions isotopiques en Nd ainsi que des spectres de terres rares similaires, l'extraction plus importante de certains éléments tels que le Th, le Ti ou le V lorsque l'Hydroxylamine Hydrochloride est utilisé pourrait refléter une contamination par la fraction détritique du sédiment. Ces résultats remettent en cause l'utilité d'une telle technique puisqu'un leaching plus faible (Acide Acétique) semble suffisant pour extraire la plupart des éléments d'intérêt (REE et $\varepsilon_{Nd}$) et en concentrations suffisantes.

Cette étude souligne également le rôle de la lithologie des échantillons sur la composition en éléments traces des leachates. Par exemple, le leaching de sédiments riches en matière organique produit des spectres de terres rares ressemblant à la composition de l'eau de mer (authigène) mais est accompagné par de forts enrichissements en U, V et Mo indiquent la dissolution de composés organiques authigènes. De la même façon, la dissolution des carbonates des échantillons riches en carbonates est exprimé par de forts enrichissements en Sr des leachates.

# 8 Perspectives

Ces travaux sont pour la plupart novateurs et proposent l'utilisation d'outils géochimiques jusqu'alors inexplorés pour l'étude des Evénements Océaniques Anoxiques et des méthodes de leaching de sédiments marins. De fait, de nombreuses questions et perspectives découlent de ces travaux :

Bien qu'aucun changement d'érosion continentale ne soit enregistré dans les deux sections étudiées ici, il serait intéressant de tester le système Nd-Hf pour d'autres sites mais surtout pour d'autres événements climatiques. De plus, je me suis concentré durant cette étude sur le signal isotopique (Nd-Hf) porté par la fraction totale des sédiments étudiés. Cependant, les études récentes de *Bayon et al.* (2006, 2009, 2015, 2016) proposent une utilisation de ce même système isotopique mais concentré sur le signal porté par les fractions argileuses seules. D'après les auteurs, les informations portées par ces fractions fines peuvent être utilisées afin de tracer des variations de l'altération chimique continentale. Il serait intéressant de comparer les résultats présentés et discutés ici aux résultats que produirait l'analyse des fractions argileuses des mêmes échantillons.

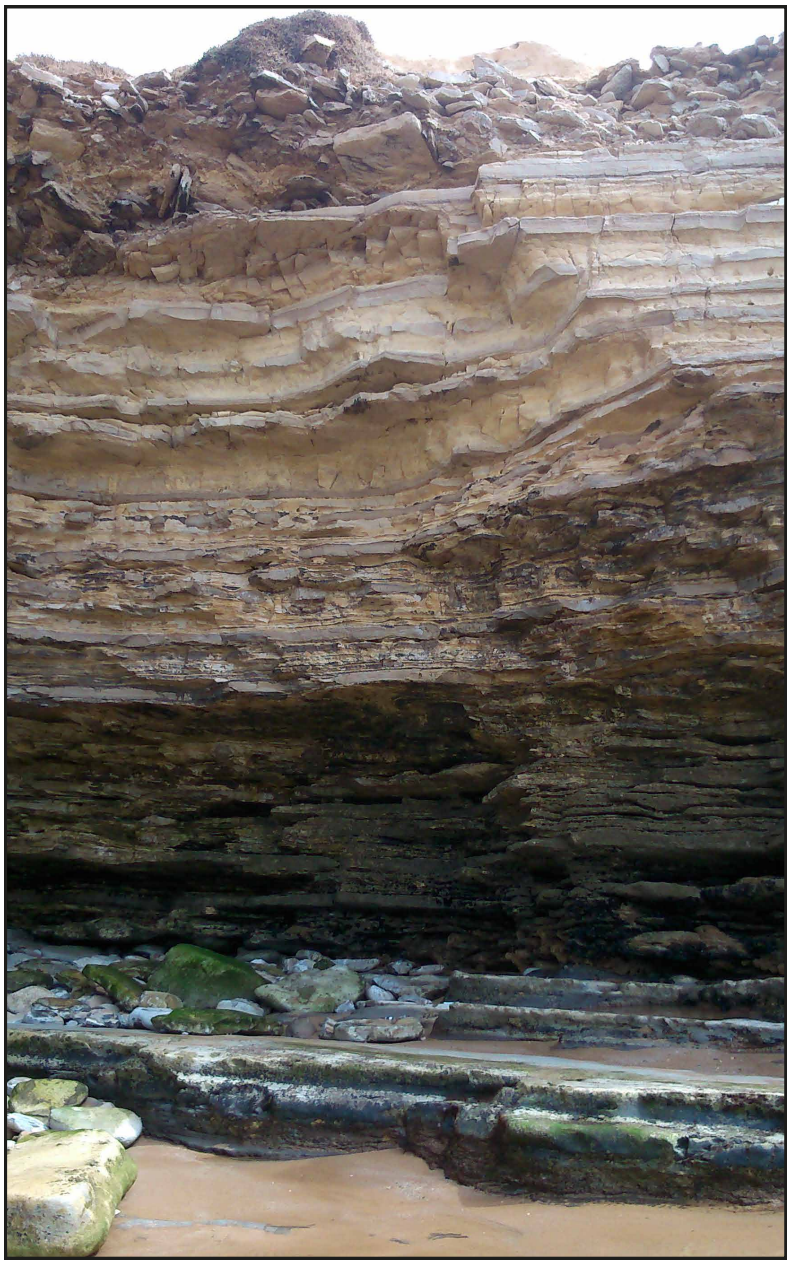
Aussi, bien que l'identification d'un composant volcanique dans les fractions authigènes des sites profonds de l'Atlantique central (Cap-Vert et Demerara Rise) durant l'OAE2 soit un pas en avant dans la compréhension des OAEs, il est nécessaire d'analyser d'autres sections dans cette région. En effet, la plupart des études paléocéanographiques concernant les OAEs ont été réalisées sur des sites situés dans la partie nord de l'Atlantique où aucune excursion n'est enregistrée en profondeur. Les différents programmes d'exploration marine que sont les programmes DSDP, ODP et IODP ont permis l'échantillonnage de nombreuses sections sédimentaires dans la partie centrale de l'Océan Atlantique. Il parait nécessaire d'étudier d'autres sections sédimentaires atlantiques afin d'examiner un potentiel signal magmatique dans les fractions authigènes de sédiments associés à l'OAE2.

La comparaison systématique des compositions isotopiques en Nd et des terres rares des fractions authigènes semblent nécessaire afin de confirmer l'origine marine des variations isotopiques que ces fractions peuvent portées. En effet, la présence de corrélations entre anomalies en Ce et $\varepsilon_{Nd}$ peuvent refléter l'incorporation de matériel détritique dans les fractions authigènes et

expliquer certaines variations isotopiques. La comparaison entre REE et $\varepsilon_{Nd}$ peut être utilisée afin de determiner la pureté des fractions authigènes étudiées.

Enfin, l'étude étendue des méthodes de leaching a révélé que de nombreux éléments traces impliqués dans les cycles biogéochimiques tels les métaux de transition sont extraits dans des concentrations similaires aux terres rares. Si des travaux supplémentaires sont nécessaires afin de préciser l'origine de ces éléments (matière organique, oxides de Fe-Mn, ...), notre étude indique clairement que les méthodes de leaching de sédiments marins ont beaucoup à offrir à la communauté paléocéanographique.

# Annexe : Datation de black shales par la méthode Pb-Pb



Du fait de leur géochimie particulière, nous avons réalisé une tentative de datation des black shales de la section de Taghazoute par la méthode Pb-Pb. Cette étude est présentée en Annexe car elle est incomplète et ne s'inclut pas dans la thématique développée dans ce manuscrit de thèse.

## Sommaire

**1 Introduction . . . . . 199**
**2 Echantillonage . . . . . 199**
**3 Méthodes analytiques . . . . . 199**
**4 Résultats . . . . . 200**
**5 Discussion . . . . . 200**
5.1 Méthode de datation . . . . . 200
5.2 Datation des black shales de la section de Taghazoute . . . . . 202
**6 Conclusions et Perspectives . . . . . 204**

# 1 Introduction

Les black shales sont des sédiments caractérisés par leurs fortes teneurs en matière organique (COT>1%, *Arthur & Sageman* 1994). De ce fait, les black shales sont également enrichis en un certain nombre d'éléments traces sensibles aux conditions redox tel que le vanadium, le molybdène, le rhenium et dans le cas qui nous intéresse : l'uranium (*Brumsack*, 2006). L'uranium est un élément radioactif et ses isotopes produisent du Pb radiogénique. Les hauts rapports U/Pb des black shales en font de très bons candidats à la datation par la méthode Pb -Pb. Plusieurs études ont confirmé l'efficacité de ce chronomètre afin de dater des fractions sédimentaires authigènes (black shales : *Gauthier-Lafaye et al.* 1996; *Jiang et al.* 2006) ou biogéniques (carbonates et phosphorites : *Barfod et al.* 2002; *Chen et al.* 2004).

Jusqu'ici, cette méthode de datation à été exclusivement utilisée afin de dater des dépôts sédimentaires du Phanérozoïque (>250 Ma) et aucune étude ne semble avoir testé ce chronomètre sur des dépôts plus récents. Pour cette raison, nous avons mesuré les compositions isotopiques du Pb de 13 échantillons de black shales déposés sur la côte Marocaine durant l'événement anoxique associé à la limite Cénomanien-Turonien (93.5 Ma, *Jati et al.* 2010). Des résultats concluants pourrait permettre une utilisation de la méthode Pb-Pb pour des dépôts de black shales parfois difficiles à dater précisément. Ce travail est une étude en cours et n'est donc pas terminée. Une étude plus approfondie des résultats est prévue dans les mois futurs.

# 2 Echantillonage

Les black shales que nous tentons de dater ici proviennent de la section de Taghazoute près d'Agadir (Figure I.4) où se sont déposés près de 20m de black shales au niveau de la limite Cénomanien-Turonien (93.5 Ma) durant l'événement océanique anoxique (OAE2) (*Jati et al.*, 2010). Nous avons sélectionné 13 échantillons de black shales ainsi que 7 échantillons de marnes localisés avant, pendant et après l'OAE2 afin de comparer différentes lithologies.

# 3 Méthodes analytiques

Les méthodes d'extraction du Pb sur colonnes échangeuses d'ions sont détaillées dans la section 3.1.4. Les valeurs obtenues sur deux blancs de chimie sont inférieures à 50pg et considérées négligeables en comparaison des quantités de Pb isolées dans les échantillons (>20ng).

Les analyses des isotopes du Pb ($^{208}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$) ont été réalisées sur MC-ICP-MS (Nu-plasma) à l'ENS Lyon. Le fractionnement de masse est corrigé par ajout d'un spike de Tl (*White et al.*, 2000). La correction de la dérive instrumentale est faite par l'analyse du standard NBS 981 tous les 2 ou 3 échantillons ($^{208}Pb/^{204}Pb$=36.679 ±0.018, $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.487 ±0.006 et $^{206}Pb/^{204}Pb$=16.933 ±0.004, $n$=28) et normalisation aux valeurs publiées de *Jochum et al.* (2011b).

## 4 Résultats

Les compositions isotopiques du Pb obtenues sont reportées dans le tableau V.2 et affichées dans les figures A.1 et A.2. Pour 4 des black shales et l'intégralité des marnes analysées, les concentrations en U, Th et Pb ont été mesurées et sont disponibles dans le chapitre III. Les résultats obtenus pour les black shales affichent d'importantes variations avec des valeurs isotopiques parfois très radiogéniques ($^{206}Pb/^{204}Pb$=19.368-21.648, $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.698-15.834 et $^{208}Pb/^{204}Pb$=38.772-39.040). Cependant, les compositions isotopiques des marnes affichent des variations du même ordre de grandeur ($^{206}Pb/^{204}Pb$=19.019-21.211, $^{207}Pb/^{204}Pb$=15.701-15.841 et $^{208}Pb/^{204}Pb$=38.914-39.313).

Aussi, les échantillons de black shales et de marnes définissent deux tendances assez bien corrélées dans l'espace $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ (Figure A.1).

## 5 Discussion

### 5.1 Méthode de datation

La méthode datation Pb-Pb repose sur la comparaison entre les rapports $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{206}Pb/^{204}Pb$ dont les variations sont contrôlées par le rapport U/Pb des échantillons. En effet, le $^{207}Pb$ radiogénique provient de la désintégration radioactive de $^{235}U$ et le $^{206}Pb$ provient de $^{238}U$. Les quantités des deux isotopes du Pb sont définies par les relations mathématiques :

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_t = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 + \frac{^{235}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{235}t-1}) \tag{A.1}$$

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 + \frac{^{238}U}{^{204}Pb}(e^{\lambda_{238}t-1}) \tag{A.2}$$

TABLE *V.2 – Compositions isotopiques des black shales et des marnes de la section de Taghazoute.*

| Echantillons | $^{208}Pb/^{204}Pb$ | $2\sigma$[1] | $^{207}Pb/^{204}Pb$ | $2\sigma$ | $^{206}Pb/^{204}Pb$ | $2\sigma$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Black shales :* | | | | | | |
| TGZ-H1 | 38.881 | 0.003 | 15.834 | 0.001 | 21.648 | 0.001 |
| TGZ-H2-2 | 38.772 | 0.003 | 15.698 | 0.001 | 19.368 | 0.001 |
| TGZ-H5 | 38.882 | 0.002 | 15.723 | 0.001 | 19.656 | 0.001 |
| TGZ-H8 | 38.820 | 0.007 | 15.711 | 0.001 | 19.609 | 0.001 |
| TGZ-H9 | 38.831 | 0.003 | 15.716 | 0.001 | 19.669 | 0.001 |
| TGZ-H12 | 38.861 | 0.002 | 15.729 | 0.001 | 19.710 | 0.001 |
| TGZ-H12 Bis[2] | 38.856 | 0.003 | 15.727 | 0.001 | 19.708 | 0.001 |
| TGZ-H13 | 38.877 | 0.003 | 15.730 | 0.001 | 19.951 | 0.002 |
| TGZ-H17 | 38.974 | 0.003 | 15.787 | 0.001 | 20.835 | 0.001 |
| TGZ-H19 | 38.877 | 0.003 | 15.735 | 0.002 | 20.062 | 0.003 |
| TGZ-H19 Dup[3] | 38.892 | 0.003 | 15.739 | 0.001 | 20.099 | 0.002 |
| TGZ-H20 | 38.971 | 0.003 | 15.751 | 0.001 | 19.890 | 0.001 |
| TGZ-H20 Dup | 38.959 | 0.003 | 15.747 | 0.001 | 19.909 | 0.002 |
| TGZ-H21 | 39.040 | 0.003 | 15.777 | 0.001 | 20.372 | 0.001 |
| TGZ-H22 | 38.990 | 0.003 | 15.769 | 0.001 | 20.608 | 0.001 |
| TGZ-H26 | 38.976 | 0.004 | 15.768 | 0.002 | 20.800 | 0.002 |
| *Marnes :* | | | | | | |
| TGZ-D13m | 38.914 | 0.002 | 15.712 | 0.001 | 19.105 | 0.001 |
| TGZ-D13m Bis | 38.925 | 0.003 | 15.716 | 0.001 | 19.109 | 0.001 |
| TGZ-GA1 | 38.962 | 0.003 | 15.704 | 0.001 | 19.022 | 0.001 |
| TGZ-GA1 Bis | 38.955 | 0.004 | 15.701 | 0.001 | 19.019 | 0.001 |
| TGZ-H34m | 39.313 | 0.007 | 15.820 | 0.002 | 20.456 | 0.003 |
| TGZ-H42 | 39.222 | 0.002 | 15.813 | 0.001 | 20.605 | 0.001 |
| TGZ-H52m | 39.127 | 0.002 | 15.841 | 0.001 | 21.211 | 0.001 |
| TGZ-I1m | 39.196 | 0.004 | 15.807 | 0.001 | 20.569 | 0.002 |
| TGZ-I3 | 39.172 | 0.004 | 15.799 | 0.002 | 20.624 | 0.002 |

*1 : Erreur correspondant à l'erreur interne.*

*2 : Bis signifie que le même aliquot à été analysé deux fois.*

*3 : Dup correspond à un véritable duplicata de chimie.*

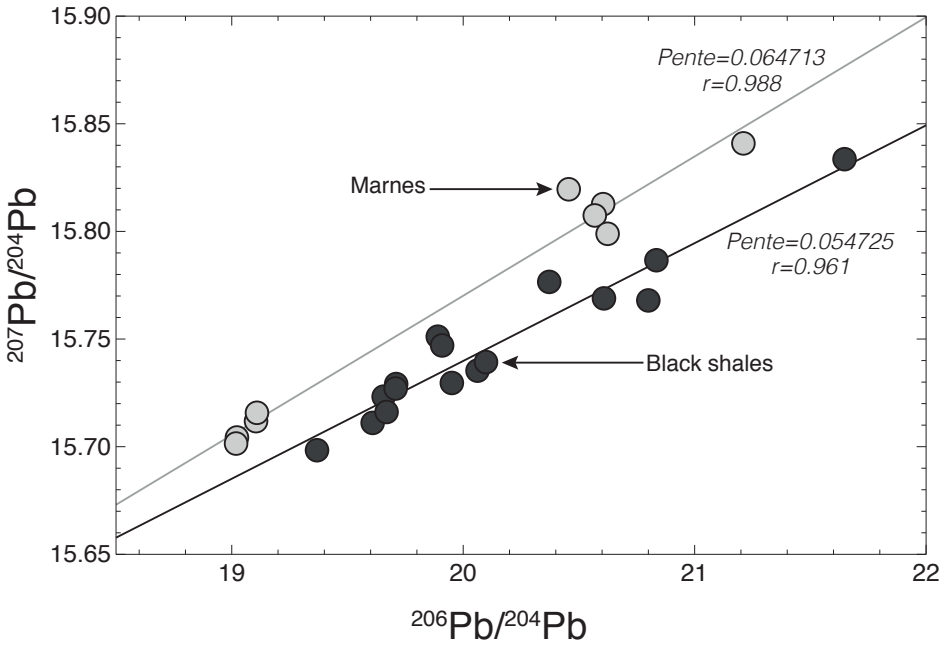



FIGURE *A.1* – $^{207}Pb/^{204}Pb$ *vs.* $^{206}Pb/^{204}Pb$ *des sédiments de black shales (points noirs) et de marnes (points gris) de la section de Taghazoute. Les lignes noires et grises représentent les régressions linéaires des black shales et des marnes respectivement.*

Si on fait le rapport de l'équation A.1 et l'équation A.2 et que l'on regroupe les termes invoquant le Pb on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0}{\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t - \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0} = \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}t-1})}{(e^{\lambda_{238}t-1})} \tag{A.3}$$

où $137.88 = ^{238}U/^{235}U$.

Cette équation peut être simplifié en une équation de droite linéaire :

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_t = a\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_t + b \tag{A.4}$$

où $a = \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}t-1})}{(e^{\lambda_{238}t-1})}$ et $b = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 - \frac{1}{137.88}\frac{(e^{\lambda_{235}t-1})}{(e^{\lambda_{238}t-1})}\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0$.

Dans ce cas, la pente de l'équation de droite dans l'espace $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ est fonction du temps et permet un calcul de l'age du dépôt des black shales (de 0 à t).

## 5.2 Datation des black shales de la section de Taghazoute

Dans notre cas, la pente dessinée par la corrélation des black shales de la section de Taghazoute (Figure A.1) est de 0.054725 et correspond à un âge d'environ 401 Ma. Ces dépôts étant

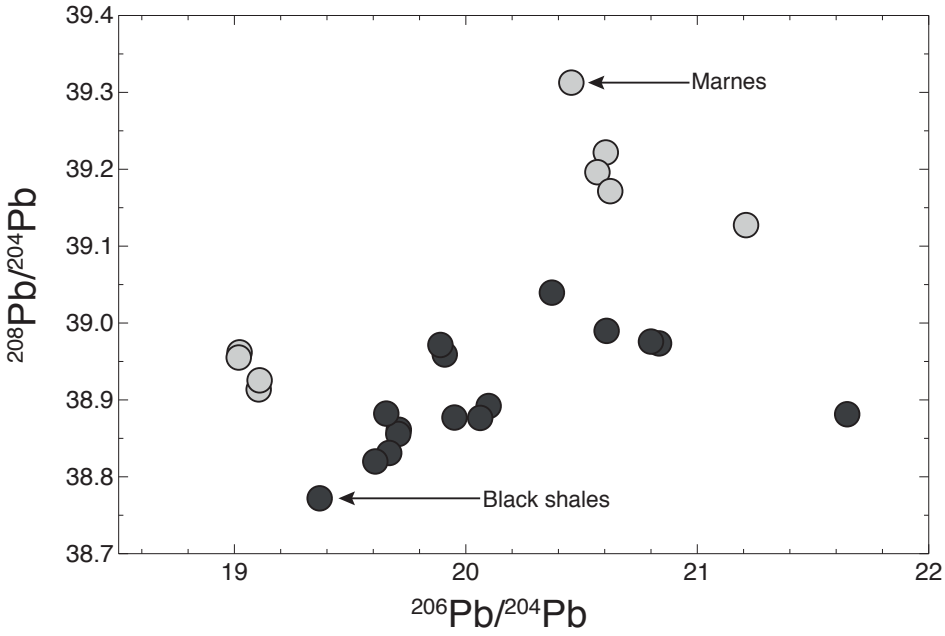



FIGURE *A.2 – 208/204Pb vs. 206/204Pb des sédiments de black shales (points noirs) et de marnes (points gris) de la section de Taghazoute.*

associés à la limite Cénomanien-Turonien (93.5 Ma), l'age donné par le chronomètre Pb-Pb ne correspond pas à l'age de dépôt des ces black shales.

L'âge calculé est près de 300 Ma plus important que l'âge de dépôts de black shales et reflète très probablement la contribution du matériel détritique présent dans les échantillons. En effet, les black shales analysés ici sont composés d'un mélange de fractions authigènes comme la matière organique (93.5 Ma), de carbonates et de fractions détritiques héritées et d'un âge beaucoup plus important (*Pimbert et al.*, Submitted to GCA). La figure A.3.a présente les rapports U/Pb en fonction des concentrations en U des échantillons de black shales et de marnes. Il apparait clairement dans cette figure que les enrichissements en U des black shales sont pour la plupart similaires (voir inférieurs) à ceux des marnes analysées. Il semble donc difficile de determiner la nature exacte des enrichissements en U des black shales.

Notons que malgré de forts enrichissements en U parfois supérieurs à ceux des black shales (fig. A.3.a), l'age Pb-Pb calculé pour les échantillons de marnes est supérieur à celui calculé pour les black shales (∼765 Ma).

La contribution de matériel détritique est également observable dans les compositions isotopiques $^{208}Pb/^{204}Pb$ (Figure A.2). Rappelons que l'isotope $^{208}Pb$ provient de la désintégration du

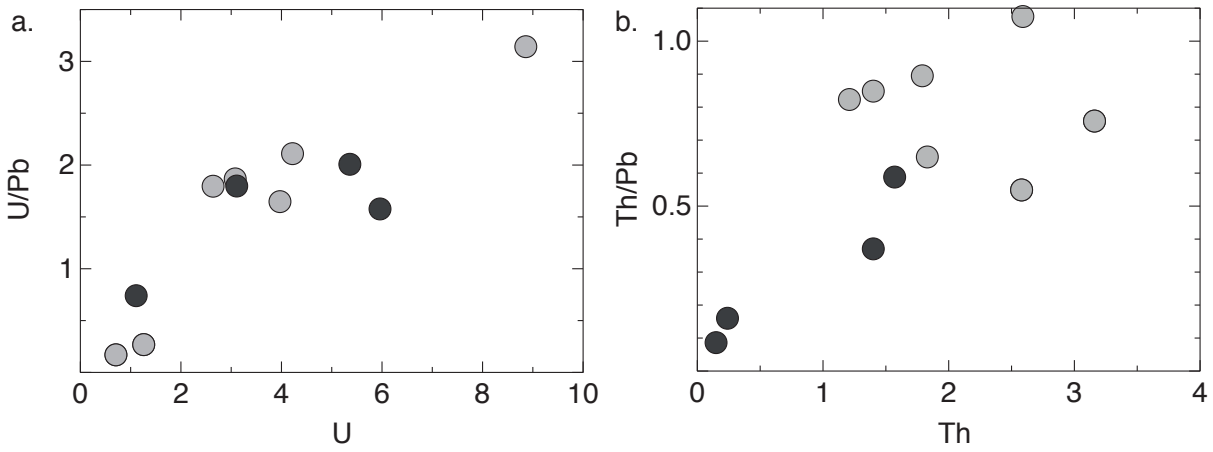



FIGURE *A.3 – Diagramme affichant U/Pb vs. U (a) & Th/Pb vs. Th (b) pour les valeurs de roche totale de black shales (points noirs) et de marnes (points gris).*

$^{232}$Th. Le rapport isotopique $^{208}$Pb/$^{204}$Pb est controlé par le rapport Th/Pb des échantillons.

Contrairement à l'U, les black shales ne montrent pas d'enrichissements importants en Th (*Brumsack*, 2006) qui est un élément majoritairement d'origine détritique (*Plank & Langmuir*, 1998). La figure A.3.b présentent les rapports Th/Pb vs. Th des échantillons de black shales et de marnes analysées. Il apparait ici que si certains black shales affichent de faibles rapports Th/Pb (0.1-0.2), certains black shales affichent des rapports semblables aux marnes (0.4-0.6). Cette contribution de matériel détritique est observable dans les rapport $^{208}$Pb/$^{204}$Pb de certains black shales qui présentent des rapports $^{208}$Pb/$^{204}$Pb hauts (∼39.05) pour des valeurs en $^{206}$Pb/$^{204}$Pb moyens (∼20.4, fig. A.2).

## 6 Conclusions et Perspectives

La méthode Pb-Pb est une méthode de datation relativement rapide est simple à utiliser et plusieurs études ont montré qu'il était possible de dater des dépôts authigènes ou biogéniques tels que des black shales. Les ages calculés par cette méthode pour les black shales marocains déposés à la limite Cénomanien-Turonien (93.5 Ma) sont cependant de ∼401 Ma. L'age calculé ici est donc près de 300 Ma plus vieux que l'age des dépôts. Cet âge reflète la contribution des diverses fractions qui composent les sédiments analysés ici. En effet, une fraction détritique héritée des lithologies cratoniques africaines compose les sédiments et participe au "vieillissement" des ages calculés.

Certaines études proposent une étape de leaching des black shales afin d'extraire exclusivement le matériel authigène (U et Pb radiogénique) et non les fractions détritiques (riches en Th). Par exemple, *Gauthier-Lafaye et al.* (1996) proposent une étape de leaching faible (1N HCl) afin d'extraire le Pb radiogénique d'échantillons de black shales.

La prochaine étape serait une étude détaillée du comportement de l'U, du Th et du Pb et des compositions isotopiques du Pb lors des leachings de black shales afin de dégager une méthode de leaching qui permettrait d'extraire seulement les fractions authigènes et de dater précisément ces dépôts par la méthode Pb-Pb.

# Bibliographie Générale

## Bibliographie


Abbott, A. N., B. A. Haley, J. McManus, & C. E. Reimers (2015), The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *154*, 186–200. (Cité en page 161.)

Abbott, A. N., B. A. Haley, & J. Mcmanus (2016), The impact of sedimentary coatings on the diagenetic Nd flux, *Earth and Planetary Science Letters*, *449*, 217–227, doi :10.1016/j.epsl.2016.06.001. (Cité en page 161.)

Abouchami, W., S. Goldstein, S. Gazer, a. Eisenhauer, & a. Mangini (1997), Secular changes of Lead and Neodymium in central Pacific seawater recorded by a Fe-Mn crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*, 3957–3974, doi :10.1016/S0016-7037(97)00218-4. (Cité en pages 14 et 119.)

Abouchami, W., et al. (2013), Geochemical and isotopic characterization of the bodélé depression dust source and implications for transatlantic dust transport to the Amazon basin, *Earth and Planetary Science Letters*, *380*, 112–123, doi :10.1016/j.epsl.2013.08.028. (Cité en pages 88, 89 et 90.)

Albarède, F., S. L. Goldstein, & D. Dautel (1997), The Neodymium isotopic composition of manganese nodules from the Southern and Indian oceans, the global oceanic Neodymium budget, and their bearing on deep ocean circulation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*, 1277–1291, doi :10.1016/S0016-7037(96)00404-8. (Cité en pages 16 et 81.)

Albarède, F., A. Simonetti, J. D. Vervoort, J. Blichert-Toft, & W. Abouchami (1998), A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules, *Geophysical Research Letters*, *25*, 3895–3898, doi :10.1029/1998GL900008. (Cité en pages 16, 71 et 81.)

Algeo, T., & N. Tribovillard (2009), Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation, *Chemical Geology*, *268*, 211–225, doi :10.1016/j.chemgeo.2009.09.001. (Cité en page 133.)

Ali, S., K. Stattegger, D. Garbe-Schönberg, M. Frank, S. Kraft, & W. Kuhnt (2014), The provenance of Cretaceous to Quaternary sediments in the Tarfaya basin, SW Morocco : Evidence from trace element geochemistry and radiogenic Nd-Sr isotopes, *Journal of African Earth Sciences*, *90*, 64–76, doi :10.1016/j.jafrearsci.2013.11.010. (Cité en page 87.)

Amiot, R., et al. (2010), Oxygen and carbon isotope compositions of middle Cretaceous vertebrates from North Africa and Brazil : Ecological and environmental significance, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *297*(2), 439–451, doi :10.1016/j.palaeo.2010.08.027. (Cité en page 90.)

Anderson, R. F., M. Q. Fleisher, & A. P. LeHuray (1989), Concentration, oxidation state, and particluate flux of uranium in the Black Sea, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*, 2215–2224. (Cité en page 129.)

Arrhenius, G., & M. Bramlette (1954), Localization of Radioactive and Stable Heavy nuclides in ocean sediments, *Nature*, pp. 1954–1955. (Cité en pages 13, 119 et 176.)

Arthur, M., & B. Sageman (1994), Marine black shales : A review of depositional mechanisms and environments of ancient deposits : Annual Review Earth and Planetary Sciences, v. 22. (Cité en pages 26, 120 et 199.)

Arthur, M. A. (1976), North Atlantic Cretaceous black shales : the record at Site 398 and a brief comparison with other occurrences, in *Initial Reports Deep Sea Drilling Project*, pp. 719–751, Springer. (Cité en page 26.)

Arthur, M. A., & J. H. Natland (2013), *Carbonaceous Sediments in the North and South Atlantic : The Role of Salinity in Stable Stratification of Early Cretaceous Basins*, pp. 375–401, American Geophysical Union, doi :10.1029/ME003p0375. (Cité en page 26.)

Arthur, M. A., & S. O. Schlanger (1979), Cretaceous "oceanic anoxic events" as causal factors in development of reef-reservoired giant oil fields, *AAPG Bulletin*, *63*(6), 870–885. (Cité en pages 26 et 71.)

Arthur, M. A., S. O. Schlanger, & H. C. Jenkyns (1987), The Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event, II. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation, *Geological Society, London, Special Publications*, *26*, 401–420, doi :10.1144/GSL.SP.1987.026.01.25. (Cité en page 71.)

Bacon, M. P., & R. F. Anderson (1982), Distribution of Thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea, *Journal of Geophysical Research*, *87*, 2045–2056, doi : 10.1029/JC087iC03p02045. (Cité en page 130.)

Bąk, K., M. Bąk, P. Dulemba, & S. Okoński (2016), Late Cenomanian environmental conditions at the submerged Tatric Ridge, Central Western Carpathians during the period preceding Oceanic Anoxic Event 2–A palaeontological and isotopic approach, *Cretaceous Research*, *63*, 95–112. (Cité en page 29.)

Baker, P., J. M. Gieskes, & H. Elderfield (1982), Diagenesis of Carbonates in Deep-Sea Sediments–Evidence From SR/CA Ratios and Interstitial Dissolved SR2+ Data, *SEPM Journal of Sedimentary Research*, *Vol. 52*, 71–82, doi : 10.1306/212F7EE1-2B24-11D7-8648000102C1865D. (Cité en page 134.)

Barfod, G. H., F. Albarède, A. H. Knoll, S. Xiao, P. Télouk, R. Frei, & J. Baker (2002), New Lu-Hf and Pb-Pb age constraints on the earliest animal fossils, *Earth and Planetary Science Letters*, *201*(1), 203–212. (Cité en page 199.)

Bau, M., A. Koschinsky, P. Dulski, & J. R. Hein (1996), Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(10), 1709–1725. (Cité en page 173.)

Bau, M., K. Schmidt, A. Koschinsky, J. Hein, T. Kuhn, & A. Usui (2014), Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium, *Chemical Geology*, *381*, 1–9, doi :10.1016/j.chemgeo.2014.05.004. (Cité en page 173.)

Bayon, G., C. R. German, R. M. Boella, J. A. Milton, R. N. Taylor, & R. W. Nesbitt (2002), An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis, *187*, 179–199. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 131, 134, 137 et 161.)

Bayon, G., C. R. German, K. W. Burton, R. W. Nesbitt, & N. Rogers (2004), Sedimentary Fe-Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE, *Earth and Planetary Science Letters*, *224*, 477–492, doi :10.1016/j.epsl.2004.05.033. (Cité en pages 15, 119, 137 et 161.)

Bayon, G., N. Vigier, K. W. Burton, A. B. Jean Carignan, J. Etoubleau, & N.-C. Chu (2006), The control of weathering processes on riverine and seawater Hafnium isotope ratios, *Geology*, *34*, 433, doi :10.1130/G22130.1. (Cité en pages 71, 82 et 193.)

Bayon, G., K. Burton, G. Soulet, N. Vigier, B. Dennielou, J. Etoubleau, E. Ponzevera, C. German, & R. Nesbitt (2009), Hf and Nd isotopes in marine sediments : Constraints on global silicate weathering, *Earth and Planetary Science Letters*, *277*, 318–326, doi : 10.1016/j.epsl.2008.10.028. (Cité en pages 15, 16, 81, 84 et 193.)

Bayon, G., et al. (2015), Rare earth elements and Neodymium isotopes in world river sediments revisited, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *170*, 17–38, doi :10.1016/j.gca.2015.08.001. (Cité en page 193.)

Bayon, G., C. Skonieczny, C. Delvigne, S. Toucanne, S. Bermell, E. Ponzevera, & L. André (2016), Environmental Hf-Nd isotopic decoupling in World river clays, *Earth and Planetary Science Letters*, *438*, 25–36, doi :10.1016/j.epsl.2016.01.010. (Cité en pages 15 et 193.)

Bernat, M. (1975), Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin, *Cah. ORSTOM Ser. Geol*, *7*, 65–83. (Cité en pages 13 et 119.)

Blanckenburg, F. V. (1999), Tracing Past Ocean Circulation ?, *Science*, *286*, 1862–1863, doi : 10.1126/science.286.5446.1862b. (Cité en pages 12, 13, 14 et 119.)

Blanckenburg, F. V., & F. N. Thomas (2001), Weathering versus circulation-controlled changes in radiogenic isotope tracer composition of the Labrador Sea and North Atlantic Deep Water, *Paleoceanography*, *16*, 424–434. (Cité en page 13.)

Blaser, P., J. Lippold, M. Gutjahr, N. Frank, J. M. Link, & M. Frank (2016), Extracting foraminiferal Nd isotope signatures from bulk deep sea sediment by chemical leaching, *Chemical Geology*, *439*, 189–204, doi :10.1016/j.chemgeo.2016.06.024. (Cité en page 161.)

Blichert-toft, J., F. Albarede, & C. Chauvel (1997), Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS, *Contribution to Mineralogy and Petrology*, *127*, 248–260. (Cité en page 53.)

Blättler, C. L., H. C. Jenkyns, L. M. Reynard, & G. M. Henderson (2011), Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, *309*, 77–88, doi :10.1016/j.epsl.2011.06.029. (Cité en page 31.)

Bomou, B., T. Adatte, A. A. Tantawy, H. Mort, D. Fleitmann, Y. Huang, & K. B. Föllmi (2013), The expression of the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event in Tibet, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *369*, 466–481, doi :10.1016/j.palaeo.2012.11.011. (Cité en page 29.)

Bonarelli, G. (1891), *Il territorio di Gubbio : Notizie geologiche.* (Cité en pages 25 et 26.)

Bouvier, A., J. D. Vervoort, & P. J. Patchett (2008), The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR : Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets, *Earth and Planetary Science Letters*, *273*, 48–57, doi : 10.1016/j.epsl.2008.06.010. (Cité en page 12.)

Bowman, A. R., & T. J. Bralower (2005), Paleoceanographic significance of high-resolution carbon isotope records across the Cenomanian-Turonian boundary in the Western Interior and New Jersey coastal plain, USA, *Marine Geology*, *217*, 305–321, doi :10.1016/j.margeo. 2005.02.010. (Cité en page 29.)

Brumsack, H. J. (1980), Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP legs 11, 14, 36 and 41), *Chemical Geology*, *31*, 1–25. (Cité en page 26.)

Brumsack, H.-J. (2006), The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments : Implications for Cretaceous black shale formation, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *232*, 344–361, doi :10.1016/j.palaeo.2005.05.011. (Cité en pages 77, 133, 199 et 204.)

Burton, K. W., & D. Vance (2000), Glacial-interglacial varaitions in the Neodymium isotpoe composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera, *Earth and Planetary Science Letters*, *176*, 425–441. (Cité en pages 14, 119 et 161.)

Burton, K. W., H.-F. Ling, & R. K. O'Nions (1997), Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. (Cité en pages 14 et 119.)

Burton, K. W., D. C. Lee, J. N. Christensen, A. N. Halliday, & J. R. Hein (1999), Actual timing of Neodymium isotopic variations recorded by Fe-Mn crusts in the western North Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, *171*, 149–156, doi :10.1016/S0012-821X(99)00138-7. (Cité en pages 14, 119 et 161.)

Bush, a. B. G. (1997), Numerical Simulation of the Cretaceous Tethys Circumglobal Current, *Science*, *275*, 807–810, doi :10.1126/science.275.5301.807. (Cité en page 179.)

Calvert, S. E., & D. Z. Piper (1984), Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES site a, Northern Equatorial Pacific : Multiple diagenetic metal sources in the deep sea, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*, 1913–1928, doi :10.1016/0016-7037(84)90374-0. (Cité en page 129.)

Cameron, V., & D. Vance (2014), Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *128*, 195–211, doi :10.1016/j.gca.2013.12.007. (Cité en page 138.)

Carpentier, M., C. Chauvel, & N. Mattielli (2008), Pb-Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system, *Earth and Planetary Science Letters*, *272*, 199–211, doi :10.1016/j.epsl.2008.04.036. (Cité en pages 16, 81, 87 et 89.)

Carpentier, M., C. Chauvel, R. C. Maury, & N. Mattielli (2009), The "zircon effect" as recorded by the chemical and Hf isotopic compositions of Lesser Antilles forearc sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, *287*(1), 86–99. (Cité en pages 15, 16, 71, 78, 81, 82 et 84.)

Carpentier, M., D. Weis, & C. Chauvel (2013), Large U loss during weathering of upper continental crust : The sedimentary record, *Chemical Geology*, *340*, 91–104, doi :10.1016/j.chemgeo.2012.12.016. (Cité en pages 71 et 84.)

Carpentier, M., D. Weis, & C. Chauvel (2014), Fractionation of Sr and Hf isotopes by mineral sorting in Cascadia Basin terrigenous sediments, *Chemical Geology*, *382*, 67–82, doi :10.1016/j.chemgeo.2014.05.028. (Cité en page 84.)

Charbonnier, G., et al. (2012), Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas : Testing the potential of Fe-Mn oxyhydroxide coatings on foraminifera

tests for deep-time investigations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *99*, 39–56, doi :10.1016/j.gca.2012.09.012. (Cité en page 126.)

Chauvel, C., & J. Blichert-Toft (2001), A Hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, *190*, 137–151, doi : 10.1016/S0012-821X(01)00379-X. (Cité en pages 58, 61, 76, 123 et 164.)

Chauvel, C., J. C. Marini, T. Plank, & J. N. Ludden (2009), Hf-Nd input flux in the izu-mariana subduction zone and recycling of subducted material in the mantle, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *10*, 1–23, doi :10.1029/2008GC002101. (Cité en pages 16 et 81.)

Chauvel, C., S. Bureau, & C. Poggi (2011), Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials, *Geostandards and Geoanalytical Research*, *35*, 125–143. (Cité en pages 47, 49, 57, 58, 75, 76, 122, 123 et 163.)

Chauvel, C., M. Garçon, S. Bureau, A. Besnault, B.-m. Jahn, & Z. Ding (2014), Constraints from loess on the Hf-Nd isotopic composition of the upper continental crust, *Earth and Planetary Science Letters*, *388*, 48–58, doi :10.1016/j.epsl.2013.11.045. (Cité en pages 82, 83, 88, 89 et 90.)

Chen, D. F., W. Q. Dong, B. Q. Zhu, & X. P. Chen (2004), Pb-Pb ages of Neoproterozoic Doushantuo phosphorites in South China : constraints on early metazoan evolution and glaciation events, *Precambrian Research*, *132*(1), 123–132. (Cité en page 199.)

Chenet, P. Y., & J. Francheteau (1979), Bathymetric reconstruction method : application to the Central Atlantic Basin between 10°N and 40°N, *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, *51-53*, 1501–1514. (Cité en pages 35, 75 et 163.)

Cheng, M., et al. (2016), Marine Mo biogeochemistry in the context of dynamically euxinic mid-depth waters : A case study of the lower Cambrian Niutitang shales, South China, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *183*, 79–93, doi :10.1016/j.gca.2016.03.035. (Cité en page 138.)

Chester, R., & M. J. Hughes (1967), A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments, *Chemical Geology*, *2*, 249–262, doi :10.1016/0009-2541(67)90025-3. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 120, 121, 122, 161, 163 et 167.)

Christensen, J. N., A. N. Halliday, L. V. Godfrey, J. R. Hein, & D. K. Rea (1997), Climate and Ocean Dynamics and the Lead Isotopic Records in Pacific Ferromanganese Crusts, *Science*, *277*, 913–918, doi :10.1126/science.277.5328.913. (Cité en pages 14 et 119.)

Compton, J. S. (1992), Early Diagenesis and the Origin of Diagenetic Carbonate in Sediment Recovered From the Argo Basin , Northeastern Indian Ocean ( Site 765 ), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, *123*, 77–88. (Cité en page 134.)

Courtillot, V. E., & P. R. Renne (2003), On the ages of flood basalt events, *Comptes Rendus Geoscience*, *335*, 113–140, doi :10.1016/S1631-0713(03)00006-3. (Cité en page 30.)

Damsté, J. S. S., M. M. Kuypers, R. D. Pancost, & S. Schouten (2008), The carbon isotopic response of algae, (cyano)bacteria, archaea and higher plants to the late Cenomanian perturbation of the global carbon cycle : Insights from biomarkers in black shales from the Cape Verde Basin (DSDP Site 367), *Organic Geochemistry*, *39*, 1703–1718, doi : 10.1016/j.orggeochem.2008.01.012. (Cité en page 29.)

David, K., M. Frank, R. K. O. Nions, N. S. Belshaw, & J. W. Arden (2001), The Hf isotope composition of global seawater and the evolution of Hf isotopes in the deep Pacific Ocean from Fe - Mn crusts. (Cité en pages 16 et 81.)

Deckart, K., H. Bertrand, & J. P. Liégeois (2005), Geochemistry and Sr, Nd, Pb isotopic composition of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) in Guyana and Guinea, *Lithos*, *82*, 289–314, doi :10.1016/j.lithos.2004.09.023. (Cité en pages 86, 88 et 89.)

Demaison, G. J., & G. T. Moore (1980), Anoxic environments and oil source bed genesis, *Organic Geochemistry*, *2*, 9–31, doi :10.1016/0146-6380(80)90017-0. (Cité en pages 26, 29 et 71.)

Dera, G., E. Pucéat, P. Pellenard, P. Neige, D. Delsate, M. M. Joachimski, L. Reisberg, & M. Martinez (2009), Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic : Evidence from Neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites, *Earth and Planetary Science Letters*, *286*, 198–207, doi :10.1016/j.epsl.2009.06.027. (Cité en page 14.)

Dickson, A. J., A. S. Cohen, & A. L. Coe (2014), Continental margin molybdenum isotope signatures from the early Eocene, *Earth and Planetary Science Letters*, *404*, 389–395, doi : 10.1016/j.epsl.2014.08.004. (Cité en page 138.)

Dickson, A. J., H. C. Jenkyns, D. Porcelli, S. van den Boorn, & E. Idiz (2016), Basin-scale controls on the molybdenum-isotope composition of seawater during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *178*, 291–306, doi :10.1016/j.gca.2015.12.036. (Cité en page 138.)

Donnadieu, Y., E. Pucéat, M. Moiroud, F. Guillocheau, & J.-F. Deconinck (2016), A better-ventilated ocean triggered by Late Cretaceous changes in continental configuration, *Nature Communications*, *7*, 10,316, doi :10.1038/ncomms10316. (Cité en pages 90 et 178.)

Du, J., B. A. Haley, & A. C. Mix (2016), Neodymium Isotopes in authigenic phases, bottom waters, and detrital sediments in the Gulf of Alaska and their implications for paleo-circulation reconstruction, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *193*, 14–35, doi :10.1016/j.gca.2016.08.005. (Cité en page 161.)

Du Vivier, A. D. C., D. Selby, B. B. Sageman, I. Jarvis, D. R. Gröcke, & S. Voigt (2014), Marine 187Os/188Os isotope stratigraphy reveals the interaction of volcanism and ocean circulation during Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *389*, 23–33, doi :10.1016/j.epsl.2013.12.024. (Cité en page 30.)

Einsele, G., & J. Wiedmann (1982), Turonian Black Shales in the Moroccan Coastal Basins : First Upwelling in the Atlantic Ocean ?, in *Geology of the Northwest African Continental Margin*, pp. 396–414, Springer. (Cité en page 26.)

El-Sabbagh, A., A. A. Tantawy, G. Keller, H. Khozyem, J. Spangenberg, T. Adatte, & B. Gertsch (2011), Stratigraphy of the Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event OAE2 in shallow shelf sequences of NE Egypt, *Cretaceous Research*, *32*, 705–722, doi :10.1016/j.cretres.2011.04.006. (Cité en pages 29 et 163.)

Elderfield, H., & M. J. Greaves (1981), Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules, *Earth and Planetary Science Letters*, *55*, 163–170, doi :10.1016/0012-821X(81)90095-9. (Cité en page 134.)

Elderfield, H., & M. J. Greaves (1982), The rare earth elements in seawater, *Nature*, *296*, 214–219, doi :10.1038/296214a0. (Cité en page 131.)

Elmore, a. C., a. M. Piotrowski, J. D. Wright, & a. E. Scrivner (2011), Testing the extraction of past seawater Nd isotopic composition from North Atlantic deep sea sediments and foraminifera, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *12*, n/a–n/a, doi :10.1029/2011GC003741. (Cité en pages 15, 119, 161 et 167.)

Erbacher, J., J. Thurow, & R. Littke (1996), Evolution patterns of radiolaria and organic matter variations : a new approach to identify sea-level changes in mid-Cretaceous pelagic environments, *Geology*, *24*(6), 499–502. (Cité en pages 29 et 30.)

Frank, M., M. Resources, R. O. Water, D. S. Overflow, L. Seawater, L. D. Water, & A. Intermediate (2002a), Radiogenic isotopes : tracers of past ocean circulation and erosional input, *Reviews of Geophysics*. (Cité en pages 12, 13, 119 et 161.)

Frank, M., N. Whiteley, S. Kasten, J. R. Hein, & K. O'Nions (2002b), North Atlantic Deep Water export to the Southern Ocean over the past 14 Myr : Evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts, *Paleoceanography*, *17*(2), 12–1–12–9, doi :10.1029/2000PA000606. (Cité en page 14.)

Frijia, G., & M. Parente (2008), Strontium isotope stratigraphy in the upper Cenomanian shallow-water carbonates of the southern Apennines : Short-term perturbations of marine 87Sr/86Sr during the oceanic anoxic event 2, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *261*, 15–29, doi :10.1016/j.palaeo.2008.01.003. (Cité en page 31.)

Gaillardet, J., J. Viers, & B. Dupré (2003), Trace Elements in River Waters, *Treatise on Geochemistry*, *5-9*, 225–272, doi :10.1016/B0-08-043751-6/05165-3. (Cité en page 84.)

Gall, L., H. M. Williams, C. Siebert, A. N. Halliday, R. J. Herrington, & J. R. Hein (2013), Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic, *Earth and Planetary Science Letters*, *375*, 148–155, doi :10.1016/j.epsl.2013.05.019. (Cité en page 138.)

Garbe-Schonberg, C.-D. (1993), Simultaneous Determination of Thirty-Seven Trace Elements in Twenty-Eight International Rock Standards By Icp-Ms, *Geostandards Newsletter*, *17*, 81–97, doi :10.1007/s00402-007-0314-y. (Cité en pages 47 et 49.)

Garçon, M., C. Chauvel, C. France-Lanord, P. Huyghe, & J. Lavé (2013), Continental sedimentary processes decouple Nd and Hf isotopes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *121*, 177–195, doi :10.1016/j.gca.2013.07.027. (Cité en pages 15, 71, 82 et 84.)

Garçon, M., C. Chauvel, C. France-Lanord, M. Limonta, & E. Garzanti (2014), Which minerals control the Nd-Hf-Sr-Pb isotopic compositions of river sediments ?, *Chemical Geology*, *364*, 42–55, doi :10.1016/j.chemgeo.2013.11.018. (Cité en pages 15, 170 et 171.)

Gauthier-Lafaye, F., R. Bros, & P. Stille (1996), Pb-Pb isotope systematics on diagenetic clays : an example from proterozoic black shales of the Franceville basin (Gabon), *Chemical geology*, *133*(1), 243–250. (Cité en pages 199 et 205.)

German, C. R., G. P. Klinkhammer, J. M. Edmond, A. Mura, & H. Elderfield (1990), Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean, *Nature*, *345*, 516–518, doi : 10.1038/345516a0. (Cité en page 12.)

Gertsch, B., T. Adatte, G. Keller, A. A. A. M. Tantawy, Z. Berner, H. P. Mort, & D. Fleitmann (2010), Middle and late Cenomanian oceanic anoxic events in shallow and deeper shelf environments of western Morocco, *Sedimentology*, *57*, 1430–1462, doi :10.1111/j.1365-3091.2010.01151.x. (Cité en pages 33, 72 et 74.)

Godfrey, L., D.-C. Lee, W. Sangrey, a. Halliday, V. Salters, J. Hein, & W. White (1997), The Hf isotopic composition of ferromanganese nodules and crusts and hydrothermal manganese deposits : Implications for seawater Hf, *Earth and Planetary Science Letters*, *151*, 91–105, doi :10.1016/S0012-821X(97)00106-4. (Cité en pages 16 et 81.)

Goldberg, S., C. Su, & H. S. Forster (1998), Sorption of molybdenum on oxides, clay minerals, and soils, *Adsorption of Metals by Geomedia. Academic Press, San Diego*, pp. 401–426. (Cité en page 129.)

Goldberg, T., S. W. Poulton, T. Wagner, S. F. Kolonic, & M. Rehkämper (2016), Molybdenum drawdown during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *440*, 81–91, doi :10.1016/j.epsl.2016.02.006. (Cité en page 138.)

Goldstein, S., & S. Jacobsen (1988), Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material : implications for crustal evolution., *Earth and Planetary Science Letters*, *87*, 249–265. (Cité en page 90.)

Goldstein, S. J., & S. B. Jacobsen (1987), The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material : Implications for the sources of Nd and Sr in seawater, *Chemical Geology : Isotope Geoscience section*, *66*(3-4), 245–272. (Cité en page 12.)

Goldstein, S. L., R. K. O. Nions, & P. J. Hamilton (1984), A Sm - Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems, *70*, 221–236. (Cité en page 15.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, & C. J. Allègre (2008), Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma : Neodymium isotope evidence, *Earth and Planetary Science Letters*, *267*, 353–364, doi :10.1016/j.epsl.2007.11.054. (Cité en pages 15, 41, 76, 119, 120, 121, 131, 161, 163 et 167.)

Gourlan, A. T., L. Meynadier, C. J. Allègre, P. Tapponnier, J.-L. Birck, & J.-L. Joron (2010), Northern Hemisphere climate control of the Bengali rivers discharge during the past 4 Ma, *Quaternary Science Reviews*, *29*, 2484–2498, doi :10.1016/j.quascirev.2010.05.003. (Cité en pages 15, 76, 119, 120, 121 et 161.)

Grousset, F. E., & P. E. Biscaye (2005), Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes, *Chemical Geology*, *222*, 149–167, doi :10.1016/j.chemgeo.2005.05.006. (Cité en page 90.)

Grousset, F. E., P. E. Biscaye, A. Zindler, J. Prospero, & R. Chester (1988), Neodymium Isotopes As Tracers in Marine-Sediments and Aerosols : North-Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, *87*, 367–378, doi :10.1016/0012-821x(88)90001-5. (Cité en page 90.)

Grousset, F. E., P. Rognon, G. Coudé-Gaussen, & P. Pédemay (1992), Origins of peri-Saharan dust deposits traced by their Nd and Sr isotopic composition, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *93*, 203–212, doi :10.1016/0031-0182(92)90097-O. (Cité en pages 88, 89 et 90.)

Grousset, F. E., M. Parra, A. Bory, P. Martinez, P. Bertrand, G. Shimmield, & R. M. Ellam (1998), Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments : Last Glacial Maximum vs today, *Quaternary Science Reviews*, *17*, 395–409, doi : 10.1016/S0277-3791(97)00048-6. (Cité en page 90.)

Gueguen, B., C. T. Reinhard, T. J. Algeo, L. C. Peterson, S. G. Nielsen, X. Wang, H. Rowe, & N. J. Planavsky (2016), The chromium isotope composition of reducing and oxic marine

sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *184*, 1–19, doi :10.1016/j.gca.2016.04.004. (Cité en page 138.)

Guiraud, R., W. Bosworth, J. Thierry, & A. Delplanque (2005), Phanerozoic geological evolution of Northern and Central Africa : An overview, *Journal of African Earth Sciences*, *43*, 83–143, doi :10.1016/j.jafrearsci.2005.07.017. (Cité en page 73.)

Gutjahr, M., M. Frank, C. Stirling, V. Klemm, T. Vandeflierdt, & a. Halliday (2007), Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments, *Chemical Geology*, *242*, 351–370, doi :10.1016/j.chemgeo.2007.03.021. (Cité en pages 15, 119, 126, 134 et 161.)

Gutjahr, M., B. a. Hoogakker, M. Frank, & I. N. McCave (2010), Changes in North Atlantic Deep Water strength and bottom water masses during Marine Isotope Stage 3 (45-35kaBP), *Quaternary Science Reviews*, *29*, 2451–2461, doi :10.1016/j.quascirev.2010.02.024. (Cité en pages 119 et 126.)

Halliday, N., P. Davidson, M. Owen, & M. Olivarez (1992), Metalliferous sediments and the scavenging residence time of Nd near hydrothermal vents, *Geophysical research le*, *19*, 761–764, doi :10.1029/92GL00393. (Cité en pages 12 et 177.)

Haq, B. U., J. Hardenbol, & P. R. Vail (1987), Chronology of fluctuating sea levels since the triassic., *Science (New York, N.Y.)*, *235*, 1156–1167, doi :10.1126/science.235.4793.1156. (Cité en pages 87 et 163.)

Herbin, J. P., L. Montadert, C. Muller, R. Gomez, J. Thurow, & J. Wiedmann (1986), Organic-rich sedimentation at the Cenomanian-Turonian boundary in oceanic and coastal basins in the North Atlantic and Tethys, *Geological Society Special Publications*, *21*, 389–422, doi : 10.1144/gsl.sp.1986.021.01.28. (Cité en pages 26, 34 et 75.)

Herrle, J. O., P. Kößler, O. Friedrich, H. Erlenkeuser, & C. Hemleben (2004), High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from {SE} France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545) : a stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction, *Earth and Planetary Science Letters*, *218*(1-2), 149 – 161, doi : http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00646-0. (Cité en page 27.)

Holmden, C., A. Jacobson, B. Sageman, & M. Hurtgen (2016), Response of the Cr isotope proxy to Cretaceous Ocean Anoxic Event 2 in a pelagic carbonate succession from the Western Interior Seaway, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi :10.1016/j.gca.2016.04.039. (Cité en page 30.)

Huck, C. E., T. V. D. Flierdt, F. J. Jiménez-Espejo, M. Steven, T. van de Flierdt, F. J. Jiménez-Espejo, S. M. Bohaty, U. Röhl, & S. J. Hammond (2016), Robustness of fossil fish teeth for seawater Neodymium isotope reconstructions under variable redox conditions in an ancient shallow marine setting, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, pp. n/a–n/a, doi :10.1002/2015GC006218. (Cité en pages 136, 161, 171 et 175.)

Jarvis, I., A. S. Gale, H. C. Jenkyns, & M. a. Pearce (2006), Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes : a new $\delta$13C carbonate reference curve for the Cenomanian-Campanian (99.6-70.6 Ma), *Geological Magazine*, *143*, 561, doi :10.1017/S0016756806002421. (Cité en page 29.)

Jati, M., D. Grosheny, S. Ferry, M. Masrour, M. Aoutem, N. Içame, F. Gauthier-Lafaye, & D. Desmares (2010), The Cenomanian-Turonian boundary event on the Moroccan Atlantic margin (Agadir basin) : Stable isotope and sequence stratigraphy, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *296*, 151–164, doi :10.1016/j.palaeo.2010.07.002. (Cité en pages 31, 33, 34, 72, 74, 120, 162, 163 et 199.)

Jeandel, C. (1993), Concentration and isotopic composition of Nd in the Southern Atlantic Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, *117*, 581–591. (Cité en page 12.)

Jeandel, C., T. Arsouze, F. Lacan, P. Techine, & J. Dutay (2007), Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean : A compilation, with an emphasis on the margins, *Chemical Geology*, *239*, 156–164, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.11.013. (Cité en pages 13, 138 et 161.)

Jenkyns, H. (1980), Cretaceous anoxic events : from continents to oceans, *Journal of the Geological Society*, *137*(2), 171–188. (Cité en page 26.)

Jenkyns, H. C. (1985), The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe : comparisons and contrasts, *Geologische Rundschau*, *74*, 505–518, doi :10.1007/BF01821208. (Cité en page 26.)

Jenkyns, H. C. (2003), Evidence for rapid climate change in the Mesozoic-Palaeogene greenhouse world., *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, *361*, 1885–916 ; discussion 1916, doi :10.1098/rsta.2003.1240. (Cité en page 27.)

Jenkyns, H. C. (2010), Geochemistry of oceanic anoxic events, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *11*, n/a–n/a, doi :10.1029/2009GC002788. (Cité en pages 27, 28, 29, 30, 71 et 80.)

Jenkyns, H. C., & C. J. Clayton (1986), Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic, *Sedimentology*, *33*(1), 87–106. (Cité en page 27.)

Jenkyns, H. C., & C. J. Clayton (1997), Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales : chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event, *Sedimentology*, *44*(4), 687–706. (Cité en page 27.)

Jiang, S.-Y., Y.-Q. Chen, H.-F. Ling, J.-H. Yang, H.-Z. Feng, & P. Ni (2006), Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China, *Mineralium Deposita*, *41*, 453–467, doi :10.1007/s00126-006-0066-6. (Cité en page 199.)

Jochum, K. P., X. Wang, U. Nohl, S. Schmidt, B. Schwager, B. Stoll, Q. Yang, & U. Weis (2011a), Bibliographic Review 2010, *Geostandards and Geoanalytical Research*, *35*, 485–488, doi :10.1111/j.1751-908X.2011.00164.x. (Cité en pages 57 et 59.)

Jochum, K. P., et al. (2011b), GSD-1G and MPI-DING Reference Glasses for In Situ and Bulk Isotopic Determination, *Geostandards and Geoanalytical Research*, *35*, 193–226, doi :10.1111/j.1751-908X.2010.00114.x. (Cité en page 200.)

Johnson, C. M., & B. L. Beard (1993), Evidence from Hafnium isotopes for ancient sub-oceanic mantle beneath the Rio Grande rift, *Nature*, *362*, 441–444, doi :10.1038/362441a0. (Cité en page 82.)

Jones, C. E., & H. C. Jenkyns (2001), SEAWATER STRONTIUM ISOTOPES , OCEANIC ANOXIC EVENTS , AND SEAFLOOR HYDROTHERMAL ACTIVITY IN THE JURASSIC AND CRETACEOUS, *301*, 112–149. (Cité en pages 30 et 31.)

Keller, G., Z. Berner, T. Adatte, & D. Stueben (2004), Cenomanian-Turonian and $\delta$13C, and

$\delta$18O, sea level and salinity variations at Pueblo, Colorado, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *211*, 19–43, doi :10.1016/j.palaeo.2004.04.003. (Cité en pages 29 et 71.)

Kerr, A. C. (1998), Oceanic plateau formation : a cause of mass extinction and black shale deposition around the Cenomanian-Turonian boundary ?, *Journal of the Geological Society*, *155*, 619–626, doi :10.1144/gsjgs.155.4.0619. (Cité en pages 30, 71 et 176.)

Knight, K. B., S. Nomade, P. R. Renne, A. Marzoli, H. Bertrand, & N. Youbi (2004), The Central Atlantic Magmatic Province at the Triassic-Jurassic boundary : Paleomagnetic and 40Ar/39Ar evidence from Morocco for brief, episodic volcanism, *Earth and Planetary Science Letters*, *228*, 143–160, doi :10.1016/j.epsl.2004.09.022. (Cité en page 88.)

Kolonic, S., et al. (2005), Black shale deposition on the northwest African Shelf during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event : Climate coupling and global organic carbon burial, *Paleoceanography*, *20*, n/a–n/a, doi :10.1029/2003PA000950. (Cité en page 29.)

Krassilov, V., & F. Bacchia (2013), New Cenomanian florule and a leaf mine from southeastern Morocco : Palaeoecological and climatological inferences, *Cretaceous Research*, *40*, 218–226, doi :10.1016/j.cretres.2012.07.005. (Cité en page 90.)

Kuhnt, W., F. Luderer, S. Nederbragt, J. Thurow, & T. Wagner (2004), Orbital-scale record of the late Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE-2) in the Tarfaya Basin (Morocco), *International Journal of Earth Sciences*, *94*, 147–159, doi :10.1007/s00531-004-0440-5. (Cité en page 29.)

Kuroda, J., N. Ogawa, M. Tanimizu, M. Coffin, H. Tokuyama, H. Kitazato, & N. Ohkouchi (2007), Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *256*, 211–223, doi :10.1016/j.epsl.2007.01.027. (Cité en pages 30, 71, 82, 176 et 178.)

Kuypers, M. M. M., R. D. Pancost, I. A. Nijenhuis, & J. S. Sinninghe Damsté (2002), Enhanced productivity led to increased organic carbon burial in the euxinic North Atlantic basin during the late Cenomanian oceanic anoxic event, *Paleoceanography*, *17*, 3–1–3–13, doi :10.1029/2000PA000569. (Cité en pages 29, 34, 74, 75, 120 et 163.)

Lancelot, Y., & E. Seibold (1978), The evolution of the central Northeastern Atlantic : Summary of results of DSDP Leg 41, *Init. Rep. Deep Sea Drilling Project*, *41*, 1215–1245. (Cité en pages 34 et 35.)

Leckie, R. M., T. J. Bralower, & R. Cashman (2002), Oceanic anoxic events and plankton evolution : Biotic response to tectonic forcing during the mid-Cretaceous, *Paleoceanography*, *17*, 13–1–13–29, doi :10.1029/2001PA000623. (Cité en page 30.)

Luning, S., S. Kolonic, E. M. Belhadj, Z. Belhadj, L. Cota, G. Barié, & T. Wagner (2004), Integrated depositional model for the Cenomanian-Turonian organic-rich strata in North Africa, *Earth-Science Reviews*, *64*, 51–117, doi :10.1016/S0012-8252(03)00039-4. (Cité en page 87.)

MacLeod, K., C. I. Londoño, E. Martin, Á. J. Berrocoso, & C. Basak (2011), Changes in North Atlantic circulation at the end of the Cretaceous greenhouse interval, *Nature Geoscience*, *4*(11), 779–782. (Cité en page 14.)

MacLeod, K. G., E. E. Martin, & S. W. Blair (2008), Nd isotopic excursion across Cretaceous ocean anoxic event 2 (Cenomanian-Turonian) in the tropical North Atlantic, *Geology*, *36*, 811, doi :10.1130/G24999A.1. (Cité en pages 14, 30, 71, 80, 162, 176 et 177.)

Martin, E., K. MacLeod, A. Jiménez Berrocoso, & E. Bourbon (2012), Water mass circulation on Demerara Rise during the Late Cretaceous based on Nd isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, *327-328*, 111–120, doi :10.1016/j.epsl.2012.01.037. (Cité en pages 14, 15, 30, 80, 87, 89, 137, 162, 163, 165, 167, 176, 177 et 178.)

Martin, E. E., S. W. Blair, G. D. Kamenov, H. D. Scher, E. Bourbon, C. Basak, & D. N. Newkirk (2010), Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales, *Chemical Geology*, *269*, 414–431, doi :10.1016/j.chemgeo.2009.10.016. (Cité en pages 15, 119, 126, 131, 134, 136, 161, 171 et 175.)

McLennan, S. M., S. R. Taylor, M. T. McCulloch, & J. B. Maynard (1990), Geochemical and Nd-Sr isotopic compositions of deep-sea turbidies : crustal evolution and plate tectonic associations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*, 2015–2050. (Cité en pages 16 et 81.)

Menegatti, A. P., H. Weissert, R. S. Brown, R. V. Tyson, P. Farrimond, A. Strasser, & M. Caron (1998), High-resolution $\delta^{13}$C stratigraphy through the Early Aptian "Livello selli" of the Alpine tethys, *Paleoceanography*, *13*(5), 530–545. (Cité en page 27.)

Moiroud, M., E. Pucéat, Y. Donnadieu, G. Bayon, K. Moriya, J. F. Deconinck, & M. Boyet (2013), Evolution of the Neodymium isotopic signature of neritic seawater on a northwestern Pacific margin : New constrains on possible end-members for the composition of deep-water masses in the Late Cretaceous ocean, *Chemical Geology*, *356*, 160–170, doi :10.1016/j.chemgeo.2013.08.008. (Cité en pages 15 et 126.)

Monteiro, F. M., R. D. Pancost, A. Ridgwell, & Y. Donnadieu (2012), Nutrients as the dominant control on the spread of anoxia and euxinia across the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE2) : Model-data comparison, *Paleoceanography*, *27*, n/a–n/a, doi : 10.1029/2012PA002351. (Cité en pages 30, 31 et 71.)

Mort, H. P., T. Adatte, K. B. Föllmi, G. Keller, P. Steinmann, V. Matera, Z. Berner, & D. Stüben (2007), Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2, *Geology*, *35*, 483, doi :10.1130/G23475A.1. (Cité en pages 30 et 71.)

Mort, H. P., T. Adatte, G. Keller, D. Bartels, K. B. Föllmi, P. Steinmann, Z. Berner, & E. Chellai (2008), Organic carbon deposition and phosphorus accumulation during Oceanic Anoxic Event 2 in Tarfaya, Morocco, *Cretaceous Research*, *29*, 1008–1023, doi :10.1016/j.cretres.2008.05.026. (Cité en page 30.)

Olivier, N., & M. Boyet (2006), Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs, *Chemical Geology*, *230*, 105–123, doi :10.1016/j.chemgeo.2005.12.002. (Cité en pages 170, 171 et 175.)

O'Nions, R., M. Frank, F. von Blanckenburg, & H.-F. Ling (1998), Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans, *Earth and Planetary Science Letters*, *155*, 15–28, doi :10.1016/S0012-821X(97)00207-0. (Cité en pages 14 et 119.)

Orth, C. J., M. Attrep, L. R. Quintana, W. P. Elder, E. G. Kauffman, R. Diner, & T. Villamil (1993), Elemental abundance anomalies in the late Cenomanian extinction interval : a search for the source(s), *Earth and Planetary Science Letters*, *117*, 189–204, doi : 10.1016/0012-821X(93)90126-T. (Cité en page 30.)

Othman, B. D., W. M. White, & J. Patchett (1989), The Geochemistry of Marine-Sediments,

Island-Arc Magma Genesis, and Crust Mantle Recycling, *Earth and Planetary Science Letters*, *94*, 1–21. (Cité en pages 16 et 81.)

Owens, J. D., T. W. Lyons, X. Li, K. G. Macleod, G. Gordon, M. M. M. Kuypers, A. Anbar, W. Kuhnt, & S. Severmann (2012), Iron isotope and trace metal records of iron cycling in the proto-North Atlantic during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event (OAE-2), *Paleoceanography*, *27*, n/a–n/a, doi :10.1029/2012PA002328. (Cité en pages 30 et 80.)

Palmer, M. R. (1985), Rare earth elements in foraminifera tests, *Earth and Planetary Science Letters*, *73*, 285–298. (Cité en pages 134 et 169.)

Palmer, M. R., & H. Elderfield (1986), Rare earth elements and Neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *50*, 409–417, doi :10.1016/0016-7037(86)90194-8. (Cité en page 169.)

Patchett, P., & M. Tatsumoto (1980), A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *267*, 263–267. (Cité en page 53.)

Patchett, P. J., W. M. White, H. Feldmann, S. Kielinczuk, & A. W. Hofmann (1984), Hafnium / rare earth element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth ' s mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, *69*, 365–378. (Cité en pages 15 et 71.)

Pearce, J. A., P. D. Kempton, G. M. Nowell, & S. R. Noble (1999), Hf - Nd Element and Isotope Perspective on the Nature and Provenance of Mantle and Subduction Components in Western Pacific Arc - Basin Systems, *40*, 1579–1611. (Cité en pages 16 et 81.)

Pedersen, T., & S. E. Calvert (1991), Anoxia vs. Productivity : What Controls the Formation of Organic-Carbon-Rich Sediments and Sedimentary Rocks ?, *AAPG Bulletin*, *75*, 499, doi : 10.1306/0C9B282B-1710-11D7-8645000102C1865D. (Cité en pages 29 et 71.)

Piepgras, D., & G. Wasserburg (1983), Influence of the Mediterranean outflow on the isotopic composition of Neodymium in waters of the North Atlantic, *Journal of Geophysical Research C*, *88*(C10), 5997–6006. (Cité en page 12.)

Piepgras, D. J., & G. Wasserburg (1980), Hafnmium isotopic variations in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, *50*(1), 128–138. (Cité en page 12.)

Pimbert, A., C. Chauvel, & A. Gourlan (In prep. a), Trace element and Nd isotope geochemistry of leachings performed on bulk marine sediments, *Chemical Geology*. (Cité en pages 161, 163 et 167.)

Pimbert, A., A. Gourlan, & C. Chauvel (Submitted to GCA), A Nd-Hf isotopic perspective on sediments deposited during Oceanic Anoxic Events, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (Cité en pages 34, 120, 122, 123, 163, 167, 172 et 203.)

Plank, T., & C. H. Langmuir (1998), The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. (Cité en pages 130, 135 et 204.)

Plank, T., K. a. Kelley, R. W. Murray, & L. Q. Stern (2007), Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *8*, n/a–n/a, doi : 10.1029/2006GC001444. (Cité en page 78.)

Pogge von Strandmann, P. a. E., H. C. Jenkyns, & R. G. Woodfine (2013), Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2, *Nature Geoscience*, *6*, 668–672, doi :10.1038/ngeo1875. (Cité en pages 31, 71 et 80.)

Pomerol, B. (1983), Geochemistry of the Late Cenomanian-Early Turonian Chalks of the Paris Basin : Manganese and Carbon Isotopes ia Carbonates as Paleooceanographic Indicators, pp. 85–93. (Cité en pages 26 et 29.)

Prytulak, J., J. D. Vervoort, T. Plank, & C. Yu (2006), Astoria Fan sediments, DSDP site 174, Cascadia Basin : Hf-Nd-Pb constraints on provenance and outburst flooding, *Chemical Geology*, *233*, 276–292, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.03.009. (Cité en pages 16 et 81.)

Puceat, E., C. Lecuyer, & L. Reisberg (2005), Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous, *Earth and Planetary Science Letters*, *236*, 705–720, doi :10.1016/j.epsl.2005.03.015. (Cité en pages 14, 119 et 178.)

Reinhard, C. T., N. J. Planavsky, X. Wang, W. W. Fischer, T. M. Johnson, & T. W. Lyons (2014), The isotopic composition of authigenic chromium in anoxic marine sediments : A case study from the Cariaco Basin, *Earth and Planetary Science Letters*, *407*, 9–18, doi : 10.1016/j.epsl.2014.09.024. (Cité en page 138.)

Renard, M., G. Richebois, & R. Letolle (1983), Trace element and stable isotope geochemistry of Paleocene to Coniacian carbonate samples from Hole 516F : comparison with North Atlantic and Tethyan sites, *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, *72*, 399–420. (Cité en page 134.)

Reynolds, B. C., M. Frank, & R. K. O'Nions (1999), Nd- and Pb-isotope time series from Atlantic ferromanganese crusts : Implications for changes in provenance and paleocirculation over the last 8 Myr, *Earth and Planetary Science Letters*, *173*, 381–396, doi :10.1016/S0012-821X(99)00243-5. (Cité en pages 14 et 119.)

Robinson, S. a., & D. Vance (2012), Widespread and synchronous change in deep-ocean circulation in the North and South Atlantic during the Late Cretaceous, *Paleoceanography*, *27*, n/a–n/a, doi :10.1029/2011PA002240. (Cité en pages 162 et 177.)

Robinson, S. a., D. P. Murphy, D. Vance, & D. J. Thomas (2010), Formation of "Southern Component Water" in the Late Cretaceous : Evidence from Nd-isotopes, *Geology*, *38*, 871–874, doi :10.1130/G31165.1. (Cité en page 162.)

Rudnick, R. L., & S. Gao (2003), 3.01 - Composition of the Continental Crust, *Treatise on Geochemistry*, *3*, 1–64, doi :http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4. (Cité en pages 77, 79, 84, 85, 86, 101, 125, 168 et 169.)

Rutberg, R. L., S. R. Hemming, & S. L. Goldstein (2000), Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from Neodymium isotope ratios, *Nature*, *405*, 935–938, doi :10.1038/35016049. (Cité en pages 15, 42, 76, 119, 121, 122, 161, 163 et 167.)

Schlanger, S. O., & H. C. Jenkyns (1976), Cretaceous Oceanic Anoxic Events : Causes and Concequences, *Geologie En Minbouw*, *55*, 179–184. (Cité en pages 26, 29, 71, 120 et 161.)

Scholle, P. A., & M. A. Arthur (1980), Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones : potential stratigraphic and petroleum exploration tool., *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, *64*, 67–87, doi :10.1306/2F91892D-16CE-11D7-8645000102C1865D. (Cité en pages 27, 29 et 71.)

Schouten, S., H. M. van Kaam-Peters, W. I. C. Rijpstra, M. Schoell, & J. S. S. Damste (2000), Effects of an oceanic anoxic event on the stable carbon isotopic composition of early Toarcian carbon, *American Journal of Science*, *300*(1), 1–22. (Cité en page 27.)

Seibold, E. (1982), *The northwest African continental margin : An introduction*, pp. 3–20, Springer. (Cité en page 32.)

Shackleton, N. J., & N. D. Opdyke (1973), Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238 : Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10 5 year and 10 6 year scale, *Quaternary research*, *3*(1), 39–55. (Cité en page 11.)

Shaw, H. F., & G. J. Wasserburg (1985), Sm-Nd in marine carbonates and phosphates : Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*, 503–518, doi :10.1016/0016-7037(85)90042-0. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Sinton, C. W., & R. A. Duncan (1997), Potential links between ocean plateau volcanism and global ocean anoxia at the Cenomanian-Turonian boundary, *Economic Geology*, *92*, 836–842, doi :10.2113/gsecongeo.92.7-8.836. (Cité en pages 30, 71 et 176.)

Snow, L. J., R. a. Duncan, & T. J. Bralower (2005), Trace element abundances in the Rock Canyon Anticline, Pueblo, Colorado, marine sedimentary section and their relationship to Caribbean plateau construction and oxygen anoxic event 2, *Paleoceanography*, *20*, n/a–n/a, doi :10.1029/2004PA001093. (Cité en pages 30 et 176.)

Soudry, D., C. R. Glenn, Y. Nathan, I. Segal, & D. VonderHaar (2006), Evolution of Tethyan phosphogenesis along the northern edges of the Arabian-African shield during the Cretaceous-Eocene as deduced from temporal variations of Ca and Nd isotopes and rates of P accumulation, *Earth-Science Reviews*, *78*, 27–57, doi :10.1016/j.earscirev.2006.03.005. (Cité en page 178.)

Staudigel, H., P. Doyle, & A. Zindler (1985), Sr and Nd isotope systematics in fish teeth, *Earth and Planetary Science Letters*, *76*, 45–56, doi :10.1016/0012-821X(85)90147-5. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Tachikawa, K. (2003), Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, *Journal of Geophysical Research*, *108*, 3254, doi :10.1029/1999JC000285. (Cité en pages 12, 13 et 161.)

Tachikawa, K., C. Jeandel, & M. Roy-Barman (1999), A new approach to the Nd residence time in the ocean : The role of atmospheric inputs, *Earth and Planetary Science Letters*, *170*, 433–446, doi :10.1016/S0012-821X(99)00127-2. (Cité en page 13.)

Taylor, S. R., & S. M. McLennan (1985), The Continental Crust : its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks, ., p. 312, doi : 10.1017/S0016756800032167. (Cité en page 84.)

Thomas, D. J., T. J. Bralower, & C. E. Jones (2003), Neodymium isotopic reconstruction of late Paleocene-early Eocene thermohaline circulation, *Earth and Planetary Science Letters*, *209*, 309–322, doi :10.1016/S0012-821X(03)00096-7. (Cité en page 14.)

Trabucho Alexandre, J., E. Tuenter, G. A. Henstra, K. J. van der Zwan, R. S. W. van de Wal, H. A. Dijkstra, & P. L. de Boer (2010), The mid-Cretaceous North Atlantic nutrient trap : Black shales and OAEs, *Paleoceanography*, *25*, PA4201, doi :10.1029/2010PA001925. (Cité en pages 26, 27 et 71.)

Tribovillard, N., T. J. Algeo, T. Lyons, & A. Riboulleau (2006), Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies : An update, *Chemical Geology*, *232*, 12–32, doi :10.1016/j.chemgeo. 2006.02.012. (Cité en pages 129, 130 et 133.)

Turgeon, S., & H.-J. Brumsack (2006), Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy, *Chemical Geology*, *234*, 321–339, doi :10.1016/j.chemgeo.2006.05.008. (Cité en page 71.)

Turgeon, S. C., & R. a. Creaser (2008), Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode., *Nature*, *454*, 323–6, doi :10.1038/nature07076. (Cité en pages 30, 176 et 178.)

Ujiie-Mikoshiba, M., N. Imai, S. Terashima, Y. Tachibana, & T. Okai (2006), Geochemical mapping in northern Honshu, Japan, *Applied Geochemistry*, *21*, 492–514, doi :10.1016/j. apgeochem.2005.12.002. (Cité en pages 47 et 49.)

van de Flierdt, T., M. Frank, D. C. Lee, A. N. Halliday, B. C. Reynolds, & J. R. Hein (2004), New constraints on the sources and behavior of Neodymium and Hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*, 3827–3843, doi : 10.1016/j.gca.2004.03.009. (Cité en page 71.)

van de Flierdt, T., S. R. Hemming, S. L. Goldstein, & W. Abouchami (2006), Radiogenic isotope fingerprint of Wilkes Land-Adélie Coast Bottom Water in the circum-Antarctic Ocean, *Geophysical Research Letters*, *33*, 1–5, doi :10.1029/2006GL026020. (Cité en pages 16 et 81.)

van de Flierdt, T., S. L. Goldstein, S. R. Hemming, M. Roy, M. Frank, & A. N. Halliday (2007), Global Neodymium-Hafnium isotope systematics - revisited, *Earth and Planetary Science Letters*, *259*, 432–441, doi :10.1016/j.epsl.2007.05.003. (Cité en page 71.)

Vance, D., & K. Burton (1999), Neodymium isotopes in planktonic foraminifera : a record of the response of continental weathering and ocean circulation rates to climate change, *173*, 365–379. (Cité en pages 14 et 119.)

Vervoort, J. D., P. J. Patchett, J. Blichert-toft, F. Albare, & N. Supe (1999), Relationships between Lu - Hf and Sm - Nd isotopic systems in the global sedimentary system, *168*, 79–99. (Cité en pages 15, 16, 71, 81 et 82.)

Vervoort, J. D., T. Plank, & J. Prytulak (2011), The Hf-Nd isotopic composition of marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *75*, 5903–5926, doi :10.1016/j.gca.2011.07.046. (Cité en pages 15, 16, 81, 82 et 83.)

Vlastélic, I., M. Carpentier, & E. Lewin (2005), Miocene climate change recorded in the chemical and isotopic (Pb, Nd, Hf) signature of Southern Ocean sediments, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *6*, n/a–n/a, doi :10.1029/2004GC000819. (Cité en pages 16, 81 et 119.)

Wang, X., C. T. Reinhard, N. J. Planavsky, J. D. Owens, T. W. Lyons, & T. M. Johnson (2016), Sedimentary chromium isotopic compositions across the Cretaceous OAE2 at Demerara Rise Site 1258, *Chemical Geology*, *429*, 85–92, doi :10.1016/j.chemgeo.2016.03.006. (Cité en page 138.)

Wehrli, B., & W. Stumm (1989), Vanadyl in natural waters : Adsorption and hydrolysis promote oxygenation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*, 69–77, doi :10.1016/0016-7037(89)90273-1. (Cité en page 129.)

Westermann, S., D. Vance, V. Cameron, C. Archer, & S. A. Robinson (2014), Heterogeneous oxygenation states in the Atlantic and Tethys oceans during Oceanic Anoxic Event 2, *Earth and Planetary Science Letters*, *404*, 178–189, doi :10.1016/j.epsl.2014.07.018. (Cité en pages 71, 74, 75 et 133.)

White, W. M., J. Patchett, & D. BenOthman (1986), Hf isotope ratios of marine sediments and Mn nodules : evidence for a mantle source of Hf in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, *79*, 46–54, doi :10.1016/0012-821X(86)90039-7. (Cité en pages 16 et 81.)

White, W. M., F. Albarède, & P. Télouk (2000), High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS, *Chemical Geology*, *167*(3), 257–270. (Cité en page 200.)

Wilson, D. J., A. M. Piotrowski, A. Galy, & J. a. Clegg (2013), Reactivity of Neodymium carriers in deep sea sediments : Implications for boundary exchange and paleoceanography, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *109*, 197–221, doi :10.1016/j.gca.2013.01.042. (Cité en pages 15, 119, 129, 130, 131, 135, 137 et 167.)

Woodhead, J. D., J. M. Hergt, J. P. Davidson, & S. M. Eggins (2001), Hafnium isotope evidence for 'conservative' element mobility during subduction zone processes, *Earth and Planetary Science Letters*, *192*, 331–346, doi :10.1016/S0012-821X(01)00453-8. (Cité en pages 16 et 81.)

Workman, R. K., & S. R. Hart (2005), Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM), *Earth and Planetary Science Letters*, *231*, 53–72, doi :10.1016/j.epsl.2004.12.005. (Cité en page 83.)

Wright, J., R. S. Seymour, & H. F. Shaw (1984), REE and Nd isotopes in conodont apatite : Variations with geological age and depositional environment, *Geological Society of America Special Papers*, *196*, 325–340, doi :10.1130/SPE196-p325. (Cité en pages 13, 119 et 161.)

Zheng, X.-Y., H. C. Jenkyns, A. S. Gale, D. J. Ward, & G. M. Henderson (2013), Changing ocean circulation and hydrothermal inputs during Ocean Anoxic Event 2 (Cenomanian-Turonian) : Evidence from Nd-isotopes in the European shelf sea, *Earth and Planetary Science Letters*, *375*, 338–348, doi :10.1016/j.epsl.2013.05.053. (Cité en pages 30, 162, 176 et 179.)